

(続紙 1)

| | | | |
|---|--|----|------|
| 京都大学 | 博士 (人間・環境学) | 氏名 | 曹 祖涑 |
| 論文題目 | Development of High-capacity Cathodes by using Anionic Redox for All-solid-state Fluoride ion Batteries (アニオンレドックスを活用した全固体フッ化物イオン電池用高容量正極の開発) | | |
| (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、高エネルギー密度電池の開発が進められている。現在、リチウムイオン二次電池が最も高いエネルギー密度を有する電池として広く実用化されている。リチウムイオン二次電池において、正極の容量は負極の容量よりも小さいために、電池のエネルギー密度を向上させるためには正極の容量を増加させるなければならない。従来、正極にはインターカレーション型正極活物質が用いられており、電荷補償は遷移金属の酸化還元によってまかなわれてきた。最近、遷移金属の酸化還元のみならず、アニオンの酸化還元を用いることにより、より高い容量を示すことが報告されはじめている。一方、フッ化物イオンをキャリアとするフッ化物イオン二次電池は、負極に多電子酸化還元反応を用いることができるために、リチウムイオン二次電池を超えるエネルギー密度を有する次世代電池として注目されている。本論文は、フッ化物イオン電池正極に対して、アニオンの酸化還元を用いる材料設計を行った。高容量を有する正極の開発を行うとともに、主に放射光を用いた多くの高度解析技術を用いてこれらの正極材料の構造変化、電荷補償機構を明らかにすることにより、材料設計指針を提示した。</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。リチウムイオン二次電池正極の材料開発の現状を概説するとともに、それと対比する形でフッ化物イオン電池正極開発の課題を整理した。</p> <p>第2章では、金属Cu/Cu酸化物からなる複合材料を調製するためにボールミリングプロセスを適用し、作製した合剤電極の電気化学的特性と反応補償メカニズムを調べた。出発材料としてCu₂Oを用いた結果、ボールミル回転数の上昇とともに酸化物から金属Cuに変化することを示した。しかし、ボールミル回転速度をさらに高くするとCuの粒径を著しく増大させ、固体電解質の構造を大きく歪ませることになり、粒界抵抗が大きくなった。適切な合剤電極は、優れた初期容量 (487 mAh g⁻¹)、良好なサイクル安定性 (20サイクル後で384 mAh g⁻¹)、優れたレート性能を示した。</p> <p>第3章では、層状酸化物CuLaO₂を開発した。CuLaO₂はインターカレーション反応機構で反応が進行し、優れたサイクル性能 (50サイクル後に184 mAh g⁻¹) とレート性能 (電流密度200 mAh g⁻¹で102 mAh g⁻¹) を示した。電荷補償機構はX線吸収分光法により実証され、Cu⁺/Cu³⁺の多電子反応に加えて、酸素の2p軌道が電荷補償に寄与することが明らか</p> | | | |

となった。これは、Cu 3dとO 2pの強い共有結合性によりCu-O混成軌道にホールが導入されたことを示している。

第4章では、Ruddlesden-Popper構造を有するインターカレーション型正極材料 La_2NiO_4 に着目した。X線回折測定により、 La_2NiO_4 の電気化学的フッ素化反応は、1サイクル目では二相共存反応であり、数サイクルの活性化により結晶性が低下することがわかった。 La_2NiO_4 に対するフッ化物イオンのトポタクティックな挿入脱離に伴う電荷補償機構についてX線吸収分光法を用いて検討した結果、電荷補償にNi 3d軌道とO 2p軌道のいずれも寄与していることが明らかになった。このアニオンの酸化還元を用いる材料設計により、 250 mAh g^{-1} を超える可逆的な容量を達成した。共鳴非弾性軟X線散乱の結果、フッ化物イオンが過剰に挿入されるとO-O結合が形成され、放電によるフッ化物イオンの脱離によりO-O結合が可逆的に開裂することが示された。

第5章では、無限層構造を有する LaNiO_2 酸化物へのフッ化物イオンの電気化学的インターカレーションを実証した。これまで所属する研究室において開発された、同様の無限層構造を有する SrFeO_2 正極材料と比較して、 LaNiO_2 酸化物は、Ni 3d軌道とO 2p軌道の強い混成から生じる高い電子伝導性により、より高い出力密度を示した。また、La金属負極を用いることで、高エネルギー密度蓄電池が動作することを実証した。X線吸収分光法により、全作動領域で $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{3+}$ の可逆的酸化還元が確認され、高電圧領域では酸素の酸化還元が確認された。さらに、共鳴非弾性軟X線散乱により、分子状酸素の形成と、それに伴う構造中のアニオン欠陥サイトが過剰なフッ化物イオンの挿入を可能にしていることが証明された。

第6章では、アニオンとして酸化物イオンと硫化物イオンのいずれも含有する複合アニオン化合物である $\text{Sr}_2\text{F}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$ (SFPOS)に着目した。SFPOSでは、硫化物イオンの酸化還元が全作動領域で寄与し、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元が充電の中間状態 ($\text{Sr}_2\text{F}_{2+x}\text{Fe}_2\text{OS}_2$ において $x>3$ の範囲)において寄与する電荷補償機構を明らかにした。過剰なフッ化物イオンは、鉄イオンに配位してFe-F結合が形成される。さらにフッ化物イオンを挿入すると、S-S結合が形成され、それに伴う構造中のアニオン欠陥サイトが過剰なフッ化物イオンの挿入を可能にする。充放電容量は 403 mAh g^{-1} という高容量であった。高充電状態では硫化物イオンの酸化還元に伴い局所歪みが増大するために、最初の数サイクルにおいて容量の低下が認められたが、20サイクルまで 340 mAh g^{-1} を超える高容量が維持できた。第4章、第5章で示した酸化物系のインターカレーション正極と比較して、SFPOSは分極の値が非常に小さく、分極率の大きな硫化物イオンを用いることにより、構造中のフッ化物イオンの拡散が容易になっていることが示唆された。

