

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	渡辺 有人
論文題目	Analysis of Crystal and Electronic Structures of Next Generation Cathode Materials (次世代正極材料の結晶構造及び電子構造の解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、蓄電池の高エネルギー密度化を目指し、高容量かつ高レートでの充放電が可能な新規リチウムイオン二次電池正極材料の開発を試みている。</p> <p>本論文は、7章構成となっており、第1章ではリチウムイオン二次電池正極の開発状況と高容量化の必要性について既報の成果をまとめている。第2章は、高容量正極であるリチウム過剰系材料の母結晶構造中のリチウムイオンの拡散経路を精密な結晶構造解析により明らかにしている。第3章は、高容量電池として期待されているマグネシウム電池正極材料の開発、第4章は、4d遷移金属を含むリチウム過剰系材料の開発を行っている。第5章、第6章はリチウム過剰系材料中に含まれるアニオン種を酸化物イオンと窒化物イオンの2種類から構成された新材料について、高容量発現とレート特性の向上が可能であることを示している。</p> <p>第1章では、電気自動車開発における高エネルギー密度電池の役割を展望しつつ、本論文での研究目的を述べている。高エネルギー密度リチウムイオン二次電池開発のためには、正極の高容量化が必須であり、そのための候補材料として活発に研究が行われているリチウムイオンを多量に含み、アニオンの電荷補償を用いるリチウム過剰系材料について、既報をまとめている。</p> <p>第2章では、リチウム過剰系材料の結晶構造に注目し、その固体内のリチウムイオンの拡散経路について、詳細な結晶構造解析を行った。主要なリチウム過剰系材料の母材となるLi_2TiO_3およびLi_2RuO_3をリチウム過剰系の母結晶構造として取り上げた。これらはいずれも層状岩塩型構造をしているが、原子配列の対称性の違いから異なる空間群に属しており結晶構造は異なることから、拡散経路にも違いが生じると考えられる。既に報告されているLi_2MnO_3と同様の積層欠陥やカチオンミキシングを考慮に入れた精密構造解析を実施し、材料の違いによる三次元的なリチウム拡散に関する知見の獲得を目指した。Li_2TiO_3においては積層欠陥と遷移金属層内のカチオンミキシングが生成しやすく、リチウム過剰系正極として使用した際にリチウムの三次元的な拡散経路の確保に繋がる知見を得た。一方で、Li_2RuO_3はLi_2TiO_3に比べて積層欠陥と遷移金属層内のカチオンミキシングが起こりにくいという結果が得られ</p>			

た。このため Li_2RuO_3 は、三次元的な拡散には依らずにリチウム拡散が起こることを明らかにした。

第3章では次世代蓄電池としてマグネシウムイオン二次電池を取り上げた。マグネシウムイオン二次電池は、既存のリチウムイオン二次電池と比べて低コスト・高安全性などの特徴を有する。しかし、2価のマグネシウムイオンは1価のリチウムイオンと比較して、クーロン相互作用が強く、固相内の拡散係数が小さいという課題を抱えている。このため、マグネシウムイオンを高レートで、繰り返し挿入脱離することが可能な正極材料の開発が求められている。本論文では、電気化学的な挿入脱離挙動を明らかにするとともに、化学脱離を用いて、オリビン型の FePO_4 を宿主構造とするマグネシウム二次電池の正極材料 Mg_xFePO_4 を合成し、結晶構造解析を行った。これまでに LiFePO_4 系においては、リチウムイオンのインターカレーション反応が、Li-rich相 $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ とLi-poor相 $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ の二相共存反応によって起こることが報告されているが、 Mg_xFePO_4 においては、Li-O間に比べてMg-O間には強い相互作用が働くため、充放電反応に伴う格子体積変化が小さくなり、マグネシウムイオンのインターカレーション反応は単相で進行することを明らかにした。

第4章では、4d遷移金属Ruを用いた Li_2RuO_3 を母材とするリチウム過剰系固溶体材料を新規に開発した。 Li_2RuO_3 系固溶体正極材料は、従来の Li_2MnO_3 系固溶体正極材料に比べ、初回充放電過程における不可逆容量が抑制され、レート特性も向上した。X線吸収分光法を用いることで、本材料系が充放電過程において酸素の電荷補償への寄与を抑制し、遷移金属レドックスのみの電荷補償が可能な材料系であることを明らかにした。また、酸素の電荷補償への寄与が抑制されたことで、充放電過程における Li_2RuO_3 系固溶体正極材料中の局所ひずみが Li_2MnO_3 系固溶体正極材料よりも緩和され、レート特性向上に繋がったことを明らかにした。

第5章および第6章では、リチウム過剰系岩塩型正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の酸化物イオンの一部を、窒化物イオンで置換することによる新しい手法で電子状態制御を試みた。本研究で合成した窒素置換正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.85}\text{N}_{0.10}$ は、未置換材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に比べて充放電容量が増加し、レート特性の向上も確認された。X線吸収分光法を用いた初回充電過程における電子構造解析の結果から、窒素置換正極材料は初期状態においてMnが部分的に3価よりも還元されていることおよび、未置換材料に比べて遷移金属レドックスの寄与が増大していることが示された。また、窒素置換によって、酸素2p軌道へのホール生成反応がより低電位で進行するようになり、同じカットオフ電位においてアニオンの電荷補償による充放電容量の増加も明らかになった。さらに、窒素置換正極材料ではTi周りの局所ひずみが未置換の正極に比べて緩和されており、窒素置換がレート特性向上に寄与していることを明らかにした。

