

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高エネルギー密度型電池の電極材料研究：ナトリウムイオン電池とリチウム空気電池
Title(English)	Studies on Electrode Materials for High Energy Density Secondary Batteries: Sodium Ion Batteries and Lithium Air Batteries
著者(和文)	由井悠基
Author(English)	Yuhki Yui
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10366号, 授与年月日:2016年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,中村 二郎,富田 育義,北村 房男,松下 伸広,平山 雅章
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10366号, Conferred date:2016/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	由井 悠基		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 中村 二郎
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub) 菅野 了次

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本博士論文は「Studies on Electrode Materials for High Energy Density Secondary Batteries: Sodium Ion Batteries and Lithium Air Batteries」と題し、ナトリウムイオン電池(SIBs)の負極に関する電気化学特性の評価、及び、リチウム空気電池(LABs)の空気極触媒/担体の合成と電気化学特性の評価をまとめたものであり、英語で記述され六章から構成されている。

第一章「General introduction」では、現状のリチウムイオン電池(LIBs)の課題を述べ、その課題解決をはかるポスト LIBs について述べている。各電池の特徴を概説し、中でも、資源戦略的に優位である SIBs と理論的に高エネルギー密度を有する LABs が有望な電池系であることを述べた上で、本研究の意義と、解決を目指す課題について記述している。

第二章「Mechanism of electrochemical sodium deposition/dissolution on sodium electrode」では、SIBs にとって有望な負極材料、且つ、電極材料研究の際の対極として使用される金属ナトリウムの電気化学的溶解・析出挙動について記述している。光学顕微鏡を用いた *in situ* 測定により、溶解・析出メカニズムを明らかにし、金属ナトリウムのクーロン効率との関連を述べた。析出表面の組成分析を行い、金属ナトリウムが均一に析出した箇所ではフッ素成分が高いことを明らかにし、添加剤などにより電極表面に良好な被膜を作製することで金属ナトリウムの析出形態の制御が行える可能性を示唆した。

第三章「Electrochemical properties of Sn-Co anode for sodium ion batteries」では、SIBs の負極として有望である Sn-Co 材料に着目し、そのサイクル特性改善を目的に、種々の結着剤を用いた負極を作製し電気化学特性を評価した。従来の結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)では、数サイクルで容量が大幅に減少する一方で、ポリアクリル酸(PAA)またはメチルセルロースナトリウム(CMC)を用いた場合には放電容量 400 mAh/g 以上を保ち安定して作動することを明らかにした。切削法による結着力測定により、これらの結着剤は PVdF よりも結着力が強いことが明らかとなった。また、光学顕微鏡による *in situ* 測定による膨張収縮率の測定の結果、PVdF を用いた電極では放電により 2.2 倍に膨張する一方で PAA 及び CMC を用いた電極では 1.4 倍程度に抑制され、更に、充電時には収縮することを明らかにした。これらの結果から、適切な結着剤の選択が良好な電気化学特性を得るための重要なファクターであることを示した。

第四章「Pt-Ru electrocatalysts for air electrodes of lithium air secondary batteries: Optimization of Pt/Ru composition ratio」では、ギ酸還元法を用いて合成した  $Pt_xRu_{100-x}$  触媒を用いて LABs のサイクル特性を改善した。Ru 添加量を増やすことで触媒粒子が微細化され、高分散担持されることを見出し、中でも、 $Pt_{10}Ru_{90}$  の組成が 2 nm 程度の粒径で最も微細となった。本触媒を LABs の空気極に適用した結果、8 サイクル後においても 805 mAh/g と比較的大きな放電容量を示し、安定した充放電サイクルが可能であることが明らかとなった。

