TITLE:

Studies on Electrochemical Properties of Graphite Electrodes in Organic Electrolytes Containing Calcium Salts(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Takeuchi, Saya

CITATION:

Takeuchi, Saya. Studies on Electrochemical Properties of Graphite Electrodes in Organic Electrolytes Containing Calcium Salts. 京都大学, 2013, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2013-03-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/174952>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	竹内 紗綾
論文題目	Studies on Electrochemical Properties of Graphite Electrodes in Organic Electrolytes Containing Calcium Salts（カルシウム塩を含む有機電解液中における黒鉛電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、カルシウム塩を含む有機電解液中における黒鉛電極の電気化学特性について調べたもので、序論および7章で構成されている。</p> <p>序論では黒鉛へのインターカレーション反応について概説し、特にリチウムイオンを黒鉛に電気化学的に挿入脱離させる反応について詳細に説明している。黒鉛電極はリチウムイオン電池用負極として広く用いられているが、さらなる高エネルギー密度を有する次世代二次電池の構築を目指すうえでの黒鉛負極の限界について記述し、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章ではカルシウムイオン伝導性有機溶媒中での黒鉛電極の電気化学特性を主にサイクリックボルタンメトリー測定により調べ、反応生成物について X 線回折により検討している。その結果、用いた電解液中では有機溶媒が溶媒和したカルシウムイオンが黒鉛電極に挿入脱離することを示し、カルシウムイオンのみが黒鉛に挿入した黒鉛層間化合物の形成は認められなかった。このことから、黒鉛電極をカルシウムイオン電池負極として用いるためには、カルシウムイオンと有機溶媒の相互作用を低減させることが必要であることを明確にしている。</p> <p>第2章ではリチウム塩とカルシウム塩が共存した炭酸プロピレン系電解液を用い、リチウム塩とカルシウム塩のモル比および濃度が黒鉛電極の電気化学特性に与える影響を検討している。その結果、あるモル比以下では黒鉛層の剥離のみが生じること、また、そのモル比以上ではリチウムイオンの可逆的な黒鉛電極への挿入脱離反応が進行することを示している。炭酸プロピレン系電解液ではリチウムイオンは黒鉛電極に挿入しないことが知られていたが、カルシウム塩を添加することにより、リチウムイオンの溶媒和の状態を制御し、これにより炭酸プロピレン溶媒を使用することができることを明確にしている。</p> <p>第3章ではカルシウムイオンよりも強いルイス酸性を有するマグネシウムイオンを用い、第2章と同様の検討を行っている。その結果、マグネシウムイオンとカルシウムイオンではほぼ同様の効果があることを示し、マグネシウムイオンを添加することによっても、炭酸プロピレン系電解液中で黒鉛電極にリチウムイオンが挿入脱離することを明確にしている。</p> <p>第4章ではジメチルスルホキシドを有機溶媒に用い、これにリチウム塩とカルシウム塩を溶解させた電解液中での黒鉛電極の電気化学特性を調べている。リチウム塩とカルシウム塩のモル比により、黒鉛電極への挿入種が異なり、あるモル比以下では黒鉛電極に溶媒和したカルシウムイオンが挿入脱離すること、また、そのモル比以上ではリチウムイオンの可逆的な黒鉛電極への挿入脱離反応が進行することを示している。さらに、ラマン分光法により、用いた電解液中でのカルシウムイオンの溶媒和状態について検討し、カルシウムイオンがジメチルスルホキシドと強い相互作用を示し、リチウムイオンの溶媒和状態が制御されていることを明確にしている。</p> <p>第5章では炭酸プロピレンと炭酸ジメチルの混合溶媒中にリチウム塩とカルシウム塩を溶解させた電解液中での黒鉛電極の電気化学特性を調べている。その結果、炭酸プロピレンと炭酸ジメチルの体積比、および、リチウム塩とカルシウム塩のモル比によって、黒鉛電極へのリチウムイオンの挿入脱離反応が進行する場合としない場合があることを明確にしている。混合溶媒にする</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	竹内 紗綾
<p>ことにより、電解液の粘性を大幅に低減させることができ、カルシウム塩を加えても実用に資する電解液を構築できることを明確にしている。</p> <p>第6章では難燃性溶媒であるリン酸トリメチルと炭酸エチレンの混合溶媒中にリチウム塩とカルシウム塩を溶解させた電解液中で黒鉛電極の電気化学特性を調べている。その結果、カルシウム塩を添加することにより、リン酸トリメチルとリチウムイオンの相互作用を低減し、可逆的なリチウムイオンの黒鉛電極への挿入脱離反応が進行することを明らかにしている。</p> <p>第7章ではリン酸トリメチルと炭酸プロピレンの混合溶媒中にリチウム塩とカルシウム塩を溶解させた電解液中で黒鉛電極の電気化学特性を調べ、第6章と同様にカルシウム塩を添加することにより、リン酸トリメチルとリチウムイオンの相互作用を低減し、これらの混合溶媒中で可逆的なリチウムイオンの黒鉛電極への挿入脱離反応が進行することを明らかにしている。これによりリン酸トリメチルと炭酸プロピレンというこれまで黒鉛負極に適用できなかった溶媒を同時に使用可能とする高性能電解液の設計指針を明確にしている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、カルシウム塩を含む有機電解液中における黒鉛電極の電気化学特性についてまとめたものであり、得られた結果は次の通りである。

1. カルシウムイオン伝導性電解液中で黒鉛電極の電気化学特性を調べた結果、カルシウムイオンと有機溶媒が黒鉛電極に共挿入することを示し、これにより、カルシウムイオン電池の負極に黒鉛電極を用いるためには、カルシウムイオンと有機溶媒の相互作用を低減することが重要であることを明らかにしている。

2. 炭酸プロピレン溶媒にリチウム塩とカルシウム塩を溶解させ、その濃度およびリチウム塩とカルシウム塩のモル比を変えることによって、炭酸プロピレン系電解液中でも黒鉛電極へのリチウムイオンの可逆的な挿入脱離反応が可能であることを示した。また、マグネシウム塩を加えることによって同様の結果が得られることを明らかにしている。

3. ジメチルスルホキシド溶媒にリチウム塩とカルシウム塩を溶解させ、特定のモル比にすることにより、黒鉛電極へのジメチルスルホキシドの挿入反応を抑制し、リチウムイオンのみが黒鉛電極に挿入脱離することを明らかにしている。

4. 難燃性溶媒であるリン酸トリメチルと炭酸エチレンもしくは炭酸プロピレンの混合溶媒中にカルシウム塩とリチウム塩を共存させることにより、黒鉛電極へのリチウムイオンの挿入脱離が可能であることを示している。

以上、本論文は、リチウム塩とカルシウム塩を有機溶媒に溶解させた電解液を構築することにより、リチウムイオン電池の新しい電解液を構築することができ、電池の安全性および性能を向上させる可能性を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。