



TITLE:

Studies on Carbon-Based Cathodes Using Anion Insertion and Deinsertion Reactions(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Ito, Yuta

CITATION:

Ito, Yuta. Studies on Carbon-Based Cathodes Using Anion Insertion and Deinsertion Reactions. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24631>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2023-04-01に公開; 許諾条件により要旨は2023-04-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	伊藤 優汰
論文題目	Studies on Carbon-Based Cathodes Using Anion Insertion and Deinsertion Reactions (アニオンの貯蔵・脱離反応を利用した炭素系正極に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、炭素系材料を正極に用い、充放電反応にはアニオンの挿入脱離反応を用いる二次電池について調べたもので、序論および2部5章により構成されている。第1部ではアニオンの種類を変えたときの黒鉛電極との反応性、第2部ではフッ化黒鉛を正極に用いた新規な二次電池の構築についての研究をまとめている。</p> <p>序論では、黒鉛を正極に用いたときの二次電池についての特徴および課題をまとめている。黒鉛正極では非水溶液を用いることが多く、安全な中性水溶液を用いた研究例が少ないことを示すとともに、第1部の新規性と意義について述べている。また、黒鉛正極の高容量化をはかるためには、小さなアニオンを利用することが考えられる。その一つとして、フッ化物イオン F^- が挙げられる。F^- を黒鉛電極に挿入脱離させた研究例は非常に少ない。第2部ではアニオンとして F^- を用いる新規なリチウムフッ化黒鉛二次電池の研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第1章では種々のアニオンを高濃度水系電解液中で黒鉛に挿入脱離させ、“その場” X線回折測定およびラマン分光測定によって、得られる黒鉛層間化合物 (GIC) のバルクと表面のステージ構造を調べている。ビストリフルオロメタンスルフォニルアミド (TFSA) アニオンでは stage 2 の GIC が生成することを明確にしている。さらに、トリフルオロメタンスルホン酸 (OTf) では充放電反応の可逆性が高く、OTf-GIC の大きな生成エネルギーに起因し、高電位で充放電反応が作動することを示している。一方、炭素原子数を増加させたアミド系アニオンでは、X線回折パターンは出発物質の黒鉛のものとはほとんど変化がなく、黒鉛粒子の表面部分のみに挿入が可能であった。これにより C_nF_{2n+1} 基の炭素原子数が増加すると GIC の生成速度が低くなることを明らかにしている。</p> <p>第2章では TFSA アニオンの黒鉛への挿入反応速度に対するカチオンの影響について調べている。塩濃度を変化させることにより界面アニオン移動抵抗の活性化エネルギーが変化した。これにより活性化エネルギーは電解質の粘度に依存することを見いだした。これは溶媒分子を含む有機系電解質では認められない特異な現象である。</p> <p>第3章では、バルク内部に黒鉛相を有するフッ化黒鉛 $CF_{0.52}$ を用い、リチウムフッ化黒鉛一次電池の二次電池化を目指している。初回放電後の正極はフッ化リチウムと炭素の複合体となるが、これを高電位にするとコンバージョン反応が進行し、充電反応が生じることを見いだした。これにより LiF から F^- が可逆的に炭素へ吸蔵脱離することを明確にしている。</p> <p>第4章では、よりフッ素の含有量の高い CF を用いることにより、正極の高容量化を目指している。初回放電反応後では、フッ化リチウムとアモルファス炭素の複合体となることがわかり、これを高電位で充電させることにより、F^- がアモルファス炭素に吸蔵脱離することを示している。第3章で用いたフッ化黒鉛と比較することにより、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	伊藤 優汰
<p data-bbox="172 280 1209 309">アモルファス炭素が優れた F⁻ の吸蔵材料であることを明確にしている。</p> <p data-bbox="172 324 1417 600">第 5 章ではフッ化／脱フッ化反応を利用した炭素正極による新規デュアルカーボン電池の充放電特性について調べている。一般的なりチウムイオン電池に用いられている電解液中で充放電反応を行った結果、正極の炭素重量基準で 200 mAh g⁻¹ の放電容量を得ることができた。この新規デュアルカーボン電池により、これまでデュアルカーボン電池で課題になっていた低エネルギー密度化の問題を解決する指針を明らかにしている。</p>			