第五章「Highly-ordered mesoporous carbon support materials for air electrode of lithium air secondary batteries」では、ナノオーダーの細孔が規則的に配列したカーボンを担体として用い、放電生成物のサイズ及び形状を制御することによって電気化学特性の向上を試みた。規則性カーボン多孔体として、細孔が 2 次元に配列した CMK-3 と 3 次元配列したカーボンレプリカ (CR) を用い、触媒は第四章で見出した  $Pt_{10}Ru_{90}$  触媒を用いた。 $Pt_{10}Ru_{90}/CMK-3$  及び  $Pt_{10}Ru_{90}/CR$  の初回放電容量はそれぞれ 103, 1000 mAh/g であり、大きな差がみられた。これは、CR の比表面積が 1135 m<sup>2</sup>/g と CMK-3(361 m<sup>2</sup>/g)に比べて大きく、CR の放電生成物析出サイトが多いためと想定している。また、 $Pt_{10}Ru_{90}/CR$  を用いた電池の方が過電圧が小さく、サイクル特性が良好であることを明らかにした。

第六章「Summary」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は SIBs と LABs の電極及び電極材料の合成、物性、電気化学特性について記述し、本電池系がポスト LIBs として有力であることに言及している。本成果は SIBs と LABs の電極設計指針となる材料の特性を示すものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

専攻：物質電子化学 専攻  
Department of  
学生氏名：由井 悠基  
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (理学)  
Academic Degree Requested Doctor of  
指導教員(主)：中村 二朗  
Academic Advisor(main)  
指導教員(副)：菅野 了次  
Academic Advisor(sub)

#### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Sodium-ion batteries (SIBs) and lithium air batteries (LABs) are very promising as post-lithium-ion batteries. Therefore, they have issues with their electrochemical properties which need further improvement in order to put into practical use. In chapter 2, electrochemical sodium deposition/dissolution behaviors in propylene carbonate-based electrolyte solution were observed by means of *in situ* light microscopy. First, granular sodium was deposited at pits in a sodium electrode in the cathodic process. Then, the sodium particles grew linearly from the electrode surface, becoming needle-like in shape. In the subsequent anodic process, the sodium dissolved near the base of the needles on the sodium electrode and the so-called “*dead sodium*” broke away from the electrode. As an overall result, we found that sodium has unsatisfactory irreversibility as the counter electrode for evaluating the electrode materials of SIBs. In chapter 3, electrochemical properties of Sn-Co anode materials with various kinds of binders [polyvinylidene difluoride (PVdF), polyacrylic acid (PAA), sodium polyacrylate (PAANa), sodium carboxymethyl cellulose (CMC), and polyimide (PI)] for SIBs were investigated to examine the correlation between cycle performance and the properties of electrode with binder. Sn-Co electrodes with PAA or CMC binders exhibited better cycle properties than with PVdF, PAANa or PI. To examine the correlation between the binders and electrode expansion rate, cross-sectional views of cells with various kinds of binders were observed by using light microscopy during the first cycle. The electrodes with PAA or CMC as binder showed slight changes in volume of about 140% after sodium ion insertion, and well shrunk to about 125 %. The electrochemical properties of Sn-Co electrodes were improved by employing suitable binders such as PAA or CMC. In chapter 4, to improve the cyclability,  $\text{Pt}_{100-x}\text{Ru}_x$ /carbon electrocatalysts with wide composition range of  $0 \leq x \leq 100$  was synthesized by the soft liquid process, and the electrochemical properties of the LAB cells loaded with the electrocatalysts into air electrodes was examined. The cell for the  $x = 90$  shows the highest average discharge voltage of 2.58 V, and the cell showed comparatively better cycle stability with discharge capacity of over 800 mAh/g at the 8th cycle. As a result, the  $x = 90$  sample was confirmed to be the optimized composition as the electrocatalyst for the air electrode. In chapter 5, to improve the cycle properties, the electrochemical properties of the LAB cells incorporating CMK-3 or carbon replica (CR) as highly-ordered mesoporous carbon support materials were examined. The specific surface area and total pore volume of the CR was found to be an order of magnitude larger than that CMK-3. The LAB cell incorporating  $\text{Pt}_{10}\text{Ru}_{90}$  electrocatalyst/CR exhibited a larger first capacity of more than 1000 mAh/g and a better cyclability (843 mAh/g up to 8 cycles) than the ones incorporating  $\text{Pt}_{10}\text{Ru}_{90}$ /CMK-3. These superior properties with CR were due to higher surface area and larger total pore volume than CMK-3. Consequently, CR is suitable as a carbon support material.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).