HOKKAIDO UNIVERSITY

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_review.pdf，審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　永石　新太郎

	主査	教授	菊地 隆司
	副査	教授	福岡 淳
審査担当者	副査	准教授	荻野 勲
	副査	准教授	中坂 佑太
	副査	教授	向井 紳

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（LAB）は高エネルギー密度が実現できる可能性がある次世代二次電池として注目されているが、現状の技術では実用化に十分な性能が得られていない。LAB 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。そこで本論文では高性能な LAB 正極を得るために、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ている。そのために、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、吸着法によりそれらの細孔構造を解析すると共に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ている。次いでこれら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ている。

第 1 章では、LAB および正極に使用される炭素材料について、既報の研究と課題について概説した上で、本論文の研究目的を述べている。

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利用している。熱処理、酸化処理を施すことで表面状態の異なる 5 種類のシート電極を作製し、充放電測定後の電極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ている。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を明らかにしている。

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、メソ孔が発達したカーボンゲル（CG）粒子を利用している。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の種類と量が異なる 4 つの CG を製造し、N_2 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ている。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、前章で判明したト

レードオフの関係を回避できることを示している。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を明らかにしている。

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、モノリス状の CG（CGMD）を利用している。細孔径の異なる 3 つの CGMD を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ている。N_2 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、放充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ている。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を明らかにし、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を明らかにしている。さらに、メソ孔径が大きい場合には閉塞が起こりにくいことを見出している。

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、レドックスメディエーター（RM）を含有する電解液を用い、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ている。充電に伴う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、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ている。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放電析出物を含む CGMD の細孔構造を解析することにより、未分解物が多孔化した状態で残存している可能性が高いことを示している。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と推定している。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を得ている。

第 6 章では本論文の研究成果を総括し、LAB 性能向上のための正極の設計指針を示している。

これを要するに、著者は高度な炭素材料の構造制御技術、分析技術を駆使して LAB において正極に用いられる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らかにしており、材料化学工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。