

氏 名 藤 井 勇 生  
学位の種類 博士 (理学)  
学位記番号 理学 1383 号  
報告番号 甲第 1880 号  
学位授与の日付 2026 年 3 月 20 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
学位論文題目 **Synthesis and Electrochemical Analysis of  
Negative Electrode Materials for Sodium-  
and Lithium-ion Batteries**  
(ナトリウムおよびリチウムイオン電池用負  
極材料の合成と電気化学的解析)

論文審査委員 (主査) 教授 駒場 慎一  
教授 工藤 昭彦 教授 由井 宏治  
教授 湯浅 順平 准教授 貞清 正彰

## 論文内容の要旨

本論文ではナトリウムイオン電池 (SIB) またはリチウムイオン電池 (LIB) を構成する負極の高容量化および高出力化を最終目標として、ナトリウム電池およびリチウム電池用負極材料の合成および電気化学的速度論評価について記した。当該研究では電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵/放出することで充放電を行う炭素負極を主たる研究対象とした。「炭素繊維電極」や「希薄電極法」を用いて電荷移動抵抗と固体内拡散で決まる物質固有の吸蔵/放出速度の評価と律速段階の解明を目的とした。また、新規炭素材料の合成とその電気化学特性の評価について前述の研究から得られた知見を基に考察を与えることも試みた。さらに同手法を黒鉛電極および合金系電極へ拡張したことにより、その電気化学的なアルカリ金属イオン挿入速度や劣化機構の解明の手掛かりを見出した。本論文は全 11 章から構成されている。下記に各章の要約を記す。

### 第 1 章

第 1 章では、LIB および SIB の原理、構成、利点と課題について記述した。負極材料について黒鉛、ハードカーボン (HC)、ソフトカーボン (SC)、ケイ素 (Si) の特徴を述べた。また電極材料の急速充放電性能を報告した研究や微小電極および希薄電極法による電気化

学評価の研究をまとめることで、現在の研究状況と主な課題を明らかにした。これらの課題に基づき、本論文の研究目的と必要性を記述した。

## 第2章

第2章では実験方法をまとめた。炭素繊維に施した前処理や HC の合成について材料毎に記述し、そのキャラクタリゼーションとして用いた粉末 X 線回折、小角 X 線散乱、電子顕微鏡等の分析手法について記述した。また電気化学評価に用いた炭素繊維電極と合剤電極の作製方法、電気化学セルの構成および電気化学測定について記述した。

## 第3章

第3章では SC の炭素繊維電極への Na 吸蔵/放出について記述した。600°C–1300°C の焼成温度範囲で製造された石油系メソフェーズピッチ炭素繊維 (MCF) に着目し、急速充放電に適した構造となる SC の焼成温度を見出すことを目指した。充放電速度の評価として電位走査法で得られる電流を比較したところ、700°C–950°C が比較的大きな電流を示した。さらに表面処理によっていずれの焼成温度でも電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ) が減少し、充放電電流が増大した。しかし、表面処理による電流増加は焼成温度によって差があり、700°C で最も効果的であった。炭素繊維では表面の反応が律速段階となり得るが、表面処理によって炭素/電解液界面の反応が十分に加速することで内部の Na 拡散に由来する反応速度が見え始めたと言える。700°C 焼成のような内部構造を持つ炭素材を SIB 負極に用いれば、優れた急速充放電特性を実現できると言える。急速充放電性能に関する別の指標として見かけの拡散係数 ( $D_{app}$ ) を見積もったところ、700°C 焼成 MCF の  $D_{app}$  は表面処理で  $10^{-9}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  から  $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  に上昇した。既報の人造黒鉛繊維が Li 挿入について示す  $10^{-6.5}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  に対して、2.5 桁の差を 1.5 桁まで縮められたことは、炭素表面の適切な処理により SIB 負極の急速充放電性能が上昇することを示唆する有益な知見である。

