

( 続紙 1 )

|  |   |    |      |
|--|---|----|------|
| 京都大学   | 博士 ( 人間・環境学 )   | 氏名 | 王 彦昌 |
| 論文題目   | Development of Iron-based Oxyfluoride Cathodes for High Energy Density All-Solid-State Fluoride-ion Batteries<br>(高エネルギー密度全固体フッ化物電池用鉄系酸フッ化物正極の開発) |    |      |
| (論文内容の要旨)  |   |    |      |
| <p>二酸化炭素排出量削減のために電気自動車の本格的な普及が求められている。その実現に向けて、既存のリチウムイオン二次電池よりも高エネルギー密度かつ安価な蓄電池の開発が必要とされている。フッ化物イオンをキャリアとする全固体フッ化物イオン二次電池は、多電子移動反応が利用可能であり、フッ素がリチウムよりも豊富に存在することから、リチウムイオン二次電池と比較して高エネルギー密度かつ安価な蓄電池として期待されている。しかし、全固体フッ化物イオン二次電池の研究は端緒にすぎたばかりであり、その性能を十分に引き出すためには、電極材料の反応機構解明に基づいた新規材料の開発ならびに合剤電極作製のためのプロセス技術の開発が必要である。特に問題になっているのが正極であり、高レートと可逆性を両立させるための充放電に伴う体積の膨脹収縮の少ない材料の設計指針、高容量化のための有効なアニオンレドックスの発現機構の解明が急務である。本論文では、X線回折法 (XRD)、X線吸収分光法 (XAFS)、X線共鳴非弾性散乱法 (RIXS) を含む多様な放射光計測技術を用いた全固体フッ化物イオン二次電池用インターカレーション型正極材料の反応機構解明を行い、得られた設計指針を基に新規材料開発を行うとともに、合剤電極作製のための新規プロセス技術の開発を行った。</p> <p>第1章では、現行のリチウムイオン二次電池との比較を通じて、フッ化物イオンをキャリアとした全固体フッ化物イオン二次電池の動作原理と特徴をまとめた。さらに全固体フッ化物イオン二次電池を実用化するための大きな課題である正極の研究状況について、既報の論文をまとめ、本研究の意義を示した。</p> <p>第2章では、ペロブスカイト類縁構造を有する<math>\text{LaSrMnO}_4</math>、<math>\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}</math>を化学的にフッ化した<math>\text{LaSrMnO}_4\text{F}</math>、<math>\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2</math>を作製し、正極材料としての電気化学特性評価と反応機構解明を行なった。電気化学測定の結果、<math>\text{LaSrMnO}_4\text{F}</math>に比べて<math>\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2</math>は優れたレート特性を示した。XAFS、XRD測定により、<math>\text{LaSrMnO}_4\text{F}</math>では脱フッ化/フッ化反応は二相共存反応で進行し、その際の格子体積変化率が6.22%であるのに対し、<math>\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2</math>では固溶体反応で進行し、その際の格子体積変化率が3.08%であることを見出した。<math>\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}_2</math>のこの小さな体積変化率が優れたレート特性につながっていることを明らかにした。</p> <p>第3章ではアニオン空孔を含むペロブスカイト類縁酸化物<math>\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5</math>を化学的にフッ化</p> |   |    |      |

した $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ を作製し、正極材料としての電気化学特性評価と反応機構解明を行なった。電気化学測定の結果、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ は優れたサイクル特性を示した。XAFS、XRD測定により、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_4$ の組成までのフッ化物イオンの挿入では、ペロブスカイト層内でフッ化物イオンの脱挿入が起こり、その際の体積膨張変化率は0.17%と極めて小さいことが明らかとなった。

