

Title	ドナー・アクセプター系共役ポリマー材料によるリチウム/ナトリウムイオン電池の貯蔵およびレート性能の向上
Author(s)	Saibrata, Punyasloka
Citation	
Issue Date	2024-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19400
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	SAIBRATA PUNYASLOKA		
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 589 号		
学位授与年月日	令和 6 年 9 月 24 日		
論文題目	Donor-Acceptor based Conjugated Polymeric Materials for Improving the Storage and Rate Performance of Lithium/Sodium-Ion Batteries		
論文審査委員	松見 紀佳	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	谷池 俊明	同	教授
	後藤 和馬	同	教授
	桶葭 興資	同	准教授
	辻口 拓也	金沢大学	教授

論文の内容の要旨

Designing sustainable active materials for energy storage systems has become a critically important research area. Given the increasing demand for metal-ion batteries, researchers are focusing on developing alternative materials to address issues with graphite and currently available commercial anode materials.

This thesis explores the potential applications of conjugated polymers in energy storage devices. It highlights how introducing heteroatoms can increase theoretical capacity. Moreover, by creating ion channels through microstructure regulation, researchers can reduce diffusion path lengths, facilitating fast-charging applications.

Chapter 1 provides an introductory review. Chapter 2 discusses the synthesis and application of a novel donor-acceptor type conjugated network polymer, POL 202, as an active material in Li-ion secondary batteries. It emphasizes POL 202's remarkable capability to support extremely fast charge-discharge cycles, directly attributed to its structural advantages.

In Chapter 3, a triazine-bithiophene-based porous organic polymer is designed and used as a precursor material for carbons. A hierarchical N, S co-doped micro/mesoporous carbon is synthesized from a POP, POL 102, at two different temperatures, 600°C and 800°C. Physical and chemical characterizations provide insights into variations in surface area, pore volume, and defects with increasing carbonization temperatures, and their impact on electrochemical and charge storage properties.

Chapter 4 summarizes the findings and discusses the prospects for this research.

Keywords: *organic polymers, nanoporous carbon, fast charging batteries, lithium-ion batteries, sodium-ion batteries*

論文審査の結果の要旨

今日、リチウムイオン二次電池分野において負極活物質の開発は重要性を増しており、長く市場を占有してきたグラファイトに代わる高性能負極活物質の探索が活発に行われている。本研究においては、ドナー—アクセプター構造を有する π -共役系高分子、及びその焼成物の合成及びリチウムイオン/ナトリウムイオン二次電池用活物質としての応用について検討している。

ドナー—アクセプター構造を有する π -共役系高分子は、2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxaldehyde と 1,2,4,5-benzene tetraamine tetrahydrochloride との重縮合により合成した。得られた高分子を負極活物質としてリチウムイオン二次電池（負極型ハーフセル）を構築したところ、 100 mAg^{-1} の電流密度においては 850 mAhg^{-1} の高放電容量が観測された。また、 5000 mA/g 、 2000 mA/g の急速充放電条件においてもそれぞれ 205 mAhg^{-1} 、 270 mAhg^{-1} の放電容量を示し、急速充放電条件への良好な適性を示した。

さらに、triazine 及び bithiophene 骨格を有する高分子を 600°C 及び 800°C でそれぞれ焼成することにより、N/S デュアルドープ型のマイクロ/メソポーラス炭素材料を作製した。その上で、これらの材料の構造学的な諸パラメータがどのように電気化学的特性及び電池としての充放電特性に影響を与えるのかを検討した。結果としては、 800°C で焼成を行った系はリチウムイオン二次電池系、ナトリウムイオン二次電池系の双方においてより優れた特性を示した。これは、細孔体積や表面積等がイオン拡散により適していたためと考えられる。リチウムイオン二次電池系においては 2000 mAg^{-1} の電流密度において 208 mAhg^{-1} （2000 サイクル後）、 10000 mAg^{-1} の電流密度において 80 mAhg^{-1} （8000 サイクル後）が観測され、ナトリウムイオン二次電池系においては 1000 mAg^{-1} の電流密度において 250 mAhg^{-1} （500 サイクル後）を観測した。

今日まで、ドナー—アクセプター構造を有する共役系高分子は、発光材料を始め光学材料分野においては多数の応用例が見られる一方で、蓄電池分野の活物質材料としては殆ど検討されてこなかった。本材料系のリチウム/ナトリウムイオン二次電池系における活用は新規性が高く、活物質材料設計に新たな手法をもたらすことにつながると期待される。成果は学術的、実学的に共に有意義と考えられ、博士学位論文として十分に価値を有するものと認める。