

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	Titus Nyamwaro Masese
論文題目	Iron-based polyanion cathode materials for high-energy density rechargeable lithium and magnesium batteries (高エネルギー密度リチウム及びマグネシウム二次電池用鉄系ポリアニオン正極材料の創製)		
(論文内容の要旨)			
エネルギー問題の解決に向け、電気自動車やスマートグリッドの普及が望まれている。これらのシステムにおいて、電気エネルギー貯蔵媒体である二次電池は必要不可欠なものである。現在、最高性能を誇る二次電池はリチウムイオン二次電池であるが、そのエネルギー密度、コスト、安全性に課題が残る。更なる高性能化に向けては、現状の系を凌駕する革新的な二次電池の開発が必要である。本研究は、二次電池の性能を規定している正極活物質に着目し、(1) 多電子移動を可能とするリチウムイオン二次電池用高容量ポリアニオン系正極活物質の開発、(2) 多価のイオンをキャリアとするマグネシウム二次電池用多電子移動正極材料の開発を行っている。 第1章は序論であり、現在のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を規定している正極材料に重点を置き、その問題点を論じている。それを踏まえて、豊富に存在する元素である鉄を利用し、強固なポリアニオン骨格により高安定かつ高安全性を有し、多電子移動が可能である鉄系ポリアニオン化合物に着目した意義を述べている。 第2章は、本研究に用いた解析手法であるX線吸収分光法およびX線回折法の原理について詳述し、リチウムイオン二次電池用正極材料の充放電に伴う電子・局所構造変化の解明にX線吸収分光法が、結晶構造変化の解析にX線回折法が、それぞれ有効であることを示している。両手法を併用することで、リチウムイオン二次電池の正極反応メカニズムを明確にできることを論じている。 第3章では、鉄系ポリアニオン化合物である $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ から1当量のリチウムイオン脱離反応を行うことにより LiFeSiO_4 を生成させ、続いて1当量のリチウムイオン挿入反応を行い、$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を生成させた際の、リチウムイオン脱離・挿入反応に伴う電子・局所構造変化の反応速度依存性の解明を行っている。X線吸収分光法によって、$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ のリチウムイオン脱離・挿入反応に伴う電子・局所構造変化を検討した結果、この初期充放電過程においてFe原子周りに不可逆的な電子・局所構造変化が起こり、この不可逆な電子・局所構造変化が電位平坦部の低下の原因であることを明らかにした。 第4章では、$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ のリチウムイオン脱離・挿入反応に伴う結晶構造変化の反応速度依存性の解明を行っている。X線回折法によって $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ のリチウムイオン脱離・挿			

入反応に伴う結晶構造変化を検討した結果、遅いリチウムイオン脱離速度での反応では、単斜晶から斜方晶への構造転移が観測されたのに対し、速いリチウムイオン脱離速度での反応では、結晶構造が単斜晶に保たれた状態で反応が進行していることを明らかにしている。これは、充放電反応中のリチウムイオン脱離・挿入速度によって、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の結晶構造が異なるという過渡状態が存在することを示したものであり、本材料の出力特性がこの過渡的な状態に支配されていることを意味している。

第5章では、速度論的要因が $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の充放電に伴う構造変化を支配している点に着目し、作動温度が構造変化に与える影響を明らかにした。 140°C から 170°C の中温範囲での計測を行うために、20:80 のモル比で lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide と cesium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide を混合した熔融塩電解液を用い、中温領域における正極材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の相変化挙動を解明している。X 線回折測定による結果、中温領域では速いリチウムイオン脱離・挿入速度でも安定相への変化が生じ、系の温度上昇により相変化速度が向上することを明らかにしている。さらに、詳細な構造解析により、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は最初のリチウムイオンの脱離時に Li サイトと Fe サイトのカチオンミキシングが起これること、中温領域ではこのミキシング速度が速く、熱力学安定相に速やかに達することを明らかにしている。

第6章では、以上の結果を基に $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の1当量以上のリチウムイオンの脱離・挿入反応の実現の道筋を示している。ナノ粒子化及びカーボンコートを行った $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成方法を確立し、さらに作動温度を検討した結果、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の2当量のリチウムイオン脱離・挿入を実現した。さらに、2当量のリチウムイオン脱離・挿入反応の過程を電子構造の観点から解析し、この過程は、遷移金属の価数変化とリガンドである酸素への正孔導入による電荷補償メカニズムで説明されることを示している。

第7章では、リチウムイオン二次電池用高容量ポリアニオン正極材料の開発の知見を活用し、高容量マグネシウム二次電池正極の創製を試みている。特に、高い理論エネルギー密度を有し、構造安定性の高い新規ポリアニオン化合物正極である MgFeSiO_4 を用い、その拡散経路に着目した材料設計指針を構築している。その結果、現状のリチウムイオン二次電池を超えうる、マグネシウム二次電池の開発に成功している。

第8章では、これまで得られた結果のまとめと今後の展望を述べている。

以上、本研究は、二次電池の性能を規定している正極活物質に着目し、反応機構を明らかにすることで得られた材料設計指針を基に、多電子移動を可能とするリチウムイオン二次電池用高容量鉄系ポリアニオン正極活物質の開発および、多価のイオンをキャリアとするマグネシウム二次電池用多電子移動鉄系ポリアニオン正極材料の開発に成功している。

