

## 学位論文審査結果の概要

氏 名	He Yang (ホウ ヤン)
学位論文審査委員氏名	主 査 阿 布 里 提
	副 査 官 国 清
	副 査 阿 部 敏 之
	副 査 吉 田 暁 弘
	副 査 任 皓 駿
論 文 題 目	Development of transition metal sulfide composites as the anode materials for sodium-ion batteries (ナトリウムイオン電池用遷移金属複合硫化物アノード材料の創製)
審査結果の概要 (2,000字以内)	
<p>ナトリウムは資源的に極めて豊富で、その材料コストはリチウムイオン電池(LiB)の 1/10 程度に抑えられる上に、レアメタルやリチウム資源にも依存しないことから、ナトリウムイオン電池(SIBs)の研究開発が進められている。しかしながら、現状で SIBs のエネルギー密度は LiB に比べて低く、エネルギー密度を LiB 並みに高めるための材料開発が SIBs 実用化に向けた最大の課題となっている。</p> <p>遷移金属硫化物(TMSs)は SIBs の高容量化を実現可能な有望なアノード材料であるが、ナトリウムイオンの吸蔵・放出及び輸送が電極材料により制限されることで性能が低下するため、新たな設計指針が必要である。本研究では、これらの問題に対するアプローチとして、ナノレベルの視点からの遷移金属複合硫化物構造の最適化・複合化を実験と理論の両側面から検討し、新規アノード材料の創製と NIBs の高性能化に成功した。その成果を要約すると以下の通りである。</p> <p>(1) 簡便な水熱合成法と焼成硫化法の組み合わせによって、窒素原子がドーブされた炭素フレームワーク中に金属硫化物を埋め込んだ SIBs 用アノード材料 (<math>\text{Co}_3\text{S}_4@\text{C-N/S}</math> と <math>\text{Co}_9\text{S}_8@\text{C-N/S}</math>) を創製することに成功している。また、炭素フレームワーク中での硫化物のナノ粒子化と N/S 原子の共存によって電極性能の向上を実現し、イオン伝導性能が向上することを明らかにしている。実験評価の結果、<math>\text{Co}_3\text{S}_4@\text{C-N/S}</math> アノードの初期充放電容量は 685.3 mAh/g と 745.2mAh/g を示し、初回充放電におけるクーロン効率も 91.97%(0.1A/g) と高い値を示した。さらに、600 サイクル後でも 599.1mAh/g と高く 89.4%の高い容量維持率を示した。一方、<math>\text{Co}_9\text{S}_8@\text{C-N/S}</math> アノードの初回充放電におけるクーロン効率は 86.1%(0.1A/g)であり、充放電容量は 2A/g で 1200 サイクル後でも 391.9mAh/g と高く 78.1%の容量維持率を示し、開発した材料は高性能ナトリウムイオン電池のアノード材料として有望であることを明らかにしている。</p> <p>(2) 簡易な水熱合成法とそれに続く固相硫化反応による粒子成長の組合せによって、マイクロフラワー立方体構造を有する <math>\text{MoS}_2</math> 修飾 <math>\text{Co}_9\text{S}_8</math> アノード材料(<math>\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2</math>) を創製することに成功している。密度汎関数理論(DFT)を用いて解析を行った結果、<math>\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2</math> の仕事関数値は 0.30eV で純 <math>\text{Co}_3\text{S}_4</math> より低く、形成された複合体が仕事関数の低下に重要な役割を果たすと明らかにしている。実験評価</p>	

の結果、充放電容量は 2A/g で 1600 サイクル後 424.5mAh/g、5A/g で 800 サイクル後 401.1mAh/g と高い容量を維持し、また、20A/g という高い電流密度下での定電流充放電試験においても 201.1mAh/g と高い容量を実現した。

(3) 低温合成法として水熱合成法と真空中で固相硫化反応の組合せによって、3次元ナノ構造を有するメソポーラス材料 CoS/MoS<sub>2</sub> を創製することに成功している。また、電極反応の速度論的解析を行った結果、この材料では電荷移動抵抗が低減され、ナトリウムイオンの拡散係数も高められ、複合材料の電気化学速度論が改善されたことを明らかにしている。実験評価の結果、充放電容量は 1A/g で 1000 サイクル後 510.9mAh/g と高い容量を維持し、また、高電流密度 10A/g における定電流充放電試験において 341mAh/g と高い容量を実現した。これらの結果から、エネルギー密度の向上とコストダウンが大いに期待される。

以上、本研究は、SIBs 用 TMSs と炭素フレームワークベースアノード新規材料の開発に関する独創的な研究成果をまとめたものであり、得られた知見は NIBs の開発、材料選定に有用な知見である。本研究の成果は、今後の NaB の早期実用化における基礎から応用にわたる有益な情報を提供するもので、学術及び技術の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- ① **Yang He**, Changlin Liu, Zhengkun Xie, Jiwei Wang, Gang Chen, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, "Prussian Blue Analog Derived Cobalt Sulfide Nanoparticles Embedded in N/S Co-doped Carbon Frameworks as a High-Performance Anode Material for Sodium-ion Batteries", ACS Applied Energy Materials 5(2022) 8697-8708.
- ② **Yang He**, Changlin Liu, Shang Peng, Juan Zhang, Gang Chen, Zhongbao Feng, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Micro-flower-like MoS<sub>2</sub>-modified Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Heterostructure as Anode Material for Sodium-ion Batteries with Superior Reversibility and Rate Capacity", Journal of Materials Science & Technology 145(2023) 210-220.
- ③ **Yang He**, Changlin Liu, Zhengkun Xie, Pairuzha Xiaokaiti, Gang Chen, Zhongbao Feng, Yutaka Kasai, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Construction of Cobalt Sulfide/Molybdenum Disulfide Heterostructure as the Anode Material for Sodium Ion Batteries", Advanced Composites and Hybrid Materials, in press.