

氏名	Bui Thi Kieu My		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	博甲第7655号		
学位授与年月日	平成28年3月25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	数理物質科学研究科		
学位論文題目	First principles study on NASICON-based rechargeable sodium-ion batteries: Structures and diffusion in cathode, electrolyte materials and through interfaces (NASICON型材料を用いたナトリウムイオン二次電池に関する第一原理計算: 正極、電解質、及び界面の構造とイオン拡散)		
主査	査	筑波大学教授	博士(理学) 岡田晋
副査	査	筑波大学教授	博士(学術) 都倉 康弘
副査	査	筑波大学連携大学院准教授	博士(理学) 河合孝純
副査	査	物質材料研究機構招聘研究員	理学博士 大野 隆央

論文の要旨

アルカリイオン二次電池は、その高いエネルギー密度と出力電圧の点から、今日の各種エネルギーデバイスの蓄電デバイスとして広く用いられている。とりわけ、リチウムイオンを用いた二次電池は、その軽量性、極めて高いエネルギー密度から、携帯電話や電子デバイス等の小型デバイスから自動車等の輸送機器まで広い範囲で応用されている。しかしながら、リチウムイオン二次電池は、リチウムの資源的希少性からコストの点から大きな問題を包含している。現在、エネルギーの効率利用の観点から、一般家庭等に設置するより汎用な燃料二次電池の開発が望まれている。そのような背景の下、ナトリウムを用いたイオン二次電池が注目を集めている。ナトリウムはリチウムより僅かに大きなイオン半径を有する原子であり、その化学的特性はリチウムと極めて類似し、アルカリイオン二次電池材料として、高い可能性を有する原子である。また、ナトリウムは地球上において、多量に存在する原子種でありコストの点からも高い応用可能性を秘めている。このような状況にもかかわらず、ナトリウムイオンの電極内や電解質内の物性は未だ明らかになっておらず、その解明は喫緊の課題となっている。このような背景の下、本論文は、量子論に立脚した第一原理全エネルギー計算の手法を用いてナトリウムイオンの、電極物質内、固体電解質内の拡散素過程の解明を目指したものである。

はじめに、電極材として $\text{Na}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) に着目し、当該物質内におけるナトリウムイオンの拡散の素過程とエネルギー論を密度汎関数理論に基づく第一原理計算から明らかにした。計算から、NZP 物質がもつ Hexagonal bottle neck と呼ばれる大きな開口部を介して拡散が支配的であり、その拡散障壁が 300meV と比較的 low、ナトリウムイオンが NZP 内を容易に拡散する可能性があることを示した。また、欠陥の形成により、ポーラロンが形成されることをも示した。

次に、固体電解質として、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) に着目し、NZSP 内での Na 拡散経路とそのエネルギー論を密度汎関数理論に基づく第一原理計算から明らかにした。当該物質内においては、ナトリウムイオンは 3 次元的な拡散を行うことを示し、ナトリウム欠陥サイトが形成する欠陥鎖に着目した際、欠陥鎖間、欠陥鎖内の二つの拡散で記述され、それぞれの拡散障壁が、それぞれ 230meV、260meV であることを示し、当該物質内においてナトリウムイオンの拡散が可能であり、NZSP がナトリウムイオン二次電池の固体電解質として高いポテンシャルを有していることを予言した。

最後に、全固体ナトリウムイオン二次電池構造の設計指針の提示を行うために、NZP と NZSP から形成された安定な界面構造とその電子構造の解明を行った。本論文では、当該界面を記述すると考えられるモデル構造の提案を目指し、安定な界面原子構造の探索を密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算からおこなった。その結果、両物質間において原子構造的に極めて妥当な界面構造の提案を行うと同時に、その界面電子構造の提示をおこなった。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は次世代の据え置き型燃料二次電池の候補であるナトリウムイオン二次電池に着目し、量子力学に立脚した第一原理電子状態計算の手法を用いることにより、電極物質ならびに電解質中におけるナトリウムイオンの拡散素過程とそのエネルギー論の解明をおこなったものであり、ナトリウムイオン二次電池のナトリウム拡散に関する基礎物性の理解と特性制御に必須となる基礎的知見を与えたものである。とりわけ、NVP や NZSP 中における拡散障壁の定量的な見積もりは、これらの物質を電極ならびに電解質として用いたナトリウムイオン二次電池の応用を加速するものであり高い意義を有している。以上の点から、本論文は博士（理学）に相当するものである。

[最終試験結果]

平成28年2月13日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において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、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

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