



Title	First-Principles Investigations of Cation-Disordered Rock-Salt Type Oxides for Li-Ion Battery Cathodes
Author(s)	濱口, 基之
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76371
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (濱 口 基 之)	
論文題名	First-Principles Investigations of Cation-Disordered Rock-Salt Type Oxides for Li-Ion Battery Cathodes (陽イオン不規則岩塩型構造を有するリチウムイオン電池用正極酸化物に対する第一原理的研究)
論文内容の要旨	
地球温暖化や原子力事故などの地球環境問題への懸念から、化石燃料や原子力に依存しない持続可能な社会が強く求められている。電気自動車や風力発電などの再生可能エネルギー発電はこの問題の解決に重要な役割を担うと期待されるが、社会への普及には大量の電力を貯蔵する大型蓄電装置が不可欠である。充電することで繰り返し使用できる二次電池として鉛蓄電池などが広く利用されてきたが、高電圧、高容量、高エネルギー密度を示すリチウムイオン電池は大型蓄電装置として特に期待されている。しかし、リチウムイオン電池はスマートフォンなど小型モバイル電子機器に利用される一方で、大型化に際してはコスト・安全面で幾つかの課題が指摘されている。 リチウムイオン電池は正極、負極、電解液、セパレーターの大きく 4 つから構成され、重要な電池特性である電圧、可逆容量、エネルギー密度は主として正極材料に決定される。商業化された代表的正極材料には、層状岩塩型構造の LiCoO_2、スピネル型構造の LiMn_2O_4、オリビン型構造の LiFePO_4 がある。これら正極材料では陽イオン元素が規則的に配列した結晶構造を有し、充放電反応過程において遷移金属ポリアニオンで構成されるホスト構造は変化しない。Li のインターカレーション反応を利用した正極材料は高いサイクル性を示すため、類似の構造を有する材料が探索されてきた。しかし、LiCoO_2 では Li 脱離時の構造変化と、それに伴って脱離した O と有機電解液との発熱反応に対して危険性が指摘されている。その上 Co は有毒かつ高価なレアメタルであり、高コスト・高環境負荷が元素戦略的観点から懸念される。また LiFePO_4、LiMn_2O_4 では、理論容量が小さいという欠点がある。 最近、陽イオン不規則岩塩型構造を有する正極材料が注目され、中でも Li_2MTiO_4 ($M =$ 遷移金属) は二電子反応による大きな理論容量と高い熱力学的構造安定性から、既存正極材料の代替として期待を集めている。この物質中では陽イオン元素 Me (Li, M, Ti) がランダムに面心立方格子の副格子上に配置し、MeO_6 八面体は稜共有することで密な結晶構造を構成する。そのため、Li 脱離時にも Li 空孔が結晶中を不規則に配置することで高い熱安定性を期待できる。各 M の電池特性は電気化学的に調べられ、幾つかの反応機構が提案されてきた。化学量論的には M^{2+}/M^{4+} の酸化還元反応が予測されるが、Ti や O の酸化還元反応に加えて正極からの O 脱離が指摘された。電池特性の M 依存性は明らかではなく、充放電反応過程における各元素の電子状態を実験的に直接観測することは困難である。 本論文の前半では、Li_2MTiO_4 の電池特性における M 依存性を第一原理的に解析した。解析の結果、電池反応機構は正極中 Li 濃度に依存した $M+\text{O}$ の二段階酸化還元反応であること、M の $3d$ 電子数に比例して O 酸化還元反応は支配的な役割を示すことが明らかとなった。また、電圧は M の $3d$ 電子数に比例して増加する一方で、O 脱離が進行しやすくなることを確認した。Li 脱離に対する電荷補償に際して O 脱離は、O-p 状態が Fermi 準位上に鋭いピークを持った不安定な電子構造を示すことに起因し、O 酸化還元反応の進行に従って顕著となる。電圧と O 脱離に対する構造安定性はトレードオフの関係にあり、実験的報告の無い $\text{Li}_2\text{CrTiO}_4$ が優れた電池特性を示すことを初めて実証した。 