

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	高橋 勝國
論文題目	Elucidation of the Dominant Factor in Electrochemical Materials Using Pair Distribution Function Analysis (二体相関関数解析を用いた電気化学材料の特性支配因子の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>ナノ粒子やアモルファス材料などの不規則系材料は、結晶材料などの長周期構造をもつ規則系材料と同様な局所構造を有するが、長周期構造を持たず、中長距離に渡る原子配列が異なる。そして、この不規則系材料は、規則系材料と比較して高い電気化学特性を示すことが数多く報告されている。しかしながら、不規則系材料の構造と電気化学特性の相関性については詳細な議論が行われてこなかった。その原因として、従来の構造解析手法では不規則系材料において重要となる中長距離構造の評価が困難であることが挙げられる。そのため、不規則系材料の構造を基礎とした材料設計についての学理がなく、従来は試行錯誤による電気化学特性向上が図られている。本論文では、高エネルギーX線回折測定で得られた結果を用いた二体相関関数解析による不規則系材料の構造解析に基づいた材料設計の重要性を指摘し、得られた材料設計指針に基づいた合成により、電気化学特性の向上を図っている。</p> <p>第1章では現在の燃料電池やリチウムイオン二次電池の開発動向について既報の成果をまとめ、不規則系材料であるナノ粒子触媒やアモルファス材料の重要性および従来の解析手法、二体相関関数解析による不規則系材料の構造解析に関してまとめている。燃料電池やリチウムイオン二次電池などの電気化学デバイスの性能向上のために、高い電気化学特性を示す不規則系材料の構造を評価し、電気化学特性との相関性を解明することの重要性について指摘している。</p> <p>第2章では、代表的な燃料電池用触媒であるPtナノ粒子触媒の二体相関関数解析を用いた触媒表面構造解析手法について検討している。シミュレーションによって、二体相関関数の相関距離の増加に伴って、表面原子由来のピーク強度の割合が増加することを明らかにした。この結果から、相関距離の長い領域の二体相関関数には表面原子由来の構造情報が多く含まれ、構造最適化する領域を選択することで表面構造情報を抽出することが可能であると結論付けている。面積比活性の異なる燃料電池用Ptナノ粒子触媒に対して開発した評価手法を適応したところ、従来の測定手法では内部のPt原子由来の構造情報が強く影響し、得られたPt-Pt原子間距離と触媒活性の相関性が見られなかったの</p>			

に対して、開発した評価手法を適応した場合には、Pt-Pt原子間距離と触媒活性の相関性が見られた。

第3章では、代表的なアモルファス固体電解質である Li_3PS_4 の合成手法による電気化学特性の差の要因について二体相関関数解析を用いて検討を行った。液相合成した Li_3PS_4 は、固相合成した場合よりも低い電気化学特性を示す原因を明らかにするために Li_3PS_4 の液相合成条件の最適化および二体相関関数解析による構造評価を行った結果、液相合成した Li_3PS_4 は、溶媒の残存と結晶性の増加の二つの要因によって電気化学特性が低下していることを明らかにしている。

第4章では、 Li_3PS_4 の液相合成に物性の異なる様々な溶媒を用いることによって電気化学特性向上を検討し、溶媒の物性が液相合成した Li_3PS_4 の構造に与える影響について二体相関関数解析を用いて明らかにしている。沸点の低い溶媒を使用した Li_3PS_4 の液相合成手法を用いることによって、リチウムイオン伝導度が向上することを明らかにした。二体相関関数解析を行った結果、沸点の低い溶媒を用いることによって電気化学特性の低下要因である溶媒の残存および結晶性の増加を抑制できるために電気化学特性が向上したことを明らかにしている。

第5章では、高いデンドライト抑制効果を示すヨウ化リチウムを添加した Li_3PS_4 アモルファス固体電解質に着目し、このアモルファス材料の構造を二体相関関数解析によって解明するだけでなく、デンドライト形成抑制メカニズムについても明らかにしている。リチウム金属の溶解析出電流値を増加させると、ある電流密度で短絡が起こる。これは、リチウム金属がデンドライト上に成長し、固体電解質を貫通するためである。ヨウ化リチウムを Li_3PS_4 アモルファス固体電解質に添加することによって、高い電流密度まで短絡が起こらないことを示した。このことからヨウ化リチウム添加によってリチウムデンドライト形成抑制能が飛躍的に向上することが明らかとなった。リチウムデンドライト形成抑制能の原因は、ヨウ素添加によるリチウム金属／固体電解質界面における固体電解質の還元反応抑制効果とリチウムイオン伝導度の向上が考えられる。短絡電流密度とリチウムイオン伝導度との間には相関が認められ、リチウムイオン伝導度の向上による界面での局所的な電流集中の抑制が起こっていることが明らかとなった。それに加えて、ヨウ化リチウムを添加することによって、界面においてヨウ化リチウムの薄層が形成し、固体電解質の還元を防いでいることを、軟X線吸収分光法により見出した。