## 第4章

第4章では HC の Na 吸蔵特性評価に対する希薄電極法の適用について記述した。SIB には正極および負極に活物質粉末、導電助剤粉末、結着剤を混ぜて敷き詰めた合剤電極が用いられる。しかしその多孔体構造内のイオン輸送と活物質粒子の Na 吸蔵/放出反応のどちらが律速段階となるかは充放電条件等によって異なり複雑であるため、従来の合剤電極で速度論的検討を行うのは困難である。そこで本研究ではゲストイオン ( $\text{Na}^+$  や  $\text{Li}^+$ ) を電気化学的に吸蔵/放出しない希釈剤粒子を活物質と混合し、様々な活物質濃度に希釈した合剤電極を用いて電気化学測定を行う「希薄電極法」に着目した。電極を十分に希釈すると個々の HC 粒子に十分量の  $\text{Na}^+$  が供給されて HC 粒子の Na 吸蔵/放出が律速段階となる。充電電流に対して得られる容量 (レート特性) を評価したところ、通常の電極は 1C (1 時間で満充電) の負荷をかけると 40% 程度しか容量が得られないのに対し、希釈した電極は最大で ~4C (15 分で満充電) の負荷でも 90% の容量を得られ、HC 粒子が本来は高い Na 吸蔵速度を有していることが明らかとなった。

## 第5章

第5章では希薄電極中におけるHCのNa吸蔵およびLi吸蔵の電気化学的速度論評価について記述した。HCは異方性をもった炭素六角網面の積層体（インターレイヤー）とそれらの間隙となる細孔を有している。HCの電気化学的なNaまたはLiの吸蔵は、インターレイヤーへの吸着/挿入と、細孔における金属クラスター形成から成る。本研究では希薄電極法によりHC電極のレート特性を素反応に着目しながらNaとLiで比較した。希薄HC電極ではNaがLiよりも高いレート特性を示し、それぞれの $D_{app}$ は $10^{-10}$ – $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ および $10^{-10}$ – $10^{-12}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ であった。また細孔がNa/Liを吸蔵する際に $D_{app}$ はインターレイヤーよりも1桁小さかった。Na吸蔵とLi吸蔵の活性化障壁( $E_a$ )を見積もったところ、それぞれ $\sim 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $\sim 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、Na吸蔵の方が速く進行することが確認された。また $E_a$ も細孔が容量に寄与する際に増加しており、この素反応がHCのNa吸蔵とLi吸蔵の律速段階となることが示された。

## 第6章

第6章ではHCの焼成温度と粒子径がレート特性に与える影響について記述した。第3章で述べたSCと同様にHCもその焼成温度によってNa吸蔵速度が変化する。ここでは異なる焼成温度で合成されたHCのSIB負極特性を希薄電極法により評価した。その結果、 $1100^\circ\text{C}$ 焼成のHCが最も優れたレート特性を示すことや、マイクロ孔とメソ孔の体積比、炭素六角網面の $L_a$ および $I_D/I_G$ 比がレート特性と関係性を有することが明らかとなった。またHCの粒子径減少に伴うレート特性の上昇率から、微粒化による反応速度上昇の予測を試みた。

## 第7章

第7章ではリグニンを原料としたHCの合成とSIB負極特性評価について述べた。SIB負極用HCの価格はLIB負極用黒鉛の2倍あり、低コスト化が必須である。パルプ工業の残反であるリグニンは炭素六員環を含むため熱分解後の炭素化収率が高く、HCの安価な原料として有用である。ここではリグニンの熱分解過程に着目しながら合成条件を検討し、仕込み重量の30–40%の高炭素化収率と高容量を実現した。さらにリグニンを $200^\circ\text{C}$ 程度で加熱する工程を経ることでHCの細孔径の縮小とそれに伴うプラトー電位の上昇が見られた。細孔におけるNaクラスター形成障壁の低減を示唆しており、レート特性上昇に貢献する知見である。

## 第8章

第8章ではリン酸添加グルコン酸亜鉛由来HCの合成とその電気化学特性について記述した。近年、グルコン酸亜鉛を主原料としたZnO鋳型HCが $400 \text{ mAh g}^{-1}$ を超えるSIB負極となること、HCの原料へのリン酸添加により容量が増加することが報告された。本研究ではZnO鋳型とリン酸の相乗効果によるHC負極の高容量化を狙った。グルコン酸亜鉛1 molに対してリン酸を0.1 mol添加した時にNa吸蔵/放出容量が極大化し、 $450 \text{ mAh g}^{-1}$ 以上の容量が得られた。HCとその前駆体の構造を解析したところ、HCの細孔径とZnO結晶子サ

