

称号及び氏名 博士（工学） 宇山 健

学位授与の日付 令和4年3月31日

論文名 「エネルギー貯蔵・変換材料の
高圧合成と電気化学特性」

論文審査委員 主査 山田 幾也
副査 森 茂生
副査 林 晃敏

論文要旨

持続可能な脱炭素化社会の実現のため、日本や環境先進国では、化石燃料に依存するエネルギー供給構造から再生可能エネルギーを中心としたシステムへの転換が急速に進められている。その導入拡大には、変動的且つ偏在的である再生可能エネルギーを貯蔵するリチウムイオン電池(LIB)と水素エネルギーに変換する水電解システムの活用が欠かせない。しかし、現状ではエネルギー密度の不足や製造コストの高さなどの課題を抱えており、これらのデバイスの機能を担う新規で高性能なエネルギー貯蔵・変換材料の開発が求められている。

高圧合成法は、温度と組成に加え、圧力を第三の合成パラメーターとして利用することによって、従来法に比べ探索領域が幅広い強力な材料合成手法である。その有用性は、水電解の陽極反応である酸素発生反応(OER)に対する触媒材料の合成で既に実証されており、10 GPa以上の高圧下で合成される四重ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が既存の材料を凌ぐ OER 触

媒活性を示すことが見出されている。一方、LIB 材料の高圧合成法の適用例はこれまでほとんどないものの、高圧下ではスピネル、オリビン、岩塩といった LIB 材料で馴染み深い構造が安定化されるため、これまでの材料開発の延長線上にはない優れた正極・負極活物質が得られる可能性がある。

本研究では、高圧合成法によって高いエネルギー密度を有する LIB の正極・負極活物質と高性能な水電解用の電極触媒を作製し、それらの電気化学特性を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、まず本研究に関わる社会的背景を説明し、LIB と水電解システムについての先行研究を述べ、最後に高圧合成法の特徴を示す。

第 2 章では、本研究で用いた実験方法を述べる。試料の合成方法、試料の分析手法、LIB 及び触媒活性の評価方法を示す。

第 3 章では、LIB の高エネルギー密度正極活物質として菱面体晶層状構造(*r*-)LiCo_xMn_{1-x}O₂ ($x = 0, 0.5$)の合成を試みた。まず、 $x = 0$ 、即ち、*r*-LiMnO₂ の合成では、直方晶(*o*-)LiMnO₂ を圧力 5–12 GPa、温度 1273 K で高圧高温処理をした。圧力 8 GPa 以上で、*o*-LiMnO₂ は正方晶(*t*-)LiMnO₂ に相転移した。この相転移によって、Mn³⁺イオンのヤーン・テラー歪は約 45%低減し、高圧下ではヤーン・テラー歪のない菱面体晶層状構造が安定化されることが明らかになった。そこで次に、MnO₆ のヤーン・テラー歪を完全に解消させるために、Co 量を増やした $x = 0.5$ 、即ち、*r*-LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O₂ の合成を、種々の圧力、温度、原料条件で実施した。圧力 9–12 GPa、温度 673–873 K で、原料に LiOH•H₂O を用いたときに菱面体晶層状構造が安定化された。得られた相の組成は、X 線回折測定と組成分析より、仕込みよりも僅かに Co リッチな LiCo_{0.64}Mn_{0.36}O₂ であることが分かった。その結果、少なくとも不純物相が 38wt%含まれていた。それにも関わらず、*r*-LiCo_{0.64}Mn_{0.36}O₂ は最大 138 mAh g⁻¹ の高い充放電容量(Q_{recha})を示し、エネルギー密度は 374 mAh g⁻¹ を示した。これまで、従来法による *r*-LiCo_xMn_{1-x}O₂ の合成では $x \geq 0.8$ に限られていたが、高圧合成法は Mn 量を 0.36 まで増やすことができ、高エネルギー密度正極活物質 *r*-LiCo_xMn_{1-x}O₂ の合成に有用であることが示された。

第 4 章では、*r*-LiCo_xMn_{1-x}O₂ を凌ぐエネルギー密度を有する次世代正極活物質として注目されているリチウム酸フッ化物 Li_xMO_{1+x-y}F_y ($M = \text{Fe, Mn, V, Nb, Mo, W}$)の高結晶化を高圧合成法により行い、電気化学特性との相関を調べた。 M が V と W の時に、ほぼ単相の Li₃VO₃F と Li₄WO₄F が得られた。これらはカチオンとアニオンがランダムに分布した岩塩構造で、粒径が約 10 μm の高い結晶性を有していた。Li₃VO₃F と Li₄WO₄F の Q_{recha} はそれぞれ約 40 mAh g⁻¹ と 10 mAh g⁻¹ を示した。Ex situ X 線回折測定により、これらの充放電機構は、従来の低結晶

相のトポタクティック反応とは異なり、初回充電時に分解を伴う反応であることが分かった。高压合成法により、従来困難であった結晶性制御による $\text{Li}_x\text{MO}_{1+x-y}\text{F}_y$ の更なる理解と性能向上が可能となった。

