Material development of next-generation-secondary batteries for communication facilities

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2017-10-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42262

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



次世代型通信用二次電池材料の開発

Material development of next-generation-secondary batteries for communication facilities

電子情報科学専攻 環境エネルギー材料創成講座 蓑輪 浩伸

(主任指導教員:高橋 和枝, 指導教員:林 政彦)

Lead acid batteries are used as a backup power supply for telecommunication facilities when there is a power outage. There is a need for a next generation battery with a very long discharge time and low cost because installation site and budget are limited. We focused our attention on lithium-air batteries with a very high energy density and sodium-ion batteries formed with inexpensive material. For the development of next generation batteries, we investigated air (positive) electrode material which is one of the most important component in lithium-air batteries and Prussian blue as a rare-metal free material for the positive electrode of the sodium-ion batteries. First, we examined the electrochemical properties of 14 kinds of carbons for air electrodes. Carbons with a high surface area and a large number of nanometer-sized pores showed the largest discharge capacities. However, a charge and discharge cycle performance of the air batteries including these carbons was very poor. We investigated the use of many kinds of electrode catalysts to improve the cycle performance. As a result, the air battery including a $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ catalyst showed a large capacity of more than 400 mAh/g at the 6th discharge. The capacity loss of this battery was only 20%. Next, a Na cell with a Prussian blue positive electrode exhibited a first discharge capacity of 57 mAh/g. However, the disch argecapacity rapidly decreased. It appears that electron conductivity is gradually lost. Then, we attempted to improve the cycle performance of the cell with a positive electrode using high conductivity carbon, ketjen black EC600JD. As a result, a positive electrode of Prussian blue and ketjen black exhibited a first discharge capacity of 67 mAh/g and exhibited a retention of more than 80% at the 40th cycle. Moreover, the positive electrode was improved owing to dehydration caused by the thermal treatment of the Prussian blue.

1. 研究背景

昨今、自然エネルギーを用いる際の電力平準化や、緊急災害時 等の非常用電源として二次電池の重要性が高まっている。特に、 国内の情報インフラを支える通信設備においては、常時相当量の 電力を使用しており、停電などの非常時にも安定的な電力供給が 必要になることから、大量のバックアップ用鉛蓄電池を備えてい る。そのような中、長時間の停電に耐えうる電池容量の確保、都 心部等では電池の設置スペースの不足が問題になっており、また、 非常用電源のためコストを極力抑えることが求められていること から、高エネルギー密度で低価格な二次電池が求められている。

2. 本研究の目的

現状の鉛蓄電池でのバックアップ時間は主に3時間であるが、 1日以上のバックアップを可能にしたいなどのニーズがある。設 置スペース不足への対処については、床を二重化するなどの対応 がなされている。このような問題を解消するためには、鉛蓄電池 のおよそ16倍以上のエネルギー密度を有する電池が必要となる。

高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池(LIB) が考えられる。LIB の現状の性能では、鉛蓄電池より重量当たり およそ8倍のエネルギー密度を有するが、性能向上は頭打ちとな っており、他の電池系について検討する必要がある。またLIBの コストも生産性の向上により年々下がってきていたが、近年では 電池価格は下げ止まり、材料費が電池コストに占める割合が大き くなっている。さらに、リチウム資源は偏在的に存在し、埋蔵国 の中には社会情勢が不安定な国も多く散見され、以前に供給を抑 制された事例もあるなど、安定的なLIBの生産、供給の懸念材料 として問題となっている。

図1は、NEDO がまとめたリチウムイオン電池に代わる電池の 候補を示している(新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) の公表したグラフ[1]を書き起し編集)。高エネルギー密度を有す る電池として金属空気電池、資源リスクが少なく、材料の低コス ト化が期待できる電池としてナトリウムイオン電池があげられる。