イズの間にリン酸添加量を変数とする関係が見られた。グルコン酸亜鉛に添加したリン酸が鑄型形成に作用し、ZnO 鑄型 HC の物性を制御できることが示唆された。

## 第9章

第9章では希薄電極法による黒鉛の電気化学的 Li 挿入特性の評価について記述した。リチウム黒鉛層間化合物は合剤電極由来の律速因子がなければ数秒で満放電できる電気化学特性をもつが、それを固相拡散距離および比表面積の観点から詳細に検討した例は無かった。そこで希薄電極法を用いて異なる粒子径の黒鉛が示す Li 挿入のレート特性を系統的に評価した。希薄黒鉛電極のレート特性は粒子半径に反比例し、半径を10分の1にすると Li 挿入が5倍速くなった。その粒子径依存のレート特性は固相拡散律速を仮定した  $D_{app}$  よりも  $R_{ct}$  と良い相関を示し、黒鉛粒子への Li 挿入が電解液/黒鉛界面で律速されていることが示唆された。

## 第10章

第10章では希薄電極法を用いた合金負極の電気化学評価について記述した。Si は  $Li_{4.4}Si$  までリチウムを格納し LIB 黒鉛負極の11倍の容量を示す。しかし体積変化が激しく集電体からの剥離等が起こるため、Si 粒子固有のリチウム化速度や劣化機構は評価が難しい。本研究では希薄電極法により合剤電極全体の膨張収縮を抑えて Si 粒子の Li 吸蔵/放出特性を評価した。電気化学評価に必要な安定した充放電が得られ、Si 粒子自身のレート特性や電極寿命の評価に成功した。本手法で得られた知見は激しい体積変化を伴い単粒子電極試験が困難な合金負極の速度論を深く理解するために有用である。

## 第11章

第11章では本論文の総括と今後の展望について記した。炭素繊維電極または希薄電極法の適用により、SC および HC の電気化学的な Na 吸蔵は Li 吸蔵よりも速いことが明らかとなった。SIB が LIB よりも急速充放電の面で優れる可能性が示された。HC のレート特性はその細孔径や炭素六角網面と相関があった。HC の構造は合成時の前処理によりある程度制御可能であった。さらに合金負極は希薄電極法によって活物質粒子由来のレート特性および電極寿命の評価が可能となった。炭素繊維電極や希薄電極法は電極活物質の本質的な電極反応速度に迫ることができるため、材料の構造や粒子形状で決まる材料固有の電気化学反応速度の評価、種々のゲストイオン ( $K^+/Rb^+/Cs^+$ ) の吸蔵/放出や正極材料の速度論評価にも有用である。また、希薄電極で見積もられた  $D_{app}$  や種々の希釈率のレート特性を合剤電極内および電解液バルク内のイオン拡散をシミュレーションする有限要素モデルに適用して電解液、導電助剤、結着剤を含む電極設計に指針を示すことができると期待できる。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文では、ナトリウムイオン電池 (NIB) とリチウムイオン電池 (LIB) の負極材料の電気化学的解析とそれに基づく新規材料合成が研究されている。本審査会では当該学位論文の学術的意義、研究の新規性、得られた知見の妥当性について審査した。

本学位論文はナトリウムイオン電池 (SIB) またはリチウムイオン電池 (LIB) を構成する負極の高容量化および高出力化を最終目標として、ナトリウム電池およびリチウム電池用負極材料の合成および電気化学的速度論評価について記した。当該研究では電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵/放出することで充放電を行う炭素負極を主たる研究対象とした。「炭素繊維電極」や「希薄電極法」を用いて電荷移動抵抗と固体内拡散で決まる物質固有の吸蔵/放出速度の評価と律速段階の解明を目的とした。また、新規炭素材料の合成とその電気化学特性の評価について前述の研究から得られた知見を基に考察を与えることも試みた。さらに同手法を黒鉛電極および合金系電極へ拡張したことにより、その電気化学的なアルカリ金属イオン挿入速度や劣化機構の解明の手掛かりを見出した。

