

論文審査の結果の要旨

氏名 大木 栄幹

本論文は8章からなり、第1章は序論、第2章は本研究の背景と目的、第3章は実験方法、第4章はYTOSの負極活物質としての性能、第5章はYTOSを用いた高エネルギーデバイスの作製と評価、第6章はYTOSの電気化学反応の追及、第7章はイオン伝導特性の評価方法の開発、第8章は本研究のまとめと今後の展開について述べられている。

本論文は、近年のモバイル機器の普及に伴い、重要性が増しているリチウム二次電池の新規負極材料の物質開拓の研究に関してまとめられたものである。

リチウム二次電池は、これまで主として、上記のような小型モバイル機器で使用されてきたが、最近、ハイブリッドカーでの利用などへと、用途が拡大しつつある。このような用途の場合、リチウム二次電池には、高エネルギー密度を持つことに加えて、高い入出力特性を持つことも求められる。本論文では、このような性能を決める重要な因子である負極材料に着目して研究を行っている。

これらの背景と現状の問題点が第1章、第2章にまとめられており、これを踏まえた研究目的が示された。3章において、本論文の研究対象である $Y_2Ti_2O_5S_2$ (YTOS) に関して、過去の文献を参考に自身で合成条件を最適化して試料合成を行ったことが示されている。また得られた試料に対して行われた、各種測定方法に関する説明がなされた。

第4章において、YTOSのイオン二次電池電極としての特性評価の結果が示された。ここでは充放電特性、レート特性といった、基礎的な性能に関して説明がなされている。充放電測定では、可逆的な充放電反応が観測され、YTOSが可逆的なリチウム二次電池電極として動作することが、本研究において初めて確認された。この際、導電助剤を添加することなく、小さな分極の充放電曲線を得ることに成功しており、高出力を実現するのに必要な高い電子伝導性をYTOSが有していることが示唆された。またレート特性の評価からは、比較的早い速度で放電を行っても、容量維持率が90%以上という高い値を示すことが報告された。これは、物質中のイオン拡散が早いことを示唆しており、YTOSが高出力特性を得るのに必要な、高イオン伝導性を有していることを意味する。また、YTOSの平均電位は、0.85V (vs. Li/Li⁺) と低い値を示すことが明らかになった。これは、YTOSを負極として用いた場合、正極材料との電位差が大きく出来ることを意味している。論文中では、高い入出力特性を示す代表的な負極材料である、 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) との比較を行っている。本論文では、YTOSが、LTOに匹敵する入出力特性を持ちつつ、LTOよりも高いエネルギー密度を有していることが示された。LTOとの比較に関しては、5章において、リチウム二次電池とリチウムイオンキャパシターという2種類のデバイスを作製し、性能の比較を行っている。いずれもLTOを用いたデバイスよりも高いエネ

ルギー密度を持つことが示された。

第6章において、YTOSの充放電反応時の結晶構造や電子構造の変化等に関して、物性評価が行われている。具体的にはX線、中性子による結晶構造解析、XPS、XAFSによる電子構造変化の追跡、そしてPITT法を用いたリチウムイオンの拡散係数の評価と第一原理計算との比較が行われている。観測された晶系の変化に関しては、中性子による結晶構造解析から、挿入されたイオンの整列の仕方との間に対応関係があることが明らかにされた。また、イオン拡散係数の測定から、YTOSがLTOよりも3桁以上大きな拡散係数を持つことが観測され、YTOSの高イオン伝導性が直接的に示された。

また第7章では、電池性能に大きく影響する特性の一つであるイオン伝導の評価方法について述べられた。試験対象としてLiCoO₂薄膜を選択し、粒界におけるLiイオン伝導抵抗の大きさを定量化することで、評価方法が提案された。

以上のように、本論文では、新規負極材料を開拓し、従来の電極材料では実現できなかった高エネルギー密度と高入出力特性を両立出来ることの実証に成功している。

なお、本論文第4、5、6章はファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 幾原雄一教授のグループ、第7章は東京大学大学院理学系研究科 長谷川哲也教授のグループ、ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 幾原雄一教授のグループ、東北大学原子分子材料科学高等研究機構 一杉太郎准教授のグループとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって解析及び考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上1918字