金属空気電池は、酸素を空気中から取り込むため電池内部に正 極活物質を充填する必要が無く、負極金属を大量に充填できるこ とから大容量である。特に負極活物質にリチウムを用いた場合、 最も大きな理論エネルギー密度を有することからリチウム空気電 池に着目し、現状のバックアップ用二次電池のニーズを満たす電 池が実現できるかについて検討を行う。また、資源が豊富なナト リウムを用いたナトリウムイオン電池に着目し、LIB と同等程度 のエネルギー密度を有する、低価格な電池としての実現可能性に ついて検討を行う。



図1 LIB に代わる電池の候補((NEDO)の公表したグラフ を書き起し編集)

3. 研究方針

3.1. リチウム空気電池

図2にリチウム空気電池の動作原理を示す。リチウム空気電池 は、金属リチウム負極、有機電解液、カーボンと触媒及び結着剤 からなる正極(空気極)から構成される。放電時は、負極でリチ ウムイオンが電解液中に溶出し、放電生成物である酸化リチウム (LiO_x)が空気極に析出する。充電時には、逆反応で放電生成物 がLi⁺とO₂に分解され、O₂は電池外へ排出される。リチウム空気 電池の空気極では、図2に示すように放電生成物の充放電に伴う 分解・析出が起きる反応場である固相(カーボン又は触媒) –液 相(電解液) –気相(酸素)が互いに接触する三相界面が形成さ れる。



図2 リチウム空気電池の動作原理

リチウム空気電池の研究は、1996年の Abraham らの報告が最初 であり、2007年の Bruce らの報告を皮切りに盛んに研究されるよ うになった[2-7]。しかし、これまで空気極基材であるカーボン材 料の系統的な検討はなされていないことから、本研究では、リチ ウム空気電池の最重要構成要素と考えられる空気極基材となるカ ーボン材料が電池性能に与える影響について調査する。また、金 属空気電池全般の課題として、充放電反応の可逆性が乏しいこと が想定されることから、この課題を解決する充放電反応の可逆性 を向上させるための触媒材料に関する検討を行う。

空気極の性能向上のために、空気極基材であるカーボン材料に 関する知見を得ることは非常に重要である。そこで、電池特性に 大きく影響を与えると考えられるカーボンのパラメータとして、 ①表面積、②細孔、③電解液に対する濡れ性に着目した.図3に カーボン表面での電極反応の概略図を示す。これらのパラメータ は三相界面の形成に影響し、これらの制御により反応サイトを多 く形成させることで、大容量化が期待できる。これらのパラメー タと放電特性との相関を、種々のカーボン材料を用いて検討し、 カーボンを選定する上での基準となるパラメータを決定するとと もに、本研究に用いるカーボン材料を選定する。



◎リチウム(Li) ○酸素(O) ●カーボン (C)

図3 正極のカーボン表面の概略図と電池性能に影響するパラメータ

次に、充放電サイクル性能が乏しいことが想定されることから、 触媒の検討が必要となる。触媒の導入により、放電時では放電生 成物の析出が促進され、充電時には放電生成物の分解が促進され ることによって、サイクル特性が向上すると考えられる。触媒材 料の候補としては、亜鉛空気電池開発における水系電解液中での 検討実績[8]を考慮し、遷移金属単独酸化物、ペロブスカイト型酸 化物について検討を行う。特に遷移金属系酸化物については、混 合原子価状態でイオン価数が変化しやすく、不定比性を有してい ることから酸素吸着に有利となり、触媒反応が促進されることが 期待される。これらの検討により、性能目標として電池全体のエ ネルギー密度が鉛蓄電池の16倍(LIBの2倍)以上となるよう、 空気極重量当たりの容量として、600 mAh/g、150 サイクル(初期 容量の80%以上)を達成する。

