

審査の結果の要旨

氏名 松田翔一

本論文 Study on control of positive electrode / electrolyte interfaces in aprotic Li-air batteries (非水系リチウム空気電池における正極-電解質界面制御に関する研究) は、非水系リチウム空気電池の出力を支配する正極-電解質界面を制御する指針を得て、それに基づき電池の出力を向上することを目的とした研究をまとめたものであり、以下の4章から構成されている。

第1章では、非水系リチウム空気電池に関する研究の背景、目的、及び概論が論じられており、近年までの関連論文の成果や問題点などが詳細に記述され、本論文の研究の意義づけが明確にされている。特に、本研究での重要な研究対象となる正極-電解質界面の特性が、正極の充放電反応にどのように関連しているかが解説されている。さらに、放電生成物の電子伝導性や3次元形態の重要性が示されている。また、酸素還元反応・酸素発生反応に対する溶解性触媒の有効性が解説されている。

第2章では、非水系リチウム空気電池のエネルギー密度向上を目的とした、放電生成物 Li_2O_2 の電子伝導性向上方法についての検討がされている。体積エネルギー密度向上の観点からは、より多くの Li_2O_2 結晶を正極基材上に堆積させることが求められるが、 Li_2O_2 の低い電子伝導性のためにこれはこれまで実現されていなかった。そこで本研究では、 Li_2O_2 結晶への異元素ドーピングによる電子伝導性向上を試みた。その結果、塩素ドーピングにより Li_2O_2 結晶の電子伝導性が向上し、正極基材上により高密度な Li_2O_2 の生成が可能であることを明らかにした。

第3章では、非水系リチウム空気電池のエネルギー効率向上を目的とした、溶解性触媒についての検討がされている。

第3-1章では、3電極系を使った実験によって、キノン分子が酸素還元反応触媒として効果的に機能することを示している。このキノン分子の触媒特性に関して、様々な酸化還元電位を持ったキノン類似体を用いた電気化学的解析を実施することで、キノン分子の1電子還元体が触媒活性種であることを明らかにしている。このキノン分子は、電池反応の基本的スキームを変えことなく機能することが確認されており、こうして

非水系リチウム空気電池正極における本触媒の有効性が実証された。

第3-2章では、金属環状錯体分子の酸素発生反応に対する触媒特性について述べられている。金属環状錯体分子の中心金属の種類に依存した酸素発生触媒能を電気化学的解析により明らかにし、中心金属イオンの酸化還元電位が触媒特性の決定に本質的役割を果たしていることを実験的に初めて明らかにしている。また、配位子導入により中心金属イオンの電子密度を制御することで、触媒能のさらなる高活性化に成功している。

第3-3章では、より実電池環境に近いコインセルにおいて、溶解性触媒が正極特性に及ぼす影響について実験的方法を含めて詳細に述べられている。溶解性触媒添加に伴った充放電特性の変化、および、充放電後の正極堆積物について検討がされている。その結果、ブチル基を有したコバルトフタロシアニンが高活性な溶解性触媒として機能し、電池の出力が大きく向上することが示されている。また、その反応メカニズムについても詳細に考察されており、溶解性触媒の分子設計指針が示されている。

第4章では、これらの結果を総括し、非水系リチウム空気電池の基礎特性向上に向けた正極-電解質界面の設計・制御指針が示され、本研究で得られた知見の有用性と将来展望について述べられている。特に、異元素ドーピングによる Li_2O_2 結晶の電子伝導性改変手法(第2章)に関しては、将来的な実電池環境への適用可能性に関する展望が述べられている。また、エネルギー効率向上に資する溶解性触媒(第3章)についても、これらの分子が酸素キャリアとして機能する可能性について検討されている。

本研究では、次世代蓄電池として期待されている非水系リチウム空気電池の特性向上に対して、現状ボトルネックとなっている正極反応に焦点を当てた研究が実施された。放電生成物である Li_2O_2 結晶の電子伝導性が低いことが、低い放電容量の主要因になっている事実に着目し、塩素ドーピングにより Li_2O_2 結晶の電子伝導性を向上させ、体積エネルギー密度向上が可能であることを実験的に初めて明らかにした。さらに、溶解性のキノン分子群および金属環状錯体分子群が正極反応の触媒として機能し、これにより電池のエネルギー効率が向上することを明らかにした。本研究を通して、系内に添加されたドーパントや溶解性触媒が、リチウム空気電池の基本的な反応スキームを変えることなく機能することが示されたことは、電極基材の3次元構造化やより適切な電解液の選択など、従来から試みられてきた他の正極特性向上策と、本研究のアプローチとが両立することを意味しており、極めて優れた研究成果であるといえる。

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。