

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	三木 秀教
論文題目	Development of Ruddlesden-Popper type intercalation cathode material for all solid-state fluoride ion batteries (フッ化物イオン全固体電池に向けたRuddlesden-Popper型インターカレーション正極材料の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、効率的な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。近年では、遷移金属カチオンのレドックスに加え、酸化物アニオンのレドックス (O^{n-}, O_2^{2-}など) による正極材料の容量向上が図られている。しかし、電気自動車の長距離化や系統蓄電へのニーズが高まっており、更なる高容量化やリチウムに頼らない電池開発が求められている。この要求を満たすために、異なるキャリアイオン (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, F^-など) を用いた二次電池が提案されている。その中でも、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は、理論的にはリチウムイオン二次電池を超える高エネルギー密度が見込める蓄電池として注目を集めている。</p> <p>第1章では、フッ化物イオン電池の概要について説明した。特に、これまでに報告されている電極材料を中心に、フッ化物イオン電池の課題を整理した。それを踏まえて、開発したインターカレーション材料の研究指針を詳細に解説した。</p> <p>第2章では、正極材料として、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造を有する $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.8}F_2$ 酸フッ化物に着目した。$La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.8}F_2$は$La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$に対して化学的にフッ化することで得られ、その際$F^-$は構造中の岩塩層に挿入されることが知られている。この酸フッ化物に対して、電気化学的なF^-の挿入を行ったところ結晶構造から予想されるF^-量 (2F^-分) よりも遥かに多くのF^-量 (4F^-分) を可逆的に挿入可能であり、既存のリチウムイオン二次電池正極材料を超える200 mAh g^{-1}という高い可逆容量を示すことを見出した。また、同材料はサイクル特性と出力特性にも優れていた。$La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.8}F_2$の$F^-$挿入脱離反応機構を明らかにするために、反応時における結晶構造変化、電子構造変化の分析を行なった。X線回折測定により$La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.8}F_2$は$F^-$挿入脱離に伴って、可逆的に結晶構造変化をすることがわかった。また走査型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光 (STEM-EELS) 測定によりF^-が2F^-分挿入されている状態では、F^-は構造中の岩塩層内に存在しているのに対し、電気化学的に過剰にF^-を挿入した際には、F^-は岩塩層内だけではなく、ペロブスカイト層内にも存在していることがわかった。その後、電気化学的にF^-を脱離すると、岩塩層とペロブスカイト層の両層内からF^-が脱離し</p>			

ていることがわかった。X線吸収分光測定により、F⁻が2F⁻分挿入される際にはMnが電荷補償を担っているのに対し、電気化学的に過剰にF⁻を挿入した際には、酸化物イオン(O²⁻)が電荷補償を担っていることがわかった。La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O_{7-δ}F₂に電気化学的に過剰にF⁻が挿入された状態の酸素の電子状態をより詳細に調べるために、酸素K吸収端での共鳴非弾性X線散乱を行った。過剰にF⁻が挿入された状態では、初期状態には見られない約1591 cm⁻¹の波数を有する振動が観測され、F⁻脱離後では再び観測されなくなった。観測された振動の波数は近年、リチウムイオンおよびナトリウムイオン二次電池正極内で観測されている酸素分子の振動の波数(約1600 cm⁻¹)とよく一致していた。この結果は過剰なF⁻の挿入・脱離に伴い、La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O_{7-δ}F₂の構造内で酸素分子結合が可逆的に形成されていることを示唆している。

第3章では、Ruddlesden-Popper型La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ (LSMO)酸化物への電気化学的F⁻インターカレーションの相転移機構を調べた。La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F_xのx=0からx=1.0までの第一段階では、フッ素化はLSMO相(空間群; I4/mmm)とLa_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F (LSMOF1)相(空間群; P4/nmm)の二相反応で進行する。LSMOF1相の格子定数cは、xの増加とともに徐々に増加した。x=1.0からx=2.0の第2段階では、LSMOF1相とLa_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇F₂ (LSMOF2)相の二相共存反応でフッ素化が進行する。この段階では、LSMOF1相とLSMOF2相の格子定数はx量に依存しない。第一段階のフッ化物イオンの見かけの拡散係数は、第二段階の拡散係数よりも大きい。これは、第一段階のLSMOF1相の格子定数が徐々に変化することにより、二つの相の格子不整合が減少するためと考えられる。

第4章では、インターカレーションカソードのレート特性をさらに向上させるために、結晶構造中のイオン拡散に着目した研究を行った。結晶構造中のイオン拡散経路の推定は、精密中性子回折と放射光XRD分析によって行った。その結果、従来のアニオン伝導とは異なり、岩塩層中の格子間サイトのみを利用した<110>方向のホッピング伝導が支配的であることを明らかにした。イオン拡散経路を強化するために、La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇のLa/Sr比を変化させた試料を作製し、レート性能への影響を調べた。その結果、層間距離を長くすることでレート性能が向上することが明らかになり、レート性能の向上を目指した材料設計の指針が得られた。

