

学位論文審査結果の概要

氏名	岳 喜岩（がく しがん）
学位論文審査委員氏名	主査 阿布 里提
	副査 官 国清
	副査 笹川 和彦
	副査 花田 修賢
	副査 吉田 暁弘
論文題目	MoS ₂ -based anode for sodium ion batteries (ナトリウムイオン電池用の MoS ₂ ベースアノード材料の開発)
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 程度に抑えられる等のメリットがあるため、レアメタルやリチウムに依存しない蓄電池の一つとしてナトリウムイオン電池(NaiB)の研究開発が進められている。しかしながら、NaiB の実用化に向けた最大の課題はエネルギー密度を LiB 並みに高める新材料の開発であり、また、有機溶媒電解質の代わりに固体電解質を採用した全固体電池化の研究開発も求められている。</p> <p>NaiB 用負極(アノード)活物質として、二次元層状構造を持つ金属硫化物(MS₂)が、大きな層間隔に伴う優れたナトリウムイオンの取り込み能力を有することから期待されている。しかしながら、ナトリウム挿入時及び脱離時の体積変化や低い導電性等の問題から、MS₂ は十分な充放電容量を発揮できず、充放電サイクル特性が特に悪い他、簡便な合成法の開発も重要課題となっている。本研究では、これらの問題を克服するため、電気化学活性と導電性を併せ持つ二硫化モリブデン(MoS₂)に焦点を当て、原子レベルで MoS₂ の欠陥制御による結晶構造を改善する他、MoS₂ の層状劈開面を基板として用い、それとは異なる層状物質の薄膜をヘテロ成長させる方法によって、優れた NaiB 用の MoS₂ ベースアノード材料の開発に成功した。その成果を要約すると以下の通りである。</p> <p>(1) MoS₂をはじめとする遷移金属ダイカルコゲナイドの多くは一般的に結晶多形を持ち、その複雑な合成プロセスや高温焼成等の課題がある。それらの課題を解決するために、簡便な水熱合成法によって、多くの欠陥と空孔が形成されたサンゴ礁状階層的ミクロスフェアを有するナノ結晶からなる電極 MoS₂-MS を創製した。その積層構造は 1T 型(1 層単位格子、三方晶)/2H 型(2 層単位格子、六方晶)であることを示し、層間間隔も拡大されることによってナトリウムイオンの収容能力が向上し、充放電サイクル特性の改善をもたらすことを明らかにしている。そして、この MoS₂-MS を負極とした NaiB は、電流密度 100 mA/g と 1 A/g における定電流充放電試験のそれぞれ 100、500 サイクル後においても 467 mAh/g と 412 mAh/g という高容量を示し、88%の容量維持率であった。また、高電流密度 20 A/g における定電流充放電試験においても 100 mAh/g の高容量を示した。これらの優れた特性は、二種類の結晶多形 2H 型と 1T 型を持つ MoS₂-MS 電極界面における Na⁺の高速拡散</p>	

による電極反応速度の促進とそれに伴う電気伝導度の向上によるものと考えられる。

(2) MoS_2 ベース負極の電気伝導率を向上することで NaIB の大容量化を実現するために、簡便なワンステップ熱水合成方法によってバナジウムで修飾した $\text{MoS}_2(\text{VMS}_2)$ を創製した。純粋な MoS_2 はバンドギャップが 0.12eV 付近にあるが、バナジウム添加によって電子伝導率が上昇し、ナトリウムイオン輸送エネルギーの障壁(0.069eV)が低下するだけでなく、秩序に乏しい欠陥が豊富な構造はより活発な端面サイトを生成して Na^+ を効率的に吸着・放出することを明らかにしている。そして、この VMS_2 を負極とした NaIB は、電流密度 100 mA/g における定電流充放電試験において 548.1 mAh/g という高い容量を示し、電流密度 2 A/g で 800 サイクル後においても 451.6 mAh/g との高い容量を維持した。また、高電流密度 20 A/g における定電流充放電試験においても 207.4 mAh/g と高い容量を実現した。

(3) バナジウム添加によって電極反応を動力学的に促進し、より高い伝導率を引き出すことが期待できる。そのため、加熱処理及び簡便な水熱合成法によって、規則正しく積層した $\text{VMoS}_2(\text{OL-VMS})$ を創製している。この OL-VMS のユニークな構造は Na^+ の移動を容易にするだけでなく、サイクル中に生じる膨張収縮に伴う体積変化にも適応し、バナジウムの仲介はより多くの Na^+ を効率的に吸着・放出する欠陥を提供することを明らかにしている。そして、この OL-VMS を負極とした NaIB は、電流密度 0.2 mA/g における定電流充放電試験において 602.9 mAh/g という高い容量を示し、電流密度 2 A/g で 190 サイクル後においても 534 mAh/g との高い容量を維持した。また、高電流密度 $2\text{ A/g}(0.01\text{-}3\text{V})$ における定電流充放電試験において、 100 サイクル後に 626.4 mAh/g と高い容量を実現した。特に導電性カーボンがない場合でも、電流密度 $1\text{ A/g}(0.3\text{-}3\text{V})$ における定電流充放電試験において 322.6 mAh/g と卓越したパフォーマンスを示した。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できるといえる。

以上、本論文には、 NaIB 用 MoS_2 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がまとめられている。本論文中の成果は、今後の NaIB 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 **Xiyan Yue**, Jiajia Wang, Zhengkun Xie, Amar M. Patil, Tao Yu, Xiao Du, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "Coral reef-like MoS_2 microspheres with 1T/2H phase as high-performance anode material for sodium ion batteries", *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 14389-14400.
- ② **Xiyan Yue**, Jiajia Wang, Amar M. Patil, Xiaowei An, Zhengkun Xie, Xiaogang Hao, Zhongqing Jiang, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, "A novel vanadium-mediated MoS_2 with metallic behavior for sodium ion batteries: Achieving fast Na^+ diffusion to enhance electrochemical kinetics", *Chemical Engineering Journal*, 417 (2021) 128107.
- ③ **Xiyan Yue**, Jiajia Wang, Zhengkun Xie, Yang He, Zhao Liu, Changlin Liu, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula and Guoqing Guan, "Controllable Synthesis of Novel Orderly Layered VMoS_2 Anode Materials with Super Electrochemical Performance for Sodium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 26046-26054.