



TITLE:

Studies on Electrochemical Properties of
Composites of Black Phosphorous and
Graphite for Use in Li-ion Batteries(
Digest_要約)

AUTHOR(S):

Ju, Yuhang

CITATION:

Ju, Yuhang. Studies on Electrochemical Properties of Composites of Black Phosphorous and Graphite for Use in Li-ion Batteries. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24633>

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	Ju Yuhang
論文題目	Studies on Electrochemical Properties of Composites of Black Phosphorous and Graphite for Use in Li-ion Batteries (リチウムイオン電池用黒リンと黒鉛コンポジットの電気化学特性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文はリチウムイオン電池のための高容量負極である黒リンと黒鉛を複合化させて構築した電極について電気化学特性を調べたものであり、序論および5章により構成されている。</p> <p>序論では、現行のリチウムイオン電池で主に用いられている黒鉛負極について、その容量が 372 mAh/g に制限されるため、リチウムイオン電池の高容量化には黒鉛負極を超える材料が要望されていることを示し、その一つの候補として、黒リン材料があることを述べている。さらに、黒リンを負極にしたときの利点と課題を述べ、本研究の目的と意義を示している。</p> <p>第1章では黒リンとカップスタック型カーボンナノチューブを複合化させた電極 (BP-CSCNT) について調べている。BP-CSCNT の電気化学特性を種々の電解液中でサイクリックボルタンメトリーにより調べた結果、どの電解液でもほぼ同じ挙動を示すことを明らかにしている。また、複合化により電子伝導性を付与し、充電時の体積膨張を緩和させることにより、電気化学特性が向上することを明確にしている。さらに、交流インピーダンス測定により電荷移動抵抗に伴う活性化エネルギーを調べた結果、30 kJ/mol 以下の低い活性化障壁を示し、また、溶媒に依存しないことを明確にしている。この結果は SiO₂ 電極と非常に類似しており、活性化障壁の要因は脱溶媒和過程ではなく、活物質に依存することを示した。</p> <p>第2章では、BP-CSCNT についてより詳細に調べている。X線光電子分光法により BP-CSCNT には P-O-C 構造を有することを明確にしている。この新しい構造はボールミルのような強い負荷をかけたときに生じるものであることも明らかにしている。また、BP-CSCNT は黒リン単体よりも熱的安定性に優れることも示している。さらに、フルオロエチレンカーボネートを添加剤として加えた電解液中における BP-CSCNT のサイクル特性について調べている。高速な充放電レートで 200 サイクルさせた電極について放電容量を調べた結果、1100 mAh/g の高容量および高容量維持率を示し、レートを高くしても分極が小さいことを明らかにしている。これらの結果より、BP-CSCNT は黒鉛負極を超える材料であることを示している。</p> <p>第3章では、電極作製時におけるプレス圧と電気化学特性の相関性について調べている。プレス圧により電極中の多孔度が大幅に変化し、プレス圧を低減させ、多孔度を増加させることにより、電極中のイオン輸送特性が向上し、これにより高いレート特性を示すことを明確にしている。また、交流インピーダンス分光法により、電極の内部抵抗を調べた結果、プレス圧が低いものが最も低い電荷移動抵抗を示し、これも高いレート特性に起因することを明らかにしている。</p> <p>第4章では、黒リンを黒鉛化したメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) を複合化させた電極 (BP-MCMB) について調べている。MCMB はリチウムイオン電池用負極として使用されている人造黒鉛であるため、CSCNT よりも非常に安価であるが、MCMB の表面はエッジ面で覆われているため CSCNT と同等の効果があることが期待される。粒径の異なる MCMB を用い、BP-MCMB を作製し、これらをリチウムイオン電池負極として評価した結果、BP-MCMB と BP-CSCNT では複合化した黒リンでもカップスタック型カーボンナノチューブと複合化させたときと同程度の電気化学特性を示す</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Ju Yuhang
<p>ことを明らかにするとともに、MCMB の粒径により複合電極の特性が変わることを明確にしている。</p> <p>第 5 章では、BP と MCMB の混合比を変え、その負極特性を調べることにより、混合比の最適化を行っている。BP と MCMB の混合比を 5:5、6:4、7:3、8:2 とした結果、7:3 のものが最も良いサイクル特性を示すことを明らかにしている。8:2 の混合比では、電極の劣化挙動が顕著であることも示している。この要因を調べた結果、BP と電解液との副反応に起因することを明らかにしている。</p>			