

Title	ナトリウムイオン二次電池のハードカーボン負極用イミダゾリウム系及びピロリジニウム系高分子化イオン液体バインダー
Author(s)	ZHANG, YUANHAO
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	https://hdl.handle.net/10119/20606
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	ZHANG, Yuanhao		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 636 号		
学位授与年月日	令和 8 年 3 月 25 日		
論文題目	Imidazolium based and pyrrolidinium based poly(ionic liquid) binders for hard carbon anode in sodium ion secondary batteries		
論文審査委員	松見 紀佳	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	大島 義文	同	教授
	松村 和明	同	教授
	西村 俊	同	准教授
	柿部 剛史	兵庫県立大学	准教授

論文の内容の要旨

This study systematically evaluated the electrochemical performance of 3 poly(ionic liquid) binders—PEVIFSI, PDADMAFSI, and PDADMATFSI with PVDF as control in sodium-ion batteries (SIBs) with hard carbon anodes. Figure 1 shows the synthesis routine of these binders, among them, PEVITFSI has low glass transformation temperature and exhibits viscoelasticity at room temperature, therefore excluded as a candidate for binder.

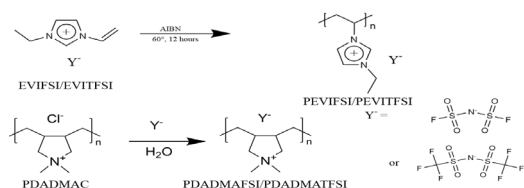


Figure 1 Synthesis routine of PEVIFSI, PEVITFSI, PDADMAFSI, PDADMATFSI binders

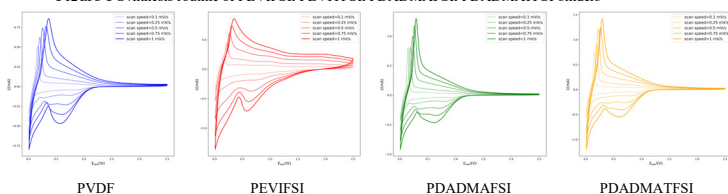


Figure 2 Cyclic voltammetry (CV) test of hard carbon based half cell (sodium ion battery) fabricated by using different

Scan speed	PVDF	PEVIFSI	PDADMAFSI	PDADMATFSI
0.1	0.169	0.163	0.1488	0.1563
0.25	0.2056	0.2197	0.1855	0.1929
0.5	0.2566	0.2696	0.2322	0.2263
0.75	0.3023	0.3129	0.2624	0.2596
1	0.3559	0.3462	0.289	0.293
overpotential	0.1889	0.1832	0.1402	0.1367

lower capacity retention (67.7%).

These binders also significantly reduced the solid electrolyte interphase (SEI) impedance,

In Electrochemical Impedance Spectra(EIS) test and the simulation based on equivalent circuit,

we found the SEI impedance shows values of 0.9147 Ω for PDADMAFSI, 0.4668 Ω for

PDADMATFSI, and 4.564 Ω for PVDF. These results highlight the advantages of

PDADMATFSI binder in sodium-ion batteries, showcasing their potential for improving

electrochemical performance through enhanced stability and reduced resistance.

Additionally, half-cells assembled with PEVIFSI as the binder exhibited significantly

higher solid electrolyte interphase impedance after cycling, with a value of 13.07 Ω ,

compared to other binders.

Morphological analysis via SEM further corroborated these findings. Figure 5 shows the image of the electrode

surface before and after 300 cycle. The electrodes with PEVIFSI exhibited grooves and voids after cycling,

confirming degradation, while the other binders maintained more uniform electrode surfaces.

Table 1 overpotential of all half cell fabricated by different binders

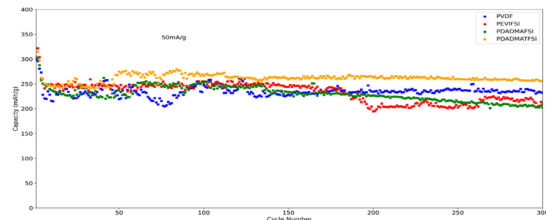


Figure 3 Long cycle study of all half cell fabricated by using different binders

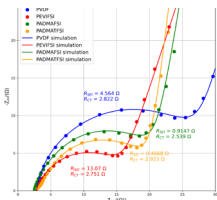


Figure 4 Electrochemical Impedance Spectra of hard carbon based half-cells with different binders after cycling and its equivalent simulation circuit

In conclusion, PDADMA cation based binders, especially PDADMATFSI binder outperformed other binders in terms of electrochemical stability, cycling performance, and SEI properties, making it promising candidates for SIB applications. The poor performance of PEVIFSI highlights the limitations of imidazolium-based ionic liquid binders due to solubility issues and SEI instability.

