

氏名	森田 凌平		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	5963	号
学位授与の日付	平成31年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科	地球生命物質科学	専攻
	(学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	核磁気共鳴法によるナトリウムイオン二次電池負極に関する研究		
論文審査委員	准教授 後藤 和馬	教授 石田 祐之	教授 末石 芳巳
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>ポストリチウムイオン二次電池としてナトリウムイオン二次電池 (NIB) が期待されている。本研究では、NIB 負極におけるナトリウム吸蔵状態や充放電機構を解明するため、物質の状態によらず選択的に目的核種を観測できる核磁気共鳴 (NMR) 法を利用して状態分析を行った。</p> <p>第二章では、NIB 負極として有望な材料の一つである無定形炭素のハードカーボン (HC) を様々な熱処理温度 (HTT) で作製し、それらの構造の違いが吸蔵させたナトリウムの状態に及ぼす影響を NMR によって調べた。また、密度汎関数法 (DFT) に基づく量子化学計算によって、HC 内部細孔におけるナトリウムとリチウムの吸蔵機構の相違について検討した。NMR スペクトルの解析によって、観測された信号は、層間の隙間や細孔、欠陥構造サイトに存在するナトリウムに帰属された。また、HTT が高い場合、HC 中のナトリウム吸蔵状態が異なることがわかった。これによって、HC 作製時の HTT が高い時に HC 内部構造が異なることが明らかになった。NMR と DFT 計算の結果をもとに HC 内部細孔のナトリウム・リチウムに関する新たな吸蔵モデルを構築し、それぞれの吸蔵に最適な細孔サイズが異なる原因を説明した。</p> <p>第三章では、HC に吸蔵されたナトリウムクラスターの金属性と HC の細孔サイズの関係について検討した。HTT だけでなく前駆体の脱水温度を変えることで HC の細孔サイズ制御を試みた。小角 X 散乱測定により HC の細孔サイズを評価したところ、細孔サイズは HTT が高くなるにつれて大きくなった。また、作製した HC に吸蔵させたナトリウムに関する NMR 分析により、HTT や前駆体脱水温度が高くなるほど吸蔵されたナトリウムクラスターの金属性が増すことが明らかになった。HTT が特に高温の場合、クラスターは金属ナトリウムと非常に近い状態で存在することが確かめられた。更に、前駆体脱水温度の違いによって生じる HC の局所構造のわずかな変化を NMR により観測することに成功した。</p> <p>第四章では、NMR を利用して、既知の結晶性ナトリウム-リン (Na-P) 化合物と比較することで、最も高容量な NIB 負極材料として期待されるリン電極の充放電機構を調べた。第一原理計算によって得られた化学シフト値と比較することで、熱化学合成した Na-P 化合物の NMR スペクトルにおけるそれぞれの信号を帰属した。この結果を参照しながら、リン電極の充放電にともなうナトリウムやリンの状態変化を追跡することで、リン電極は少なくとも3種類の非晶質状態を経由して最もナトリウムを吸蔵した Na<sub>3</sub>P に変化することが明らかになった。更に、この反応は可逆的に起こることが確かめられた。</p> <p>以上のように、NIB の高性能化のために重要な情報である負極のナトリウム吸蔵状態や充放電機構を解明し、電池電極の研究において NMR 法が有効な手法であることを実証した。</p>			

## 論文審査結果の要旨

本学位論文は、次世代二次電池の候補として大きく期待されているナトリウムイオン二次電池（NIB）の負極活物質に関し、固体核磁気共鳴法（NMR）を用いて内部構造を解明した研究である。NIBの負極として用いられる難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、およびリンへのナトリウムの吸蔵・放出メカニズムや吸蔵状態および構造に関して、充放電試験やNMR測定を駆使して状態分析が行われた。

本学位論文において、著者はスクロースを700～2000 °Cの範囲で熱処理することで細孔や表面の構造が異なる複数のハードカーボンを作製し、電気化学的にNaを導入する実験を行い、1600 °Cで作製された炭素が最も大きな電気容量を持つことを明らかにした。<sup>23</sup>Na NMRにより、導入されたナトリウムが炭素層間ナトリウム、細孔内ナトリウム等に分類できることを示した上で、密度汎関数法によるグラフェン表面のLiクラスター、Naクラスター構造の計算結果を用い、ナトリウムおよびリチウムのハードカーボン内部細孔における吸蔵モデルを提示した。Naを満充電まで導入した際に形成されるNa擬金属クラスターについての研究を進め、より高温で炭素化されたハードカーボンでは大きなNaクラスターが形成することや、炭素前駆体の脱水温度の変化によってもNaクラスターサイズが変わることを明らかにした。一方でリン負極に関しては、化学的に合成した5種のNaP化合物（NaP<sub>7</sub>, Na<sub>3</sub>P<sub>11</sub>, Na<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, NaP, Na<sub>3</sub>P）の<sup>23</sup>Na NMR測定結果を理論計算と比較してピークの帰属を行い、さらに電気化学的に合成したNaP化合物のNMRスペクトルと比較して構造を推定した。Na<sub>3</sub>P以外の電気化学的化合物の構造は非晶質であり、Na<sub>1-γ</sub>P, Na<sub>2-β</sub>P, Na<sub>3-α</sub>Pと予想される3種の異なる状態を経てNaはリン負極に挿入されることが明らかとなった。

本研究から、ハードカーボン中のナトリウムの吸蔵サイトが複数あることや、内部細孔のサイズがNaクラスターのNMR信号で想定できることがはじめて明らかにされた。またリン負極においても、充放電に伴う状態変化を解明できた。これらは二次電池の今後の開発において非常に重要かつ不可欠な情報である上に、非晶質物質の解析を得意とするNMR法の電池材料解析への適用の先端的事例となっており、材料解析手法発展への貢献としても高い価値を有する。したがって、本論文は、博士（理学）の学位に相当するものと認める。