第6章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

燃料電池や蓄電池などの電気化学デバイスは小型電子機器用電源から分散型発電機、自動車の動力源まで広く普及している。そのため、電気化学デバイスの性能向上に向けた研究開発が重要である。ナノ粒子やアモルファス材料などの不規則系材料は、結晶材料などの長周期構造を持つ規則系材料と同様な局所構造を有するが、中長距離に渡る原子配列が異なる。この不規則系材料は、規則系材料と比較して高い電気化学特性を示すことが数多く報告されている。しかしながら、不規則系材料の構造評価が困難であるため、構造と電気化学特性の相関性については議論されていないことが多い状況であった。本論文では、現在の燃料電池に用いられているPtナノ粒子触媒や全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質として用いられている硫化物アモルファス固体電解質などの不規則系材料の構造を二体相関関数解析によって明らかにするだけでなく、新たな二体相関関数解析を用いた構造解析手法の開発も行った。そして、不規則系材料の構造と電気化学特性の相関性を明らかにし、その結果を基にした不規則系材料の電気化学特性向上に向けた材料設計指針の構築に取り組んだ。

第2章では、燃料電池の触媒反応において重要となる不規則系材料であるナノ粒子触媒の表面構造を二体相関関数解析によって評価する手法の開発を行っている。シミュレーションを用いて表面原子由来の構造情報が多く含まれる相関距離の長い領域の二体相関関数を用いることで表面構造情報を抽出することが可能であることを示している。この解析手法を内部にPt原子が存在し表面構造を評価することが困難なPtナノ粒子触媒に適応した結果、従来の解析手法では表面構造が評価困難である試料の場合においても、本研究で開発した解析手法は表面構造をより正確に評価できることを明らかにした。粒子の表面構造が反応活性を支配するヘテロ触媒粒子系において、表面構造を決定する手法は透過型電子顕微鏡等の限られた手法に限定されており、反応進行時の表面構造に関する情報を得ることが極めて困難であった。本研究で開発された二体相関関数の特徴を利用した不規則系材料であるナノ粒子触媒の表面構造評価手法は、従来不明であった反応が進行している状態での表面構造を計測することが可能であり、本系にとどまらず、多くのヘテロ触媒系に適用可能な汎用性の高い手法であり高く評価される。

第3章では、不規則系材料である Li_3PS_4 アモルファス固体電解質を液相合成した際の電気化学特性低下要因について二体相関関数解析を用いて解明し、それを基にしたより高いイオン伝導度を示す Li_3PS_4 の液相合成手法の開発を行っている。液相合成した Li_3PS_4 を二体相関関数解析によって構造評価を行った結果、液相合成した Li_3PS_4 は、溶媒の残存と結晶性の増加の二つの要因によって電気化学特性が低下していることを明らかにした。この結果から、液相合成においては溶媒除去過程の反応が材料の電気化学特性に大きく影響し、適切な物性を持った溶媒を選択し溶媒の除去過程の反応を制御することによって、材料の電気化学特性向上が可能であることが示された。

第4章では得られた合成設計指針に基づき、物性の異なる溶媒を用いて Li_3PS_4 アモルファス固体電解質を液相合成し、固体電解質の電気化学特性評価を行った。より沸点の低い溶媒を用いて合成した Li_3PS_4 アモルファス固体電解質の構造を二体相関関数解析によって評価したところ、低沸点の溶媒を用いることによって電気化学特性の低下要因である溶媒の残存および結晶性の増加が抑制されることが明らかになった。この結果を基に条件を制御した結果、液相合成した Li_3PS_4 アモルファス固体電解質の電気化学特性が向上し、合成設計指針の妥当性が示された。これらの成果は、今後の蓄電池の大量製造における電解質合成手法を開発したものであり、その工業的意義が大きい。

第5章では、低電圧および高容量を示すリチウム金属負極の実用化に向けた固体電解質の材料設計指針の構築を目指している。エネルギー密度向上のためには、リチウム金属負極の利用が不可欠であるが、充電過程においてリチウムデンドライトが形成し、内部短絡による熱暴走を引き起こすため安全性に問題がある。そのため、リチウム金属負極の実用化に向けてリチウムデンドライト形成を抑制する研究が活発に行われている。中でも不規則系材料である Li_3PS_4 アモルファス固体電解質は、容易に電解質層を緻密化できるため、リチウムデンドライト形成の良好な物理的保護層としての機能を果たすことが期待されている。本研究では、この Li_3PS_4 アモルファス固体電解質にヨウ化リチウムを添加することでリチウムデンドライト形成の抑制効果が向上することを見出した。この結果は、高エネルギー密度な電池であるリチウム金属負極を用いた全固体電池の実用化に大きく貢献するものであるといえ、高く評価される。

本論文の研究成果は、上記の社会的要請を満たすための電気化学デバイスである燃料電池および全固体リチウムイオン二次電池の性能向上に向けて、不規則系材料開発の設計指針確立に大きく貢献するものである。従来解析手法では評価することが困難である不規則系材料の構造を二体相関関数解析によって評価し、不規則系材料の構造と電気化学特性の相関性を本質的に明らかにした。そして、不規則系材料の構造を基礎とした材料設計により電気化学デバイスの高性能化が可能であるという成果は高く評価される。

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相関環境学専攻物質相関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3年2月4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