

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	Aierxiding Abulikemu
論文題目	Design Principles of Li-rich Mn-based Cathode Materials for Next Generation Li-ion Batteries (次世代リチウムイオン電池用リチウム過剰系マンガンベース正極材料の設計原則)		
(論文内容の要旨)			
<p>温室効果ガス、特に二酸化炭素の排出量の削減が重要な課題となっている。化石燃料を利用するエネルギーシステム（主に電力）を使用する限り二酸化炭素の削減は難しい。したがって、自然エネルギーなどの再生可能エネルギーをエネルギーシステムの中に取り込んでいく必要がある。現時点では、太陽光発電と風力発電の導入が進んでいるが、これらのエネルギーは出力変動が大きく、電力系統網に直接導入することができない。この変動を吸収する役割として蓄電池が必須となっている。一方、移動体から排出される二酸化炭素量も多い。二酸化炭素排出ゼロの移動体にするには電気自動車を普及させることが重要である。この再生可能エネルギー導入と電気自動車の組み合わせで、少なくとも、20%程度の二酸化炭素の削減が実現できる。現在最もエネルギー密度が高い電池はリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池は、単位重量あたりの負極の容量よりも正極の容量の方が小さいために、高エネルギー化のためには正極の容量を増加させる必要がある。本研究は、正極の容量の向上を目指している。</p> <p>本論文は7つの章から構成され、層状岩塩型構造リチウム過剰系Mn酸化物および陽イオン無秩序型リチウム過剰系Mn酸化物の性能支配因子の解明と得られた材料設計指針を基にした材料開発について述べている。</p> <p>第1章では、リチウムイオン二次電池の原理、およびこれまでの正極材料の開発について概説している。これまでの層状岩塩型酸化物、スピネル酸化物、オリビン構造を有するリン酸塩などについて紹介した上で、今後最も有望なものの一つと考えられるリチウム過剰系Mn酸化物正極を紹介し、現状の問題点と解決策について述べている。</p> <p>第2章では、層状岩塩型構造リチウム過剰系Mn酸化物の問題の一つである一回目の放電時の充電電位と放電電位が異なる電圧ヒステリシスの原因解明を行った。この電位ヒステリシスの機構を調べるために、最も代表的な層状リチウム過剰系Mn酸化物の一つである$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$をゾル-ゲル法で合成した。コンプトン散乱は、電極材料の電子状態を直接プローブし、酸化還元軌道を抽出できる電子構造の評価技術である。実験結果と計算結果を分析することにより、層状リチウム過剰系Mn酸化物の電子構造変化に関する</p>			

情報が得られ、電圧ヒステリシスの原因を説明することができた。

第3章では、積層欠陥が少なく、部分的に陽イオンが乱れた層状岩塩型構造リチウム過剰系Mn酸化物 Li_2MnO_3 を高圧下で合成したことについて述べている。MnとLi原子は $\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}\text{O}_2$ 層で配置が乱れている。磁化測定と比熱測定から、35K以下で長距離反強磁性を示すことが明らかになった。磁化測定で観測された不可逆性は、反強磁性秩序と部分的な磁気秩序の共存を示唆している。

第4章では、 $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ を合成し、その電気化学特性を詳細に検討している。最初の充電過程は Li_2MnO_3 と同様に酸素の脱離を伴うが、その後の容量保持率ははるかに優れて98%以上のクーロン効率で容量を維持する。カチオン無秩序化リチウム過剰系Mn酸化物正極材料の性能発現機構を解明するために、 $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ の結晶構造とサイクル時の電子構造変化をX線回折法（XRD）およびX線吸収分光法（XAS）を用いて評価しその結果を解析した。X線回折より、この材料は100サイクルの間、カチオン秩序化やスピネル劣化の傾向がないことがわかり、これがその後の安定した容量に寄与していることがわかった。さらにXASの結果から、酸素は最初の充電時に部分的に脱離して、2回目以降の充放電ではMnの酸化還元が可逆的に進行して100サイクル後でも維持されていることがわかった。

第5章では、層状リチウム過剰系Mn酸化物の表面劣化を抑制するために、表面のある深さまでフッ化物イオンを挿入した研究について述べている。層状 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に CaH_2 を用いて酸素空孔を大量に導入した後、 NH_4HF_2 でフッ素化した。この2段階の改質処理により、劣化が抑えられることがわかった。

第6章では、これまで試みられてきたが合成に成功しなかった、層状岩塩構造をもつリチウム過剰系Mn酸フッ化物の合成を試みている。従来、リチウム過剰系Mn酸フッ化物の合成は、メカニカルミリングによってのみ成功していたが、構造は層状岩塩構造ではなく、低結晶化カチオン無秩序構造になっていた。今回、 CaH_2 還元処理と高圧フッ素化法を組み合わせ、層状岩塩構造をもつリチウム過剰系Mn酸フッ化物の単相を初めて合成した。合成されたリチウム過剰系Mn酸フッ化物は、層状酸化物や低結晶化カチオン無秩序構造をもつ酸フッ化物と比較して、クーロン効率や容量保持率が大幅に改善され、高いエネルギー密度と出力密度を示した。

第7章では、上記の研究結果の結論をまとめ、次世代リチウムイオン二次電池正極開発の展望を示している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