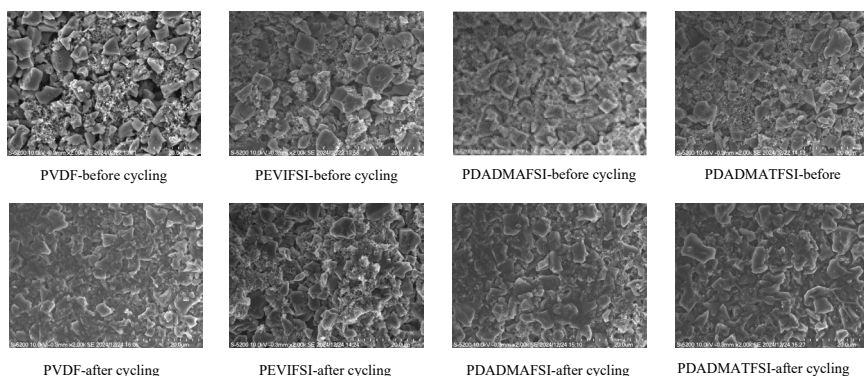


Figure 5 SEM image before and after cycling of the hard carbon half-cell fabricated by using PVDF, PEVIFSI, PDADMAFSI,

PDADMATFSI as binder respectively.

Chapter 1 provides a comprehensive overview of sodium-ion batteries (SIBs) and their binder systems, highlighting their critical roles in determining the electrochemical performance of SIBs. Chapter 2 introduces the synthesis and characterization of newly developed pyrrolidinium-based binders-PDADMAFSI and PDADMATFSI. Chapter 3 presents a detailed analysis of imidazolium-based binders-PEVIFSI and pyrrolidinium-based

binders-PDADMAFSI and PDADMATFSI, chapter 4 is the conclusion.

Keywords: Sodium ion battery, hard carbon anode, poly(ionic liquids), binder, ion exchange

論文審査の結果の要旨

本研究においては、イミダゾリウム構造を有する高分子化イオン液体、ピロリジニウム構造を有する高分子化イオン液体のそれぞれをナトリウムイオン二次電池用ハードカーボン負極用バインダーとして用いた場合の効果について詳細に検討している。ナトリウムイオン二次電池においても、リチウムイオン二次電池同様に戦略的なバインダーの設計が電池特性に与える影響は大きいと予想されている。一方、ナトリウムイオン二次電池の場合にはナトリウムイオンの比較的大きなサイズによる遅い拡散や、ナトリウムの還元力がリチウムよりも高いことに伴う耐久性の課題に対処する必要がある。

本研究では、それぞれのタイプの高分子化イオン液体を用いてアノード型ハーフセルを構築した、サイクリックボルタモグラムにおいては、PVDFと比較していずれの系も小さい過電圧を示した。また、充放電サイクル特性においては、検討した各レート条件において、いずれの高分子化イオン液体系も PVDF系よりも有意に高い放電容量を示した。一方、長期充放電サイクルの挙動においてはイミダゾリウム構造を有するバインダー系の挙動は不安定であり、ピロリジニウム構造を有するバインダー系において安定した挙動が観測された。イミダゾリウム構造は相対的に低い LUMO レベルを有しており、ナトリウムに対する安定性がより低いことに起因していると考えられる。また、ピロリジニウム構造を有するバインダー系において見出された興味深い特徴として、活物質の高ローディング条件 (7.4 mg/cm^2) において PVDF よりも大幅に優れた充放電挙動を示すことが見出された。100 サイクル後においても 90 mAhg^{-1} 以上の放電容量が維持され、同条件で殆ど放電できなくなった PVDF 系とは対照的であった。本バインダー材料の活物質への良好な接着力や優れたイオン拡散能が寄与しているものと考えられる。

以上のように、本論文は、イミダゾリウム型及びピロリジニウム型高分子化イオン液体をナトリウムイオン二次電池負極のバインダーとしての適用した際の好ましい特性について詳細に検討したものであり、得られた知見は学術的及び実学的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。