





論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第118号	氏名	小峯 祐輝
学位審査委員	主査 森口 勇 副査 田邊 秀二 副査 兵頭 健生 副査 瓜田 幸幾	印  印  印  印 	
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>小峯 祐輝氏は、2017年4月に長崎大学大学院工学研究科博士課程（5年一貫制）に進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士課程（5年一貫制）に進学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、ポストリチウム(Li)イオン電池の開発に関する研究を行い、その成果を2021年12月に主論文「ナノ構造制御によるポストリチウム電池電極材料の開発」として完成させ、参考論文を付して、博士（工学）の学位を申請した。長崎大学大学院工学研究科教授会は、2021年12月15日の教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、2022年1月24日に公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2022年2月16日の工学研究科教授会に報告した。学位論文の適合性を審査したところ、印刷公表論文3編（うち審査付き論文3編）が学位論文を構成していることが認められ、適合性ありと判断した。</p> <p>電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準用蓄電システム等に利用可能な高エネルギー密度蓄電デバイスとしてLiイオン電池が普及してきているが、より安価で、また安全な電池開発が望まれている。このような背景において、Liは原産国が限られ資源量が少なく高価であることより、資源的に豊富なナトリウム(Na)をキャリアとするNaイオン電池(SIB)への期待が高まっている。一方、可燃性有機電解液を不燃性の固体電解質に置き換えた全固体電池の開発が注目を集めている。いずれの場合も、高エネルギー密度化のためには大容量活物質を電極材料として如何に安定的に機能させるかが重要な課題となっている。本論文では、大容量合金系活物質であるリンやコンバージョン反応系活物質である硫化スズに注目し、カーボンとのナノ複合化や活物質の階層的ナノ構造制御を通して、SIBや全固体電池の新規な大容量電極材料の開発に成功した。</p> <p>本論文は全6章から構成される。</p>			

第1章は、本研究の目的と既往研究を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、メソ・マクロ多孔カーボンおよび活性炭素繊維に対してリンを気相導入することにより、リン/カーボン複合体を合成し、SIB電極としての充放電特性を評価した。リンの同素体の中で安定かつ安価な赤リンは電子伝導性が低く電気化学的に不活性であるという問題があるが、多孔カーボン細孔内に分散して複合化することで、理論値相当の大容量発現に成功した。また、様々な細孔サイズを有する多孔カーボンとリンの複合体について充放電特性を比較・評価することによる、リンとNaイオンの合金・脱合金化反応にはメソ・マクロ細孔が有効であることを見出した。また、リンの担持量を精査することで、高容量化に対し最適な担持量は約25~30 wt%であることがわかった。

第3章では、前章で示した赤リン/多孔カーボン複合体のさらなる充放電特性の向上を図るために、2種類のシリカコロイドを鋳型として二種類のメソ細孔径を優先的に形成させた二元系多孔カーボンを合成し、リンとの複合体について充放電特性を評価した。細孔直径(d)が $5 < d \leq 20$ nmの範囲にあるメソ細孔の割合が増えるほど高い容量維持率を示し、比較的小さなメソ細孔がリンの充放電特性の安定化に有効であることを明らかにした。

第4章では、電子伝導性が低い赤リンを高伝導性の黒リンに置きかえることで充放電特性のさらなる向上を検討した。黒リンは超高压条件で生成するため一般的な常温常圧等条件でのナノ複合化は困難であるが、ナノ細孔空間の極めて高いポテンシャルエネルギーを利用した高压相生成(結晶相転移)の観点よりアプローチした。第一原理計算を用いて、カーボンナノチューブ(CNT)内部空間にリンを導入した際の吸着エネルギーとリンの形成エネルギーを算出し、赤リンと黒リンで比較を行った。さらに実験系に拡大した際の安定化エネルギーを考察することで、黒リンが安定して存在する細孔径を予測した。その細孔径を有するCNTに対し赤リンを導入し、熱処理することにより、常圧条件で黒リン内包CNTを実際に合成することに初めて成功した。黒リン内包CNTは、SIB電極材料として高速充放電特性を示し、優れたサイクル安定性を示すことも明らかにした。

第5章では、Li系全固体電池負極材料として階層的ナノ構造を有する硫化スズを作製し、全固体電池電極材料としての特性を明らかにした。全固体電池系において、有機電解液系に比べて高容量かつ高速充放電特性を示し、また高い容量維持率の発現を可能にした。

第6章では、これまでの章の結論をまとめ、本研究の総括と今後の展望について述べた。

以上のように本論文は、ポストLiイオン電池としてのNaイオン電池や全固体電池の高容量電極材料開発に向けた新しいアプローチを提示し、ナノレベルでの材料設計に関して新規性および獨創性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、小峯 祐輝氏の研究が蓄電デバイス開発分野において極めて有益な成果を得るとともに、物質科学および工学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。