

論文題目：Studies on the Adsorption Behavior of DMcT and McMT at Au and Cu Electrode Surfaces

論文概要： 放電電圧が高く、軽量でエネルギー密度の高いリチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコン等の電子機器の小型・軽量化を飛躍的に促進している。その中でリチウムイオン電池用カソードのエネルギー密度の向上は、アノードが持つ潜在的な高エネルギー密度と併用化し、現在使用されているリチウムイオン電池を越える高容量・高エネルギー密度を有する二次電池を実現する上で必要不可欠である。我々は、分子内にチオール基を有する有機イオウ化合物である 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMcT、362Ah/kg)とポリアニリンの複合薄膜をカソード活物質として用いることにより、従来のコバルト酸リチウム(~150 Ah/kg)の2倍以上のエネルギー容量を得ることが出来ることを示している(図1)。さらにカソード集電体として銅箔を用いることにより1~0.5Cという高電流密度での充放電も可能なることを報告している。本報では、銅箔を用いた場合、なぜ高電流密度で充放電が可能かを表面分析を行うことによって、考察を行った。高電流密度の充放電によりDMcTとポリアニリンの複合薄膜の理論容量の値をはるかに超えた放電容量を示したことから、集電体である銅箔の一部も電極活物質として反応していることが考察された。図2は、レーザー干渉顕微鏡(PMIM)を用いて観察された銅基板上表面変化の観察結果である。DMcT/NMP有機溶媒中で銅の溶出が起きていることが分かる。この結果より、銅基体と複合体薄膜との界面において銅が溶出し、DMcTと錯体を形成し、このDMcT-Cu錯体により速い電子移動反応を示すものと推測された(図3)。また、数回の充放電の繰り返しにより、銅電極/複合体界面において主に錯体からなる界面層が形成され、界面が安定化されることが水晶振動子電極測定法やラマン分光法の観察から明らかになった。

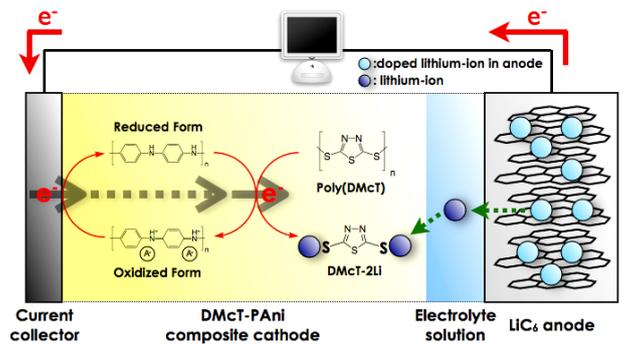


図1 有機イオウ化合物を用いたリチウムイオン電池の模式図

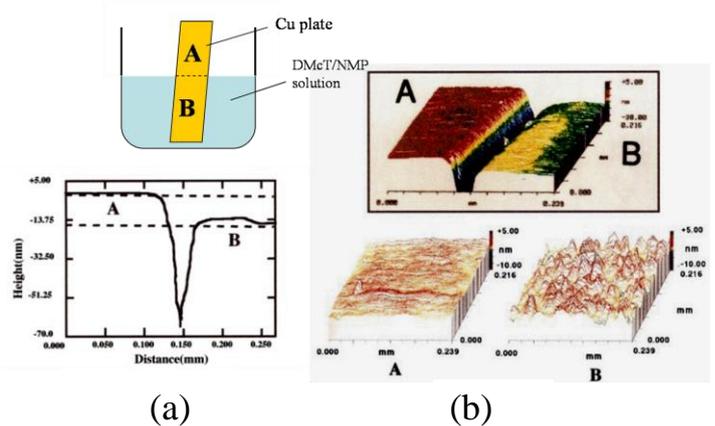


図2 DMcT/NMP 溶液中に浸漬された銅基体の断面(a)およびPMIM像(b)

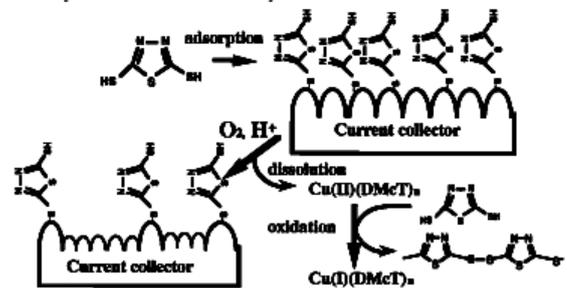


図3 DMcTの銅基板溶解機構およびDMcTの反応の促進に関する模式図