

氏名(本籍)	Jia Min (中国)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第 9682 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 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	システム情報工学研究科		
学位論文題目	<p style="text-align: center;">Anionic redox behaviors of layered oxide based cathode materials for Na-ion battery systems</p> <p style="text-align: center;">ナトリウムイオン電池の層状酸化物正極におけるアニオンレドックス反 応に関する研究</p>		
主査	筑波大学 教授	博士(工学)	周 豪慎 (連携大学院・産業技術総合研究所)
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	石田 政義
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	安藝 裕久
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	藤野 貴康
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	北浦 弘和

論 文 の 要 旨

ナトリウムイオン電池はナトリウム資源が豊富に存在することから、リチウムイオン電池の代替として期待されている。審査対象論文ではナトリウムイオン電池用正極材料の一種である、アニオンレドックス反応を伴う層状遷移金属酸化物に着目している。アニオンレドックス反応の利用は電池を高容量化する有用な手段である。しかしながらアニオンレドックス反応の充放電メカニズムについては明らかになっていない部分が多い。審査対象論文は、層状遷移金属酸化物が取りうる O3、P3、P2 の三種類の構造について、in-situ Raman、in-situ XRD、ex-situ XPS、ex-situ XAS、in-situ DEMS 測定を用いて充放電反応機構を調べている。第 1 章では緒言として研究の背景が述べられている。第 2 章では O3 構造を有する $\text{NaMg}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_2$ を合成し、充放電中の挙動について調べている。O3 構造では 1 サイクル目の充電終端においてスーパーオキシ種の状態となり酸素が放出され、構造が安定化される。2 サイクル目以降は遷移金属のレドックスのみで充放電が進むことを明らかにしている。第 3 章では P3 構造を有する $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ を合成し、充放電中の挙動について調べている。P3 構造では 1 サイクル目で酸素の放出はあるものの、2 サイクル目以降もペルオキシ種のレドックスが可逆に起こることを明らかにしている。第 4 章では P2 構造を有する $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}\text{Ru}_{0.55}\text{O}_2$ を合成し、充放電中の挙動について調べている。P2 構造では酸素を放出することなくペルオキシ種のレドックスが可逆に起こることを明らかにしている。第 5 章では総括として、結論と展望が述べられている。

審査の要旨

【批評】

本論文は以下に列記する新規性および優れた成果が認められる。

充放電反応機構を理解することは、電池性能を向上させるための重要な手がかりとなりうる。これまで、ナトリウムイオン電池用の層状遷移金属酸化物におけるアニオンレドックス反応は TEM や放射光測定による ex-situ 測定が行われてきた。しかしながら、レドックス反応中における酸素の状態が安定であるとは限らないため、ex-situ 測定では電池内部からの雰囲気の変化や測定に至るまでの時間等によって状態が変化してしまう可能性がある。真のアニオンレドックス挙動を観測するためには in-situ 測定を行う必要があるが、従来の測定法は in-situ 測定のハードルが高いという問題があった。一方で、Raman 分光法は一般的で簡便な測定であるが、酸素のレドックス種は検出されなかったとの報告がある。本論文では表面増強 Raman 分光を用いて in-situ 測定を行うことで、微弱で検出が困難である酸素レドックス種の挙動をダイレクトに観測することに成功している。O3 構造では 1 サイクル目の 3.25 V までの充電過程においてペルオキシ種が生成し、さらに 4.0 V までの充電過程ではスーパーオキシ種が生成することを明らかにしている。P3 構造では、初期充電過程において O3 構造と同様にペルオキシ種とスーパーオキシ種が生成し、2 サイクル目の充電時にもペルオキシ種が生成することを明らかにしており、繰り返しアニオンレドックス反応が起きることを見出している。P2 構造では、スーパーオキシ種は生成せず、1 サイクル目および 2 サイクル目の充放電時にペルオキシ種が可逆に生成・消失することを明らかにしている。さらにサイクル時の正極の挙動を、in-situ DEMS 測定による酸素放出挙動の観測や、ex-situ XPS によるペルオキシ種や遷移金属の価数等の変化、in-situ XRD による結晶構造変化等から調べており、充放電反応機構に関する体系的な知見を得ている。また、各構造を調べるために用いた $\text{NaMg}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}\text{Ru}_{0.55}\text{O}_2$ はいずれも独自に合成した材料であり、これら新規材料に関する電気化学的特性についての基本的な知見が得られたことも重要な成果である。

本論文で得られた成果により、ナトリウムイオン電池用高容量正極材料を評価する手法が確立された。以上の研究成果は、新規性および独自性の高い取り組みであり、極めて重要な進展をもたらす有用な知見であると評価できる。一方で、審査委員より指摘があり、審査委員会で協議した結果、題目の修正が妥当であると結論付けた。

【最終試験の結果】

令和 2 年 7 月 22 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。