

リソウコウ

氏名	LI CANGHAO
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第1143号
学位授与の日付	平成31年3月27日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Battery Electrode Properties of Quinone and Halogen Molecules Encapsulated in Single-walled Carbon Nanotubes (単層カーボンナノチューブに内包されたキノンおよびハロゲン分子の電池電極特性)

論文審査委員	主査	教授	川崎 晋司
		准教授	園山 範之
		准教授	猪股 智彦

## 論文内容の要旨

本論文は単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に内包されたキノン分子、ハロゲン分子の酸化還元反応を電気化学的手法のみならず、さまざまな分光的手法や計算科学により詳細に調べた結果をまとめたものである。空間的制約が課された中での分子の電気化学反応がどのように進行するのかというのは、学術的に興味深いだけでなく、応用面での重要性も有している。次世代エネルギー社会の構築に向け、蓄電デバイスの高性能化が強く求められている。キノン分子やハロゲン分子は高速酸化還元反応を行うことが知られており、次世代蓄電池電極材料として期待されている。しかし、キノン分子やハロゲン分子は電子伝導性が低く、有機電解液に容易に溶解するという致命的な欠点がある。キノン分子およびハロゲン分子を SWCNT に内包することにより上記の欠点を克服し、新しい電極材料として使用できるのではないかと斬新なアイデアに基づく研究である。このアイデアを検証するためにさまざまな実験・計算を実施した。本論文はこの実験・計算結果に基づき科学的な議論を全6章にわたり展開している。

まず第1章では現代社会が抱えるエネルギー・環境問題を議論している。石油や石炭などの化石燃料をエネルギー源とする社会から太陽光エネルギー、風力エネルギーなど自然エネルギーを中心とした再生可能エネルギーをエネルギー源とする社会へ移行しなければならいと主張している。このエネルギーのパラダイムシフトを実現するためには太陽電池などのエネルギー創造デバイスだけでなく、電力を安定供給するために再生可能エネルギーをバックアップするエネルギー貯蔵デバイスが重要であることを説明している。このような目的のエネルギー貯蔵デバイスは安全、安価、高速充電可能であることが望まれるが既存の蓄電デバイスにはそのような要求に合致するものはなく新しく開発しなければならいと説明している。本論文の目的のひとつはこのように目的に合致した新しい蓄電デバイスを構築することである。

第2章ではヨウ素および臭素のSWCNTへの内包、電池電極としての評価を行っている。SWCNT内でのハロゲン分子の構造およびその温度変化を明らかにした。また、その酸化還元反応を利用した新しいタイプのキャパシタ（電解液レドックスキャパシタ）の性能評価を行い、従来型のものより高エネルギー密度になることを示した。

第3章ではSWCNTに内包されたキノン分子のアルカリ金属イオン捕捉性能および低温電池への応用を行っている。キノン分子をSWCNTに内包することにより、電子伝導パスが確保されるだけでなく分子安定性が格段に良くなり二次電池電極として有効に機能することを示した。キノン分子はリチウムだけでなくナトリウムイオンも捕捉可能なこと、低温でも電極として機能することを示した。

第4章ではSWCNTの外部に化学修飾したキノン分子のアルカリ金属イオン捕捉性能および低温電池への応用を行っている。SWCNTに内包したキノン分子の反応特性を理解するため、比較対象としてSWCNTの外表面にキノン分子を化学修飾し、その電極特性を評価した。内包系とのイオン拡散経路の違いを明らかにした。

第5章ではSWCNT内部でのキノン分子、ハロゲン分子の酸化還元反応を利用した新しい蓄電デバイスの開発を行っている。安全で低コスト、高速充電可能な蓄電デバイスが望まれている。私はこれらの特性を持つ新しい蓄電デバイスをキノン分子、ハロゲン分子の酸化還元反応と水系電解液を組み合わせることで実現できることを立案し、実証実験を行った。基本的な動作確認を行うとともに詳細な電極特性を明らかにした。