リチウムイオン二次電池は車載用電池をはじめとする大型用途への展開が進む中で、更なる高容量化が求められる。特に、正極材料の高容量化が必須である。従来は、遷移金属の酸化還元を利用し、リチウムイオンの拡散パスを担保する材料設計指針がとられてきた。代表的な結晶構造は層状岩塩型構造である。層状岩塩型酸化物は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 層状構造(空間群 $R\text{-}3m$)を有し、立方最密充填している酸素の八面体サイトにリチウムと遷移金属元素が $\langle 111 \rangle$ 方向から見て規則配列されている。それにより、リチウムイオンの二次元拡散パスが形成される。この層状岩塩型構造では容量に限界があり、さらなる容量増加のためにリチウムイオンを多量に含むリチウム過剰系材料が開発されてきた。この場合、リチウムイオンは遷移金属層にも存在することになる。全てのリチウムイオンが挿入脱離することが出来れば、容量が増加するが、遷移金属の価数変化だけではリチウムイオンの挿入脱離に伴う電荷が補償できないために酸素のレドックスを用いることになる。本論文では、リチウム過剰系材料の電気化学特性を支配する因子について基礎的検討を加えるとともに、従来合成できなかった、「層状岩塩型構造を有するリチウム過剰系酸フッ化物」の合成に成功し、従来開発されている正極よりも大きな容量を示すことを明らかにしている。

第1章では、研究背景をまとめ、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の向上が、電気自動車の本格普及のために必要であることを述べている。これまでの正極材料の開発について概説している。

第2章では、リチウム過剰系材料の問題である充電-放電の過程で深刻な電圧ヒステリシスが存在する理由について、コンプトン散乱を用いて明らかにしている。電極材料の電子状態を直接評価し、酸化還元軌道を抽出できるX線コンプトン散乱分光法を、典型的なリチウム過剰系材料である $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の最初の充電-放電過程に適用した。シンクロトロンX線回折の結果は、充電過程では超構造が維持され、放電過程では失われることを示しており、このモデルを用いることにより磁気コンプトンプロファイルを説明できた。すなわち、超構造の変化が電圧ヒステリシスの原因であることを明らかにした。このような、構造上の特徴が電圧ヒステリシスに影響を及ぼす可能性はこれまで検討されておらず、本研究は、リチウム過剰系材料の問題を解決する端緒になると期待される。

第3章では、リチウム過剰系材料の構造の乱れが電気化学特性に及ぼす影響を明らかにした。高圧下で部分的な原子配列は乱れているが積層欠陥が少ない Li_2MnO_3 を作製した。高圧合成 Li_2MnO_3 の電気化学的性能は、常圧合成 Li_2MnO_3 よりも優れており、結晶の部分無秩序化を導入する材料設計が有効であることを示している。

第4章では、 Li_2MnO_3 系リチウム過剰系正極材料の電圧低下や容量減衰の問題を解

決するために、Nbを添加した $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ を合成した。 $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ は過電圧が大きいものの優れたサイクル特性を示した。この材料は、スピネルの劣化や陽イオン秩序化の傾向がなく、岩塩構造を維持できることがわかった。さらにXASの結果から、2サイクル目以降、酸素の酸化還元活性は見られず、Mnの酸化還元の範囲はほぼ変化しないことがわかった。この結果は、無秩序なりチウム過剰系正極材料が、長時間のサイクルで高い可逆的容量を示す可能性があることを示している。

第5章では、層状リチウム過剰正極材料における不可逆的な充電時の酸素脱離と表面劣化の抑制を試みている。 CaH_2 を還元剤として用いて層状 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に酸素空孔を大量に導入した後、フッ素化することにより、可逆容量は268 mAh/gに達し、100サイクル後の容量保持率は約99%であった。これらの結果は、酸素欠損の導入と表面フッ素化の組み合わせにより、表面の任意の厚さにフッ素を導入できることを示しており、リチウムイオン電池用正極材料を改質する新しい戦略を示唆している。

第6章では、「層状岩塩構造を有するリチウム過剰系酸フッ化物」の合成を行った研究について述べている。 O^{2-} をFで置換すると、充電-放電過程におけるカチオンの酸化還元寄与が増加するため酸素脱離の問題が少ない可能性がある。これまで、酸フッ化物の合成はメカニカルミリングにより行われてきたが、強い衝撃を与えるために層状岩塩構造が壊れて、リチウムイオンと遷移金属イオンが混合する岩塩構造になっていた。岩塩構造の場合、リチウムイオンの拡散パスは二次元ではなく、三次元のパーコレーション機構で拡散するためにレート特性が悪い。真空還元法と高圧フッ素化法を組み合わせることで、結晶性の良い層状 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{F}_{0.1}$ の合成に成功した。サイクル時に非常に高いクーロン効率と容量保持率、超高エネルギー密度と出力密度を示し、電圧減衰と電圧ヒステリシスが非常に少ない。この材料の総合的な性能の飛躍的な向上は、次世代のリチウムイオン電池正極材料としての層状型酸フッ化物の有望な将来を示唆している。

本論文の研究成果は、社会的要請を満たすためのリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化に向けて大きく貢献するものである。特にこれまで合成できなかった層状岩塩構造を有するリチウム過剰系酸フッ化物の合成に成功し、極めて高い容量とレート特性を実現した成果は高く評価できる。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6年2月1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。