

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 岡田 大
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博(工)第443号
 学位授与の日付 平成28年3月23日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 博士論文名 Study on Composite Electrodes of Oxoacid Cathode Materials with Carbon and their Electrochemical Performance
 (オキソ酸塩系正極材料とカーボン材料からなるコンポジット電極およびその電気化学的特性に関する研究)

論文審査委員 主査 教授・佐藤 峰夫
 副査 教授・児玉 竜也
 副査 准教授・戸田 健司
 副査 教授・今泉 洋
 副査 准教授・狩野 直樹

博士論文の要旨

我々を取り囲む高度に発達した社会は、地球上の限りある資源を採掘し、それを人が利用しやすい形態に転換するテクノロジーの進歩に依存してきたが、結局、地球環境に負荷をかけるエネルギー・環境問題の深刻化を招いてきた。その一つがモータリゼーションの普及による深刻な大気汚染と二酸化炭素による地球温暖化の環境問題である。このような問題を解決する方法の一つとして発電した電気を充電するための大型蓄電モジュール開発が注目されている。このような蓄電池はプラグインハイブリッド自動車 (PHV) や電気自動車 (EV) にとって必須要素である。そのため今後自動車業界において激しい開発競争が繰り広げられることが予想される。このような需要に対しては低コストで大容量の電池が大量に供給される必要がある。

鉄やバナジウムは地球上に豊富に存在する材料であり、またナトリウムもリチウムと比べ地上に豊富に存在する。これらの材料を原料として合成される $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ あるいは LiFePO_4 にはリチウム/ナトリウム二次電池用正極材料として低コストかつ大量生産、そして大型電池に向けた大きな期待がある。これら正極材料はオキソ酸塩系酸化物であり電気絶縁性のイオン結晶である。しかしカーボンコーティングで粒子表面の電子伝導性が向上し、電気化学特性が改善されることは周知されている。

このような状況を踏まえて、本研究では、ポリスチレンコート層の熱分解反応による正極材料表面のカーボンコーティングを行う新たな方法を $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のオキソ酸塩系正極材料へ適用し、その有効性を実証するとともに、新規に開発されているカーボンブラックとカーボンコーティング LiFePO_4 正極材料とのコンポジット化を行い、この材料の更なる性能の向上を達成した。

本論文におけるテーマは以下のように4章で構成されている。

1章は本研究全体の緒言とし、本論文の背景を詳細に概観し、それを踏まえて本研究の意義と社会的必要性について言及した。

2章はオキソ酸塩系正極材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ そして LiFePO_4 の合成方法について述べている。その合成法が本研究の最もキーポイントとなる点である。適用した

反応は無機材料合成によく用いられる固相反応であるが、ポリスチレンを巧みな手法により出発原料中に混合することにより、生成物の生成反応と同時に生成物表面へのカーボンコーティングを施すことに成功した。

3章は合成で得られた正極物質の電気化学的性能について述べている。この章における第1節では得られたカーボンコーティングによる $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 複合体の電気化学特性の詳細について検討し、リチウムイオン電池正極材料以外においてもその有用性を実証した。第2節では $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正極材料について、Ti をドーピングすることによるリチウムのイオン電導性の向上とカーボンコーティングによる電子伝導性の向上の相乗効果により 60C という極めて高いレート下で十分な充放電特性を発揮することに成功した。このような高レート下での充放電特性は世界的に見てトップデータに匹敵し、特筆に値する。第3節はポリスチレンと新規に開発されたカーボンブラックによってカーボンコーティングされた LiFePO_4 正極材料の電気化学特性の詳細について検討した。新規カーボンブラックとカーボンコーティング LiFePO_4 正極材料とのコンポジット化によりその電気化学的特性は飛躍的に向上することを見出した。電子顕微鏡による観察および多方面からのキャラクタリゼーションによる情報と電気化学特性とを総合的に判断することにより、コンポジット化による性能向上のメカニズムを解明した。

4章は本研究のテーマ全体の所見と結論について述べている。この研究で行われた合成方法の特徴はナノ粒子化と導電性の向上を同時に達成できるところにある。そしてこの合成法において、新規に開発されたカーボンブラックをコンポジット化して使用することによりオキソ酸塩系正極材料のさらなる電池性能の向上させることができると結論付けている。

審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査と平成 28 年 2 月 18 日、午前 10 時 15 分から約 1 時間 30 分にかけて行われた公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文（以下、論文）について以下の項目を中心にして審査を実施した。

- ・学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・専門知識や関連分野の知識

本論文は、次世代の大型リチウムイオン電池の電極材料の中でオキソ酸塩系正極材料に注目し、その電子伝導性付与をいかにして達成するか問いに対して、新規なカーボンコーティング法およびカーボンブラック - 正極材料コンポジット化の 2 つのアプローチを提案し、詳細な実験データを基にその有効性を実験的に実証するとともに、その原理を論理的に議論しており、学位申請論文は工学的に充分意義のある内容となっている。また、本論文の成果の一部は筆頭著者として 2 報を国際誌に報告している。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしい学力を有していると評価した。

以上のことから、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。