

氏 名	高地 雅光
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 8019 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	Interrelation between Ion-Intercalation and Structure in Prussian Blue Analogues (プルシャンブルー類似体におけるイオンインターカレーションと構造との相関)

主 査	筑波大学教授	博士(工学)	西堀 英治
副 査	筑波大学教授	工学博士	初貝 安弘
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	守友 浩
副 査	筑波大学准教授	博士(理学)	神田 晶申

論 文 の 要 旨

本博士論文では、イオンインターカレーションと構造との相関を明らかにする目的のため、実験的研究を行っている。イオンインターカレーションとは、電解液から固体中へのイオン挿入と固体中でのイオン拡散に分類できる。広義の構造とは、ホストの格子構造だけでなく、ゲストのイオンの濃度、ゲストイオンの種類、そして、ゲストイオン導入により還元される遷移金属サイトの分布、といったものを視野に置いている。具体的な研究目標は、

- (1) イオン拡散とホストの格子定数との相関
- (2) イオン拡散とイオン種・濃度との相関
- (3) イオン挿入と遷移金属価数の空間分布との相関

を実験的に明らかにすることである。研究対象としては、プルシャンブルー類似体を選択した。その理由は、遷移金属サイトの置換によりホストの講師定数が制御可能であること、同一ホストに対してリチウムイオンとナトリウムイオンの両方の挿入が可能であること、金属価数の変化に伴い顕著な色変化を示すこと、があげられる。以下にそれぞれの主要な結果と考察を述べる。

まず、格子定数の異なる3つのホストに対して、ナトリウムイオンの拡散係数とその活性化エネルギーを決定した。拡散係数は、複素インピーダンスをランデルス等価回路で最小自乗フィットして求めた。実験結果をよりよく再現するために、CPE 境界条件のもとに解かれた拡散インピーダンスを採用した。ホストの格子定数の増加に伴い、拡散係数の増加とその活性化エネルギーの低下が観測された。高地氏は、この結果を、格子定数の増加に伴い、ナトリウムイオンを感じる窓位置でのポテンシャル障壁が低下するため、と解釈した。さらに、高地氏は、リチウムイオンに対しても同様の実験を行い、同様の結果を得た。リオ

チウムイオンの伝導経路は不明であるため、詳細な議論は行わなかった。

次に、マンガンプルシャンブルー類似体において、拡散係数とその活性化エネルギーのイオン濃度依存性を決定した。ナトリウムイオンに関しては、イオン濃度の増加に伴い、拡散係数の低下とその活性化エネルギーの増加が観測された。しかしながら、リチウムイオンに関しては、拡散係数とその活性化エネルギーの顕著な濃度依存性は観測されなかった。高地氏は、このイオン依存性をリチウムイオンのサイト数がナトリウムイオンのサイト数より多いためであると、解釈した。実際、イオン濃度をサイト数で規格化すると、リチウムイオンに「おいてもナトリウムイオンと同程度のイオン依存性が観測された。高地氏は、イオン濃度の増加とともに拡散係数が減少する理由は、イオンの移動先が占有されている確率が増すためと、解釈した。

最後に、遷移金属価数の空間分布を明らかにするためにコバルトプルシャンブルーのその場顕微鏡観察を行った。高地氏は、光学セルを自作し、放電を行いながら(リチウムイオンを挿入しながら)、顕微鏡像を記録した。結果、 $10\ \mu\text{m}$ というマクロスケースの相分離が観測された。高地氏は、光吸収スペクトルを元に、この二つの相を、 Co^{2+} からなる相と Co^{3+} からなる相と同定した。粉末構造解析で二つの相のミクロな構造の違いを明らかにすると主に、顕微鏡像を定量的に解析することによりマクロな体積収縮を確認した。高地氏は、これら実験結果に基づき、マクロな体積収縮がマクロな相分離の起源であると結論付けた。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本研究は、プルシャンブルー類似体を用いて、イオンインターカレーションと構造との相関を明らかにしたものである。

前半では、イオン拡散係数と構造との相関を取り上げている。多くの二次電池材料は、イオン導入に伴い、複雑な構造相転移や相分離を示すことが報告されている。そのため、得られた拡散係数の解釈が困難であった。そのため、イオン拡散係数の報告には、単一物質の断片的な報告が多いのが現象である。プルシャンブルー類似体は、ホスト構造が安定であり、イオン導入に伴い構造相転移を示さない。(例外は、コバルトプルシャンブルー類似体にリチウムイオンを導入したケース)この意味で、プルシャンブルー類似体において、イオン拡散係数と(1)ホストの格子定数、(2)イオン濃度、(3)イオン種、依存性を明確に示した点は高く評価される。実際、イオン拡散係数とホストの格子定数との相関は、数 Dalton Trans に掲載されている。また、イオン拡散係数とイオン濃度をイオン種との相関は、Jpn. J. Appl Phys.に掲載されている。

後半では、コバルトプルシャンブルーのその場顕微鏡観察により $10\ \mu\text{m}$ 程度のマクロな相分離を観測している。実験に用いられた薄膜のグレインサイズが 100nm 程度であることを考えると、 $10\ \mu\text{m}$ 程度のマクロな相分離は驚異であり、なぜ相分離がグレインを超えて起こるのかという疑問がわく。高地氏は、顕微鏡像を定量的に解析することによりマクロな体積収縮を確認した。つまり、体積収縮がグレインを超えて伝搬するので、相分離がグレインを超えるのである。この実験により、現実の電池の中で起こっている現象の理解がおおいに深まったと評価される。事実、この研究成果は、Sci. Rep.に掲載されている

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。