本学位論文第 1 章では、LIB および SIB の原理、構成、利点と課題について記述した。負極材料について黒鉛、ハードカーボン (HC)、ソフトカーボン (SC)、ケイ素 (Si) の特徴を述べた。また電極材料の急速充放電性能を報告した研究や微小電極および希薄電極法による電気化学評価の研究をまとめることで、現在の研究状況と主な課題を明らかにした。これらの課題に基づき、本論文の研究目的と必要性を記述した。第 2 章では実験方法として材料合成そのキャラクターゼーション、電気化学評価が記述された。

第 3 章では SC の炭素繊維電極への Na 吸蔵/放出について記述した。600°C–1300°C の焼成温度範囲で製造された石油系メソフェーズピッチ炭素繊維 (MCF) に着目し、急速充放電に適した構造となる SC の焼成温度を見出すことを目指した。充放電速度の評価として電位走査法で得られる電流を比較したところ、700°C–950°C が比較的大きな電流を示した。さらに表面処理によっていずれの焼成温度でも電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ) が減少し、充放電電流が増大した。しかし、表面処理による電流増加は焼成温度によって差があり、700°C で最も効果的であった。炭素繊維では表面の反応が律速段階となり得るが、表面処理によって炭素/電解液界面の反応が十分に加速することで内部の Na 拡散に由来する反応速度が見え始めたと言える。700°C 焼成のような内部構造を持つ炭素材を SIB 負極に用いれば、優れた急速充放電特性を実現できると言える。急速充放電性能に関する別の指標として見かけの拡散係数 ( $D_{app}$ ) を見積もったところ、700°C 焼成 MCF の  $D_{app}$  は表面処理で  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  から  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  に上昇した。既報の人造黒鉛繊維が Li 挿入について示す  $10^{-6.5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  に対して、2.5 桁の差を 1.5 桁まで縮められたことは、炭素表面の適切な処理により SIB 負極の急速充放電性能が上昇することを示唆する有益な知見である。

第 4 章では HC の Na 吸蔵特性評価に対する希薄電極法の適用について記述した。SIB には正極および負極に活物質粉末、導電助剤粉末、結着剤を混ぜて敷き詰めた合剤電極が

用いられる。しかしその多孔体構造内のイオン輸送と活物質粒子の Na 吸蔵/放出反応のどちらが律速段階となるかは充放電条件等によって異なり複雑であるため、従来の合剤電極で速度論的検討を行うのは困難である。そこで本研究ではゲストイオン (Na<sup>+</sup>や Li<sup>+</sup>) を電気化学的に吸蔵/放出しない希釈剤粒子を活物質と混合し、様々な活物質濃度に希釈した合剤電極を用いて電気化学測定を行う「希薄電極法」に着目した。電極を十分に希釈すると個々の HC 粒子に十分量の Na<sup>+</sup>が供給されて HC 粒子の Na 吸蔵/放出が律速段階となる。充電電流に対して得られる容量 (レート特性) を評価したところ、通常の電極は 1C (1 時間で満充電) の負荷をかけると 40%程度しか容量が得られないのに対し、希釈した電極は最大で~4C (15 分で満充電) の負荷でも 90%の容量を得られ、HC 粒子が本来は高い Na 吸蔵速度を有していることが明らかとなった。

第 5 章では希薄電極中における HC の Na 吸蔵および Li 吸蔵の電気化学的速度論評価について記述した。HC は異方性をもった炭素六角網面の積層体 (インターレイヤー) とそれらの間隙となる細孔を有している。HC の電気化学的な Na または Li の吸蔵は、インターレイヤーへの吸着/挿入と、細孔における金属クラスター形成から成る。本研究では希薄電極法により HC 電極のレート特性を素反応に着目しながら Na と Li で比較した。希薄 HC 電極では Na が Li よりも高いレート特性を示し、それぞれの  $D_{app}$  は  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> および  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> であった。また細孔が Na/Li を吸蔵する際に  $D_{app}$  はインターレイヤーよりも 1 桁小さかった。Na 吸蔵と Li 吸蔵の活性化障壁 ( $E_a$ ) を見積もったところ、それぞれ~55 kJ mol<sup>-1</sup> と~65 kJ mol<sup>-1</sup> であり、Na 吸蔵の方が速く進行することが確認された。また  $E_a$  も細孔が容量に寄与する際に増加しており、この素反応が HC の Na 吸蔵と Li 吸蔵の律速段階となることが示された。

