

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	山中 恵介 (やまなか けいすけ)		
○学位の種類	博士 (理学)		
○授与番号	乙 第 560 号		
○授与年月日	2018 年 7 月 13 日		
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 2 項 学位規則第 4 条第 2 項		
○学位論文の題名	高性能軟 X 線吸収分光ビームラインの開発とその蓄電池評価への応用		
○審査委員	(主査) 小島 一男	(立命館大学生命科学部教授)	
	小堤 和彦	(立命館大学生命科学部教授)	
	稲田 康宏	(立命館大学生命科学部教授)	
	太田 俊明	(立命館大学総合科学技術研究機構 招聘研究教員 (教授))	

<論文の内容の要旨>

本論文は、蓄電池評価に特化した高性能 (高強度・高分解能) 軟 X 線吸収分光ビームラインの開発とその蓄電池評価への応用について述べている。

軟 X 線吸収分光法は、蓄電池の構成元素である酸素などの軽元素の化学状態解析が可能で、高性能 (高容量・長寿命など) の蓄電池開発に有用であるが、実験の困難さから利用が限られている。そこで立命館大学 SR センターの軟 X 線吸収分光ビームライン (BL-11) について、蓄電池評価に適するように新規開発を行った。具体的には試料の深さ分析が可能な 3 種類の検出法 (全電子収量法・部分電子収量法・部分蛍光収量法) を有する多モード同時計測系を導入し、また蓄電池を大気に曝すことなく解体し BL-11 の測定室まで搬送できるシステムを開発した。

近年、蓄電池の正極材料として、高容量を発現するリチウム過剰系層状酸化物が見出された。本論文では代表的なリチウム過剰系の Li_2MnO_3 正極について、開発した BL-11 により、マンガンの L 吸収端と酸素の K 吸収端に対する軟 X 線吸収分光測定を解体した蓄電池を用いて行い (*ex-situ* 測定)、充放電過程において酸素が関与することを初めて見出した。また差スペクトル解析により、初回充電過程において過酸化イオンが生成し、それが 2 回目以降の充放電過程における電荷補償に関与することが示唆された。

最近の軟 X 線吸収分光測定では、上述のような *ex-situ* 法とは異なり、蓄電池を動作さ

せながら測定する *operando* 測定が強く望まれている。本論文では、液体でなく固体を電解質として用いた全固体電池を新たに作製し、その LiMn_2O_4 正極について、充電を行いながらマンガンと酸素に対する *operando* 軟 X 線吸収スペクトルを初めて測定した。その結果、充電過程においてマンガン原子価の変化と酸素の電荷補償とに非常に高い相関があることが明らかとなった。今後、*operando* 軟 X 線吸収分光法の発展が期待される。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、蓄電池評価に特化した高性能軟 X 線吸収分光ビームラインの開発とその利用により得られたリチウム電池正極材料に関する新しい知見について述べたもので、以下の点において評価することができる。

1. 立命館大学 SR センターの軟 X 線吸収分光ビームライン (BL-11) に、測定試料の深さ分析が可能な 3 種類の検出法 (全電子収量法・部分電子収量法・部分蛍光収量法) を有する多モード同時計測系および蓄電池を大気に曝すことなく解体し BL-11 の測定室まで搬送するシステムを導入して、蓄電池評価が可能なビームラインの新規開発に成功した。
2. 高容量を発現する代表的なリチウム過剰系 Li_2MnO_3 正極について、解体した蓄電池を用いて、マンガンと酸素原子に対する *ex-situ* 軟 X 線吸収分光測定を行い、充放電過程において酸素が関与する電気化学反応に関する直接的な証拠を初めて得た。また、初回充電過程において過酸化イオンが生成し、それが 2 回目以降の充放電過程における電荷補償に関与することを示した。
3. 液体でなく固体を電解質として用いた全固体電池を新たに作製し、その LiMn_2O_4 正極について、充電を行いながらマンガンと酸素に対する *operando* 軟 X 線吸収スペクトルを測定することに初めて成功し、充電過程においてマンガン原子価の変化と酸素の電荷補償とに非常に高い相関があることを明らかにした。

本論文の審査に関して、2018 年 4 月 26 日 (木) 14 時 30 分から 16 時 05 分まで、リンクスクエア演習室 2E において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者山中恵介に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、軟 X 線吸収スペクトル変化およびマンガンの価数変化における定量性、過酸化イオン生成と差スペクトル強度増減の関係性、BL-11 光学系において 3 種の回折格子と 2 種の偏角を採用した理由などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。以上により、論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、審査委員会は一致して、本論文は本研究科の博士学位論文審査基準を満たしており、博士学位を授与するに相応しいものと判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の公聴会は、2018年4月26日（木）14時30分から16時05分まで、リンクスクエア演習室 2E で行われた。

本学学位規程第 23 条および 24 条に基づき、学位申請者に対して学力確認のために専門科目（無機化学、分析化学、物理化学）および外国語（英語）の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第 18 条第 2 項に基づき、学位申請者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。