第7章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化やエネルギー資源の枯渇といったグローバルな問題を解決するための手段の一つとして、二酸化炭素を放出しない、電気自動車等のグリーンモビリティが注目されている。長い距離を走行可能な電気自動車の開発には、現存する二次電池よりもさらにエネルギー密度の高い二次電池が必要となる。現在、最もエネルギー密度の大きな電池はリチウムイオン二次電池である。電池のエネルギー密度は、電池の電圧と容量の積で与えられるため、エネルギー密度を向上させるためには、高電位で作動可能な材料を開発するか、容量の大きな材料を開発する必要がある。本論文では、高容量正極材料の開発を行っている。

高容量を有するリチウムイオン二次電池正極材料として、リチウム過剰系材料が期待されている。この材料は、従来材料よりもリチウムイオンを過剰に含むことから理論上高容量を発現することが可能である。しかしながら、リチウム過剰系材料では、サイクル経過に伴う容量低下やリチウム拡散が遅いなどの課題が存在する。

近年の研究によって、リチウム過剰系材料はアニオンである酸素が充放電過程における電荷補償に寄与することにより高容量を発現することが明らかになった。しかしながら、酸素2p軌道にホールが入る状態は不安定であり、その制御が難しいのが現状である。また、酸素が電荷補償に寄与することによって結晶構造にひずみが生じ、リチウムイオンの拡散を阻害するという問題もある。本研究では、次世代正極材料開発に向けて、結晶構造や電子構造の変化に着目し詳細な解析を実施した電極反応機構解明を行い、次世代正極材料の設計指針を得ることに成功している。

第2章において、詳細な結晶構造解析を行い、リチウムイオンの三次元の拡散パスの検討を行っている。リチウム過剰系正極材料は遷移金属層にもリチウムが存在するため、三次元的なリチウム拡散が可能と考えられる。三次元的なリチウム拡散が起こるためには、クーロン相互作用の大きな遷移金属と面していない経路を確保する必要があり、材料中のLi/遷移金属の配列が影響する。そのため材料中の積層欠陥や、Li/遷移金属間のカチオンミキシングが三次元拡散のしやすさを決定するパラメーターと考えられるが、これまで明らかではなかった。本研究において、 Li_2TiO_3 、 Li_2RuO_3 、 Li_2MnO_3 という、典型的なリチウム過剰系材料の母結晶構造におけるリチウムイオンの三次元パスの定量化を行った。この知見は、今後の高容量正極材料開発の速度論的観点からの設計指針を与えるものとして高く評価される。

第3章では、マグネシウム電池正極材料としての、オリビン型鉄リン酸塩へのマグネシウムイオンの挿入挙動を明らかにしている。

第4章では、広いバンド構造を有する4d遷移金属Ruを用いることによって固溶体正極材料の電子状態制御を行い、Mnと異なりRuは4価/5価のレドックス反応によって電荷補償元素となりうるため、固溶体正極材料にRuを用いることで充放電過程における遷移金属レドックスの寄与を拡大させるとともに、充電反応時の酸素発生を抑制することに成功している。

第5章、第6章では、従来酸化物を中心に研究開発されてきた、リチウム過剰系材料の分野において、酸化物イオンの一部を窒化物イオンに置換することによる効果を検討している。リチウム過剰系材料はアニオンである酸素が充放電過程における電荷補償に寄与することにより高容量を発現するが、酸素が電荷補償に寄与することによって結晶構造にひずみが生じる。本論文では、リチウム過剰系材料の中でも最も高い容量が報告されている $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を取り上げ、部分窒化を試みている。窒化物イオンと酸化物イオンのイオン半径が比較的近いこと、および窒素2p軌道の準位が酸素2p軌道に比べて高いことから、窒素置換によって、酸素2p軌道の安定化が実現できると考えられる。その結果、窒素の2p軌道の効果により、酸素の2p軌道へのホールの生成電位が卑にシフトし、高容量が発現した。また、歪みが小さくなることにより、レート特性が向上した。本研究で開発した材料は、現在最も高容量を示すリチウムイオン二次電池正極材料のひとつである。

本研究においては、次世代二次電池の電極材料特性へ大きく影響すると考えられる正極材料の結晶構造や電子構造の変化に着眼した。結晶構造解析の結果からは、材料の結晶構造の差異によって異なる拡散経路を通ることを示し、材料中の拡散に関する基礎的な知見を獲得した。電子構造解析の結果からは、高容量および高レート特性を発現する電子状態制御の手法を提示した。本研究で実証した次世代二次電池材料の結晶構造および電子構造解析によって得られた知見は、新規二次電池材料設計に対し有用な指針を提示するものであり、将来的な蓄電池の高エネルギー密度電池の実用化に向けて大きく貢献することが期待できるものである。

本論文の研究成果は、電気自動車普及のための、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度向上の実現に向けて、大きく貢献するものである。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー・環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月10日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降