

京都大学	博士（工学）	氏名	中西 真二
論文題目	Studies on Reaction Mechanism of Lithium Air Secondary Battery and Effects of Carbonaceous Materials to Positive Electrode（リチウム空気二次電池の反応メカニズムおよび炭素材料が正極に及ぼす影響に関する研究）		
(論文内容の要旨)			
本論文は、リチウム空気二次電池の反応機構について、主にイオン液体を電解液として用いたときの研究成果および正極に用いられている炭素材料がリチウム空気電池の反応にどのような影響を与えるかをまとめたものであり、序論および2部5章で構成されている。 序論ではリチウム空気二次電池の研究が精力的に世界中で行われている背景を概説するとともに、リチウム空気二次電池の課題について詳細に説明している。さらに、リチウム空気二次電池の正極の反応に対して、非常に大きな過電圧が生じる要因について記述され、本研究の目的と異議を述べている。 第1部ではリチウム空気二次電池の正極上での反応を詳細に検討することにより、リチウム空気二次電池のための新しい電解質について提案し、さらに設計指針について言及している。 第1章では、種々の電解液中で $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ の酸化還元反応について調べ、酸素ラジカルの安定性を検討している。リチウムイオン電池に用いられているカーボネート系溶媒では酸素ラジカルと反応し、その結果、正極上に炭酸リチウムが析出する副反応が進行すること、および、ピペリジニウムカチオンから構成されるイオン液体中では酸素ラジカルが安定に存在し、炭酸リチウムの析出が抑制されることを示した。また、溶媒、イオン液体構成カチオンの分子シミュレーションにより、どのような溶媒、カチオンが酸素ラジカルと反応しやすいかを明確に示している。これらの実験結果および理論計算に基づき、リチウム空気二次電池用電解液として、ピペリジニウムカチオンとビストリフルオロメタンスルフォニルアミドからなるイオン液体(LiTFSA-PP13TFSA)が優れていることを示した。さらに、実際にリチウム空気二次電池を構築することにより、カーボネート系溶媒を用いたときよりも過電圧が大幅に低減することを明確にしている。 第2章では、第1章で見出したイオン液体 LiTFSA-PP13TFSA を用いた場合のリチウム空気二次電池の放電反応機構について、透過型電子顕微鏡、核磁気共鳴、質量分析計などを用いることにより調べている。その結果、このイオン液体中では Li_2O_2 が主な放電生成物であること、酸素ラジカルによるイオン液体の分解は生じないことを示し、さらに、充電時の発生ガスは酸素であることを明確にしている。また、カーボネート系電解液の放電反応機構についても同様に明確にし、これらの反応機構の違いが、リチウム空気二次電池の特性に非常に影響していることを示した。 第2部ではリチウム空気二次電池の正極に用いられる炭素材料が電池特性に及ぼす影響について調べている。特に種々のナノカーボンを用いることにより、その特性を検討し、リチウム空気二次電池用炭素材料の設計指針を議論している。 リチウム空気二次電池の研究は国内外を問わず、精力的に行われているが、実際に電池を構築して、その特性を検討した結果はほとんどない。そこで、第3章では、一般的なナノカーボン材料であるケッチェンブラックを用い、この炭素材料に触媒である二酸化マンガンを持たせた正極を構築し、カーボネート系電解液中でリチウム空気二次電池のサイクル特性について評価している。その結果、構築したリチウム空気二次電池は 100 サイクルの充放電反応を達成することが			

京都大学	博士（工学）	氏名	中西 真二
でき、そのときの容量維持率は60%以上であることを示した。また、このときの主な放電生成物は上記に記載したように炭酸リチウムであり、電解液をイオン液体にすることにより、さらなるサイクル特性の向上を見込むことができることを示している。 第4章では、ナノカーボンとしてカップスタックカーボンナノチューブを空気極に用い、イオン液体 LiTfSA-PP13TfSA を電解液として用いたときの放電生成物の析出形態について透過型電子顕微鏡により調べている。その結果、放電容量の増加に伴い、花弁状の生成物がカップスタックカーボンナノチューブ上に生成することを見出し、充電反応後には、花弁状の生成物の一部が残存していることも見出している。これにより、リチウム空気二次電池のクーロン効率が低減することを示した。また、低結晶性カップスタックカーボンナノチューブと結晶性カップスタックカーボンナノチューブを用いることにより、その放電容量が異なることを示し、ナノカーボンの表面状態に依存することも見出している。 第5章では、第4章と異なる微細構造を有するナノカーボン、炭素微小球を用い、これを正極に用い、リチウム空気二次電池正極の電気化学特性を検討している。その結果、リチウム空気二次電池の放電電圧は炭素材料の表面のエッジの量に依存することを明確にしている。第4章と第5章の結果より、リチウム空気二次電池のサイクル特性を向上させるためには、ナノカーボンの微細構造を制御することが重要であることを明らかにしている。 の正極上での充放電反応をピペリジニウムカチオンから構成されるイオン液体中および炭酸プロピレン系電解液中で調べ、前者のイオン液体中では後者の有機溶媒中よりも正極上での副反応が抑制されることを見出している。また、この要因を様々な分析手法で調べ、イオン液体中では正極の放電反応時に生成する酸素ラジカルが安定に存在するため、正極反応の可逆性が向上することを示した。さらに、炭酸プロピレン系電解液中では放電時に炭酸リチウムが正極上に析出し、これが正極の反応過電圧を増大させていることを示している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウム空気二次電池の反応機構について、主にイオン液体を電解液として用いたときの研究成果および正極に用いられている炭素材料がリチウム空気電池の反応にどのような影響を与えるかをまとめたものであり、得られた結果は次の通りである。

1. 種々の電解液中で $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ の酸化還元反応について調べ、酸素ラジカルの安定性について検討している。その結果、ピペリジニウムカチオンから構成されるイオン液体中では酸素ラジカルが安定に存在し、リチウム空気二次電池の正極での副反応である炭酸リチウムの析出が抑制されることを示した。さらに、ピペリジニウムカチオンとビストリフルオロメタンスルフォニルアミドからなるイオン液体(LiTFSA-PP13TFSA)電解液中でのリチウム空気二次電池正極の放電反応機構を透過型電子顕微鏡、核磁気共鳴、質量分析計などにより詳細に調べることで、LiTFSA-PP13TFSA がリチウム空気二次電池用電解液として優れていることを示している。

2. リチウム空気二次電池の正極に用いられるナノカーボン材料が電池特性に及ぼす影響について調べ、その特性を検討している。結晶性の異なるカップスタックカーボンナノチューブ、および、炭素微小球体を用いることにより、リチウム空気二次電池の放電容量はナノカーボン材料の表面欠陥の量に強く依存することを示し、また、放電電圧もナノカーボン材料の微細構造に大きく影響を受けることを示している。これらの結果より、リチウム空気二次電池に用いるナノカーボン材料の設計指針を明確に示している。

以上、本論文は、リチウム空気二次電池のための新しい電解液を提案し、その設計指針を明確にするとともに、正極に用いられるナノカーボン材料の微細構造の制御がリチウム空気二次電池の特性向上に重要であることを明らかにしたもので、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。