3.2. ナトリウムイオン電池

LIB では、正負極中のリチウムイオンの脱挿入により充放電反応が繰り返されるが、ナトリウムイオン電池はLIB のホストイオンがナトリウムに変わり、充放電の反応機構は同様となる。現在検討されているナトリウムイオン電池の正極は、LIB 同様、コバルトやニッケルなどの高価な材料が多く検討されている[9-17]。より安価なナトリウムイオン電池の実現に向け、レアメタルフリーな正極活物質材料として、最大 126 mAh/g の理論容量を示し、格子間距離が大きく良好なナトリウムイオンの脱挿入が期待できるプルシアンブルー(化学式 Fe₄[Fe(CN)₆]₃: PB と略記)に着目し、本材料の電気化学的性能向上に関する検討を行った。

図4にPBの単位格子の模式図を示す。PB (空間群 Fm3m) は、 リチウムイオンの脱挿入が可能であることが報告されており[18]、 格子間距離がa=b=c=10.19Åと大きいため、イオン半径の大き いナトリウムイオン (Na⁺: 0.97Å、Li⁺: 0.68Å) が安定的に挿入・ 脱離ができる可能性がある。初期検討として、LIBの正極と同様 の構成材料で電気化学特性について検討し、容量やサイクル特性 の改善に向けた指針について検討し、性能目標として、LIB 正極 と同程度のエネルギー密度として、115 mAh/g、150 サイクル(初 期容量の 80%以上)を達成する。



4. 実験方法

4.1. リチウム空気電池

空気極は、カーボン、触媒、PTFE 粉末を所定比で混合後、ロ

ール成形でシート状(直径 22mm、厚さ 0.5mm)に加工することに より作製した。負極には金属リチウムシート(直径 15mm、厚さ 0.6mm)、電解質には 1mol/1 LiPF₆/炭酸プロピレン(PC)をそれぞれ 用いた。図5に今回使用したリチウム空気電池セルの写真および 模式図を示す。リチウム空気電池セルは、空気極シートの片面が 乾燥空気に曝され、もう一方の面が電解液に接触するように作製 した。

充放電試験は、既報告を参考に乾燥空気中(露点:-50℃以下)、 電流密度 0.1 mA/cm²[2-7]、電圧範囲 2.0~4.5 V で行った。

各種試料の表面積は、N₂を吸着媒とする BET 法、細孔は水銀 圧入法、電解液の濡れ性は電解液と電極の接触角を計測すること によりそれぞれ測定した。



図5 リチウム空気電池のセル写真と模式図

4.2. ナトリウムイオン電池

空正極は、正極活物質として PB 粉末、導電助剤としてアセチ レンブラックもしくはケッチェンブラック(KB)、結着剤として PTFE 粉末を重量比で 70:25:5 となるように混合し、ロールプレス でシート状(直径 16mm、厚さ 0.5mm)に圧延し、同径のチタン メッシュ上に圧着することにより作製した。正極の作製はすべて、 露点-50℃の乾燥空気中で行った。負極は金属ナトリウムシート

(直径15mm、厚さ0.8mm)、電解液は1mol/1NaClO₄/PCを用いた。 図6に充放電試験に用いた2極式電気化学セルを示す。既報告

[9-17]を参考にセルの作製および電気化学測定は室温、水分 0.1ppm以下のAr雰囲気のグロ ーブボックス中で行い、充放電 試験は、電流密度0.5 mA/cm²、 電圧範囲 2.0~3.5 Vで測定した。



 $Electrolyte: 1 mol/l-NaClO_4/PC$

図6 電気化学セル

5.実験結果および考察

5.1. 種々のカーボン材料を用いたリチウム空気電池用 空気極の電気化学特性

最初に、リチウム空気電池の重要な構成要素である空気極において、種々のカーボン材料の電池性能に与える影響について調査 し、カーボンの選択基準について検討を行った。

表1に今回検討した種々のカーボンの、試料名、略称、表面積 (メーカの公表値)を示す。図7にこれらのカーボンを空気極と して用いたリチウム空気電池の放電曲線を示す。放電容量は空気 極重量で規格化した。ケッチェンブラック KB-EC600JD(K6)が、 放電容量 792mAh/g と最大で、非常にフラットな放電プラトーを 示した。同等の比表面積を有する Printex XE2(P2B)は、容量は比 較的大きいものの放電電圧は低かった。最も高い比表面積をもつ アルカリ賦活処理活性炭 Maxsorb3100(M3)は、放電電圧が 2.75V と最も高かったが、放電容量は上記カーボンより低かった。また、 上記カーボンより低表面積のアセチレンブラック Denka Black(DB) や高結晶性のグラファイト HSAG300(H3)は、放電電圧

