

審査の結果の要旨

氏名 森川 裕介

持続可能社会の実現と環境問題の解決に向け、化石燃料からの脱却が喫緊の課題となっている。このような社会的背景のもと、電気自動車の普及や再生可能エネルギーの利用が急速に進んでおり、高性能な蓄電デバイスの需要が高まっている。現在、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池がその中心的な役割を果たしているが、希少金属を大量に使用して生産されることから、今後の需要拡大に伴い、原料の供給不足やコスト増加の可能性が懸念されている。その中で、ゲストイオンをリチウムからナトリウムに置き換えたナトリウムイオン電池は、地殻中に多量に存在する元素のみで構成可能であり、究極の元素戦略電池として注目されている。

「Analytical studies on reaction mechanisms of hard carbon electrode as a sodium-ion host (ナトリウムイオンホストとしてのハードカーボン電極の反応機構解析)」と題した本論文は、ハードカーボンにおけるナトリウム貯蔵機構の系統的な解析、およびハードカーボン負極の安定・高速充放電を可能にする新規電解液の設計を行ったもので、全5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べている。代表的な蓄電デバイスであるリチウムイオン電池の構成、利点、欠点を整理した上で、新たな二次電池としてナトリウムイオン電池を開発する必要性を述べている。また、ナトリウムイオン電池の実用的な負極材料として、ハードカーボンが事実上唯一の選択肢であることを示し、そのナトリウム吸蔵機構について様々なモデルが乱立している現状を説明している。既往の反応機構解析の問題点とその解決法を明確にし、ナトリウム吸蔵機構を系統的に解析する目的と意義を述べている。

第2章では、反応機構解析に適したハードカーボンの合成法を探索している。既報のハードカーボンの負極性能をまとめた上で、目標性能を明確にし、原料、合成法、合成条件の検討を行っている。結果として、複数の単糖を原料に用い、水熱法でハードカーボンを合成することにより、初回充電時の副反応を抑制しつつ、大きな可逆容量を実現できることを見出している。原料の組成を適切に選択することで、ハードカーボン内のナノ孔数を大幅に増加させられることを小角・広角 X 線散乱測定等を用いて確認している。最終的に、炭化温度の最適化により、世界トップクラスの性能を有するハードカーボンの合成に成功している。

第3章では、ハードカーボンのナトリウム貯蔵機構について詳細な解析を行っている。高度に不活性雰囲気を保ちつつ詳細な X 線分析を可能にする *ex situ*

解析法を確立し、それを第 2 章で合成した連続的な構造を有するハードカーボンに対して適用することで、微細構造変化を考慮した反応機構モデルを構築している。結果として、ナノ孔へのナトリウム挿入に伴い、X 線広角散乱図形においてブロードな新規散乱強度ピークが出現することを、世界で初めて観測している。また、DFT-MD を用いてナトリウムクラスターの構造をシミュレーションし、新たに観測された散乱強度ピークが、Na-Na 相関を反映した散乱に由来するものである可能性を示している。さらに、X 線小角散乱を用いて、金属ナトリウムに匹敵する密度でナトリウムがナノ孔内に挿入されていることを確認し、ハードカーボン内のナノ孔の有用性を示している。

第 4 章では、現状のハードカーボン電極の問題点である低寿命・低出力特性を、新規電解液を設計することにより解決している。従来電解液の必須構成要素と考えられてきたフッ素含有アニオン・溶媒を用いずに、高還元安定性を有するテトラフェニルホウ酸ナトリウムと 1,2-ジメトキシエタンを組み合わせることで、抜本的な解決を図るとともに、毒性や環境影響にも配慮した電解液設計を行っている。新規電解液を用いることで、商用電解液を上回るサイクル特性と高出力特性が実現されることを実証し、X 線光電子分光法等により、溶媒由来の安定な被膜がハードカーボン電極上に均一に形成されていることを確認している。負極の安定作動に向けた電解液設計においては、溶媒と溶質の還元安定性が重要であり、フッ素が必須の構成元素ではないことを示している。

第 5 章では、本論文の総括として各章において達成した事項をまとめるとともに、本論文の位置づけ、現状の課題、ハードカーボンの最適構造および電解液の設計に関する今後の展望を述べている。

以上の成果は、ナトリウムイオン電池の実用化に必要な不可欠である、負極材料の性能向上と、サイクル安定性・出力特性の向上を、電極設計と電解液設計の両側面から大きく推し進めるものである。本成果における、ハードカーボンの新規合成法および反応機構モデルは、従来盲目的に行われてきたハードカーボンの合成研究に明確な道筋を与えるものであり、フッ素フリー電解液において高安定性・高出力特性を実証したことは、今後の電解液設計の自由度を大きく高めるものである。また、本論文において確立された反応機構解析手法は、これまで解析が困難であった様々なナノ空間を有する材料に適用可能であり、広い波及効果がある。これらは、基礎・応用の両面で重要な成果であり、ナノ材料工学、電気化学、化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。