



Title	Effect of Lithium Salt Concentration on Interfacial Solvation Structure and Electrochemical Oxygen Reduction for Nonaqueous Li-O ₂ Battery [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 磊
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第14464号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/81409
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	WANG_LEI_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 王 磊

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	向井 紳
審査担当者	副査	客員教授	岡本 章玄
	副査	客員教授	増田 卓也
	副査	客員教授	野口 秀典

学位論文題名

Effect of Lithium Salt Concentration on Interfacial Solvation Structure and Electrochemical Oxygen Reduction for Nonaqueous Li-O₂ Battery
(非水系 Li-O₂ 電池の界面溶媒和構造と電気化学的酸素還元およびリチウム塩濃度の影響)

非水系リチウム空気 (Li-O₂) 電池は、放電の理論容量が現状のリチウムイオン電池よりも非常に高い (3860 mAhg⁻¹) ため、電気自動車を始め幅広い分野への応用が期待されている。しかし、Li-O₂ 電池はサイクル効率が低いため、20 年以上研究されてきたが、いまだ実用化にはいたっていない。近年、超高濃度電解質溶液を用いることで、リチウムイオン電池の負極が安定化され、Li-O₂ 電池のサイクル効率が大幅に向上することが報告されている。しかし、負極の超高濃度電解質溶液中での安定化のメカニズム、特に電極/電解質溶液界面の溶媒和構造などの分子論的な理解はされていない。また電解質の特性、特に溶媒およびリチウム塩のドナー数が、正極で起こる酸素還元反応機構に影響を及ぼし、電池の充放電容量に影響を与える重要な因子であると考えられている。従って、超高濃度電解質を用いたときの電極/電解質溶液界面の構造におよぼす溶媒およびリチウム塩のドナー数の影響および、正極での酸素還元反応機構に対する影響を明らかにする必要がある。

本論文は、モデル電極として金電極を使用し、表面増強ラマン分光法 (SERS)、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) および回転リング/ディスク電極法 (RRDE) を用いて、超高濃度電解質における金電極/電解質界面での溶媒和構造のリチウム塩濃度依存性および金電極上での酸素還元反応の機構を決定し議論している。

第 1 章では、リチウムイオン二次電池の背景および Li-O₂ 電池の一般的な電極反応機構、Li 負極、正極、電解質などの Li-O₂ 電池が直面する課題について総括している。さらに Li-O₂ 電池に超高濃度電解質を用いたこれまでの研究について総括している。

第 2 章では、電解質溶液の調整、電気化学的測定に用いたセルなど、詳細な実験方法について述べている。

第 3 章では、SERS を用いて、種々のリチウム塩濃度の LiNO₃-DMSO および LiTFSI-DMSO 電解質溶液の電極/電解質界面での溶媒和構造を決定している。溶媒である DMSO 分子は金電極と相互作用して Au-O および Au-S 結合を形成していることが分かった。一方、アニオンである TFSI⁻ は、Au-O 結合を形成して電極表面に化学吸着するが、NO₃⁻ は金電極と化学結合を形成していないことが分かった。高濃度の LiTFSI-DMSO 電解質溶液では、化学吸着した TFSI⁻ が金電極表面で支配的になっており、高濃度の LiNO₃-DMSO 電解質溶液では NO₃⁻ および Li(DMSO)₃ · NO₃⁻ 溶媒和クラスターが金電極表面に存在していることが分かった。高濃度 DMSO 溶媒中のアニオン

(TFSI⁻ および NO₃⁻) の電極表面での割合が高いと、アニオンに由来する SEI(Solid Electrolyte Interphase) 被膜の形成に寄与している可能性が高くなり、良好な電池のサイクル性能の理由である可能性を明らかにした。

第4章では、RRDE と組み合わせた in-situ SERS および EQCM の結果から、種々のリチウム塩濃度の LiNO₃-DMSO 電解質溶液の酸素還元反応 (ORR) 機構の検討を行っている。ORR に対する LiNO₃ 濃度の影響は、Li₂O₂ 生成における2つの反応経路である表面反応経路 (電気化学反応) と溶液反応経路の中間体である吸着 O₂⁻ とバルク溶液中への LiO₂ の溶解によって反応経路が影響されることが分かった。LiNO₃-DMSO 電解質溶液では、LiNO₃ 濃度増加とともに徐々に表面反応経路が支配的になることが分かったが、LiNO₃ の濃度が高くなると、電解質の粘度が高いため、O₂⁻ が電極表面に長時間存在することが可能となり、より多くの O₂ が電気化学的に Li₂O₂ に変換されることを明らかにした。

第5章では、RRDE と EQCM の結果から LiNiO₃-TEGDME 電解質溶液の ORR 機構の検討を行っている。TEGDME 溶媒への LiO₂ の溶解度が低いため、LiO₂ の溶解が LiNO₃ 濃度とともに減少することが分かった。また O₂ は主に表面反応経路を介して Li₂O₂ に変換され、LiO₂ のごく一部はバルク電解質溶液中に溶解していると報告している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は、リチウム空気電池の性能向上の要因のひとつである高濃度電解質の利用において最適な溶液の選択に重要な指針を与えた。本論文は今後の電池開発において重要な基礎的知見を与えるものである。関連原著論文は1編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査委員一同は、申請者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。