

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study of rechargeable lithium batteries with copper sulfides used as cathode materials
著者(和文)	Kalimuldina Gulnur
Author(English)	Gulnur Kalimuldina
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10626号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:谷口 泉,伊東 章,森 伸介,菅野 了次,西方 篤
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10626号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Kalimuldina Gulnur		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	谷口 泉	准教授	審査員	西方 篤	教授
	審査員	伊東 章	教授			
		森 伸介	准教授			
		菅野 了次	教授			

論文審査

の要旨 (2000 字程度)

本論文は“**Study of Rechargeable Lithium Batteries with Copper Sulfides Used as Cathode Materials**”と題し、英文で書かれており、以下の5章より構成されている。

第1章“**Introduction**”では、本研究の背景を述べ、リチウム二次電池正極材料の現状を概観し、硫化銅系正極材料(Cu₂S,CuS)の有用性、及びその問題点を明らかにし、本研究の目的と意義を述べている。

第2章“**Synthesis of Stoichiometric Cu₂S by Spray Pyrolysis Followed by Heat Treatment and Its Electrochemical Characterizations**”では、噴霧熱分解法とその後の二次焼成により化学量論組成の単斜晶構造を有するCu₂Sを合成し、これをAl集電体上に塗布して正極とし、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し充放電サイクル試験を行い、合成した材料のリチウム二次電池特性について調べている。また、充電および放電後の正極のex situ X線回折(XRD)による結晶構造解析により、充放電プロセスにおける電気化学反応について考察している。その結果、作製したセルは0.1Cの充放電速度において335 mAh g⁻¹(理論容量の99.4%)の初期放電容量を示すこと、初期から5サイクルの間で単斜晶構造のCu₂Sが正方晶構造のCu_{1.96}Sに変化すること、サイクルが進むにつれて充電容量が不規則に増加しクーロン効率が減少することが明らかにされている。さらに、この充電容量の不規則な増加とクーロン効率の減少は、放電後に生成するCuが集電体であるAlと一部合金を形成し、これによりリチウム多硫化物(Li₂S_x, 2 < x ≤ 8)の電解液への溶出が促進されることが原因であると結論付けている。

第3章“**Electrochemical Characterizations of Stoichiometric Cu₂S Electrode Coated on Carbon Fiber Paper and Cu Foil Current Collectors**”では、第2章で得られた化学量論組成のCu₂SをCarbon Fiber Paper(CFP)集電体、さらにはCu集電体上に塗布して正極を作製して充放電サイクル試験を行い、これらの集電体を用いた電極は、Li₂S_xの電解液への溶出を抑えることができ、良好なサイクル特性と高いクーロン効率を示すことを明らかにしている。また、Cu集電体を用いた場合は、さらに高速充放電特性も改善されることを見出している。

第4章“**Synthesis of CuS_{1+x} (0 ≤ x ≤ 0.61) by Spray Pyrolysis Followed by Heat Treatment and Their Electrochemical Characterizations**”では、まず、化学量論組成のCuSおよび硫黄過剰CuS_{1+x} (0 < x ≤ 0.61)の合成条件を検討し、その後、化学量論組成のCuSについてCFPおよびCuを集電体として用いた正極を作製し、充放電サイクル試験、さらに充電および放電後の正極のex situ XRDによる結晶構造解析により、充放電プロセスにおける電気化学反応について考察している。その結果、CFPを集電体として用いたCuS正極では、放電後、Li₂SとCuが生成するが、充電後それらの一部しかCuSには戻らず、初期の数サイクルの間で充放電容量が大きく減少すること、これに対してCuを集電体として用いると、初期の数サイクルにおける急激な充放電容量の減少を抑えられることを明らかにしている。しかしながら、サイクルが進むに伴い、Cu₂S正極と同様なLi₂S_xの電解液への溶出の問題が生じたが、この問題は、正極とセパレータの間にCFPを挿入する新規なセル構造を導入することで解決できることを見出している。また、Cuを集電体に用いた硫黄過剰CuS_{1+x} (0 < x ≤ 0.61)正極では、x=0.58の組成において大きな初期放電容量(約900 mAh g⁻¹)を示し、このCuS_{1.58}をアセチレンブラックと複合化することで、更なる電池特性の改善が見られることを明らかにしている。

第5章“**Summary**”では、以上の結果を総括している。

これを要するに、本論文は、硫化銅系正極を用いたリチウム二次電池の充放電メカニズムを明らかにし、充放電容量およびサイクル特性に優れたリチウム二次電池の開発における有益な知見を得たものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。