

氏名(本籍)	DENG HAN (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 9681 号
学位授与年月日	令和 2 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
Aprotic Lithium Based Oxygen Battery
Built in Hybrid Electrolytes Design
ハイブリッド電解液によるリチウム空気電池に関する研究

主査	筑波大学 教授	博士(工学)	周 豪慎 (連携大学院・産業技術総合研究所)
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	石田 政義
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	安藝 裕久
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	藤野 貴康
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	北浦 弘和

論文の要旨

近年、電気自動車などの大型エネルギー貯蔵システムに適用するため、より高いエネルギー密度を有する二次電池の必要性が高まっている。審査対象論文では、高い理論エネルギー密度を有するリチウム空気電池に着目している。リチウム空気電池では酸素レドックス用電解液が負極上で副反応を引き起こす問題がある。また、リチウム金属負極はまだ安全性の面で問題を抱えている。これらの問題を解決するため、正極側・負極側を固体のリチウムイオン透過膜で仕切り、それぞれに適した電解液を用いるハイブリッド電解液を適用し、リチウム代替負極の評価とより実用的なセルの作製に取り組んでいる。第 1 章では緒言として研究の背景が述べられている。第 2 章ではリチウム負極の代替としてシリコン負極を用いたハイブリッド電解液セルを構築し評価を行っている。ハイブリッド電解液を適用した結果、単一の電解液を用いた場合に比べ副反応が抑制でき、サイクル特性を向上させることに成功している。第 3 章ではシリコン負極に比べ安全性と電気伝導度を向上できる可能性のある Biphenyl-アルカリ金属溶液として、Biphenyl-Li (Bp-Li) を負極に適用し評価を行っている。Bp-Li は高い電気伝導度を示し、レート特性とサイクル特性を向上することに成功している。第 4 章では、実用的なサイズのセルの構築に取り組んでいる。セルのサイズが大きくなると、酸素輸送速度が律速となってしまったため、酸素溶解能の高い Hydrofluoroethers (HFE) を添加することで、性能向上に成功している。第 5 章では総括として、結論と展望が述べられている。

審査の要旨

【批評】

本論文は以下に列記する新規性および優れた成果が認められる。

リチウム空気電池の早期実用化のためには、リチウム代替負極の適用は重要な課題である。また酸素レドックス用の正極電解液は低電位負極には適していないため、低電位負極に適応するセル構成を構築する必要がある。本論文では、まず、リチウムイオン電池用の高容量負極として研究されているシリコン負極に着目し、ハイブリッド電解液型セルの適正について検討を行っている。リチウムイオンのみを透過する隔壁として Li^+ -Nafion を用い、負極用電解液 LiTFSI-EC/DMC と正極用電解液 LiTFSI-G4/RM が混合せずにリチウム空気電池の電解質として機能することを明らかにしている。また、シリコン負極を用いたセルにおいて、LiTFSI-G4/RM 単体を電解液に用いた場合では 10 サイクル程度で容量が劣化するのに対し、ハイブリッド電解液を用いた場合では、70 サイクルの間容量を維持することに成功しており、ハイブリッド型電解液の有効性を示している。

近年 Biphenyl-Na 等の Biphenyl-アルカリ金属溶液が優れた電池特性を示すことが報告されている。ハイブリッド電解液を用いる本論文のセル構成では、液体電極を用いることが可能であることから、Bp-Li 溶液を負極に用いる独自の試みがなされている。合成した Bp-Li 溶液が $1.36 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い電気伝導度を示すことを確認している。また、金属有機構造体である ZIF7 膜が Bp-Li 溶液用の隔壁として使用できることを見出している。これらの負極溶液と隔膜を用いて構築したリチウム空気電池は優れたレート特性を示し、100 サイクルの間容量を維持することに成功している。

電池の実用化には、セルサイズを大きくする必要がある。しかしながらスケールアップに関する報告例は少なく、課題の把握と解決の方向性を見出すことは重要である。本論文では酸素溶解能の高いフッ素化合物 HFE に着目し、HFE を正極用電解液に添加することで、酸素供給律速による電池特性の低下の影響について検証している。3.5cm×3cm サイズのパウチセルを構築し、HFE を添加した場合に容量が増加することを明らかにしており、スケールアップ時に酸素供給律速となり、電解液の酸素溶解能を向上する必要があることを見出している。

本論文で得られた成果により、リチウム空気電池の課題を解決する新たな指針が得られたと言える。以上の研究成果は、新規性および独自性の高い取り組みであり、極めて重要な進展をもたらす有用な知見であると評価できる。

【最終試験の結果】

令和 2 年 7 月 21 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。