

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Elucidating the Influence of Carbonaceous Electrodes and Metal/Metal Oxide Promoters in Non-aqueous Li-O <sub>2</sub> Batteries
著者(和文)	Wong Raymond Albert
Author(English)	Raymond Wong
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10525号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:脇 慶子,金 有洙,肖 鋒,沖野 晃俊,平山 雅章,田卷 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10525号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Raymond Albert Wong		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	審査員	脇慶子	准教授	審査員	平山雅章	准教授
		金有洙	特定准教授		田巻孝敬	講師
		沖野晃俊	准教授			
		肖鋒	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Elucidating the influence of carbonaceous electrodes and metal/metal oxide promoters in non-aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries」(非水溶液リチウム空気電池における炭素電極/金属酸化物助触媒の影響に関する研究)と題し、英文で書かれ、全5章から構成されている。

第1章「Introduction」では、地球温暖化の解決策としての蓄電池の重要性と多様性を説明し、リチウム空気電池に着目する理由とその課題について述べている。有機溶媒を電解液に用いるリチウム空気電池のカソードにおいて、放電によって生成された不溶性と絶縁性を持つ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の酸化反応が電池のサイクル特性を決める要因となっており、電極に析出した Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の構造が重要であり、炭素電極の表面構造と深く関わっていると考察している。そこで本論文は、炭素電極として様々な処理を施した多層カーボンナノチューブ単体、または酸化物助触媒微粒子担持体に着目し、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の析出と酸化挙動を調べ、炭素電極の構造が電池の充放電特性に与える影響を明らかにすることが目的であると述べている。

第2章「Experimental methods」では、多層カーボンナノチューブを用いた電極の作製法やリチウム空気電池の組み立てなどについて説明をし、ガスクロを用いた反応生成物の *in situ* オンライン測定手法(OEMS: on-line electrochemical mass spectrometry)の確立について述べている。また、充放電測定の他に XANES(X線吸収端近傍構造)、XPS(X線光電子分光法)、XRD(X線回折)、FT-IR(赤外分光)、UV-vis(紫外可視分光法)などによって電極材料の評価を行うことについて説明をしている。

第3章「Elucidating the role of the surface properties of carbon electrodes in structurally tuning Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for Li-O<sub>2</sub> batteries」では、電極での反応メカニズムを検討するために、従来のバインダーを含むスラリーを塗布した電極ではなく、多層カーボンナノチューブのみを濾過した紙状電極(BP: Bucky Paper)を用いたセルの電気化学測定の結果について述べている。具体的には、未処理、酸化処理、酸化処理後に Ar900°C加熱、高温でグラファイト化した BP(1.2mg)電極の充放電曲線について考察を行った結果、充放電容量は、グラファイト化、未処理、酸化処理後に Ar900°C加熱、酸化処理、の BP 電極の順で容量が減っていることを明らかにしている。一方で、充電プロセス(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化)においては、酸化処理を施した多層カーボンナノチューブ上に析出したものが最も低い過電圧で充電できることを見出している。透過型電子顕微鏡(TEM)、XRDなどの評価からは、グラファイト化した多層カーボンナノチューブに大きい粒径をもつ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 結晶が観察されるものの、酸化処理された多層カーボンナノチューブではアモルファス構造を持つ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 薄膜が形成されていることを見出している。これらの結果について、前者はリチウムの反応中間物(LiO<sub>2</sub>)が多層カーボンナノチューブから脱離し電解液での不均一反応によって Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 結晶が形成されるメカニズムで、後者は多層カーボンナノチューブ表面に Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 核が発生しアモルファス構造を持つ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 薄膜が形成されるメカニズムで反応が進むモデルを提案している。

第4章「Elucidating the influence of metal and metal oxide promoters for oxygen evolution in the Li-O<sub>2</sub> batteries」では、充電反応(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化)の過電圧を低減させるために、金属または金属酸化物の微粒子(Au、Pt、Pd、Ru、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を多層カーボンナノチューブに担持した電極を用いて検討した結果を述べている。Au以外の微粒子は充電反応の過電圧を下げる効果が確認されている。その中でも Ru が最も効果が大きいということがわかった。しかし、これらの効果は反応の可逆性を改善することができないこと、また電解液の分解を促進することも示唆される結果となり、電池の可逆性を向上させるためには、副反応を抑えて、より安定な電解質の開発が必要であると結論を付けている。

第5章「Conclusions and outlook」では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の展望を述べている。

以上の通り、本論文は多層カーボンナノチューブのリチウム空気電池カソードへの応用において、リチウム析出物と多層カーボンナノチューブの表面構造の関係等を初めて明らかにしたものであり、工学的な価値だけでなく工業的にも大きく貢献すると期待される。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。