本論文の後半では前半の結果を踏まえて、可逆容量のより一層の改善を目的に元素戦略的に優れた Mn をベースとした $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を解析し、電池特性の Li 過剰量 (x) 依存性を明らかとした。電子構造解析の結果、Mn は多くの原子価を取り得るが Mn^{4+} 以上には酸化されず、代わりに O が電荷補償を担うことが示された。O 酸化還元反応は x の増加とともに顕著となり、$x \geq 0.2$ における充電反応後半では特に支配的な反応機構となる。O 酸化還元反応の進行は O-p 状態による電子状態の不安定化を誘発し、O 脱離を引き起こす。一連の x における O 空孔形成エネルギー解析から、$x \geq 0.2$ で O 脱離が進行しやすくなることを明らかにした。充放電過程における O 脱離に対する結晶構造の安定性から、$x < 0.2$ が正極材料として最適であると結論した。 本論文では、陽イオン不規則岩塩型構造を有する正極酸化物が示す電池特性の M 依存性と Li 過剰化の影響に着目し、電圧と O 脱離に対する構造安定性の観点から化学組成の最適化を試みた結果について述べた。本研究の結果は、今後の新規正極酸化物の設計と電池特性の最適化に資するものであると考えられる。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (濱 口 基 之)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	准教授
		小 口 多美夫
		黒 木 和 彦
		越 野 幹 人
		花 咲 徳 亮
		白 井 光 雲
論文審査の結果の要旨		
論文題目：First-Principles Investigations of Cation-Disordered Rock-Salt Type Oxides for Li-Ion Battery Cathodes (陽イオン不規則岩塩型構造を有するリチウムイオン電池用正極酸化物に対する第一原理的研究)		
Li イオン二次電池は、そのエネルギー密度の高さから様々なモバイル応用が進み、現在、より大容量の蓄電池への応用を目指して研究開発が活発化している。Li イオン二次電池の大容量化への課題として充放電反応過程においてより多くの Li イオンが出し入れできる正極材料の探索が試みられており、本論文で取り上げた陽イオン不規則岩塩型 Li_2MTiO_4 ($M = 3d$ 遷移元素)が二電子反応を実現する正極物質として注目を集めている。この酸化物はその不規則性から充放電過程における格子構造の安定性が期待されているが実験的にはその容量は一電子反応分に限られており、本論文では密度汎関数理論に基づく第一原理計算に基づき、まず Li_2MTiO_4 ($M = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$)の安定性に関する機構解明と遷移元素による化学的傾向の違いが調べられた。陽イオンの不規則配位をモデル化するためスーパーセル近似を採用し、全エネルギー計算から生成エンタルピーが評価された。求められた電圧容量曲線は実験を半定量的に再現し、遷移元素依存性を説明した。電子状態の解析から、一電子反応は遷移金属イオンの酸化還元反応が主要因であるが、それを超える反応では酸素イオンの酸化還元反応が加わることが明らかとなった。これに関連して酸素欠損エネルギーが評価され、遷移元素が V から Ni に変わるに従い小さくなり、酸素が抜けやすくなる傾向を得た。これらの解析から、得られる電圧と酸素欠損に対する安定性に基づき $\text{Li}_2\text{CrTiO}_4$ が調べた候補の中でベストな酸化物であると提案された。さらに、実験では高容量化を目指して Li 過剰系 $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ が注目を集めている。ここでは、同じく第一原理手法によりその電子状態と酸素欠損に対する安定性が調べられ、適切な Li 過剰量が推定された。これらの研究は、複雑な充放電反応が含まれる二次電池物質に対する第一原理手法の重要性を示し、新たな物質探索への有効性を示したものである。 以上により、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。		