

論文審査の結果の要旨

氏名 谷 雲鵬

本論文は9章からなり、第1章は背景、第2章は実験、第3章はリチウム二次電池の正極材料、第4章はマグネシウム二次電池の正極材料、第5章は参考文献、第6章は補足情報、第7章は論文リスト、第8章は特許リスト、第9章は発表リストについて述べられている。

本論文は、代表的な蓄電デバイスのイオン二次電池の正極材料に関して、電子構造に基づいた新しい視点で行われた物質開拓に関してまとめられたものである。

現在、主要な二次電池としてはリチウム二次電池が挙げられる。リチウム二次電池は様々な構成要素から成るが、電極材料は電池の容量や電圧を決定する重要な役割を担う。これまで電極材料の探索は、主に経験と勘に基づいて行われてきたが、近年、基礎的な物性の観点から電極材料開発をする必要性が指摘されている。また、リチウム以外の、資源的に豊富かつ、大気中での反応性が穏やかなイオンを用いた次世代の蓄電デバイスの必要性が指摘されているが、可逆的に動作する電極材料の探索は、手探りで研究が行われているのが現状である。本論文では、これらの問題に対し、イオンと同時に電極を出入りする電子にも目を向け、正極材料探索の指針を得ようとしている。

第1章と第4章の最初の部分で、これらの背景の説明がなされ、研究目的が述べられている。第2章において、研究対象とした試料の合成方法や電極の評価方法に関して具体的に述べられている。

第3章においては、リチウム二次電池の正極材料の電子構造に基づいた物質開発に関して述べられた。本論文で取り上げられているのは、二相共存反応を示すスピネル型酸化物の LiRh_2O_4 である。二相共存反応は、異なったリチウム組成の二相が共存した状態で二相の存在比を変えながら充放電が進行するものであり、この反応中は電圧が一定値をとる。この性質は次世代リチウム二次電池正極材料として期待されている、 LiMn_2O_4 や LiFePO_4 といった正極材料でも見られる特徴であるが、共存する二相の格子定数の差が大きいと、二相界面における格子歪みが大きくなり、サイクル特性が劣化してしまう。本論文では、充放電時に電子が出入りする遷移金属に着目し、 t_{2g} 軌道系を選択することでヤーン・テラー効果の抑制を試みている。論文中で取り上げられている LiRh_2O_4 を正極とした二次電池では、放電反応時に電子が低スピン状態の Rh^{4+} ($4d^5$) の t_{2g} 軌道に電子が入る状況を実現出来る。

本論文ではまず、 LiRh_2O_4 が二相共存系であることが示された。二次電池の充放電曲線では $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ とした際、二相共存反応の特徴である一定の電圧値が観測された。さらに X 線回折実験から二相の共存が確認され、二相間の体積変化は約 0.5% と求められた。この値は、同じく二相共存反応を示す、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ における体積変化が、それぞれ 5.6%、6.8% であることを考えると非常に小さく、ゼロ歪み特性を持つと言われる二相共存系負極材料の $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の体積変化 (~0.2%) と比べても遜色のない値である。こ

のように、ヤーン・テラー効果が抑制される t_{2g} 軌道系に着目した物質開拓から、ゼロ歪み特性を示す正極材料が新たに発見された。

後半の第4章においては、次世代蓄電デバイスとして期待されている、マグネシウム二次電池正極材料の探索について述べられている。マグネシウム二次電池では、電荷輸送イオンが2価のカチオンとなる為、電極内でのクーロン相互作用が強く、結晶格子に Mg^{2+} がトラップされてしまい、可逆的な充放電が可能な電極材料を実現するのは困難であると考えられてきた。これに対し本論文では、 $p-d$ 軌道混成の強い系を選択することで、充放電時に電子が出入りする空間を広くし、イオントラップを緩和するという独自のアイデアで物質探索に取り組んでいる。その結果、実際に、 TiS_3 や $TiSe_2$ などの $p-d$ 軌道混成が強い系において、比較的高容量 ($\sim 100mAh/g$) で可逆的に充放電反応をさせることが可能なマグネシウム二次電池正極材料を見出すことに成功している。また、波動関数の広がり大きいセレン化合物の方が、硫化物よりも大きな容量を出すといった、新たな知見についての報告もなされた。

以上のように、本論文では、電子構造に基づいた独自の視点で、リチウム二次電池とマグネシウム二次電池の新規正極材料を開拓することに成功している。

なお、本論文第3章は、東京大学工学系研究科 山田淳夫教授グループ、田島諒介氏、理化学研究所 橋爪大輔博士、東京大学大学院理学系研究科 谷口耕治講師らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上1983字