第 6 章では HC の焼成温度と粒子径がレート特性に与える影響について記述した。第 3 章で述べた SC と同様に HC もその焼成温度によって Na 吸蔵速度が変化する。ここでは異なる焼成温度で合成された HC の SIB 負極特性を希薄電極法により評価した。その結果、1100°C 焼成の HC が最も優れたレート特性を示すことや、マイクロ孔とメソ孔の体積比、炭素六角網面の  $L_a$  および  $I_b/I_g$  比がレート特性と関係性を有することが明らかとなった。また HC の粒子径減少に伴うレート特性の上昇率から、微粒化による反応速度上昇の予測を試みた。

第 7 章ではリグニンを原料とした HC の合成と SIB 負極特性評価について述べた。SIB 負極用 HC の価格は LIB 負極用黒鉛の 2 倍あり、低コスト化が必須である。パルプ工業の残反であるリグニンは炭素六員環を含むため熱分解後の炭素化収率が高く、HC の安価な原料として有用である。ここではリグニンの熱分解過程に着目しながら合成条件を検討し、仕込み重量の 30–40%の高炭素化収率と高容量を実現した。さらにリグニンを 200°C 程度で加熱する工程を経ることで HC の細孔径の縮小とそれに伴うプラトー電位の上昇が見られた。細孔における Na クラスター形成障壁の低減を示唆しており、レート特性上昇に貢献する知見である。

第 8 章ではリン酸添加グルコン酸亜鉛由来 HC の合成とその電気化学特性について記述した。近年、グルコン酸亜鉛を主原料とした ZnO 鋳型 HC が 400 mAh g<sup>-1</sup> を超える SIB

負極となること、HC の原料へのリン酸添加により容量が増加することが報告された。本研究では ZnO 鋳型とリン酸の相乗効果による HC 負極の高容量化を狙った。グルコン酸亜鉛 1 mol に対してリン酸を 0.1 mol 添加した時に Na 吸蔵/放出容量が極大化し、450 mAh g<sup>-1</sup> 以上の容量が得られた。HC とその前駆体の構造解析により、HC の細孔径と ZnO 結晶子サイズの間に関係を示され、ZnO 鋳型 HC の物性を制御できることが示唆された。

第 9 章では希薄電極法による黒鉛の電気化学的 Li 挿入特性の評価について記述した。リチウム黒鉛層間化合物は合剤電極由来の律速因子がなければ数秒で満放電できる電気化学特性をもつが、それを固相拡散距離および比表面積の観点から詳細に検討した例は無かった。そこで希薄電極法を用いて異なる粒子径の黒鉛が示す Li 挿入のレート特性を系統的に評価した。希薄黒鉛電極のレート特性は粒子半径に反比例し、半径を 10 分の 1 にすると Li 挿入が 5 倍速くなった。その粒子径依存のレート特性は固相拡散律速を仮定した  $D_{app}$  よりも  $R_{ct}$  と良い相関を示し、黒鉛粒子への Li 挿入が電解液/黒鉛界面で律速されていることが示唆された。

第 10 章では希薄電極法を用いた合金負極の電気化学評価について記述した。Si は Li<sub>4.4</sub>Si までリチウムを格納し LIB 黒鉛負極の 11 倍の容量を示す。しかし体積変化が激しく集電体からの剥離等が起こるため、Si 粒子固有のリチウム化速度や劣化機構は評価が難しい。本研究では希薄電極法により合剤電極全体の膨張収縮を抑えて Si 粒子の Li 吸蔵/放出特性を評価した。電気化学評価に必要な安定した充放電が得られ、Si 粒子自身のレート特性や電極寿命の評価に成功した。本手法で得られた知見は合金負極の速度的性質を深く理解するために有益である。

第 8 章では、本論文全体の総括と展望が記述されると共に、未解決の課題に対する解決策の提案、異分野融合を含む波及効果などについて触れている。総じて本論文で示された電気化学的解析、炭素材料開発の指針は、次世代蓄電池の開発に資する知見として極めて高く評価でき、学術的かつ電池応用の観点からも高い意義が認められる。

以上から、本論文は博士(理学)の学位論文として十分に価値のあるものと認められる。