



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on The Effect of LiNO ₃ on Solid Electrolyte Interface Structure and Electrolyte Degradation in Ether-based Low-concentration Electrolyte for Anode-free Lithium Metal Battery [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 雨申
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16360号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95146
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	WANG_Yushen_review.pdf, 審査の要旨



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 雨申

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	幅崎 浩樹
	副査	教授	松井 雅樹
	副査	客員教授	野口 秀典

学 位 論 文 題 名

Study on The Effect of LiNO_3 on Solid Electrolyte Interface Structure and Electrolyte Degradation in Ether-based Low-concentration Electrolyte for Anode-free Lithium Metal Battery

(低濃度エーテル系電解液を用いた負極フリーリチウム金属電池の固体電解質界面構造および電解質劣化における LiNO_3 の影響に関する研究)

無負極リチウム金属二次電池（AFLMB）は、その高いエネルギー密度と広範な応用の可能性から、有望なエネルギー貯蔵技術として浮上してきた。しかし、その商業化は、主に電極／電解質界面における課題、特に不安定な固体電解質間相（SEI）層の形成と複雑な電解質分解（E.D.）反応によって妨げられている。これらの問題は、特に低濃度のエーテル系電解質において顕著であり、安全性への懸念とコスト削減のために一般的に使用されている。負極表面に形成されるパッシベーション膜である SEI 層は、リチウム析出／溶解プロセスの安定性と効率を決定する上で重要な役割を果たしている。しかし、その組成や形態は、電解液成分や運転条件に非常に敏感である。同様に、電極／電解質界面における電解質分解プロセスは、電池性能を低下させる副生成物の形成につながる可能性がある。これらの現象は相互に依存しており、充放電サイクル中に好循環または悪循環のいずれかを生み出す。

本論文では、電極電位を制御し、in-situ および ex-situ 技術を用いて表面化学種の電位依存性をモニターすることにより、SEI および E.D. プロセスにおける基本的な問題に取り組むことを目的としている。特に、これらの課題がより顕著になる低濃度（ $<3\text{ M}$ ）電解質と、その後のサイクル安定性の基礎を築く最初のサイクルに注目した。これまでほとんど研究されてこなかった添加剤および共塩としての LiNO_3 の役割は、研究全体の中心テーマであり、最終的な目的は、AFLMB の安定性と効率を改善する戦略を開発することである。

本論文は全 6 章で構成されている。第 1 章では、AFLMB の背景と基本的な課題について紹介し、Li 核形成と成長、SEI 層、E.D. 反応に焦点を当てる。電解質改質の既存の戦略をレビューし、特に無機添加剤として一般的に使用される LiNO_3 の役割に関して、現在の知識のギャップを強調した。

第 2 章では、電解質溶液の調整、セルの組み立てなど本研究で用いた実験手法について述べている。

第 3 章では、最初の Li 析出の前に Cu 電極表面に形成されるネイティブ SEI およびプレ SEI を含む吸着層の挙動を予備的に調査した。リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LiTFSI）および LiNO_3 を含むテトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）ベースの電解質を使用し、SEI の組成および形態に対する LiNO_3 の影響を調べた。QCM および FT-IRAS 分析の結果、 LiNO_3 が TEGDME の分解を促進し、表面粗さおよび組成を制御する有機物の形成を促進することが示された。また、 LiNO_3 は Li_2CO_3 などの無機物の生成を抑制することによって、SEI 組成の変化を促進することも明らかになった。これらの結果は、 LiNO_3 と LiTFSI の比率を制御することによって、添加剤または共塩としての LiNO_3 の役割に関する新たな洞察を提供し、Li 析出前の段階で SEI 層を制御する可能性が示唆された。

第 4 章では、動作電位範囲（最大 2.2 または 3.2 V 対 Li/Li^+ ）、電解液濃度（ 0.4 M または 2.0 M ）、および添加剤としての LiNO_3 が、SEI 層構造とリチウム析出／溶解効率に及ぼす影響を詳細に調べた。新しい酸化的後続 SEI（OSS）形成プロセスが同定され、これが表面形態とサイクル安定性に悪影響を及ぼした。OSS による劣化を補うために LiNO_3 を添加することで、本研究はサイクル効率と安定性の大幅な改善を達成した。低濃度（ 0.4 M ）では、 LiNO_3 が Li_2O ベースの SEI 層の形成を促

進し、表面粗さが低く、安定性が向上した。 LiNO_3 を添加した比較的高い濃度 (2.0 M) では、臨界 SEI 種が LiF にシフトし、性能がさらに向上した。

第 5 章では、1,2-ジメトキシエタン (DME) ベースの電解質における最初の Li 析出/溶解サイクル中の E.D. メカニズムを調べた。リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) と LiTFSI の単塩電解質、 LiFSI-LiNO_3 と LiTFSI-LiNO_3 の複塩電解質の 4 つの電解質系を比較し、E.D. プロセスの制御における LiFSI/LiTFSI の共塩としての LiNO_3 の役割を明らかにした。マルチポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー、QCM および分光分析を組み合わせることにより、本研究では、E.D. 電荷を抽出し、第 1 サイクル中の支配的な化学種を同定した。その結果、 LiNO_3 は LiFSI と LiTFSI の還元を抑制し、Li 塩と DME 溶媒の相互作用を促進した。これにより、Li 塩内の官能基の DME フラグメントによる置換が促進され、塩-溶媒相互作用の電荷比が増加した。これらの結果は、電解質劣化の反応経路を変化させる LiNO_3 の重要な役割を浮き彫りにし、長期的な電池性能にさらに影響を及ぼす可能性があることを示した。

第 6 章では、本研究で得られた主な発見をまとめ、今後の研究の展望について概説している。

以上、本論文では、電解液の改良を通じて SEI の組成と形態を制御することが、AFLMB の性能を向上させるための実行可能な戦略であることを示した。蓄電池の性能や寿命において重要な要素である電解液の分解と SEI 層の形成プロセスを解明しようとした本研究の試みは意義深く、その成果は蓄電池の開発に大きく貢献しており、高く評価される。関連論文は英文で 2 報国際誌に掲載されている。よって審査委員一同は、著者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与されるに値するものと認める。