第4章では、第3章で得られた知見を活かし、アニオン空孔が規則的に配列した無限層構造を有する $\text{SrFeO}_2$ に着目し、正極材料としての電気化学特性評価と反応機構解明を行なった。XRD測定により $\text{SrFeO}_2$ の結晶構造は初回の充放電時に無限層構造からアニオン欠陥を含んだペロブスカイト構造に変化することを明らかにした。その後の充放電サイクルでは $350 \text{ mAh g}^{-1}$ の可逆的な容量が得られ、その際の体積膨張率は0.5%であることをX線回折法により明らかにした。さらにXAFS、RIXS測定により、 $\text{SrFeO}_2$ の充電時の電荷補償はFeの酸化と酸素分子の形成によってなされており、これによって $350 \text{ mAh g}^{-1}$ という高い容量を発現していることを見出した。

第5章では、第4章で見出した $\text{SrFeO}_2$ の更なる高容量化を目指し、 $\text{SrFeO}_2$ のSrをCaに置換した $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) を作製し、正極材料としての電気化学特性評価と反応機構解明を行なった。 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 中で $x = 0.8$ の時に最大の容量 ( $580 \text{ mAh g}^{-1}$ ) が得られ、繰り返し充放電可能であることを見出した。XAFS測定により $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2$ も $\text{SrFeO}_2$ と同様に、充電反応はFeの酸化と酸素分子の形成によって電荷補償が行われていることを明らかにした。

第6章では、第4章で見出した $\text{SrFeO}_2$ の更なる高レート化を目指し、 $\text{SrFeO}_2$ のSrをBaに置換した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) を作製し、正極材料としての電気化学特性評価と反応機構解明を行なった。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 中で $x = 0.3$ の時に最も優れたレート特性を示すことを見出した。XRD、XAFS測定により $\text{SrFeO}_2$ のSrをBaに置換すると、構造内のフッ化物イオン拡散のボトルネックサイズが広がり、これによってレート特性が向上することを明らかにした。

第7章では全固体フッ化物イオン電池用のプロセス技術開発として高圧ねじり加工を用いた正極合剤作製と電気化学特性評価を行った。高圧ねじり加工はCu、 $\text{PbSnF}_4$ 、アセチレンブラックを正極、電解質、導電助剤として混合したCu合剤電極に対して行った。電気化学特性評価の結果、高圧ねじり加工を行うことで、Cu合剤電極の充放電容量は大幅に向上することを見出した。モルフォロジー観察の結果、高圧ねじり加工によってCuと $\text{PbSnF}_4$ が微粒子化し、合剤中でCu、 $\text{PbSnF}_4$ 、アセチレンブラックが均一に分散することで、Cuに対して良好なイオン・電子パスが形成されており、これによって電気化学特性が向上していることを明らかにした。

第8章では結論と今後の課題について論じている。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、電気エネルギー貯蔵システムの開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高出力密度、長期耐久性などの理由から、広く普及している。しかし、電気自動車の長距離化のニーズが高まっており、更なる高容量化が求められている。さらに、電気自動車の本格普及に伴い蓄電池の生産量が爆発的に増加すると見込まれており、リチウムイオン二次電池に用いられているリチウムやコバルトなど資源の供給が出来なくなると予想されている。この要求を満たすために、フッ化物イオンをキャリアとして用いる全固体フッ化物イオン二次電池が、多電子移動負極を用いることが出来、活資源量の多いフッ素を用いることから、リチウムイオン二次電池よりも安価で、高エネルギー密度電池として期待されている。

全固体フッ化物イオン電池の正極については、単純な金属/金属フッ化物を用いた場合、充放電時におけるイオン・電子伝導度の急激な低下や大きな体積変化のため、出力特性やサイクル特性が乏しくなるという課題が存在する。そこで、本論文は、トポタクティックなフッ化物イオンのインターカレーション反応を利用する正極材料に着目した。

本学位論文の各章は以下のようにまとめられる。

第1章では研究背景をまとめ、現行のリチウムイオン二次電池との比較を通じて、アニオンをキャリアとした全固体フッ化物イオン二次電池の動作原理、高性能な全固体フッ化物イオン二次電池を開発する上での問題点をまとめている。

