



# Improving the Performance of Lithium-Oxygen Batteries by Controlling the Contained Water

著者	? 士超
発行年	2017
その他のタイトル	微量水分の制御によるリチウム - 酸素電池性能改善
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8100号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00148192">http://hdl.handle.net/2241/00148192</a>

氏名	吳士超		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第8100号		
学位授与年月日	平成29年3月24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 Performance of Lithium-Oxygen Batteries by Controlling the Contained Water (微量水分の制御によるリチウム-酸素電池性能改善)		
主査	筑波大学 教授(連携大学院)	博士(工学)	周 豪慎 (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)	岡島 敬一
副査	筑波大学 助教	博士(学術)	花田 信子
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有機電解液型リチウム-空気電池（以下にリチウム-空気電池）は次世代クリーンな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、放電時の生成物と副生成物質が充電時に固体触媒による電気分解されにくいこと、充電過電圧が高いこと、性能劣化することなどが懸念されている。著者らは有機電解液に微量水分を加え、これら微量な水分を制御することによりリチウム-酸素電池の高い過電圧という弱点を克服する研究開発が進められている。

従来のリチウム-酸素電池の正極には、導電助剤としたカーボン材料と、触媒とした貴金属 Ru, Ni, Cu, Mn, Co とその酸化物の適用検討を行っている。その結果、電池としての機能が出ているが、充電過電圧が高いこと、カーボン材料が腐食されること、サイクル特性が劣ること、そして長時間性能が低いことなどが問題点として残っている。本論文では、リチウム空気電池カソードの電気化学性能を向上させるために、有機電解液に微量水分を加え、 $H_2O$  が  $Li_2O_2$  と反応して、 $H_2O_2$  を生成することを利用して、高い充電過電圧を大幅に下げること成功した、それで、良く使う有機電解液に含む微量な水分を制御することによりリチウム-空気電池の高過電圧など問題点を克服する研究開発が進められている。僅か数百 ppm 或いは数千 ppm の水を添加することにより、リチウム-酸素電池の充電電圧を 3.2V まで下げ、且つ良好なサイクル特性が得られることを明らかにしたものである。

## 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-酸素電池に対して、有機電解液である DMSO に約 120ppm の水を加えて、充電電圧が 3.8V から 3.2V(vs Li/Li<sup>+</sup>)に下げることが世界で初めて発見した。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、安定した充放電サイクルが 200 回まで維持していることを確認している。

有機電解液 DMSO に水の添加によるリチウム-酸素電池の充放電性能が改善されることを利用して、他の有機電解液の TEGDME を使うリチウム-酸素電池にも展開して、TEGDME 電解液には、水の最適な添加濃度が約 4600ppm であることを調べた上で、リチウム-酸素電池の充電電圧が約 3.3V(vs Li/Li<sup>+</sup>)になることを確認している。

又これらの経験を生かして、ドライの酸素の雰囲気を使うリチウム-酸素電池から水分を含む酸素の雰囲気を使うリチウム-酸素電池に展開して、撥水性を有するイオン液体を電解液としたリチウム-酸素電池にも、湿度 RH51%酸素の雰囲気において、撥水性イオン液体電解液に溶かした水分が飽和になることがあり、水分の飽和濃度が約 7800ppm であることを用いて、リチウム-酸素電池の充電電圧が約 3.2V(vs Li/Li<sup>+</sup>)になることを確認している。

更に、リチウム-酸素電池の安全性を向上させるために、撥水性イオン液体電解液からポリマーと酸化物のセラミクスからなる複合准固体型電解質に展開し、准固体型電解質を使うリチウム-酸素電池について、湿度 RH45%の酸素雰囲気において、水分の准固体型電解液中のポリマー電解液に溶解し、水分の触媒効果を利用して、リチウム-酸素電池の充電電圧を大幅に下がることと安定したサイクル特性が確認されている。

リチウム-酸素電池カソードの電気化学性能を向上させるために、様々な実用性がある有機電解液に微量水分を加え、H<sub>2</sub>O が Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と反応して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を生成することを利用して、高い充電過電圧を大幅に下げることが成功した。

以上の研究成果は、リチウム空気電池を実用化する上で、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】

平成 29 年 2 月 6 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。