

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	奥村 豊旗
論文題目	Fundamental studies of lithium ion transfer for the development of next generation rechargeable lithium battery （次世代リチウム二次電池開発のためのリチウム移動過程の基礎研究）		
（論文内容の要旨） リチウムイオン二次電池は、現在実用化されている二次電池の中で、最大のエネルギー密度を有しており、携帯用電子機器の電源として普及している。さらに、リチウムイオン二次電池は、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等のデバイスやスマートグリッド等のシステム用の蓄電デバイスとして期待されている。これらのデバイス、システムの実用化により、今後の低炭素社会実現が可能になる。これらの用途に適用するためには、高出力化が必要となる。高出力化のためには、電極バルクや電解質バルクのイオン導電抵抗を減少させること、および、電極／電解質ヘテロ界面での電極反応速度を向上させることが必要であり、いずれにおいても重要なのは、バルクおよび界面におけるリチウムイオン導電率の向上である。 このような背景の下、本論文では、電極および固体電解質のバルク・界面それぞれのリチウムイオン導電率と電子・結晶構造の相関関係を明らかにし、リチウムイオン二次電池のバルク材料設計および界面設計の指針の確立を目指している。本論文は第1部「電極バルクおよび固体電解質バルクにおけるリチウムイオン移動」および第2部「電極／電解質界面におけるリチウムイオン移動」から構成されている。以下、各部の内容の要点を記す。 第1部においては、電極バルクと電解質バルクのリチウムイオン導電率と固体内のリチウムイオンの拡散経路の局所構造との相関を明らかにしている。第1章において、高いリチウムイオン導電率を有する La-Li-Ti 系ペロブスカイト型酸化物固体電解質（LLT）を取り上げ、LLT バルクのリチウムイオン拡散挙動とキャリア密度・局所構造との関係を明らかにし、イオン導電率の向上をはかっている。LLT はペロブスカイト構造を有し、TiO₆ 八面体骨格の隙間に配置したリチウムイオンが他のイオン（La イオン、Li イオン）の存在しない空孔サイトを介して導電するため、その拡散は剛体モデルに基づくパーコレーション理論に従うと考えられていた。本論文では、La イオンがランダムに配列する構造を有する LLT と、c 軸方向に La イオンの占有率が高い層（La-rich 層）と低い層（La-poor 層）が分かれた構造を有する LLT を、焼成条件を制御することにより作製した。La イオンがランダムに配列する構造を有する LLT の方が高いリチウムイオン導電率を示すこと、その理由がリチウムイオン移動の活性化エネルギーの減少によることを明らかにした。広域 X 線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS)を用いて LLT バルクの局所構造を解析した結果、La イオンの配列が、リチウムイオン導電のボトルネ			

ックにおける局所歪に大きな影響を与えていることを示した。すなわち、局所歪みが小さくなることにより、リチウムイオン移動の活性化障壁であるボトルネックを通過する際に、Li-Ti 間のクーロン反発力が弱まるためであると考察している。このことは、リチウムイオン導電率の向上には、パーコレーション理論に基づく構造設計だけでなく、活性化障壁の局所構造を制御することが重要であることを示すものである。第2章では、以上の材料設計指針を踏まえ、リチウムイオンとの静電引力の小さいフッ化物イオンを置換することで局所構造を制御した新規材料 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56-y}\text{TiO}_{3-y}\text{F}_{3y}$ を合成し、そのリチウムイオン導電率を測定した。EXAFS を用いた局所構造解析では、Ti 周囲の局所歪が小さく、活性化障壁におけるリチウムイオンと周囲元素との相互作用が小さくなることが明らかとなり、活性化エネルギーも減少することが確認され、第1章で示した材料設計指針の有効性が確かめられた。その室温における導電率 ($2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) は、これまでに報告されている、空气中で安定な酸化物固体電解質中で最も高い。第3章では、ガーネット型結晶構造を有する固体電解質において、Li イオン濃度、異種イオン置換がリチウムイオン導電率に与える影響について検討を行い、この結晶においても局所歪みがリチウムイオン導電率を支配していることを明らかにした。第4章では、リチウムマンガンスピネル酸化物正極におけるリチウムイオン拡散係数を、同位体を用いた二次イオン質量分析を用いて明らかにした。第5章では、酸化物イオンの一部をフッ化物イオンで置換したリチウムマンガンスピネル酸化物正極を新規に合成し、置換によりエネルギー密度の向上が図れることを明らかにしている。第6章では、二酸化チタンナノ材料を合成し、充放電に伴う電子構造、局所構造の変化を明らかにしている。

第2部においては、電極／電解質ヘテロ界面での電極反応速度を向上させることを目的にして、界面におけるリチウムイオン導電率の向上を図っている。リチウムイオン二次電池の電極／電解質界面においては、リチウムイオンの両相間の相間イオン移動が進行する。リチウムマンガンスピネル酸化物正極をとりあげ、第7章においては、ナノ粒子被覆による界面修飾が、第8章においては、酸化物イオンをフッ化物置換したアニオン置換が、相間イオン移動に及ぼす影響を検討している。また、第9章においては、二酸化チタンナノ材料において粒径を制御することにより、界面の割合を制御し、電極／電解質界面の構造と相間イオン移動の関係を明らかにしている。

