JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	リチウムイオン二次電池用BIAN由来高容量アノード
Author(s)	MANTRIPRAGADA, BHARAT SRIMITRA
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18148
Rights	
Description	Supervisor :松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏　　名	MANTRIPRAGADA, Bharat Sri Mitra
学　位　の　種　類	博士（マテリアルサイエンス）
学　位　記　番　号	博材第 549 号
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 日
論　文　題　目	BIAN derived high-capacity anodes in lithium-ion secondary batteries
論文審査委員	松見紀佳 教授（北陸先端科学技術大学院大学）
	大島義文 教授（北陸先端科学技術大学院大学）
	谷池俊明 教授（北陸先端科学技術大学院大学）
	長尾祐樹 教授（北陸先端科学技術大学院大学）
	富永洋一 教授 （東京農工大学）

論文の内容の要旨

Chapter 1:
Energy is the key factor that governs technological progress. So far fossil fuels have been highest supplier of energy to satiate our day-to-day needs. However, the adverse ecological effects and the lack of renewability led to the exploration of various other sustainable energy sources. In this context, lithium-ion secondary batteries are attractive devices in terms of power and energy densities. Anode is a crucial component of lithium-ion batteries. In this thesis, the synthesis and electrochemical application of BIAN based polymers and N-doped carbon derived from BIAN based polymers in lithium-ion batteries are presented.

Chapter 2:
Organic polymers are materials with strong covalent bonds and possess the possibility of crosslinking between the organic moieties with different geometries. Organic polymers offer a distinct advantage of integrating multiple redox sites, tunable porosity, and relatively high surface area. In this chapter, the synthesis and anodic applications of imine and azo functionalized BIAN-Bismarck brown based conjugated organic polymer (BBP) are presented.

Chapter 3:
The charge storage properties of organic polymers can be enhanced by increasing the density of redox active groups. In this chapter, the synthesis and applications of Bis-imino-acenaphthoquinone (BIAN)-melamine based organic polymer (PBM) as an anode material in lithium-ion battery is presented.

Chapter 4:
Increasing the density of redox active sites by introducing hetero atoms and reducing the lithium diffusion length by generating porosity are enticing strategies to increase the fast-charging ability of anodes. In this chapter, synthesis, and application of N-doped carbon (Py PBM) derived from BIAN-melamine organic polymer as single source of carbon and nitrogen, as anodic active material was presented.
Keywords: Organic anode, n-type conjugated polymers, fast charging, BIAN, N-doped carbon.

論文審査の結果の要旨

本研究では、BIAN（ビスイミノアセナフテン）構造を有する種々の高分子もしくはその焼成物を合成し、リチウムイオン二次電池用高容量活物質として検討している。今日、リチウムイオン二次電池研究においては負極のグラファイトの容量を大幅に上回る高容量活物質や、急速充放電に適した活物質が関心を集め、探索が行われている。本研究では、まずアセナフテキノンとビスマルクブラウンとの重縮合により、BIAN 構造を有するネットワーク型ポリマーを得ている。得られた活物質は 24.4 at%の高窒素濃度を示すことが明らかとなった。本化合物を負極活物質として Li/エチレンカーボネート・ジエチレンカーボネート・$LiPF_6$/負極型ハーフセルを構築し充放電特性評価を行ったところ、400 mA/g の充放電速度において 1500 サイクル後に 550 mAh/g の放電容量を維持した。また、電気化学データの解析により、本系における電荷貯蔵メカニズムにおいてはキャパシティブな寄与が高く、結果として急速充電条件への適応性に優れていることが分かった。加えて、本系においては SEI（固体電解質膜）の抵抗が低いことが DEIS（動的インピーダンス測定）により見出され、この点も急速充放電への適性を支持する結果となった。

次に、アセナフテキノンとメラミンとの重縮合によりネットワーク型高分子を合成し、同様にリチウムイオン二次電池用負極活物質として検討した。本化合物を負極活物質として採用した Li/エチレンカーボネート・ジエチレンカーボネート・$LiPF_6$/負極型ハーフセルでは、400 mA/g の充放電速度において 850 mAh/g の放電容量を示し、前述の系よりもさらに高容量であった。同時に、1000 mA/g の高レート条件においても 1100 サイクル後まで 80%の容量維持率を示すなど、急速充放電能と高耐久性を高い水準で兼ね備えていることが分かった。また、本系における電荷貯蔵のメカニズムは充放電速度に応じて拡散的寄与とキャパシティブな寄与の割合が顕著に変動することが見出された。この現象は、遅い充放電レートでは高い放電容量を示し、速い充放電レートでは急速充放電能の発現が優先されるユニークな電池系の創出につながる可能性がある。

さらに、アセナフテキノンとメラミンとの重縮合により得た化合物を焼成することにより、結晶性に優れた窒素ドープカーボンが得られた。本系では LiNCAO/エチレンカーボネート・ジエチレンカーボネート・$LiPF_6$/負極型のフルセルが良好に作動するに至った。

以上のように、本研究ではリチウムイオン二次電池の高容量化や急速充放電への適応性の付与に適した種々の BIAN 由来負極活物質の創出が行われ、構造―物性相関に関する有益な基礎知見が得られた。学術的、実学的に有意義と考えられ、博士（マテリアルサイエンス）学位に値するものと認められた。