

審査の結果の要旨

氏名 大山 剛 輔

環境問題やエネルギー問題の深刻化から、蓄電技術への期待はかつてない程高まっている。リチウムイオン電池は、従来の二次電池と比較し非常に大きなエネルギー密度を持つことから蓄電デバイスの本命とされ、車両駆動や不安定な自然エネルギーの平準化等大型用途への展開が進められてきた。一方で、今後の本格的普及に際して、二次電池の更なる高エネルギー密度化と材料コストの低減の両立が強く望まれている。

「Materials Exploration and Reaction Mechanism Analyses of Iron-based Cathode Materials for Rechargeable Batteries (二次電池用鉄系正極の材料探索と反応機構解析)」と題した本論文は、材料の探索、反応機構解析を行い、コスト低減と高エネルギー密度化の両立を指向した鉄系正極材料の可能性追求を行ったものである。

第一章においては、序論として本研究の背景と目的を述べている。まず、二次電池開発の指針を概説した後に、本論文内において対象としたリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウム電池に関してその利点と現状での問題点をそれぞれ整理している。次に、本論文内において特に検討した酸素酸塩に関する既往の研究を紹介し、上述した二次電池への適用を指向した鉄系正極材料の開発指針を示している。

第二章においては、鉄系材料として最も注目されている正極材料であるオリビン型リン酸鉄リチウムの二相分離反応に着目し、速度論的見地から反応機構の解析を行っている。まず、クロノポテンシオメトリー法を用いて、二相分離領域の発生電位をまたぐように電圧ステップを印加し、ステップ幅、その印加方向、粒径、電極厚みのパラメータを系統的に振ることで、相境界移動が律速段階となる条件を抽出している。次に、最適化された条件において、金属の相変態の一般式である Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)式を適用することで、相境界移動が一次元方向に進行するモデルと矛盾しないこと、相境界移動に伴う活性化エネルギーが酸化・還元両方向において約 40 kJ/mol であることを明らかにしている。また、得られた活性化エネルギーが固体内拡散(53-60 kJ/mol)と比較して低減していることが、高出力特性を発揮する要因の一つであることを指摘している。

第三章においては、リン酸鉄リチウムからリチウムを脱離したヘテロサイト型リン酸鉄をマグネシウム電池正極材料として検討している。リン酸鉄はマグネシウム電解液中において、電気化学的に活性であり、鉄の価数が可逆的に変

化することを明らかにしている。一方で、得られた充放電曲線の分極が非常に大きく、マグネシウムイオンを挿入する際の活性化エネルギーがリチウムイオンと比較して三倍以上であることから、充放電に伴って非晶質化等の非トポケミカル反応が進行している可能性を指摘している。

第四章においては、ICSD データベース上になかったアルオード石型硫酸鉄ナトリウムを報告し、その電極特性を示している。まず、アルオード石型硫酸鉄ナトリウムは、コバルトやニッケル等のレアメタルを一切含まず、石油精製の際の副生成物である硫酸塩を用いていることから、元素戦略的に一つの理想系であることを指摘している。また、ナトリウムイオン電池正極材料として検討を行い、鉄の酸化還元としては最も高い約 3.8 V の平均電位、固体内での高速なナトリウムイオン拡散による高い負荷特性を持つことを明らかにしている。さらに、現行のリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池正極材料との性能比較を行い、リチウムイオン電池と互換可能な高電圧を発揮することを示している。

第五章においては、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4$ 二元系相図内における系統的な安定相探索を行い、第四章において議論したアルオード石型硫酸鉄ナトリウムの組成、構造、固溶域の幅を明らかにしている。硫酸鉄ナトリウムの組成が、 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ ($x \sim 0.28$) とナトリウムと鉄の比において不定比性を有すること、また、鉄サイトの一部がナトリウムによって置換されていることを示している。

第六章においては、硫酸鉄ナトリウムのナトリウムイオンの挿入脱離機構を明らかにしている。初回充電過程において不可逆な挙動を観測し、それが鉄イオンの不可逆な移動に由来することを示している。また、初回充電過程以降においては、可逆的な単相反応が進行し、それに伴う体積変化が $\Delta V/V = 3.5\%$ 程度と小さいことを示している。さらに、充放電に伴いナトリウムイオンが各サイトから逐次的に脱離されることを示している。

第七章においては、軟 X 線分光法と、電荷移動多重項計算、第一原理計算を組み合わせることで、硫酸鉄ナトリウムの電子状態を明らかにしている。電荷移動多重項計算を用いた鉄の L 端に対するシミュレーションを行い、リン酸鉄リチウムと比較して、鉄と酸素の結合がよりイオンの性になっていることを示している。また、第一原理計算と組み合わせることにより、硫酸鉄ナトリウムの充放電反応過程において、鉄と酸素のイオン性が可逆的に変化することを多角的に示している。これらの手法は様々な酸素酸塩に適用可能であり、誘起効果の半定量的な評価が可能であることを指摘している。

最後に本論文の総括として、各章において達成した事項をまとめると共に、本論文の位置付け、現状の課題、そして、鉄系正極材料に関する今後の展望を述べている。

要するに本論文は、リン酸鉄リチウムの二相分離反応に関する定量的速度論解析、リン酸鉄のマグネシウム電池正極としての活性とその反応機構を提示した。また、ナトリウムイオン電池用新規正極材料としてアルオード石型硫酸鉄ナトリウムを発見し、結晶構造、電気化学特性、ナトリウムイオン挿入脱離機構、そして電子状態を明らかにした。

以上の成果は、鉄含有無機化合物の機能開発により、二次電池のコスト低減と高エネルギー密度化両立への道筋を示す基礎・応用の両面で重要な成果であり、固体電気化学、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

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。