

京都大学	博士（工学）	氏名	LEE CHANGHEE
論文題目	Studies on Electrochemical Properties of Positive Electrodes for Use in Aqueous Li-ion and Ca-ion Batteries (水系リチウムイオンおよびカルシウムイオン電池用正極の電気化学特性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は安全性が高く、環境に優しい水系リチウムイオンおよびカルシウムイオン電池を実用化する上で大きな課題の一つである正極材料を種々の水系電解液中で調べたものであり、序論および2部6章により構成されている。第1部は水系リチウムイオン電池、第2部は水系カルシウムイオン電池の研究をまとめている。</p> <p>序論では、過去の水系リチウムイオン電池の研究についてまとめており、現状の水系リチウムイオン電池の利点と課題を述べている。水系電池では、低コスト、低環境負荷、高安全性の利点があるものの、水溶液を使用するため電位窓が狭い、正負極の容量が低い、電気化学特性が悪いなどの課題がある。特に、正極材料では充放電容量が低く、低サイクル特性を示すが、その要因はよく分かっていない。これらのことから、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第1章では水系リチウムイオン電池の有力な正極材料の一つである <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極について着目し、その電気化学特性およびリチウムイオンの脱離挿入反応機構を <i>in situ</i> X線回折とラマン分光により調べている。有機電解液を用いた場合よりも <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極の容量が大きく低減する要因として、大きなイオンが挿入する可能性を <i>in situ</i> X線回折により示した。また、リチウムイオンの挿入脱離に伴う活性化エネルギーを調べた結果、<math>16 \text{ kJmol}^{-1}</math> 程度の低い値を示し、このことから水分子がリチウムイオンに溶媒和した状態で、正極材料に挿入することを見出している。</p> <p>第2章では <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極の劣化メカニズムを <i>in situ</i> ラマン分光測定およびX線光電子分光法により調べている。有機電解液を用いた場合と水溶液を用いた場合の容量維持率を比較すると、水溶液を用いた場合、容量維持率が非常に低い。<i>in situ</i> ラマン分光測定により、プロトンが <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極に挿入し、表面に生成した電気化学的に不活性な酸化物である <math>\text{NiOOH}</math> が生成することを明らかにしている。この酸化物生成に伴い <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極から <math>\text{Ni}</math> が溶出し、これにより表面からバルク内部にかけて構造が変化することを見出し、これが劣化の主要因であることを明確にしている。</p> <p>第3章では水への溶解度が高いリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを用いた高濃度の電解液を作製し、電解液の塩濃度と <math>\text{LiNiO}_2</math> 正極の充放電特性についての相関性を調べている。その結果、塩濃度が高いほど、容量が増加し、さらにサイクル特性も大きく向上することを示した。この要因として、高濃度電解液中では表面が安定化することにより説明している。</p> <p>第4章では硝酸リチウムと水酸化リチウムの混合水系電解液を用いることにより、<math>\text{LiNiO}_2</math> 正極の電気化学特性の向上をはかっている。飽和した硝酸リチウムと水酸化リチウム水溶液を用いることにより、容量および容量維持率が大きく改善することが明確となった。この要因について、透過型電子顕微鏡およびX線光電子分光により <math>\text{LiNiO}_2</math> 表面にカソード電解質界面が構築されることを見出している。カソード電解質界面により、<math>\text{Ni}</math> の溶出などが抑制され、<math>\text{LiNiO}_2</math> 正極の充放電容量、可逆性、サイクル特性などの電気化学特性が向上することを説明している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	LEE CHANGHEE
<p data-bbox="159 275 1428 521">第5章では水系カルシウムイオン電池の <math>\text{CuFe}(\text{CN})_6</math> (<math>\text{CuHCF}</math>) 正極材料について調べている。この正極材料は初期サイクル中に大きく容量劣化が生じることが報告されているが、その要因がわかっていない。硝酸カルシウムを水に溶解させた電解液を用い、塩濃度と電解化学特性を調べた結果、高濃度電解液中では容量維持率が飛躍的に向上することを見出している。この要因として、カルシウムイオンの水和数が低減すること、および、正極へのカルシウムイオンの挿入反応の活性化エネルギー低減することにより説明している。</p> <p data-bbox="159 573 1428 689">第6章では水と炭酸プロピレン (PC) の混合溶媒から電解液を作製し、<math>\text{CuHCF}</math> 正極特性に対する PC 依存性を調べている。水と PC の混合比が 1:6 のときに、サイクル特性が大きく向上し、ほぼ 100% のクーロン効率を示した。この要因についてカルシウムイオンの水和数により説明している。</p>			