

学位論文及び審査結果の要旨

氏 名	李 喆
学 位 の 種 類	博士(工学)
学 位 記 番 号	工府博甲第501号
学位授与年月日	平成28年9月16日
学位授与の根拠	学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項
学 府 ・ 専 攻 名	工学府 機能発現工学 専攻
学 位 論 文 題 目	Novel Synthesis of Li <sub>2</sub> S-Graphene Composite for Advanced Lithium-Sulfur Batteries (Li <sub>2</sub> S-グラフェン複合体の新規合成及び革新的リチウム-硫黄二次電池への適用)
論 文 審 査 委 員	主査 横浜国立大学 教授 渡邊 正義 横浜国立大学 教授 窪田 好浩 横浜国立大学 教授 跡部 真人 横浜国立大学 教授 獨古 薫 横浜国立大学 准教授 稲垣 怜史

論文及び審査結果の要旨

負極にグラファイト、正極に遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン電池(LIB)はそのエネルギー密度の高さから過去20年程度二次電池の主流となっている。しかしその理論エネルギー密度は350 Wh/kg程度であり、電気自動車、再生可能エネルギー貯蔵といった用途の急激な需要増大により、LIBより高エネルギー密度、低価格、安全、長寿命の二次電池が求められている。資源制約が無く安価な硫黄を正極に用いたリチウム硫黄(Li-S)電池は2500 Wh/kg程度の理論エネルギー密度を持つため、革新的二次電池としての期待は大きい。しかし、硫黄の放電生成物の溶出の問題、金属Li負極を用いる安全性の問題などが立ちはだかっている。本研究では、グラファイト、シリコンといった金属Li負極を用いないLi-S電池を実現するために、Li<sub>2</sub>S正極の合成法を検討し、グラフェン誘導体とLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>から高性能正極を得る方法を確立した。さらに、当研究グループで研究を進めてきた硫黄の放電生成物の溶解を抑制する電解質を用い、負極にグラファイト、さらにはシリコンを用いた革新的リチウム-硫黄二次電池を提案した。

1章では、本研究の背景と意義が述べられている。特にLi-S電池の研究の歴史と特徴、

過去に検討された  $\text{Li}_2\text{S}$  正極の合成法をレビューしている。2 章では、 $\text{Li}_2\text{S}$ /グラフェン複合正極の一段階合成法を論じている。すなわち、グラフェン誘導体上に安価な  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を析出させ、加熱により  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{Li}_2\text{S}$  なる反応が進行することを見出した。これは C を還元剤に用いた  $\text{Li}_2\text{S}$  の生成反応である。この方法により、得られる  $\text{Li}_2\text{S}$ /グラフェン複合正極はグラフェンと  $\text{Li}_2\text{S}$  の良好な接合面が形成され、さらにグラフェンの導入により高い電子伝導性を発現する。その結果、高い容量発現とサイクル特性が可能となった。3 章では、大きな初期充電過電圧が、 $\text{Li}_2\text{S}$ /グラフェン複合正極のナノ粒子化により低減できることを論じている。4 章、5 章では、この  $\text{Li}_2\text{S}$ /グラフェン複合正極を用い、負極にそれぞれグラファイトおよび鱗片状シリコンを用いた革新的リチウム-硫黄二次電池を構築し、その特性を論じている。6 章では本研究の総括と今後の展望を述べている。

以上のように本論文は、革新的リチウム-硫黄二次電池の可能性を論じた独創的な内容あり、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る。