

審査の結果の要旨

氏名 盧 潔晨

化学-電気エネルギー変換デバイスとしてのリチウムイオン電池は、電子機器の電源として我々の生活に深く浸透している。1991年の製品化以降も、継続的な研究開発と普及により、性能向上とともにコストは当初の10分の1にまで低下してきているが、さらなる改善は、原料の高騰などにより困難になってきている。さらなる低コスト化を目指すための一つの戦略として、これまでのコバルト酸化物を中心とした正極材料を、資源も豊富で環境負荷も小さい、鉄系材料へ転換することが有力である。さらには、電池内の電化キャリアをリチウムからナトリウムに転換することも有望視されている。

本論文は、「Phase diagram, transport property and materials exploration of iron-based cathode materials for lithium/sodium ion batteries (リチウム・ナトリウムイオン電池用鉄系正極材料の相図、輸送特性、及び新規材料探索に関する研究)」と題し、リチウムおよびナトリウムイオン電池の鉄系正極材料の相平衡や輸送特性の評価、そして新物質探索を行ったもので、全5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景について述べている。蓄電デバイスを俯瞰してリチウム/ナトリウムイオン電池の位置付けを明確にし、正極材料研究の経緯、本件で取り上げる二つの重要な鉄系正極材料である、オリビン型リン酸鉄とアルオード型鉄硫酸/リン酸塩の位置付けを明確に説明している。そして、取り組むべき課題および研究の目的を述べている。

第2章では、リチウム濃度を制御した中間組成のオリビン型リン酸鉄の電荷輸送特性を評価し、リチウムの欠陥を大量に導入した $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ においては、端組成の FePO_4 および LiFePO_4 と比較して約二桁高い導電率を示すことを確認した。このことから、充放電中の非平衡状態および二相分離界面で生成する中間相が、単なる機械的なストレス緩和だけではなく、輸送特性の向上にも寄与していることを、初めて実験から直接的に明らかにした。

第3章では、オリビン型 NaFePO_4 の電極反応に伴う相平衡について記述している。ナトリウム濃度と温度を変数とした相変化を粉末 X 線回折と ^{57}Fe メスバウアー分光を駆使して解析した。これに基づいて、従来十分な説明がなされてこなかったリチウム系では見られない充電-放電反応の非対称性について、ゲストイオンサイズの違いによるモデルを新たに提示している。

第4章では、近年見出された新物質であるアルオード石型 $\text{Na}_{2.56}\text{Fe}_{1.72}(\text{SO}_4)_3$ の基礎物性として、イオンおよび電子輸送特性を評価した結果について報告し

ている。交流および直流分極それぞれの評価の結果、イオン輸送が支配的な電子絶縁体であることを確認している。イオン導電率は LiFePO_4 と比較して四桁以上も高い値を示し、活性化エネルギーは約 50 kJmol^{-1} と一般的な正極材料の 60 kJmol^{-1} よりもやや低い値を示すことを初めて実験的に検証した。そして、この材料の優れた負荷特性の有力な起源として、高いイオン輸送特性が有力であることを示した。

第 5 章では、鉄系電極活物質の新規探索を試み、アルオード石型 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z(\text{SO}_4)_{3-z}$ 固溶体が生成することを見出した。 Fe(II) の硫酸塩はその本質的な熱安定性の低さから、物質開拓が近年になるまでほとんど行われてこなかったが、近年、メカノケミカルプロセスにより次々と新物質が見出され、それらの多くが硫酸イオンの高い分極率を反映して、高電位で電気化学活性を示している。本成果は、その物質設計の幅をさらに他の酸素酸イオンとの混合系に拡張しうることを示した成果である。硫酸イオンをリン酸イオンで置換することにより、電位を調整可能であることが確認され、さらには、 Na/Fe 比の自由度が拡大し、可逆容量の増大も可能であることも示している。

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。最先端の鉄系正極材料であるオリビン型およびアルオード石型の二つの構造を有する化合物について得られた数々の知見を、これまでの知見を交えて俯瞰し、短期的、長期的に行なうべき物質設計および研究開発の指針と展望を述べている。

以上の成果は、鉄含有無機化合物として主として二種類の骨格構造を有する物質について、電極特性を支配する本質的な因子の基礎的な解析を試み、得られた知見をさらに物質の探索へつなげている。鉄系材料で高電位、高輸送特性、高容量を実現するための因子を探り出し、物質設計と合成へとつなげる知見は、無機固体化学における物質設計の基礎情報として広く波及効果があるだけでなく、ナトリウムイオン電池およびリチウムイオン電池という高エネルギー密度二次電池の最有力候補のデバイスの性能を向上させる指針を明らかにするものである。これらは、二次電池のコスト低減と高エネルギー密度化を両立し、エネルギーを効率的に利用できる持続可能社会への道筋を示す基礎・応用の両面で重要な成果であり、無機固体化学、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。