

審査の結果の要旨

氏名 劉貫東

省エネルギー・低炭素社会の構築を目指し、元素戦略に適うポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池の研究開発が近年盛んに行われている。革新的なナトリウムイオン電池を実現する為には、電極材料の飛躍的な高性能化が必要であり、高い安全性の実現、出力特性の向上、エネルギー密度の増大が期待されている。

本論文は、「Investigations on intercalation cathodes for sodium-ion batteries (ナトリウムイオン電池正極としてのインターカレーション材料の研究)」と題し、ナトリウムイオン電池の正極材料について、安全性、イオン伝導性、エネルギー密度の観点から電極反応機構を解明し、その特性改善を行ったもので、全 6 章から構成されている。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景と目的を述べている。まず、現行のリチウムイオン電池について概説した後に、実用化への社会的な要請が高まっているナトリウムイオン電池について、その利点と欠点、電極材料の現状を述べている。特に、ナトリウムイオン電池の実用化にあたって達成することを期待されている安全性、高出力、高エネルギー密度化について、酸化物と酸素酸塩を電極材料として開発することの重要性を強調し、本論文でピロリン酸塩の安全性とイオン伝導機構の解明、過剰ナトリウム含有ルテニウム酸化物を用いた大容量電極材料の開発に取り組む目的を明確にしている。

第 2 章は実験項であり、本研究において行った実験方法である X 線回折、メスbauer分光、電気化学測定 of 各手法について、具体的に解説している。

第 3 章では、ナトリウムイオン電池の正極材料であるピロリン酸塩の安全性について評価している。まず、化学酸化によりピロリン酸鉄ナトリウムを模擬的な充電状態とした後に、その熱安定性を 873 K まで熱分析および X 線回折を用いてその場測定し、酸素が放出されない安全な正極材料であることを見出している。また、863 K 以上では不可逆な β 相から α 相への相転移が生じることを報告し、その原因として鉄イオン間のクーロン反発を提案している。酸素発生が酸化物と比較して生じにくい原因として、材料を構成するピロリン酸イオンが安定であることを指摘している。

第 4 章では、ナトリウムイオン電池の正極材料であるピロリン酸塩におけるナトリウムイオン伝導の機構を報告している。まず、ピロリン酸塩におけるナトリウムイオン伝導性を調べるためのモデル材料としてピロリン酸マグネシウムナトリウムを合成し、粉末 X 線構造解析により構造を決定した。次に、300 K

から 773 K までの温度領域での構造解析を行い、熱分析の結果と併せて 773 K まで安定な構造を維持していることを示している。更に、イオン伝導度の温度依存性を測定することで、ナトリウムイオン伝導の活性化エネルギーが 0.77 eV であることを明らかにし、これまでに報告されたピロリン酸マグネシウムナトリウム中で最も低い活性化エネルギーであることを指摘している。最後に、Bond Valence Sum による構造中のナトリウムイオン伝導経路を調べることで、3次元のナトリウムイオン伝導経路が存在することを示し、また、ピロリン酸鉄ナトリウムとのイオン伝導経路と比較によりナトリウムイオン伝導が両者間で大きく異なること、つまり、3次元のナトリウムイオン伝導経路を有した優れた電極材料であることを結論している。

第 5 章では、ナトリウムイオン電池の正極材料として、過剰ナトリウム含有ルテニウム酸化物を報告している。まず、一段階過程と二段階過程の二種類の合成過程を利用することで、ナトリウムとルテニウムが無秩序化した相と秩序化した相を作り分けることができることを、X 線回折における超格子回折の有無により示している。特に、二段階過程の熱処理時間がナトリウムとルテニウムの秩序化に大きな影響を及ぼすことを報告している。次に、得られた試料を電極材料として用いた定電流充放電試験により、秩序化した相はルテニウムの酸化還元能を大きく超える 182 mAh/g もの充放電容量が得られることを示し、酸化物イオンの酸化還元能が寄与している可能性を述べている。また、高出力負荷条件下においても充放電容量の大幅な低下は見られず、出力特性にも優れた電極材料であることを示している。最後に、充放電反応中の構造変化を X 線回折により追跡し、秩序化した相と無秩序化した相で特性が異なることの原因について、秩序化した相において安定な充電状態の構造が形成されることを指摘している。

第 6 章は総括であり、本論文全体で達成した事項をまとめると共に、本論文の成果であるナトリウムイオン電池の正極材料の展望について述べている。

以上要するに、本論文は、ナトリウムイオン電池の正極材料であるピロリン酸塩が安全性に優れ、高いイオン伝導性を有する物質群であることを明らかにした。また、過剰ナトリウム含有ルテニウム酸化物において充放電容量が増大することを見出し、ナトリウムイオン電池の高エネルギー密度化への道筋を示すことに成功している。以上の成果は、大型蓄電デバイスの有力な候補であるナトリウムイオン電池の発展に大きく貢献するものであり、固体電気化学及び化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

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。