

氏 名	LIU Yang		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 8363 号		
学位授与年月日	平成 29 年 9 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	システム情報工学研究科		
学位論文題目	Improving the energy efficiency of Li-oxygen batteries by integrating the photo-catalyst (光触媒を用いたリチウム空気電池のエネルギー変換率の向上に関する研究)		
主 査	筑波大学 教 授 (連携大学院) (産業技術総合研究所)	博士 (工学)	周 豪慎
副 査	筑波大学 教 授	博士 (工学)	石田 政義
副 査	筑波大学 教 授	博士 (工学)	岡島 敬一
副 査	筑波大学 准教授	博士 (工学)	安芸 裕久
副 査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士 (工学)	劉 銀珠

## 論 文 の 要 旨

近年、高いエネルギー密度を有するリチウム-空気電池は次世代クリーンエネルギー貯蔵デバイスとして世界に注目されている。しかしながら、充電電圧が高いため、有機電解液の分解や、副反応の発生などにより性能劣化することが懸念されている。ここでは光触媒を導入し、充電時に光照射で、光触媒に励起されている電子が電極に授受され、励起されているホールが電極に行われている光電気化学的な電極反応に介入するという点に着目して、リチウム-空気電池の高い充電電圧という弱点を克服し、光エネルギーを積極的に利用する研究開発を進めた。

本論文では、光エネルギーの励起ポテンシャルを利用するために、従来の有機電解液型リチウム-空気電池の正極に光触媒の  $C_3N_4$  を加え、充電電圧を従来の約 4.3V から 1.9~2.1V まで大幅に下げること成功した。これは光触媒を利用することで充電電圧が放電電圧の約 2.7V より低くなることを世界で初めて検証したものである。更に有機電解液が引火しやすい欠点を克服するために、電解液はセラミックス酸化物と難燃性イオン液体を混合したハイブリッド型固体電解質を適用して、ZnS を光触媒、カーボンナノチューブを酸素還元 (ORR) また酸素酸化 (OER) 触媒として用いて、世界で初めて光触媒を用いた準固体型リチウム空気電池の構築に成功している。その充電電圧は放電電圧 2.7V より低い 2.0V にまで達成させた。光エネルギーを除いて、電気エネルギーの変換率 (=アウトプット電気/インプット電気エネルギー) は 100%以上になることを世界で初めて示した。

## 審 査 の 要 旨

### 【批評】

本論文には以下に説明する新規性および優れた成果が認められる。

有機電解液型のリチウム-空気電池に対して、有機電解液に電気化学中間体（＝レドックスメディエット或いはRM）のLiIを添加すると、充電電圧が従来の4.3Vから3.5V(vs Li/Li<sup>+</sup>)にさがる。また、空気極に実験室で合成した光触媒C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を加えると、充電電圧を更に3.5Vから1.9～2.1V(vs Li/Li<sup>+</sup>)に下げることができた。これらは光触媒を利用することで充電電圧が放電電圧の約2.7Vより低くなることを世界で初めて検証した成果である。光エネルギーを除くと、電気エネルギーの変換率（＝アウトプット電気/インプット電気エネルギー）は100%以上になることが、電解液に使っているRMからなるI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが負極に拡散して、負極のリチウムと反応する恐れがある。これを防ぐために、RMのLiIを使わない光触媒を用いたリチウム-酸素電池を構築した。その充電電圧も、1.9～2.1V(vs Li/Li<sup>+</sup>)に下げること成功した。また充放電とサイクル性能を詳細に調査した結果、放電生成物が完全分解して、安定な充放電サイクルが維持されていることを確認している。

又、リチウム-空気電池において、有機電解液の欠点である1)揮発しやすいこと、2)空気中の水分、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などが有機電解液を溶かして、負極の金属リチウムと反応することなどを解消するために、揮発しない且つ空気を遮断するセラミックスの酸化物膜である固体電解質に着目した。しかしながら、固体電解質と固体触媒、固体放電生成物などの間に界面接触抵抗が高い。それを低減するため、リチウム塩を含む難燃性イオン液体を僅かに使って、固体電解質と固体触媒の間の緩和層として利用し、世界で初めて光触媒を用いた準固体型リチウム空気電池の構築に成功した。その充電電圧も放電電圧2.7Vより低い2.0Vに達成した。準固体型リチウム空気電池においても、光エネルギーを除いて、電気エネルギーの変換率も100%以上になることを世界で初めて検証している。

光エネルギーを利用して、リチウム空気電池の充電電圧の削減と電気エネルギーの効率を向上させるために、様々な実用性がある有機電解液、セラミックス酸化物電解質、イオン性液体を利用して、光触媒を用いたリチウム空気電池を構築して充放電特性とサイクル特性を評価した。また、高い充電過電圧が大幅に下がり、電気エネルギーの変換率が大幅に向上することを実証している。

以上の研究成果は、光エネルギーを利用するリチウム空気電池の実用化に向け、効率面および安全面ともに両立可能な電解質と電極触媒の基本構成を構築した点で学術的貢献が大きい。本論文としてまとめられた研究全体が、ほとんど世界初の成果として、新規性および独自性の高い取り組みと言える。工学的に極めて重要な進展をもたらす知見でもあり、博士として十分相応しい研究と評価できる。

### 【最終試験の結果】

平成29年7月25日、システム情報工学研究科において、学位論文審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

### 【結論】

上記の学位論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。