

氏名	佐久間 諒		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第5156号		
学位授与の日付	平成27年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 化学生命工学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	鉄酸化細菌由来酸化鉄のリチウムイオン電池負極材料としての充放電機構解明 および特性向上への試み		
論文審査委員	教授 藤井 達生	教授 岸本 昭	准教授 林 秀考

### 学位論文内容の要旨

リチウムイオン電池は現存する電池の中で最もエネルギー密度の高い二次電池であるが、スマートフォンや電気自動車の普及により、高性能な（高容量かつ高速充放電が可能）二次電池が望まれている。本研究では、鉄酸化細菌の一種である *Leptothrix ochracea* が作るチューブ形状の酸化鉄 (L-BIOX) がリチウムイオン電池の負極材料として優れた特性を示すことを発見し、その充放電機構を明らかにするとともに、後処理による更なる特性向上を検討した。

L-BIOX は約 3 nm の非晶質酸化鉄一次粒子が凝集して二次的な構造体（数十 nm）を形成しており、それらが口径約 1 μm の三次元的なチューブ構造を形成するユニークなナノ階層構造を有している。また、構造中に Si, P, C を含む無機/有機ハイブリッド材料である。その充放電特性を分光学的手法や分析電子顕微鏡法を駆使して評価したところ、驚くべきことに、現在実用化されている負極材料であるグラファイトの約 3 倍の可逆容量 (960 mAh/g) と良好なサイクル特性を示すことを見出した。詳細に充放電機構を分析した結果、細菌由来の酸化鉄 (3 価) は初回の Li 挿入反応により約 2 nm の金属鉄 (0 価) へと還元され、Li イオンは Si, P, O と結合して非晶質酸化物マトリックスを形成することが明らかとなった。Li 脱離後も Si と P の酸化物マトリックスは残っており、Fe 粒子同士の接触を妨げることで粒成長を抑制することが、良好なサイクル特性を示す要因であることを明らかにした。電気化学的に不活性であり、電極材料として好ましくないと思われていた Si や P が構造安定化の視点から重要な役割を果たすことを初めて見出した。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、鉄酸化細菌の一種である *Leptothrix ochracea* が作るチューブ形状の酸化鉄 (*L-BIOX*) がリチウムイオン二次電池用の負極材料として優れた特性を持つ理由を材料科学的に解明し、新規な高性能電極材料の開発に向けた設計指針を明らかにしたものである。

主な結果を要約すると次の通りである。

- (1) 充放電過程における Fe の価数変化や構造変化を分光学的手法により解析し、*L-BIOX* の可逆的な充放電の領域では  $\text{Fe}^{2.7+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{0.7+}$  の 2 電子反応が進行することを明らかにした。
- (2) *L-BIOX* に含まれている Si や P は初回放電により Li と反応し、非晶質酸化物マトリックスを形成するとともに、その内部に Fe ナノ粒子が分散した複合構造をとることを明らかにした。
- (3) *L-BIOX* が良好なサイクル特性を示す要因の一つとして、生成した非晶質酸化物マトリックスが Fe ナノ粒子同士の接触を妨げ、粒成長を抑制していることを明らかにした。
- (4) さらに別の要因として、*L-BIOX* の持つ多孔質構造が、Li の脱挿入に伴う電極全体の体積膨張を緩和していることを明らかにした。
- (5) *L-BIOX* に熱処理を施すことで非晶質酸化物マトリックス中に酸化鉄ナノ粒子を析出させた複合構造を実現し、ナノ分散構造が容量増加やレート特性の向上に有効であることを明らかにした。

同氏の成果は、発表論文 2 編、口頭発表 3 件（国際会議での発表 2 件）である。

以上のように、同氏の研究は、リチウムイオン二次電池用の高性能負極材料としての *L-BIOX* の可能性を示すとともに、その特性向上に向けた研究として、学術的にもまた産業的にも非常に価値の高いものである。

よって本論文は、学位（博士）論文として十分に値する。