

後期3d遷移金属ドーブ酸化リチウムの過酸化物電池 正極特性に関する研究

著者	小林 弘明
学位授与年月日	2017-03-23
URL	http://doi.org/10.15083/00075758

審査の結果の要旨

氏名 小林 弘明

本論文は「後期 $3d$ 遷移金属ドーブ酸化リチウムの過酸化物電池正極特性に関する研究」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、蓄電デバイスの社会における意義及び将来に向けた要求性能を示し、二次電池の現行の性能及び近年の研究動向についてまとめている。特に、新原理電池である過酸化物電池について、作動原理、将来に向けた要求性能を満たす理論性能、本研究以前の研究状況と課題についてまとめている。

第 2 章では過酸化物電池正極のコバルトドーブ酸化リチウムについて、X 線吸収分光法によって過酸化物の電気化学的生成・消失の分光学的観測に成功している。同時に、充放電反応への酸素の $2p$ 軌道の電子ホール生成消失の寄与も見出し、充放電反応全体を明らかにしている。また酸化リチウムへのコバルトドーブによる導電性発現機構について、磁化挙動からコバルトの $3d$ 軌道への電荷移動によって生成した酸素の $2p$ 軌道の電子ホールが非局在化し導電性を発現すると考察している。

第 3 章ではコバルト以外の後期 $3d$ 遷移金属として鉄及び銅をそれぞれドーブした酸化リチウムを合成し、構造、電気化学特性を詳細に調べ、充放電反応のドーブ金属種による類似点・相違点を考察している。類似点として、充放電反応解析の結果から鉄や銅をドーブした酸化リチウムでも過酸化物生成消失反応を含む充放電が進行することを見出し、後期 $3d$ 遷移金属をドーブした酸化リチウムに対する電気化学的過酸化物生成消失反応の一般性を明らかにしている。相違点として可逆容量、サイクル性について言及し、それぞれ構造の安定性、別の安定相への不可逆な変化の観点から考察している。また電池材料の観点から過酸化物電池正極材料としてコバルトドーブ酸化リチウムが最も良い特性を示すことを明らかにしている。

第 4 章では炭酸ビニレンを電解液の添加剤及び正極の表面処理剤として利用することで本研究以前の約 2 倍の容量での充放電が可能であることを見出しており、炭酸ビニレンの電解液への添加剤及び正極表面処理剤としての効果、充放電挙動を検討している。正極の表面分析から炭酸ビニレンが塩基性の強いコバルトドーパ酸化リチウムの表面を改質することを明らかにし、充放電挙動及び反応解析から、充放電時に良好な固体電解質界面相が生成したことで不可逆な酸素発生反応が抑制され、容量が増大したと考察している。また充放電時の構造変化から充電と放電では反応経路が異なることを明らかにし、充放電反応機構を考察している。

第 5 章は全体の総括である。

以上のように、本論文では過酸化物電池について未解明であった充放電反応の理解を進め、また過酸化物電池の大幅な性能向上に成功している。また酸化リチウムへのドーパ金属種による充放電反応の一般性や電池材料としての性能の優位性について明らかにしており、今後の過酸化物電池正極の材料設計に対する重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。