以上、バルクおよび界面での電子・局所構造とリチウムイオン移動の関係を明らかにすることで、リチウムイオン二次電池の材料設計指針を与えることに成功した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高性能二次電池の開発を目的とし、電気化学及び固体化学に立脚した固体結晶材料におけるリチウムイオン移動速度を制御している因子の解明と、それに基づく材料設計指針を用いた新規材料の合成を行っている。

第1部では、高いリチウムイオン導電率を有する La および Li を A サイトに、Ti を B サイトにもつペロブスカイト型酸化物 (LLT) 固体電解質において、リチウムイオン濃度やランタンイオンの規則配列度が異なった材料を合成することにより、点欠陥密度および構造の制御を行い、イオン導電性、特にリチウムイオン拡散の活性化エネルギーについて交流インピーダンス測定より算出している。その結果より、ランタンイオンの規則配列度やリチウムイオン濃度の増大に伴い活性化エネルギーが増大していることを示した。また放射光を用いた広域 X 線吸収微細構造 (**Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS**)測定より、ランタンイオンの規則配列度やリチウムイオン濃度の違いが、局所構造、特に局所歪に変化をもたらしていることを示した。詳細な解析により、ランタンイオンの規則配列度増大に伴うリチウムイオン導電の活性化エネルギーの増大は、活性化障壁であるボトルネックをリチウムイオンが通過する際に Li-Ti 間のクーロン反発力が強まるためであることを明らかにした。これは、固体イオニクス材料の開発には、活性化障壁におけるボトルネック周囲の局所構造を制御することが重要であることを意味しており、イオン拡散と局所構造の相関関係を基盤とした構造設計指針を確立したものである。さらに、得られた構造設計指針を基に、2 価のアニオンである酸化物イオンを、1 価のアニオンであるフッ化物イオンに置換して、リチウムイオンとの静電引力を減少させることで活性化障壁におけるリチウムイオンと周囲元素との相互作用を小さくしようと試みている。合成した新規材料部分フッ素化 LLT のリチウムイオン導電率は、報告されている空気中で安定な酸化物固体電解質において最大である。現在、最も高いリチウムイオン導電率を示すのは、硫化物固体電解質であるが、その導電率に匹敵する。硫化物固体電解質は空気中での化学的安定性が低いため、本論文で示した新規電解質材料は実用上の利点を有する。以上、本論文の独創性は、局所構造制御に基づいた材料設計指針の確立とそれを踏まえた新規高リチウムイオン導電性固体電解質の合成である。

2 価のアニオンである酸化物イオンを、1 価のアニオンであるフッ化物イオンに置換する手法を正極活物質に適用し、新規材料である部分フッ素化リチウムマンガンスピネル型酸化物を合成している。Mn K 殻 X 線吸収端近傍構造 (**X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES**)から、部分フッ素化により配位子である酸素をフッ素で置換したアニオン置換型スピネル酸化物は、フッ素置換量の増加に伴い、Mn の平均価数が低下すること、O K 殻 および F K 殻 XANES より、フッ素置換量の増加に伴い、電子が Mn 3d と O 2p の混成軌道に入ることを示唆している。また、この系にお

ける充放電反応は Mn^{3+} と Mn^{4+} の酸化還元反応で進行していることが明らかとなり、フッ化物イオン置換による新規材料は、フッ化物イオン量が増すにつれ放電容量が増加することがわかった。これは、従来行われてこなかったアニオン置換による材料設計の有効性を示すものであり、新規材料設計として大きな可能性を有していると考えられる。

また、これまで測定が難しかった混合導電性材料（電子・ホールとイオン導電のいずれも示す材料）中のイオン拡散係数を求める新規手法を提示している。具体的には、質量分析を用いて、キャリアイオンであるリチウムイオンの同位体 (^6Li と ^7Li) 交換後の同位体の濃度プロファイルを求めることによりリチウムイオン拡散係数を求めている。これは、今後の固体イオニクス研究における重要な方法論として高く評価できる。

第2部では、電極／電解質界面におけるリチウムイオンの移動現象をとりあげている。電極表面の状態を、ナノ粒子での表面修飾や、アニオン（フッ化物イオン）での置換により制御し、界面のリチウムイオンの移動速度との関係を明らかにしようとしている。特に、リチウムイオンが脱溶媒和し、電極表面に吸着し、電極内部に挿入されるという反応機構を交流インピーダンス法により得られた2段階の反応抵抗を基に提唱し、上記電極表面の影響との関係を考察している。この、電極／電解質界面における反応機構はこれまでほとんど明らかにされておらず、本論文の結果は、それを明らかにする端緒を与えるものであるといえる。

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22年1月26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。

Web での即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降