



Title	炭素材料の細孔構造および表面官能基の精密分析に基づくリチウム空気電池の正極開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	永石, 新太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15423号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89901
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	NAGAISHI_Shintaroh_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 永石 新太郎

学位論文題名

炭素材料の細孔構造および表面官能基の精密分析に基づくリチウム空気電池の正極開発

リチウム空気電池は高エネルギー密度が実現できる可能性がある次世代型二次電池として注目されている。しかし、現状の技術では実際に得られるエネルギー密度が低いこと、繰り返し充放電を行うことによる電池の劣化が早いことなどの問題があり実用化に十分な性能が得られていない。リチウム空気電池の性能向上には放電生成物を効率よく正極内に貯蔵し、かつ充電で分解されやすい状態で析出させることが必要である。このためには、正極炭素材料の細孔構造と表面官能基が重要となる。しかし、過去の研究では、正極の細孔構造が複雑であること、炭素表面の分析が容易ではないことにより、各特性が電池性能に与える影響の理解が不十分であった。そこで本論文では高い性能を発揮するリチウム空気電池の正極を開発するために、炭素材料の細孔構造と表面官能基が電池性能に与える影響について明確な知見を得ることを目的とした。上述した問題を解決するために、特有かつ簡単な構造特性を持つ正極材料として繊維状、多孔質粒子、多孔質モノリスといった形態の異なる 3 つの炭素材料を製造した。さらに、1800°C まで測定可能な真空昇温脱離分析により表面に存在する官能基を精密に分析した。細孔構造と表面官能基についてよく特徴づけられた各種炭素材料を充放電の特性を理解するためのモデル正極として活用し、細孔構造および表面官能基が充放電挙動に与える影響を調査した。

第 1 章では、リチウム空気電池および正極に使用される炭素材料について、既報の研究と問題点について概説した上で、本論文の研究目的を述べた。

第 2 章では、炭素表面官能基の充放電挙動への影響を調べるため、表面への物質アクセス性が極めて高いといった特徴を有する電界紡糸由来カーボンナノファイバーからなる自立シートを扱った。熱処理温度を 800 ~ 2200°C に変えることで表面状態の異なる 5 種類のシート電極を作製した。一部のシートは酸化処理を施した。充放電測定後の外表面に析出した放電生成物の観察と過電圧の関係から、過電圧を低減するための炭素表面特性について議論した。その結果、炭素表面の含酸素官能基 (OCFG) は放電生成物を充電で分解されやすい状態で析出させ、充電時の過電圧が低減されることが示されたが、同時に望ましくない副反応が促進されるというトレードオフの関係があることが明らかとなった。

第 3 章では細孔内の表面官能基の充放電挙動への影響を調べるため、放電生成物を効率よく貯蔵できると期待されるメソ孔が発達したカーボンゲル粒子を扱った検討を行った。酸処理と熱処理を組み合わせることで、表面の含酸素官能基量と種類が異なる 4 つのカーボンゲルを製造した。N₂ 吸着測定により放電後の放電析出物の細孔内充填率を調べ、充電過電圧および充放電サイクル特性との関係から、過電圧を低減するための細孔内表面特性について議論した。その結果、炭素表面の OCFG の数と種類の両方を制御することで、第 2 章で判明したトレードオフの関係を回避できることを示した。さらに、OCFG はメソ孔内での放電生成物の析出を促進し、充電に要する過電圧が低減されることが明らかとなった。すなわち、メソ孔内で析出する割合を高めることで過電圧が低減できるという正極材料の設計指針を示した。

第 4 章ではメソ孔内における放電生成物の析出挙動を調べるため、カーボンゲルモノリスディスク (CGMD) を扱った検討を行った。細孔径の異なる 3 つのカーボンゲルモノリスを厚み 0.15 mm といった極めて薄いディスク状に製造し、バインダーフリー電極として利用した。CGMD は粒子間空隙が存在しないため、電極内の全空隙について N₂ 吸着測定により定量的に解析できるという利点を有した。N₂ 吸着測定により細孔構造を解析し、放電に伴う細孔構造の変化を調べた。また、放電前後の電極の重量収支から、放電生成物の細孔内充填挙動と電極内残留物を定量的に調査した。その結果、放電電位の低下とともにメソ孔が閉塞することが示された。また、メソ孔の閉塞はメソ孔内の電解液トラップとともに加速されることが明らかとなった。さらに、メソ孔径が大きい ($d_p = 69 \text{ nm}$) 場合にはメソ孔の閉塞が起こりにくいことを見出した。

第 5 章ではメソ孔内で析出した放電生成物の充電時の分解挙動を調べるため、放電生成物の充填状態が第 4 章で詳細に調べられた CGMD の充電挙動を解析した。過電圧低減が期待されるレドックスメディエーター

(RM) を含有する電解液を調査の対象とした。N₂吸着測定により細孔構造を解析し、充電に伴う細孔構造の変化を調べた。細孔構造の変化から未分解物の状態と充電に要する過電圧との関係について議論した。その結果、メソ孔内で析出した放電生成物は充電で電気容量に矛盾しない量で分解されることを示した。充電電位の上限を 3.7 V に制限して放充電を 5 サイクル繰り返し、充電で分解されずに残った未分解物の量 (0.925 mAh cm⁻²) をメソ孔に含む CGMD とそれと同等の量 (1.0 mAh cm⁻²) まで放電させた CGMD の細孔構造を比較した結果、未分解物を含む CGMD が同等量まで放電させた CGMD より高いメソ孔表面積を有することが明らかとなった。この結果から、充電過電圧が充電後期に上昇するのは、放電生成物が充電に伴い多孔化しオーム損が増加することが原因であることが推定された。RM 含有電解液はその原理から放電析出物の状態に依存せずに過電圧が決まるとされていたが、多孔化によるオーム損の影響を小さくするためには放電生成物の析出状態が重要であるとの結論が得られた。

第 6 章では本論文の研究成果を総括し、リチウム空気電池性能向上のための正極の設計指針を炭素材料の細孔構造と表面官能基の観点から示した。