

## 論文審査の結果の要旨

報告番号	博（工）甲第11号	氏名	田渕 光
学位審査委員	主査 森口 勇 副査 清水 康博 副査 田邊 秀二 副査 山田 博俊		
論文審査の結果の要旨			
<p>田渕 光 氏は、2012年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程に進学し、現在に至っている。同氏は、博士後期課程生産システム工学専攻（物質工学コース）にて所定の単位を修得するとともに、高性能なLiイオン二次電池負極材料の開発に関する研究に従事し、その成果を2014年12月に主論文「Si系負極材料のナノ構造制御と高性能化」として完成させ、参考論文として印刷公表論文1編（うち審査付き論文1編）、印刷公表予定論文1編（うち審査付き論文1編）を付して、博士（工学）の学位の申請をした。長崎大学大学院工学研究科教授会は、2014年12月17日の定例教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2015年2月18日の工学研究科教授会に報告した。</p> <p>電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準用蓄電システム等に利用可能な高出力・高エネルギー密度の蓄電デバイスの開発が望まれている。そのようなデバイスとして、特に高性能なLiイオン二次電池（LIB）の開発が期待されている。このような背景において、シリコン（Si）は、現行のグラファイト負極材料の10倍以上の高い理論容量を有することより、次世代の高エネルギー密度負極材料として期待されている。しかしながら、SiとLi<sup>+</sup>イオンが合金・脱合金化反応する際に、大きな体積変化による微粉化や亀裂が生じるため、集電体からの欠落や電極内の導電パスの欠如が原因で充放電サイクル安定性が極端に低いという課題を有している。本課題に対して、本論文では、ナノレベルで構造制御した新しいSi・カーボンナノ複合材料を開発し、充放電特性のさらなる向上を図るとともに、ナノ複合構造と充放電特性の相関性を詳細に調べ、充放電サイクル安定性向上のための構造設計指針を提示した。</p> <p>本論文は全5章から構成され、第1章では、本研究の目的、既往の研究、および本論文の構成に</p>			

ついて述べている。第2章では、Siナノ粒子を分散させた芳香族系有機溶媒に超音波を照射することにより、Siナノ粒子の凝集を防ぎつつ、粒子表面や粒子間隙にナノメートル厚のカーボン層をコートする新しい手法を開発し、本カーボンコーティング法がSiナノ粒子の充放電特性の向上に有効であることを示した。第3章では、SiとLiの反応に伴う体積変化のためのバッファ空間を有するSi/多孔カーボンナノ複合体の創製を目指して、ナノ多孔カーボンのSiナノ粒子によるポスト修飾を行い、カーボン細孔内への担持割合が高い試料ほど維持率は向上する傾向を見出した。第4章では、SiO<sub>2</sub>オパール・カーボン複合体を前駆体として、MgによるSiO<sub>2</sub>の還元、ついで副生成物(MgO, Mg<sub>2</sub>Si)や残存SiO<sub>2</sub>の除去処理により、ナノ多孔カーボン細孔内への優先的なSiやSiO<sub>x</sub>ナノ粒子の析出に成功した。また、SiO<sub>2</sub>オパール・カーボン前駆体をNaOHエッチングして予めナノ空間を導入し、同様の合成を行うことにより、ナノ空間体積やSiおよびSiO<sub>x</sub>ナノ粒子の分散状態を制御することにも成功した。ナノ空間を確保した同複合体は、高い放電容量とサイクル安定性を示し、また、複合体中の空隙体積当たりの活物質担持量が低いほど、発現容量およびサイクル容量維持率が高くなることを見出した。さらに、高容量化およびサイクル安定性の向上のためには、カーボンナノ空間の制御とともに、カーボンナノ細孔内でのSiナノ粒子の高分散化が必要であることも明らかにした。第5章では、上記内容を総括し、将来の展望を述べている。

以上のように本論文は、新しいSi系負極材料の合成およびそのナノ構造制御に成功し、さらにナノ複合構造と充放電特性の相関性を詳細に調べ、充放電サイクル安定性向上のための構造設計指針を提示している。これらの研究成果は、新規性を有し、学術的に大きなインパクトを与えたのみならず、今後ますます重要性が増すと予想される高性能な蓄電デバイス開発に多大の寄与をするものと評価できる。学位審査委員会は、エネルギー物質科学の分野において極めて有益な成果を得るとともに、工学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。