表1 空気極に用いたカーボン材料

試料	略称	メーカ
カーボンブラック		
Denka Black	DB	Denki Kagaku Kogyo
Super S	SS	MMM Carbon
Vulcan XC-72	v	Cabot Corp.
KB EC300J	K3	Ketjen Black Int. Co.
KB EC600JD	K6	Ketjen Black Int. Co.
Super P	SP	TIMCAL Ltd.
ENSACO 350G	Е	TIMCAL Ltd.
Printex XE2	P2	Evonik Degussa GmbH
Printex XE2-B	P2B	Evonik Degussa GmbH
アルカリ賦活活性炭		
Maxsorb 1470	M1	Kansai Coke and Chemicals
Maxsorb 2400	M2	Kansai Coke and Chemicals
Maxsorb 3100	M3	Kansai Coke and Chemicals
グラファイト		
MCMB	М	Osaka Gas
HSAG300	Н	TIMCAL Ltd.



図7 種々のカーボン材料を空気極に用いたリチ ウムイオン電池の放電曲線

が約2.50V と低く、放電容量も高表面積カーボンより小さい値を 示す傾向が見られた。これらの特性の差異は、カーボン材料それ ぞれの比表面積、多孔性、結晶性、粒径、濡れ性などの要因が影響していると考えられる。

図8に、水銀圧入法による放電容量とカーボンの比表面積との 相関を示す。比表面積が2~1270m²/gの範囲にあるカーボンブラッ ク及びグラファイトについては、比表面積と放電容量はほぼ比例 関係にあることがわかる。また、アルカリ賦活活性炭(Maxsorb、 1470~3100m²/g)は、ミクロンサイズのカーボン粒子を、KOH水溶 液中に浸漬することによって調製されたものであり、浸漬により 多孔性が増加し、比表面積も増大している。アルカリ賦活活性炭 も、他のカーボンと傾向が異なるものの、放電容量と比表面積は 比例関係にある。なお、アルカリ賦活活性炭は、粒径がミクロン サイズと他のカーボンと比較して非常に大きいため、導電性やガ スの透過性に差異が生じ、他のカーボンと異なる依存性が見られ たと考えられる。



図9に、カーボンの細孔分布より求めたメソポア(孔径: 2~50nm) 及びマクロポア(50nm 以上)に対する細孔体積と放電容量の相関 を示す。図より、放電容量は、マクロポア体積と依存性が見られ ないのに対し、メソポア体積とは大まかな比例関係がみられる。 これは活性サイトであるカーボン-電解液-酸素の三相界面が、メ ソポアに代表されるカーボンの微細構造内で形成されることを示 していると考えられる。なお、別途の検討よりカーボンの比表面 積とメソポア体積とが比例関係にあることが確認されたことから も、多量のメソポアが存在することによって高表面積化がなされ たカーボンが空気極基材として適していることがわかった。

次に、カーボン電極の濡れ性を、電極上に極少量の有機電解液 (1mol/LiPF₆/PC)を滴下し、光学顕微鏡を用いて接触角を直接測定 することにより評価した。図10に、種々のカーボン材料を用いた 空気電池の放電容量と上記の手法で求めた接触角との相関を示す。 図より、明確な相関ではないが、接触角が小さい、すなわち濡れ やすいカーボン電極が、大きな放電容量を示す傾向にあることが 分かる。今後、これらの高活性電極の濡れ性が適切な領域にある のかを確認するために、電極の長期的な安定性についても検討す る必要があると考えられる。なお、カーボン電極の有機電解液に 対する濡れ性は、別途測定により水に対する場合と比較して、接