第5章では、高いエネルギー密度と安全性を両立する LIB 用の負極活物質を得るために、逆スピネル型構造を有する $\text{LiMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) を高压合成法により作製し、その構造、磁性、電気化学特性を明らかにした。 NaCr_2O_4 型構造の LiMgVO_4 とフェナサイト型構造の LiZnVO_4 及びそれらの混合物を原料に用い、これらを圧力 12 GPa、温度 1273 K の高压高温処理を行い、全 x 領域で逆スピネル構造 $\text{LiMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VO}_4$ の合成に成功した。 X 線回折測定、磁化率測定、電子スピン共鳴測定によって、得られた試料の化学組成は $(\text{Li}_{2\delta}\text{V}_{1-2\delta}^{5+})_{8a}[\text{Li}_{1-2\delta}\text{V}_{2\delta}^{4+}\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x]_{16d}\text{O}_4$ と決定され、大部分の V イオンは V^{5+} として Li^+ イオンの拡散経路である $8a$ サイトを占有し、残りの微量の V イオンは V^{4+} として $16d$ サイトを占有していることが明らかになった。しかし、それにも関わらず、すべての試料は 200 mAh g^{-1} を超える高い Q_{recha} を示した。これは、初回放電時に、 V^{5+} が $8a$ サイトから空の $16c$ サイトへ移動し、 Li^+ の拡散経路を形成したためであった。更に、作動電位は $0.8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ を示し、通常の正スピネルに比べ低かった。そのため、逆スピネル型構造 $\text{LiMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VO}_4$ は高エネルギー密度且つ高安全な LIB の負極活物質として有望であることが明らかになった。

第6章では、四重ペロブスカイト構造 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 4$) を高压合成し、水電解の陽極反応である OER と陰極反応である水素発生反応(HER)に対する触媒特性を調べ、 $\text{Fe} \cdot \text{Co}$ イオンの共存がこれらの触媒活性に果たす役割を明らかにした。 $x > 0.5$ では、 $\text{Fe} \cdot \text{Co}$ の共存によって OER と HER のいずれにおいても過電圧と比活性は母相に比べ向上し、“positive”なシナジー効果が発現することが分かった。一方、 $x \leq 0.5$ における触媒活性は、OER では母相とほぼ同じであったが、HER では低下し、 $\text{Fe} \cdot \text{Co}$ の共存が“negative”なシナジーとして作用した。 Bond valence sum と X 線吸収分光によって決定した $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ の価数状態に基づくと、“positive”なシナジー効果は Co^{-3+} が Fe^{-3+} によって置換される同原子価置換によりもたらされるのに対し、“negative”なシナジー効果は Fe^{-4+} が Co^{-3+} によって置換される異原子価置換によることが明らかになった。これは、触媒活性向上のための新たな設計指針になるとともに、 $\text{Fe} \cdot \text{Co}$ の共存によるシナジー効果により触媒活性が最大となった $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($2 \leq x \leq 3$) は優れた水電解用の電極触媒であることが明らかになった。

審査結果の要旨

本論文は、高効率のエネルギー変換・貯蔵を可能とする新しい材料の探索を目的としており、高圧合成法によって高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池(LIB)の正極・負極活物質と高性能な水電解用の電極触媒を作製し、それらの電気化学特性を明らかにした。得られた成果は以下の通りである。

- (1) 高エネルギー密度を有する LIB 正極活物質として有用とされる菱面体晶層状構造 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.5$)の合成を試み、高圧印加によって Mn^{3+} イオンのヤーン・テラー歪みが低減された正方晶構造の LiMnO_2 と、従来法で得られる試料よりも高い Mn 量を有する菱面体晶層状構造 $\text{LiCo}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$ を得ることに成功した。これらの化合物の結晶構造解析と電気化学特性の評価を行い、充放電特性を合成条件 (圧力・温度) の相図上にまとめた。
- (2) リチウム酸フッ化物 $\text{Li}_x\text{MO}_{1+x-y}\text{F}_y$ ($M = \text{Fe, Mn, V, Nb, Mo, W}$)の高結晶化を、高圧合成法により行い、LIB 正極活物質としての検討を行った。 $M = \text{V, W}$ の化合物において、従来法に比べて高い結晶性を有する相を得ることに成功し、結晶構造解析によってカチオン・アニオンがランダムに分布した岩塩構造であることを明らかにした。電気化学特性を評価し、従来法で得られている低結晶相におけるトポタクティック反応ではなく、初回充放電時に相の分解を伴う反応が起こることを明らかにした。
- (3) 逆スピネル型構造を有する $\text{LiMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)のを高圧合成法により作製し、LIB 負極活物質としての評価を行った。X 線結晶構造解析に基づき、全組成領域で逆スピネル構造であることがわかった。X 線回折、磁化、電子スピン共鳴のデータにもとづき、V イオンの大部分が Li イオンの拡散経路上の結晶学的サイトを占有することを明らかにした。正スピネル構造と比較して低い作動電位を示すことから、LIB 負極活物質として優れた特性を有することを明らかにした。
- (4) 四重ペロブスカイト構造を有する酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 4$)を高圧合成法によって合成し、水の電気分解反応の陽極反応 (酸素発生反応) と陰極反応 (水素発生反応) に対する電気化学触媒活性を評価した。放射光 X 線回折と X 線吸収分光によって、 x が小さい組成では、4 価に近い Fe イオンに対して 3 価に近い状態の Co イオンが置換されることを明らかにした。Fe を Co で置換した場合に起こる電気化学触媒特性の低下 (負のシナジー) が低原子価イオンによる置換によって生じると結論づけた。一方、 x が大きい組成では、3 価に近い Co イオンを 3 価に近い Fe イオンによって置換されることを明らかにし、電気化学触媒特性において正のシナジーが生じることを明らかにした。

以上の諸成果は、高圧合成法を用いることでエネルギー貯蔵・変換に関わる有用な遷移金属化合

物が得られることを示すものであり、今後の材料設計原理の構築へ寄与するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。