

電解液の高濃度化によるデュアルカーボン電池の高エネルギー密度化に関する研究

三好, 誠治

<https://hdl.handle.net/2324/1807125>

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：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名	三好 誠 治			
論 文 名	電解液の高濃度化によるデュアルカーボン電池の高エネルギー密度化に関する研究			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	石原 達己
	副 査	九州大学	教授	岡田 重人
	副 査	九州大学	教授	田中 敬二

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

現在、高容量で、充放電レートに優れた電池は、電気自動車やロボットなどの次世代移動媒体の分野において要望されているとともに、再生可能エネルギーの平準化などでも開発が要望されている。そこで、種々の新しい革新型電池の開発が行われており、デュアル炭素電池は、高電位な2次電池として、実用化の期待されている革新電池の一つである。現在の課題は、高エネルギー密度化と高濃度電解液中で、炭素電極中にインターカレートしたイオンの状態の解析による、繰返し特性の向上である。以上のような背景のもとに、本論文はデュアル炭素電池としての高エネルギー密度化を達成することを目的に検討を行ったもので、主な成果は以下の様にまとめられる。

(1) 電解質の支持塩濃度が、炭素中への PF_6^- と Li^+ のインタカレーションに与える影響を検討している。従来より用いてきた電解液では、粘度の影響があるので、高濃度では使用できないが、電解液にジメチルカーボネートを用いると3.6 M程度まで高濃度化しても、 PF_6^- と Li^+ はともにインターカレートできることを示している。さらに、高濃度化が電極反応に及ぼす影響を検討し、負極では高濃度化により、電極反応の見かけ活性化エネルギーが増加する。一方、正極では PF_6^- は溶媒和していないので、見かけ活性化エネルギーに変化はないことを明確にしている。さらに溶媒和構造についても明らかにしている。

(2) デュアル炭素電池の出力密度に影響する正極グラファイト内における PF_6^- の拡散性について検討し、2つの電気化学的な手法で求めた拡散係数はほぼ同等であることを示している。見積もられた拡散定数は、市販のリチウムイオン電池の正極活物質と比べても十分に高く、小さいイオンサイズの Li^+ の拡散とほぼ同じであることを示している。この結果、デュアル炭素電池の優れた充放電レート特性が、正極、負極内でのイオンの速い拡散に起因することを示している。

(3) グラファイト内にインターカレートされた PF_6^- の電子状態について検討し、 PF_6^- は、グラファイトの層間に傾いた状態(Tilted)で挿入されていることを明らかにしている。一方、グラファイトに PF_6^- が挿入されると、F原子が酸化状態になり、これが5Vという高い電位を発現する機構であることを示している。現在までにFの酸化還元を利用した蓄電デバイスの報告はなく、デュアル炭素電池の蓄電メカニズムは非常に興味ある現象であることを明確にしている。

以上、要するに本論文は、デュアル炭素の蓄電メカニズムおよび高エネルギー密度化に適した

電解液を明確にしており、新しい蓄電デバイスであるデュアル炭素電池に関して多くの成果を挙げており、電気化学の分野で寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認める。

最終試験の結果の要旨

調査委員から、（１）電極の見かけ活性化エネルギーの帰属、（２）炭素内拡散係数の求め方と意味、（３）アニオンとカチオンの拡散係数の違いなどについて質問がなされたが、いずれも著者から適切な回答が得られた。また、公聴会においては多くの出席者があり、様々な質問がなされたが、著者の説明で理解が得られた。以上の結果により、著者は最終試験に合格したものと認める。