

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 川合 航右

化石資源の枯渇や環境汚染といった地球規模の課題に対する解決策として、再生可能エネルギーの電力系統への導入が急速に進んでいる。しかし、自然エネルギーを主軸とする持続可能社会を構築するためには、余剰電力の高効率貯蔵による電力供給の安定化が必要である。したがって、効率的な電力貯蔵を可能にする高性能な次世代蓄電池の開発が活発に行われている。

本論文は「**Exploration of high-voltage cathode materials based on cationic and anionic redox chemistry** (カチオンおよびアニオンの酸化還元化学に基づく高電圧正極材料の開発)」と題し、上記課題の解決に向けた新規正極材料の開発、および反応機構解析を行ったものであり、全 6 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的が述べられている。初めに環境・エネルギー問題の解決における蓄電池の役割を概説し、特にインターカレーション反応を用いたエネルギー貯蔵機構の重要性に着目している。その中で、最も普及しているリチウムイオン電池の基本構造に言及した上で、正極材料が抱える二つの課題が提示されている。一つ目の課題として、リチウムやコバルトといった希少元素の使用による高いコストを指摘し、安定な資源供給が可能な代替元素の使用が重要であると述べられている。その解決策として、汎用元素であるクロムを用いたナトリウムイオン電池用正極材料の開発が提案されており、第 2, 3 および 4 章で検証されている。二つ目の課題として、エネルギー密度向上を阻害する正極材料の低い容量が挙げられている。その解決策として、高容量を発現するリチウム過剰層状酸化物で生じる酸素レドックス反応について詳細に解説した後、エネルギー効率を低下させる電位ヒステリシスの起源に関する仮説が提案され、第 5 章で検証されている。

第 2 章では、 $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 酸化還元反応に基づく NASICON 型 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ の充放電反応について記されている。高価なコバルトやニッケルを用いた既往の高電圧正極材料に匹敵する作動電圧が見出され、安価な高電圧正極材料の実現可能性が示されている。一方、充放電サイクルを繰り返すにつれて急速に劣化するため、安定化の方策が必要であることが示唆されている。

第 3 章では、 $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 酸化還元反応を用いた高電圧作動の安定化を目指し、 Ti^{4+} の部分置換の効果が検証されている。NASICON 型 $\text{Na}_2\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ は $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ 酸化還元反応による充放電反応を長期にわたって繰り返し示したことから、 Ti^{4+} への置換がサイクル特性の向上に有効であることが示されている。詳細な構造解析に基づき、 Na^+ 脱挿入時の体積変化率の減少、および反応機構の二

相分離型から固溶型への変化が相境界における格子不整合を抑制したことを特性向上の要因として明らかにしている。本研究の結果は、リン酸塩における Cr^{4+} の電子状態を初めて観測した例であり、今後のクロム系材料の研究を促進することが期待される。

第4章では、更なる高電圧化に向けて、フッ素を導入した $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の高電圧作動が検証されている。高い電位における可逆的な充放電反応を見出し、詳細な電子状態解析に基づき、クロムと酸素が反応の電荷補償に寄与していることを明らかにしている。更に、電子状態の考察に基づき、軌道内クーロン相互作用や配位場分裂によるエネルギー増加が無い安定なクロムの d 軌道のエネルギー準位が O 2p 軌道と強く混成することが原因であることを指摘している。

第5章では、高容量を示す酸素レドックス材料で観測される巨大な電位ヒステリシスの起源が解明されている。本研究では、遷移金属のサイト間移動を抑制する O2 型層状酸化物における酸素レドックス反応について、X 線吸収/発光分光測定、磁化率測定および第一原理計算を用いた定量的解析により、充電後に生成した O_2^{2-} が低電位で還元されることで巨大な電位ヒステリシスが生じることが示されている。これらの現象を説明するモデルとして、酸化物イオン O^{2-} が酸素ラジカル O^- へ酸化され、一部は高電位で還元される一方、時間経過に伴い二量体形成反応 $\text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ が進行することを示すスキームが提案されている。このモデルに基づいた速度論的解析により二量体形成反応の反応速度定数を初めて決定し、充放電過程における酸素種の濃度変化を追跡する手法が提示されている。

第6章では、本論文の総括として各章で達成された事項をまとめるとともに、得られた知見を基盤とした既報材料の現象説明と体系化を行い、また、実用的な材料の設計指針が包括的に整理されている。

以上の成果は、高電圧正極材料の開発において、従来着目されてきた高コストなコバルトやニッケルではなく、安価なクロムや酸素を酸化還元種として使用できることを示したものであり、蓄電池の低コスト化・高エネルギー密度化を強く推し進めるものである。また Cr^{4+} や O^- といった一般的に不安定な化学種の化学的・電気化学的挙動に関する知見、安定化して電気化学反応に利用するための指針が明確に示されており、学術的な波及効果も大きい。これらは基礎・応用の両面で重要な成果であり、材料科学、電気化学、および化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。