



Title	Fabrication of Aluminum Secondary Battery with Composite Cathode Using sp ² Carbon Material
Author(s)	上村, 祐也
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82210
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (上村 祐也)

論文題名

Fabrication of Aluminum Secondary Battery with Composite Cathode Using sp^2 Carbon Material
(sp^2 炭素系材料を正極に用いたアルミニウム二次電池の作製)

論文内容の要旨

本論文は、次世代電池として注目されているアルミニウム二次電池の実用化を目的に、 sp^2 炭素系材料を正極に用いることに着目し、材料の特性が電池性能に及ぼす効果についての調査結果を述べるとともに、正極の作製手法の確立と高性能化を検討した結果について述べた。本論文は序論、1章、2章、3章、総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、意義について記した。太陽光、風力等の自然エネルギーの活用により、ゼロ・エミッションの低環境負荷型社会への転換が避けられない状況にある今、自然エネルギーから得られた電気エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵することのできる二次電池に対する期待はますます大きくなっている。この期待に応えるべく新たな二次電池の研究・開発が活発化しており、資源量に恵まれ、安価かつ体積エネルギー密度(8040 mAh cm^{-3})の高いアルミニウム金属を負極に利用したアルミニウム二次電池はその選択肢の1つとして注目されている。その電解液として塩化アルミニウム系イオン液体が用いられるが、このイオン液体中で利用できる有望な正極材料は少ない。本論文では、その課題に取り組むことになった研究背景と得られた研究成果について記載した。

第1章には、活性炭繊維布およびそれにグラフェン被覆処理を施した2種類の炭素材料をアルミニウム二次電池用正極として利用した際の電気化学挙動を調査した結果を記載した。活性炭繊維布正極は比表面積が大きいいため、電気二重層キャパシタ用電極に利用されることが多く、本研究においてもイオン種の吸脱着による非ファラデー反応に帰属できる挙動を確認した。グラフェン被覆処理によって活性炭繊維布に層状構造体を形成させた正極については、非ファラデー反応だけでなく、グラフェン層間へのアニオンの電気化学的挿入・脱離反応も進行することを見出した。これらの炭素材料についての正極性能を精査したところ、グラフェン被覆処理を施すことによって容量を損なうことなく高速充放電が可能になることを明らかにし、グラフェンのような sp^2 炭素系材料が正極性能の向上に有用であると結論付けた。

第2章には、粉末状の sp^2 炭素系材料である薄片状グラファイトをポリスルホンバインダーで基板上に固定した合材電極について、添加する導電助剤の種類や組み合わせが性能に与える影響を調査した結果を記述した。実用電池で使用されている合材電極は、電極材料が分散した溶液を電極基板上に塗布・乾燥させることで作製される。その手法によって、薄片状グラファイトとポリスルホンバインダーからなる合材電極を作製し、それが薄片状グラファイトへのアニオンの挿入・脱離反応を利用した正極として機能することを確認した。さらに3種類の導電助剤を用いて電極を作製し性能評価を行ったところ、ケッチェンブラックと気相法炭素繊維の両方を添加することで高速充放電性能が大きく向上し、1分以内に充電可能な正極を作製することに成功した。

第3章には、電極の耐久性に影響を与えるポリマーバインダーに着目した研究結果を記した。塩化アルミニウム系イオン液体電解液に対して良好な化学的安定性を示したバインダーを用いて薄片状グラファイト合材電極を作製することで、バインダーの種類が正極性能に及ぼす影響についての調査を行った。ポリイミドバインダーを用いた合材電極は他のポリマーを用いた電極よりも優れた耐久性を示すことを確認し、充放電を3000回繰り返しても充放電容量が維持できることを見出した。さらに、ポリイミドバインダーを用いることで、合材電極中に占めるバインダーの重量比を20 wt%から10 wt%へ低減させることに成功した。これらの結果は、合材電極に占める薄片状グラファイトの割合を増大できることを意味しており、適切なバインダーを選択することで耐久性の向上だけでなく、正極単位面積あたりの充放電容量密度の増大が可能であることを明らかにした。

総括では、博士論文全体に対する位置づけに言及しながら、各章で記述した研究成果について包括的に述べた。本研究を通じて見出した sp^2 炭素系材料のアルミニウム二次電池用正極活物質としての有用性について記述し、それらを使った合材正極作製法を確立したことで、これまで明らかにならなかった導電助剤やポリマーバインダーの種類が正極性能へ与える影響についての知見を記載した。本研究で蓄積できたこれらの知見は今後のアルミニウム二次電池用正極材料の開発にも適用することができる成果である。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (上 村 祐 也)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 古澤 孝弘
	副 査	教授 佐伯 昭紀
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 藤内 謙光
	副 査	教授 中山 健一
	副 査	教授 能木 雅也
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 南方 聖司

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代電池の候補の一つであるアルミニウム二次電池の実用性向上を目的とし、 sp^2 炭素系材料を活用した正極の開発及びそれを用いた二次電池に関する研究成果についてまとめている。アルミニウム金属を負極とするアルミニウム二次電池では、塩化アルミニウム系イオン液体が有力な電解液の候補として考えられているが、このイオン液体中で利用できる正極材料が少ないことが最も大きな課題となっている。申請者は、炭素材料の多様性と化学的安定性に着目し、炭素材料の種類が電池性能に与える影響を議論した上で、正極の作製手法の確立とその高性能化を検討した結果について述べている。本論文で紹介されている主たる結果について以下に示す。

(1) 活性炭繊維布とそれにグラフェン被覆処理を施した2種類の炭素材料について、アルミニウム二次電池用正極として利用した時の電気化学的挙動と性能を評価した結果がまとめられている。活性炭繊維布はイオン種の吸脱着による非ファラデー反応に起因する挙動を示すが、グラフェン被覆処理によって活性炭繊維上に層状構造体を形成させることで、その層間へのアニオンの電気化学的挿入・脱離反応も同時に進行するようになることを見出している。この調査結果より、グラフェン等の sp^2 炭素系材料が正極性能の改善に有用であることが述べられている。

(2) 粉末状の sp^2 炭素系材料である薄片状グラファイトをポリスルホンバインダーによって基板上に固定することで合材電極を作製し、添加する導電助剤の種類や組み合わせが性能に与える影響を調査した結果が記述されている。実用電池で使用されている電極作製法に基づいて合材電極の作製を行い、それが薄片状グラファイトへのアニオンの挿入・脱離反応を利用した正極として機能することを明らかにしている。3種類の導電助剤を用いた電極の性能評価も行っており、ケッチェンブラックと気相法炭素繊維の両方を添加した正極を用いることで1分以内の高速充電を実現している。

(3) 塩化アルミニウム系イオン液体に対して良好な化学的安定性を示したポリマーを利用して薄片状グラファイト合材電極を作製し、ポリマーバインダーの種類が正極性能に及ぼす影響を調査した結果について述べられている。ポリイミドバインダーを用いることで耐久性の向上を達成しており、合材電極中のバインダー比率を低減させることにも成功している。これにより、合材電極に占める薄片状グラファイトの割合が増大するため、正極単位面積あたりの充放電容量密度を向上させることが可能になると述べられている。

以上のように、本論文はアルミニウム二次電池用正極活物質としての sp^2 炭素系材料の有用性を調査し、それを用いた正極の採用によって実用的な二次電池が作製できることを見出しており、得られた知見は今後の電池研究への貢献が期待できる重要なものであることを示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。