第2章では、挿入フッ化物イオンの最近接アニオンが2価の酸化物イオンである酸化物と、最近接アニオンが1価のフッ化物イオンである酸フッ化物を比較することにより、充放電時の体積の膨脹収縮とレート特性について論じている。酸フッ化物を用いた場合は酸化物よりも膨脹収縮が抑えられ、高いレート特性を示した。挿入フッ化物イオンと最近接アニオン間のクーロン反発を抑えることによって膨脹収縮の抑制が可能であることを明らかにしたものであり、全固体フッ化物電池正極の材料設計指針を提示したものとして高く評価できる。

第3章では、挿入フッ化物イオンの拡散パスが二次元平面の場合と、三次元のパーコレーション機構で進行する場合について、充放電時の体積の膨脹収縮とレート特性の関係を検討している。二次元平面での拡散パスを利用する場合は、充放電に伴う体積の膨脹収縮が大きい一方、三次元のパーコレーション拡散パスを利用する場合は膨脹収縮が抑えられ、高いレート特性を示した。これは、安定な三次元のアニオン副格子で構成されるイオン結晶骨格が体積の膨脹収縮を抑えていることを意味しており、三次元のパーコレーション拡散パスを利用する材料設計が有効であることを示したものとして高く評価できる。

第4章では、ペロブスカイト酸化物を還元することで合成される無限層構造を有す

る $\text{SrFeO}_2$ に着目した。この材料は遷移金属カチオンに対して酸素が平面4配位しており、アニオン欠陥が2次元平面に広がった無限層構造を有している。充電に伴って無限層構造から欠陥ペロブスカイト相に転移した。このことは、フッ化物イオンが三次元のパーコレーション拡散パスにより伝導し、かつ、多量のフッ化物イオンが挿入されるために最近接アニオンが1価のフッ化物イオンである確率が高くなることを意味している。XRD測定結果から、充電に伴いピークは連続的にシフトし、放電時には元の位置に戻ったことから、トポタクティックなフッ化物イオンの挿入脱離反応が進行していること、充放電時の体積膨張率は0.5%と非常に小さいことが明らかとなった。この小さな体積膨張率は高レート、高サイクル特性の全固体電池を構築する上で魅力的である。RIXS測定を行った結果、充電後には約 $1600\text{ cm}^{-1}$ の波数を有する振動が出現し、充電時に構造内に分子状の $\text{O}_2$ が形成されていると考えられる。放電後にはこの振動が消滅していたことから、 $\text{O}_2$ 分子の形成は可逆的に起こっている。このことから、Feのレドックスと分子状の $\text{O}_2$ の形成によって、 $350\text{ mAh g}^{-1}$ の高容量を発現していることが明らかとなった。この成果は、リチウムイオン二次電池正極の容量を超える全固体フッ化物イオン二次電池正極をはじめで見出した画期的成果である。

第5章では、第4章で開発した $\text{SrFeO}_2$ のSrサイトを、原子量が小さいCaで置換した場合について検討している。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2$ の充放電反応機構は、 $\text{SrFeO}_2$ と同じであり、 $600\text{ mAh g}^{-1}$ の高容量を発現していることが明らかとなった。この値は、リチウムイオン二次電池を含む全ての電池系におけるトポタクティックな正極材料の容量としてはこれまでで最大であり、全世界で鎊を削っている高エネルギー密度電池開発におけるチャンピオンデータである。

第6章では、第4章で開発した $\text{SrFeO}_2$ のSrサイトを、イオン半径が大きいBaで置換した場合について検討している。Ba置換により格子が膨脹し、フッ化物イオンの拡散経路のボトルネックが大きくなることから、レート特性が向上した。この結果は、高レート用電池の設計指針を示したものとして高く評価される。

第7章では、高圧ねじり加工を用いた正極合剤作製プロセスを開発し、全固体フッ化物イオン電池形成プロセスを開発したものとして評価できる。

本論文の研究成果は、社会的要請を満たすための次世代電池として期待される全固体フッ化物イオン二次電池の実用化に向けて大きく貢献するものである。本研究で開発した正極材料を用いた電池は、現状のリチウムイオン二次電池の約3.5倍の体積エネルギー密度を有する電池系であり、実用的な波及効果が大きい。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5年2月7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。