第6章は本研究で得られた主要な結果を総括するとともに、今後の課題・展望について述べている。

参考文献として掲げたものは本研究を進めるうえで重要な論拠を与えるもの、本研究と競合する最新研究などを網羅的に掲載しており、適宜参照しながら議論を行っている。

## 論文審査結果の要旨

提出された論文の内容については以下の通り。

Li Canghao 君の博士論文では第1章において本論文で実施する研究内容の意義について説明している。石油や石炭などの化石燃料をエネルギー源とする社会から太陽光エネルギー、風力エネルギーなど自然エネルギーを中心とした再生可能エネルギーをエネルギー源とする社会へ移行しなければならないと主張している。このエネルギーのパラダイムシフトを実現するためには太陽電池などのエネルギー創造デバイスだけでなく、電力を安定供給するために再生可能エネルギーをバックアップするエネルギー貯蔵デバイスが重要であることを説明している。このような目的のエネルギー貯蔵デバイスは安全、安価、高速充電可能であることが望まれるが既存の蓄電デバイスにはそのような要求に合致するものはなく新しく開発しなければならないことを説明している。本論文の目的のひとつはこのように目的に合致した新しい蓄電デバイスを構築することである。

第2章ではヨウ素および臭素の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) への内包、電池電極としての評価を行っている。SWCNT 内でのハロゲン分子の構造およびその温度変化を明らかにした。また、その酸化還元反応を利用した新しいタイプのキャパシタ (電解液レドックスキャパシタ) の性能評価を行い、従来型のものより高エネルギー密度になることを示した。

第3章では SWCNT に内包されたキノン分子のアルカリ金属イオン捕捉性能および低温電池への応用を行っている。キノン分子を SWCNT に内包することにより、電子伝導パスが確保されるだけでなく分子安定性が格段に良くなり二次電池電極として有効に機能することを示した。キノン分子はリチウムだけでなくナトリウムイオンも捕捉可能なこと、低温でも電極として機能することを示した。

第4章では SWCNT の外部に化学修飾したキノン分子のアルカリ金属イオン捕捉性能および低温電池への応用を行っている。SWCNT に内包したキノン分子の反応特性を理解するため、比較対象として SWCNT の外表面にキノン分子を化学修飾し、その電極特性を評価した。内包系とのイオン拡散経路の違いを明らかにした。

第5章では SWCNT 内部でのキノン分子、ハロゲン分子の酸化還元反応を利用した新しい蓄電デバイスの開発を行っている。安全で低コスト、高速充電可能な蓄電デバイスが望まれている。私はこれらの特性を持つ新しい蓄電デバイスをキノン分子、ハロゲン分子の酸化還元反応と水系電解液を組み合わせることで実現できることを立案し、実証実験を行った。基本的な動作確認を行うとともに詳細な電極特性を明らかにした。

第6章は本研究で得られた主要な結果を総括するとともに、今後の課題・展望について述べている。

第1章に掲げた大きな目標に向けて、斬新なアプローチでありながら、科学的な根拠に基づいて研究計画を立案し丁寧に実験・解析を行ったことが論文・発表から理解できた。特にカーボンナノチューブの内表面を利用した新しい蓄電デバイスの研究は今後のこの分野の大きな指針となるものと評価できる。

別紙記載の3名の審査員により2019年2月6日に論文内容の最終審査を実施した。まず、審査実施日以前にあらかじめ申請者より配布された論文内容について科学的妥当性、論文の意義などについて評価を行った。続いて、申請者から約40分論文内容について口頭による説明があり、その後約1時間にわたって審査員からの質問に答えるという形で審査を実施した。申請者の実施した研究内容は国際的標準と比較しても十分に高く、実際に国際的に評価が安定している米国化学会の物理化学雑誌、日本応用物理学会の雑誌を含め国際誌に多数の論文が掲載されている。その研究内容を申請者は十分に理解しているだけでなく審査員に対して丁寧に説明する能力も高いことがわかった。審査員からの質問にも的確に回答した。この審査の結果、本論文は博士 (工学) の学位授与に値すると判断した。