九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

二次電池用負極材における炭素ナノ空間の効用

大畠，雄三

https://hdl.handle.net/2324/1807073

出版情報：九州大学，2016，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

氏　　名： 大畠 雄三
論文題名： 二次電池用負極材における炭素ナノ空間の効用
区　　分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

二次電池用の負極材を始めとして、吸着剤や航空機の機体として利用されている炭素材は、炭素六角網面の積層体が集合したドメイン構造、炭素六角網面の端部（エッジ面）か基底面が露出した表面、そしてドメインとドメインの間隙に存在するナノ空間により構成されている。ドメイン構造については、分子（炭素六角網面）→クラスター（分子の集合：ナノ構造）→ミクロドメイン（クラスターの集合：メゾ構造）→ドメイン（ミクロドメインの集合または融着：メゾ構造）→マクロ構造（粒子、繊維など）のヒエラルキー構造単位とそれらの相関によって形成されていることが明らかとなっている。また、表面構造については、エッジ面・基底面の露出、細孔径の制御、官能基の導入などにより、炭素材の吸着特性の評価が行われている。しかし、ナノ空間については、ナノ空間が果たす役割についての認識、そしてこれを利用した材料の実用例はない。そこで、ナノ空間を有効に活用するために、以下の提案を行った。

・鉄－空気電池の負極材の問題点である鉄のデンドライト析出を防止するため、TCNF のナノ空間内部で酸化鉄を析出させる。
・ナトリウムイオン電池用負極材の１つである、二酸化チタンの問題点である低導電性を改善するため、TCNF ナノ空間内部に二酸化チタンを導入し、TCNF で導電性を補う負極材とする。
・ナトリウムイオン電池用負極材の１つであるハードカーボンは、ナノ空間にナトリウムイオンが充填するが、ナノ空間を制御したハードカーボンは作成されていない。ナノ空間の体積とサイズを制御したハードカーボンを調製することで､ナノ空間と電池特性との相関が明らかとなる。

以上の提案を実現するために、本研究では次に示す構成内容とした。

（１）第１章では、炭素材の構成及び構造について記述した。炭素材は炭素六角網面の積層体からなるドメイン、六角網面の端部または基底面が露出した表面、そしてドメインとドメインの隙間に存在するナノ空間から構成される。しかし、ナノ空間の制御そして機能特性についての研究は進んでいない。そこで本論文では、ナノ空間を制御した炭素材を調製し、二次電池用負極材としての特性を改善することを目的として研究を行った。

（２）第 2 章では、ナノ空間の定義について記述し、その理解を深めるための実験を行った。チューブラー型炭素ナノ繊維（TCNF）のナノ空間は繊維中空部とナノゲートを、ハードカーボンのナノ空間は溶媒が含浸できない空隙を定義した。また、TCNF に熱分解炭素をコーティングすることで､ナノゲートを通じて炭素源の炭化水素分子がナノ空間(中空部）に侵入することを確認した。ハードカーボンのナノ空間の体積は、見かけ密度と真密度の差から算出できることを説明した。

（３）第３章では、鉄－空気電池系において鉄の析出によって発生するデンドライト抑制のために、負極材として TCNF ナノ空間に酸化鉄を導入した複合材料を調製した。調製した複合材料の電池特性を評価した結果、デンドライト形成が抑制され、サイクル特性が向上した。

（4）第 4 章では、ナトリウムイオン電池負極用二酸化チタンの導電性確保のために、TCNF ナノ空間に二酸化チタンを導入した複合材料を調製した。調製した複合材料の電池特性を評価した結果、導電性が確保され、容量の向上及びレート特性が改善された。

（5）第 5 章では、ハードカーボン中のナノ空間の体積とサイズを制御した材料を調製し、電池特性への影響を評価した。調製した材料の電池特性とナノ空間との間に相関が確認され、ナノ空間の体積が多く、サイズが小さいほど、電池容量が増大することがわかった。

以上より、本論文は、二次電池負極用炭素材のナノ空間を効果的に活用した材料を世界で初めて提案、調製したものであり、炭素材料工学の分野における発展に大きく寄与するものと期待される。