(論文審査の結果の要旨)

エネルギー問題の解決に向け、エネルギー貯蔵媒体は必要不可欠なものであり、高性能な二次電池の開発が急務である。現在のリチウムイオン二次電池は、今後の利用展開として考えられる電気自動車やスマートグリッドの普及の実現にはその容量面、コスト面、安全面に課題が残るため、更なる発展に向けては現状の系を超越した革新的な二次電池の開発が必要である。本博士論文では、二次電池の性能を規定している正極活物質に着目している。現存のリチウムイオン二次電池の正極材料には、稀少金属であるコバルトが大量に含まれており高価である上、助燃性も強いと、たびたび発熱事故等を引き起こしてきた。これらの問題を解決する正極材料として、豊富に存在する元素である鉄を利用することができ、強固なポリアニオン酸骨格により助燃性を大幅に抑制した鉄系ポリアニオン系材料を取り上げている。

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の多電子移動を可能である $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ が新しい正極材料として有望視されているが、これまでは、1 当量分のリチウムイオンを脱離・挿入させることも難しく、材料が有する能力を十分に引き出すには、充放電反応機構の正確な理解に基づく合成条件・作動条件等最適化が不可欠であった。本論文では精密な条件設定により、不純物を含まない単相の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を合成する条件を確立し、これまで報告された中で最も大きなエネルギー密度を示す材料の開発に成功している。この材料のリチウムイオン脱離・挿入反応時の X 線回折測定、X 線吸収分光測定を行い、充放電過程に伴う結晶構造変化、電子・局所構造変化を捉えることにはじめて成功し、多面的な反応機構の検討を行っている。

X 線吸収分光測定の結果から、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 単一相の初期充放電過程において Fe 原子周りに不可逆的な電子・局所構造変化が起こり、この不可逆な電子・局所構造変化が初期電位の低下に寄与していることを明示している。またリチウム脱離に伴って第二近接の Fe-Si 間結合の歪みが増大することが判明した。これらの成果より、一般的な充放電レートでは格子定数が見掛け上殆ど変化しないように見えるが、実際には正極の結晶構造変化が進行していることが、本系においてレート特性が低い原因であることを明らかにした。これは、シンクロトロン放射光を用いた動的測定により、速度的要因が構造変化を決定的に左右することを示すもので、これまでにほとんど報告例がなく、他の系へ応用することが出来る新たな方法論を開拓したという意味で極めて重要な成果である。

中温作動が可能な熔融塩電解液と組み合わせることで、安全性に優れる、高レート充放電が可能な電池系の構築に成功するとともに、ナノ粒子化及びカーボンコートを行った $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成方法を確立し、300 mAh/g 以上の可逆な充放電量を実現した。これらの結果は、現在の高価なコバルト含有正極に換わる新たな高エネルギー密度、低コスト、高安全性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池正極材料の開発につながる成果であり、実用上の波及効果が大きい。

この研究を発展させ、高エネルギー密度、低コスト、高安全性を兼ね備えたマグネシウム二次電池の創出を試みた。マグネシウム金属は高い理論エネルギー密度と高安全性、さらに豊富な資源量を有することから、マグネシウム金属負極を用いた二次電池は既存のリチウムイオン電池の理論限界を突破できる可能性があるが、これまでエネルギー密度の高い正極材料が開発されていなかった。高い理論エネルギー密度を有し、構造安定性の高い新規鉄系ポリアニオン化合物正極である MgFeSiO_4 を用い、その拡散経路に着目した材料設計指針を確立している。

イオン交換法により得られた MgFeSiO_4 の充放電測定を行った結果、特性容量はほぼ理論容量を示し、また、高次サイクルにおいてもほとんど容量劣化を生じないことを示した。X 線回折法により、Mg サイトと Fe サイトのカチオンミキシングによる拡散経路の阻害が生じて、拡散経路が二次元であれば別方向への拡散が可能となり、 Mg^{2+} の可逆的な挿入・脱離反応が可能となっていることを明らかにしている。さらに、高い酸化安定性を有し、電極/電解質界面でのマグネシウム金属のデンドライド成長を抑制するグラ임系電解質 magnesium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide -Triglyme を見出している。これらの正極材料と電解質を用いてマグネシウム二次電池を試作し、可逆性と高い安全性を確保するとともに、リチウムイオン二次電池の限界値 200Wh/kg を超える 300Wh/kg のエネルギー密度を達成している。この電池系は、地殻埋蔵量が豊富な元素のみから構成され、かつ危険性の低い安定な電池系であり、コストも現行のリチウムイオン二次電池に比べて格段に安価な電池系になると期待される。

本論文で得られた成果は、これまで理論エネルギー密度が高いため、次世代電池として期待されてきたにもかかわらず、電池系としては確立されていなかったマグネシウム二次電池が、有効な電池系となり得ることをはじめて示したものである。この結果は、経済産業省のロードマップが示す今後の二次電池の開発目標である、2030 年度のエネルギー密度の目標値 500Wh/kg の二次電池の実現に向けて大きく道を開くものであり、実用上非常に大きな成果として高く評価される。

したがって、本学位申請論文は、今後の低炭素社会のキーデバイスである二次電池の高性能化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関連環境学専攻物質関連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、平成 27 年 1 月 16 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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日 以降

