

氏名	Guo Shaohua		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第7526号		
学位授与年月日	平成27年7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	システム情報工学研究科		
学位論文題目	Development of Novel Titanium-Based Oxide Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries ナトリウムイオン電池用新規チタン系酸化物電極活物質の開発		
主査	筑波大学 教授	博士(工学)	石田 政義
副査	筑波大学 教授(連携大学院) (産業技術総合研究所)	博士(工学)	周 豪慎
副査	筑波大学 助教	博士(学術)	花田 信子
副査	筑波大学 助教	博士(工学)	中山 知紀
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	松田 弘文

## 論文の要旨

現在、電気自動車もしくは定置電力貯蔵など大容量電池に関して、資源が豊富で低コストが予想されるナトリウムイオン電池が期待されている。本論文では、同電池のアノードとカソード両電極における層構造に関して、電気化学的な特性を把握することを特徴としている。新規材料の合成から、X線回折等の広範囲かつ詳細な材料分析、加えてサイクリックボルタンメトリー測定による劣化特性を含む電気化学特性の精査結果を関連付け、実用性の確立に向けた充放電メカニズムの解明を進めた。

特有の大容量性と可逆的挿入/抽出に着目して、ナトリウム金属酸化物 ( $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ , TM: 3d 遷移金属) の適用を試みた。03- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、tunnel- $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 、P2- $\text{Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ 、P3- $\text{Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$  および 03- $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$  を用いて、正極、負極、または両極性電極として、充放電に伴うナトリウムイオンの挿入/抽出を詳細に評価している。03- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  と tunnel- $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$  をチタン置換することで、カソード極側での複雑な相転移を緩和させるメカニズムから、充放電カーブを十分に滑らかにできることを見出した。さらに酸化還元反応の核としてチタンが利用される層状酸化ナトリウムが、アノード極側で優れた構造安定性に寄与し、ほとんど容量低下を起さずに、良好な充放電電流を実現可能とすることを明らかにした。また、数百サイクル程度の繰り返し充放電試験でも性能劣化の程度は低いことを検証した。

総括的に、資源制約のないナトリウムイオン電池について、チタンベースの電極材料を適用することで、実用に資する充放電性能を発現させることに成功し、リチウムイオン電池を代替する、低コスト、長寿命、高信頼性が望める新型電池の新たな道筋を拓くことができた。

## 審査の要旨

### 【批評】

リチウムイオン電池は軽量コンパクトの高容量である一方で、電極材料の資源制約からコスト低減への見通しが暗いことが否めない。著者は、先見の明をもって、資源として豊富なナトリウムの適用を志向してナトリウムイオン電池実現を目指す研究を鋭意行ってきた。取組みは極めて真面目かつ熱心で、他学生の模範となる優秀な博士課程学生である。

本論文は、近い将来に実用化が期待されるナトリウムイオン電池に関して、特にチタン系酸化物に着目し、電極活物質としての電気化学反応メカニズムを実験的に詳細に把握し、性能向上に資する最適な電極構成材料探索を進めたものである。4種類のチタン系酸化物電極材料を合成し、それらの電気化学特性を詳細に評価している。これら基礎的かつ系統的なアプローチを通じて、電極材料構造と電気化学特性との関係において理解を深めることに尽力した。この成果はナトリウムイオン電池の高性能化について、望ましい電極材料設計に大いに役立つものと言える。低コストで大容量の蓄電池開発は、工学的アプリケーションとしての社会的ニーズにも合致している。

独自合成材料に関して、実験的評価のみならずメカニズム解明にまで取り組み、それらの結果として能力的かつ経済的に実用レベルの材料候補に仕上げた功績には大きな意義が認められる。技術開発のみならず学術上での発展にも寄与し、新たな電力貯蔵技術として国際的にも注目を集めると同時に、The Electrochemical Societyを始め国内外の関連学会においても高い評価を得ている。とりわけ学術誌への投稿論文はすべて英語で、Chemical Communicationsを始め、国際的有力誌に掲載決定を含め6件もの掲載実績がある。関係する範囲を包括的に網羅した高密度の内容で、極めて優れた論文であると評価できる。この成果だけをもって、すぐに実用というレベルまでは達していないものの、ゼロからの出発の上で比較的短期間の内に実用一歩手前までに引き上げた功績は特筆に値する。博士としての学力は申し分ないと認定できる。

### 【最終試験の結果】

平成27年6月5日、システム情報工学研究科において、学位論文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、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

### 【結論】

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