第5章では、異なる遷移金属からなるSr₃Ru₂O₇とLa₂SrFe₂O₇の正極特性を評価した結果を述べた。La₂SrFe₂O₇では、陰イオンの酸化還元を安定に利用できないとされるリチウムイオン二次電池正極におけるFe系Li過剰系正極材料とは異なる結果が得られ、ex-situ XAFSの結果から、充放電反応においてスーパーオキサイドイオンが可逆的に充電補償に寄与していることが示唆された。

第6章では、本論文のまとめを行っている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化問題解決のために、従来のガソリン自動車やディーゼル自動車に代わり電気自動車の普及が求められている。現在の電気自動車は1回充電あたりの航続距離が短く、普及に向けた問題となっている。現在最もエネルギー密度の高い蓄電池はリチウムイオン二次電池であるが、それを超える蓄電池の開発が求められている。エネルギー密度向上の要求を満たすために、リチウムイオンとは異なるキャリアイオンを用いた二次電池が提案されている。現行のリチウムイオン二次電池を凌駕するエネルギー密度の二次電池を開発するためには、正極および負極に多電子反応を利用することが考えられるが、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) やアルミニウムイオン (Al^{3+}) などの多価イオンは固体内での拡散が遅いことなど速度論的に不利な要素が多い。しかし、1価のアニオンであるF⁻をキャリアとして用いる場合、F⁻はイオン半径が小さく (1.33 Å)、酸化物イオン (O^{2-}) のイオン半径 (1.40 Å) とほぼ同じであるにもかかわらず1価であるため固体中の高速なイオン伝導が可能である。このような特徴からF⁻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は理論的には高エネルギー密度、高出力が見込める二次電池として注目を集めている。電極材料のサイクル特性や出力特性の課題解決に向けて、リチウムイオン二次電池で適用されている電極材料と同様に、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が開発されつつある。これらの材料は金属/金属フッ化物と比較して、サイクル特性や出力特性が劇的に向上するものの、利用可能な容量が小さくなるという問題点があった。

この問題を解決するためには、インターカレーション反応を利用する正極材料において、遷移金属カチオンだけではなく、酸化物アニオンによる電荷補償を利用する必要がある。

第1章では、研究背景をまとめ、体積エネルギー密度が大きな電池の開発が、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。フッ化物イオン電池が高い理論体積エネルギー密度を有していること、その実現のためにはレート特性が良いカソードの開発が重要であることを示している。

第2章では、 $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.5}F_2$ のF⁻挿入脱離反応機構を明らかにしている。F⁻が挿入されていない状態 ($La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.5}$) から2F⁻分の挿入過程においては、電荷補償はMnによって行われ、F⁻は岩塩層内に挿入される。その後の過剰なF⁻の挿入過程では、 O^{2-} が酸素分子結合を形成することによって電荷補償が行われ、それと同時に構造内に新たに形成されるアニオンサイトにF⁻が挿入される。この酸素分子結合の形成を伴う新規なインターカレーション反応によって $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7.5}F_2$ は優れた電気化学特性を示す。すなわち、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造を有する

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ 酸フッ化物が構造内で酸素分子結合を形成することで、過剰なFの挿入脱離が可能となり、その結果、リチウムイオン二次電池正極を含めて現在知られているインターカレーション材料の中で最大の体積容量を示すものの一つを開発できた。この結果は、これまでの主に遷移金属のレドックスとわずかな酸素2p軌道の寄与に限られていたインターカレーション反応の限界を、イオン性固体内の分子形成という新たな概念によって突破したものであると言える。

第3章では、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 2$)の岩塩層へのフッ化物イオンの挿入・抽出反応について詳細な解析を行った。その結果、充電反応と放電反応の間に中間相である $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$ が生成し、2段階の2相共存反応であることが明らかになった。この二段階反応の存在により、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ から $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$ への大きな体積変化が緩和され良好なレート特性に寄与している。この発見は、インターカレーション型正極材料の反応機構を理解し電気化学的性能を向上させるために有用である。

第4章では、フッ化物イオンの拡散経路を明らかにし、そのメカニズムを利用してレート特性を向上させるための材料設計指針を考察している。中性子回折と放射光X線回折を用いた精密結晶構造解析により、最大エントロピー法 (MEM)、結合価数法 (BVS) の観点から、支配的なイオン拡散経路を明確に同定した。その結果、従来の酸化物イオン拡散経路とは異なり、格子間サイトのみを利用した2次元拡散が有利であるという新しい概念を提唱した。これは、アニオンとして酸化物イオンとフッ化物イオンを含む複合アニオン化合物における新たなアニオン伝導機構を提示するものであり、今後の電極材料および電解質材料の設計に大きく寄与した。

第5章では、遷移金属としてより安価な鉄系材料について検討を行い、リチウムイオン二次電池正極系とは異なり、可逆なアニオンレドックスが発現できることを示しており、将来より安価な鉄系材料開発の可能性を示している。

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。特に全固体フッ化物イオン二次電池の正極材料の性能を従来に比べて大きく向上させ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。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降