



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study of molecular structure on carbon surface in nonaqueous electrolyte solution by sum frequency generation vibrational spectroscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	彭, 奇齡
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12683号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65317
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Peng_Qiling_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 彭奇齡

審査委員	主査	准教授	叶 深
	副査	教 授	八木 一三
	副査	教 授	神谷 裕一
	副査	准教授	コワルスカ エバ
	副査	研究推進支援教授	大澤 雅俊 (触媒科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Study of molecular structure on carbon surface in nonaqueous electrolyte solution by sum frequency generation vibrational spectroscopy

(非水電解質溶液中におけるカーボン表面の分子構造に関する和周波発生振動分光研究)

カーボンは機能性材料として広く応用されている。その中、例えば、グラファイトはリチウムイオン二次電池の負極として、リチウムイオンのインターカレーションとデインターカレーションにより高効率の充放電過程を実現している。グラファイト電極の表面構造はリチウムイオン二次電池の性能に重大な影響を及ぼすことが予想されているが、分子レベルでまだ解明されていない。二次非線形分光法である和周波発生(SFG)振動分光法はその高い界面選択性と単分子以下の高感度として知られ、カーボン電極の表面構造の解明への応用が期待される。しかしながら、実用カーボン材料の比表面積が大きく、光の散乱は強く、SFG振動分光法の適用は未だ実現されていない。申請者は、カーボン薄膜やグラフェン単分子層をモデルカーボン電極材料として作製し、SFG振動分光法により非水電解質溶液との界面分子構造の解明を試みた。特に内部全反射方式によりバルク電解質溶液からの影響を効率的に抑え、電気化学反応に伴うカーボン電極表面に吸着分子の構造変化や機能性発現との関係解明に取り組んできた。

申請者は、熱蒸発法でカーボン薄膜を基板表面の成長を試み、透明かつ安定なカーボン薄膜の作製に成功した。リチウムイオン二次電池に用いられるカーボネート系非水溶媒のプロピレンカーボネート(PC)やジメチルカーボネート(DMC)等を用い、カーボンとの界面分子構造についてSFG振動分光法により調べた。これらのカーボネート溶媒分子は、カーボン表面に二種類の吸着配向が観測され、その分子配向はほぼ逆であることがSFGスペクトル解析から分かった。これらの界面構造はカーボネート溶媒分子とカーボン表面間の相互作用と関係しているものと考えている。一方、PCとDMCの混合溶液中において、カーボン表面に吸着されるPC

分子の割合は、常にバルク溶液の混合比より高く観測されており、カーボン表面にPC分子がDMC分子より選択的に吸着されることが分かった。さらに、リチウムイオン電池に用いられている添加剤の炭酸ビニレン(VC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)の吸着挙動についても評価した。PC分子と同様に、環状カーボネート系分子のVCとFECも線状カーボネート分子のDMCと比べると、カーボン表面に選択的に吸着されたことを初めて見だした。これらの実験結果から、リチウムイオン二次電池のカーボン負極に一回目の充電の際に形成される固体電解質界面(SEI)において、カーボン表面に選択的に吸着されている環状カーボネート溶媒分子らが主に寄与していることを予想した。

しかしながら、このように作製されたカーボン薄膜は電気抵抗が高く、その電極電位を正確に制御することが困難であった。そこで、申請者は、二次元の規制構造をもち、優れている電気伝導性をもつカーボンの二次元材料であるグラフェンの単分子層を用い、次世代蓄電池として注目されるリチウム空気電池のカソード反応である酸素還元と酸素発生(ORR/OER)についてSFG振動分光法によりその場で検討した。その中に、ジメチルスルホキシド(DMSO)の溶媒中において、ORR/OERに伴いグラフェン電極表面に超酸化リチウム(LiO_2)や過酸化リチウム(Li_2O_2)の生成または分解と同時に、DMSO分子の可逆的吸着と脱離過程が観測された。一方、PCを溶媒として用いる場合、溶媒分子の完全に不可逆的吸着・脱離現象が観測された。これは LiO_2 により界面付近にあるPC溶媒分子を酸化分解したので、リチウム空気電池の溶媒として不適切であることが分かった。

こうした申請者の一連の研究は、カーボン電極と非水電解質溶液との界面構造について、新しく改良された電気化学SFG振動分光法により調べた。重要な電極触媒材料であるカーボン表面における溶媒分子の吸着構造について分子レベルで決定した。環状カーボネート系溶媒分子や添加剤分子の選択的吸着を確かめたことで、リチウムイオン二次電池のカーボン負極におけるSEIの形成機構に重要な情報を提供した。さらに、理想的二次元構造をもつカーボン材料としてのグラフェン電極表面におけるORR/OER反応について調べ、電気化学反応に伴う界面分子構造の変化について分子レベルで解明を試み、安定な溶媒分子の選定に指針を提示した。この一連の研究は、これまでに分子レベルで研究が困難とされるカーボン電極と電解質溶液界面の分子構造や界面電気化学反応機構の解明と将来の材料開発に重要なインパクトを与えると考える。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、長期にわたり研究と勉強に地道に努力し続け、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。