図9 放電容量とカーボンの単位重量当たりのメ ソポア体積との相関



メソポア体積との相関

触角が小さく濡れやすいことを確認した。しかしながら、濡れ性 に関するカーボン電極の序列は、水の場合と同様の傾向を示した。 この結果は、水系電解質で得られた濡れ性に関する知見が、有機 電解液の場合でも活用できることを示している。このように、電 極の濡れ性は、疎水性と親水性のバランスを適切に制御すること が重要である。以上より、種々のカーボン材料の性状が、リチウ ム空気電池の電気化学特性に与える影響については、比表面積、 細孔分布、電解液と電極の濡れ性が非常に重要なファクターであ ることが分かった。

図11は、前項で検討した結果、最も良好な放電特性を示した K6を空気極基材として用いたリチウム空気電池の充放電曲線を 示している。充放電サイクルによる著しい容量の減少が確認され た。このことから、充放電反応の可逆性を向上させることが重要 であると考え、触媒に関する検討を行った。

5.2. Mn-Fe 系ペロブスカイト型酸化物触媒を混合した空気極の電気化学特性

触媒材料の候補としては前述の通り、遷移金属単独酸化物、ペロブスカイト型酸化物(ABO₃: A=ランタノイド金属、アルカリ 土類金属、B=遷移金属)について検討を行った。遷移金属単独



図 11 K6 を空気極基材として用いたリチウム 空気電池の充放電曲線

酸化物については種々の酸化物について検討を行い、Mn酸化物 が良好な特性を示し、さらにMnの一部をFeに置換した場合に特 性が改善されたという結果が得られたことから、ペロブスカイト 型酸化物のBサイトにMnを用い、Mnの一部をFeで置換した場 合について検討した。図12(a)に、今回の検討で最も良好な性能を 示したペロブスカイト型酸化物La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O₃(LSFM):K6: PTFE = 5:3:2で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の放 電曲線を示す。LSFMを混合した空気極は、カーボンのみの場合 に比べ充電電圧が約0.3V減少し充電容量も大きくなった。これ は、触媒の混合により空気極の酸素発生に対する活性が高くなり、



図 12 La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O₃を用いたリチウム空 気二次電池の(a)充放電曲線、(b)サイクル特性

放電生成物の可逆性が向上したことが原因と考えられる。また、 図 12(b)にサイクル特性を示す。6 サイクルで 400 mAh/g 以上を維持しており、サイクル特性においても向上が見られた。

5.3. プルシアンブルー含有正極を用いたナトリウムイオ ン電池の電気化学特性

図13に、PB 粉末とAB を正極材料として用いたナトリウム電 池セルの充放電曲線およびサイクル特性を示す。初回放電容量は 57 mAh/g、充電容量は45 mAh/gを示し(容量は正極活物質重量 で規格化)、充放電が可能であることが確認された。しかし、サイ クルを繰り返すことにより容量が急激に低下し、充放電電圧差が 増大し、7 サイクル目以降では容量は数 mAh/g 以下となった。ま た、7 回目までの各サイクルにおいて、放電容量に対し充電容量 が減少し、次の放電では前回の充電容量と同程度の放電容量が得 られていることがわかる。よって急激な放電容量の減少は、放電 時における不可逆成分の生成による失活化、および電極の電子伝 導性の低下による電極抵抗の上昇により過電圧が増大し、放電容 量が減少したと考えられる。そこで、不可逆成分生成の要因を検 討した。

充放電試験前後のPB 含有正極のXRDパターンを図 14 に示す。 充 放 電 試 験 前 の 正 極 で は そ れ ぞ れ 、 Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (PDF No.00-052-1907)と PTFE (PDF No.00-047-2217)に帰属されるピー クが確認された。初回放電後の正極においては、上記のピークの