第7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)

高エネルギー密度蓄電池は、二酸化炭素削減のコア技術であり、それを利用した電気自動車等の次世代自動車普及により、地球規模での温室効果ガスの削減と国際シェアの拡大、今後の再生可能エネルギーの活用に向けた自動車燃料の多様化等の効果が期待出来る。市場規模としては、蓄電池については2030年で約20兆円、蓄電池を応用した機器・システム・社会インフラについても数百兆円と試算されており、これらの市場の創出に貢献することで、莫大な経済・社会的なインパクトを生み出す。平成28年の我が国のエネルギー・環境イノベーション戦略において、「蓄エネルギー分野」の重要性が示されており、次世代蓄電池として、7倍以上の体積エネルギー密度を実現する蓄電池を開発し、電気自動車の航続距離を伸ばすことが目標とされている。そのためには、現在の主流であるリチウムイオン電池等の限界を超える高体積エネルギー密度蓄電池を開発することが必要である。高いエネルギー密度を達成するため、1価のアニオンであるフッ化物イオンをキャリアとして動かすことで、高エネルギー密度化に有利な負極の多電子移動反応を利用することが可能となる。本論文ではフッ化物イオンをキャリアとするフッ化物イオン電池正極の開発に焦点を当てている。

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高容量かつレート特性が良い正極の開発が重要であることを示している。

第2章では、高性能Cu/Cu₂Oナノ複合正極材料のボールミリング作製法を開発した。ボールミリングの回転速度を変えて、正極合材を作製し、X線吸収分光法と透過型電子顕微鏡測定により反応機構を解明することにより、ボールミリング条件の最適化を行った。活物質を固体電解質マトリックス中に均一に分散させたナノ複合体は、これまでに報告されているCu薄膜正極やCu₂O正極材料よりも高い容量と優れたレート性能を示した。

第3章では、インターカレーション型正極材料CuLaO₂を開発した。X線吸収分光測定により、電荷補償機構がCuの多電子反応であることが明らかになった。また、化学フッ素化反応とX線回折測定を用いて構造変化を解析した結果、[O-Cu-O]が直線状に配列しているため、フッ化物イオンの拡散経路が十分に確保されていることを明らかにした。この正極材料は、フッ化物イオン電池インターカレーション型正極の問題点であったレート性能の低さや容量の低さを打破したものである。

第4章では、第3章までの研究を基に、Ruddlesden-Popper構造を有するインターカレーション型正極材料La₂NiO₄へのフッ化物イオン挿入挙動を検討した。過剰なフッ化物イオンが、格子間サイトを占有し、Niカチオンと直接結合することを明らかにした。電荷補償にNiの酸化還元と酸素のアニオンレドックスの両方を用いることで、多量のフッ化物イオンが挿入可能となり、250 mAh g⁻¹を超える可逆的な容量を示した。

X線回折測定により、トポタクティックなフッ素化プロセスが証明され、1サイクル目では二相共存反応であり、数サイクルの活性化により結晶性が低下することがわかった。フッ化物イオンが過剰に挿入されるとO-O結合が形成され、放電により可逆的に結合が開裂する。これらの結果は、可逆的なアニオンレドックスが正極材料に、遷移金属の酸化還元をはるかにしのぐ容量を与えていることを示している。

第5章では、無限層構造をもつLaNiO₂正極材料を紹介した。1回目の充電プロセスで無限層からペロブスカイト関連構造への構造変化が確認され、1回目のサイクル後にはアモルファスに変化した。電荷補償にはNi⁺/Ni³⁺の酸化還元に加えてアニオンレドックスが寄与しており、共鳴非弾性X線散乱により分子性のO-O結合のシグナルが明瞭に観測された。Ni 3d軌道とO 2p軌道の強い混成により、本材料は電子伝導度が大きく、その結果、卓越したレート性能が得られた。この、高容量と高レートのいずれの特性も兼ね備えた本材料は、フッ化物イオン電池正極として最も有望なもののひとつである。

第6章では、新規複合アニオン化合物正極Sr₂F₂Fe₂OS₂ (SFFOS) の興味深いフッ素化メカニズムを明らかにした。フッ化物イオンはFeイオンに配位するだけでなく、Srイオンを取り囲む格子間サイトを占有していた。特に、硫黄の酸化還元がフッ化物イオン正極において初めて電荷補償に寄与することが確認されたことは、化学反応として新規なものである。

第7章では、本論文で開発した様々な材料について総括した。遷移金属の多電子反応に加えてアニオンの酸化還元反応を電荷補償に利用するなど、反応機構の異なるインターカレーション正極材料を開発し、高容量、高エネルギー密度、高レートを実現した成果は高く評価される。また、放射光を用いたX線吸収分光法、共鳴非弾性軟X線散乱等の高度解析技術を用いて、これらの反応機構をより包括的かつ統合的に解明した成果は、複合アニオン化合物の新しい領域を開拓したものであると言える。

本論文の研究成果は、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。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8月9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