図13 ABを含有する正極を用いたナトリウム 電池セルの充放電曲線



図 14 充放電試験前後における PB 含有正極の XRD パターン:(1)試験前,(2)初回放電後,(3)初回充電後, (4)2 回目放電後,(5)50 回目充電後

他に Na₄Fe(CN)₆ (PDF No.00-001-1026)に帰属されるピークが確認 された。初回放電後の充電においては、Na₄Fe(CN)₆が残存し、50 サイクル後においては、相対的に生成量が多くなった。このこと から、Na₄Fe(CN)₆が不可逆成分となり失活化し、電極抵抗成分と なり、サイクルを繰り返すごとに容量が減少した原因となったこ とが考えられる。

PB 粉末と KB を正極として用いたナトリウム電池セルの充放 電曲線を図 15 に示す。初回放電容量は 67 mAh/g を示し、40 サイ クル後も 80%以上の容量を維持するなど、正極活物質中の良好な ナトリウムイオンの脱挿入が可能であることが示唆された。しか し、理論容量の6割程度の容量しか得られていないことから、更 なる特性改善について検討を行った。PB は水分子を吸着しやすく、 合成時、水分子がホストイオンの挿入サイトの一部に存在してい ることが報告されている[18]。そこで PB の熱処理による脱水を行 うことで、ナトリウムイオンの挿入サイトを増大させることによ り、更なる容量の改善を試みた。

図16は、PB 粉末のTG-DTA の測定結果を示している。測定は、 大気中において室温から 300℃まで、昇温速度 5℃/min で加熱し た。得られた結果から、110℃付近に吸熱を伴う急激な質量減少が 観察され、熱処理により PB の脱水がなされたことが示唆された。 Ar 雰囲気中、150℃、5 時間熱処理した PB 粉末と KB を含有する 正極を用いたナトリウム電池セルの充放電曲線を図 17 に示す。初 回放電容量は 88 mAh/g を示し、40 サイクル後も 80%以上の容量 を維持していた。熱処理していない PB を用いた場合に比べ容量 が増大した。これは、PB を熱処理したことによる脱水により、ナ トリウムイオンの挿入サイトが増大したことや、水分子の重量が 軽くなったためと考えられる。さらに、熱処理していない PB を 用いた場合に比べ過電圧が低減されたことから、PB の導電性が向 上したことが考えられる。

熱処理されたPB含有正極の充放電試験前後のXRDパターンを 図 18 に示す。充放電サイクル後にピーク位置が低角側にシフトし ていることが確認された。各XRDパターンからシェラーの式を 用いて PB 結晶の格子間距離を算出したところ、充放電試験前で は 10.20Å、50 回目の放電後では 10.26Åとなった。Na イオンの 挿入・脱離により PB が若干膨張し、少しずつ失活化し、これが サイクルによる容量減少の原因の一つとなったと考えられる。



図 15 PB と KB を含有する正極を用いたナトリ ウム電池セルの充放電特性



図 17 150℃で熱処理した PB と KB を含有する正 極を用いたナトリウム電池セルの充放電特性



図 18 充放電試験前後における 150℃で熱処理した PB 含有正極の XRD パターン

6.まとめ

リチウム空気電池の空気極基材であるカーボン材料について検 討を行い、空気極基材の重要となるパラメータに関する知見が得 られた。また、サイクル特性の向上に向け、Mn-Fe 系ペロブスカ イト型酸化物を触媒として用いたところ、触媒の効果により可逆 性が向上しサイクル特性が改善された。

また、ナトリウムイオン電池用正極材料として PB を用いた 正極の電気化学特性について評価を行った。PB はナトリウムイオ ンの電気化学的挿入・脱離が可能であり良好なサイクル特性を示 した。さらに PB を熱処理し脱水することで、容量が増大し過電 圧が小さくなるなど電気化学特性が改善された。

リチウム空気電池は、正極重量当たりのエネルギー密度が実 験段階で従来のLIB 正極の2倍以上を示すなど、高エネルギー密 度電池としての可能性が示唆された。今後はサイクル特性の更な る改善が必要であるとともに、安全性や安定的なサイクルを可能 とする負極や電解質材料、良好な酸素拡散や漏液防止のための正 極構造の検討などが重要になる。

また、ナトリウムイオン電池用正極として、PB は実験段階にも関わらず、理論容量の75%、良好なサイクル特性を示し、PB をナトリウムイオン電池用正極材料として用いることにより、レアメタルフリーで安価な二次電池を実現できる可能性が示唆された。 今後は更なる電極の電子伝導性向上、脱水条件の最適化による容量の増大、異元素置換などによる活物質材料の安定性向上に向けた検討などが必要である。

参考文献

- NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf 〈2014.12.2 参照〉
- [2] K. M. Abraham, Z. Jiang, J. Electrochem. Soc., 143, 1 (1996).
- [3] A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce, J. Power Sources, 174, 1177 (2007).
- [4] A. Dobley, C. Morein, K. M. Abraham, 208th Meeting of the Electrochemical Society, Abst., 823 (2005).
- [5] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, J. Power Sources, 146, 766 (2005).
- [6] J. Read, J. Electrochem. Soc., 149, A1190 (2002).
- [7] A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce., J. Power Sources, 174, 1177 (2007).
- [8] 林政彦、博士論文 "Mn 系ペロブスカイト型酸化物触媒を用いた金属-空気電池用ガス拡散型酸素電極に関する研究"、九州大学、p. 12 (2000).
- [9] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochem. Commun., 12, 355 (2010).
- [10] S. Komaba, T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai, ECS Trans., 16, 43 (2009).
- [11] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Adv. Funct. Mater., 21, 3859 (2011).
- [12] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J. B. Goodenough, Chem. Commun., 48 6544 (2012).
- [13] J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, Adv. Energy Mater., 2 (2012) 410.
- [14] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Nat. Commun., 1038 (2012).
- [15] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, Electrochem. Commun., 13, 1225 (2011).
- [16] S. I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 158 (2011) A1067.
- [17] S. Okada, M. Ueno, Y Uebou, J. Yamaki, J. Power. Sources, 146, 565 (2005).
- [18] N. Imanishi, T. Morikawa, J. Kondo, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Kinugasa, T. Yamagishi, J. Power Sources, 79, 215 (1999).

投稿論文

- H. Minowa, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. Takahashi, "Mn-Fe-based oxide electrocatalysts for air electrodes of lithium-air batteries", Journal of Power Sources, 244 pp.17-22, (2013).
- [2] <u>H. Minowa</u>, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, "Electrochemical properties of carbon materials and

 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ electrocatalysts for air electrodes of lithium-air secondary batteries", Electrochemistry, 78, 5, pp.353-356, (2010).

- [3] <u>H. Minowa</u>, Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. I. Takahashi, "Characterization of Prussian blue as positive electrode materials for sodium-ion batteries", Solid State Ionics, 262, 1, pp.216-219, September (2014).
- [4] M. Hayashi, M. Nohara, <u>H. Minowa</u>, K. Asakura, K. Hayashi, H. Kitabayashi, "Electrochemical Properties of RuO₂ Catalyst for Air Electrode of Lithium Air Battery", ECS Transactions, (2014), Submitted.

国際会議

- H. Minowa, M. Hayashi, K. Saito, "Electrochemical properties of manganese-based oxide electrocatalysts for air electrodes of lithium-air batteries", 62nd Annual Meeting on International Society of Electrochemistry, Japan, 2011, 9.
- [2] <u>H. Minowa</u>, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, "The 16th International Meeting on Lithium Batteries", IMLB2012, Korea, 2012, 6.
- [3] <u>H. Minowa</u>, Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. I. Takahashi, "The 19th Inte'l Conf. on Solid State Ionics ", Solid State Ionics, Japan, 262, 1, pp.216-219, September 2014.
- [4] M. Hayashi, M. Nohara, <u>H. Minowa</u>, K. Asakura, K. Hayashi, H. Kitabayashi, "Electrochemical Properties of RuO₂ Catalyst for Air Electrode of Lithium Air Battery", ECS Meetings, Mexico, MA2014-02 61,Octover 2014.

国内会議

- [1] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、"リチウム空気 電池用カーボン正極の電気化学特性"、電気化学会第76回大 会、2009.3
- [2] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、"リチウム空気 二次電池用空気極の電気化学特性"、第 50 回電池討論会、 2009.12
- [3] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、斉藤景一、 "ペロブスカイト型酸化物触媒を用いたリチウム空気電池用空気極の電気化学特性"、第51回電池討論、2010.11
 [4] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、斉藤景一、小林隆一、"マ
- [4] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、斉藤景一、小林隆一、"マ ンガン系酸化物触媒を用いたリチウム空気電池用空気極の 電気化学特性"、第52回電池討論会、2011.11
- [5] 蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、"リチウム空気 電池用マンガン系酸化物電極触媒の開発"、電子情報通信学 会、電子部品・材料研究会、2012.2
- [6] 蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、平山雅章、菅野 了次、"thio LISICON 電解質を用いた全固体型リチウム空気 電池の電気化学特性"、電気化学会第 79 回大会、2012.3
- [7] 蓑輪浩伸、由井悠基、小野陽子、林 政彦、林 克也、小林 隆一、"プルシアンブルーを用いたナトリウムイオン電池用 正極の電気化学特性"、第53回電池討論会、2012.11
- [8] 蓑輪浩伸、由井悠基、小野陽子、林 政彦、林克也、小林隆 一、"種々の電解液を用いたプルシアンブルー正極の電気化 学特性"、電気化学会第80回大会、2013.3
- [9] 蓑輪浩伸、由井悠基、林 政彦、林 克也、高橋和枝、"プ ルシアンブルーを用いたナトリウムイオン電池用正極材料 の研究"、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2014.2

平成 27 年 1月 28 日

学位論文審查報告書(甲)

1. 学位論文題目(外国語の場合は和訳を付けること。)

次世代型通信用二次電池材料の開発

 2. 論文提出者(1)所属
 電子情報科学 専攻

 (2) 氏
 がな 名
 みのわ 蓑輪
 ひろのぶ 浩伸

3. 審査結果の要旨(600~650字)

平成27年1月28日に第1回学位論文審査会、同日口頭発表、同日第2回学位論文審査 会を開催し、慎重審議の結果以下の通り判定した。なお、口頭発表における質疑を最終試 験に代えるものとした。

通信設備のバックアップ電源として常備されている二次電池はさらなる長時間駆動 や、電源費用低減のため、電池の高エネルギー密度化、低コスト化が課題となっている。 そこで、高い理論エネルギー密度を示すリチウム空気電池および、資源が豊富で、低価格 化が期待できるナトリウムイオン電池を検討した。リチウム空気電池の正極基材として 種々のカーボン材料を検討したところ、カーボンの表面積が大きく、メソ細孔が発達し、 有機電解液との濡れ性が良好な材料が、より大きな容量を示すことがわかった。また、充 放電反応を促進させるための電極触媒として、貴金属、遷移金属酸化物、複合酸化物を検 討したところ、特に La_{1-x}Sr_x(Mn,Fe)O₃ で、過電圧の減少およびサイクル特性が改善され た。また、ナトリウムイオン電池については、レアメタルフリーな正極材料としてプルシ アンブルー (PB)正極を検討し、導電助剤の最適化や PB の熱処理により正極の電子伝導性 を向上させ、電池特性の改善が可能であることがわかった。

(2) 授与学位 <u>博 士 (工 学)</u>