



Title	Operando Analyses of Charge/Discharge Reactions at the Electrolyte/Quinone-Terminated Self-Assembled Monolayer Electrode Interface Modeling the Lithium-Ion Battery Using Organic Active Material Cathode
Author(s)	Morino, Yusuke
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89639
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 森 野 裕 介 ）	
論文題名	Operando Analyses of Charge/Discharge Reactions at the Electrolyte/Quinone-Terminated Self-Assembled Monolayer Electrode Interface Modeling the Lithium-Ion Battery Using Organic Active Material Cathode (リチウムイオン電池有機活物質正極を模した電解液／キノン分子末端修飾型自己組織化単分子膜モデル界面における充放電反応のオペランド解析)
論文内容の要旨	
近年、IoT (Internet of Things) やウェアラブルデバイスの普及から、エネルギーデバイスへの需要が一層高まっており、中でもリチウムイオン電池 (Lithium-ion battery; LIB) の開発は目覚ましく、電池容量・耐久性の向上を目標に掲げ、各国・各社開発競争を進めている。しかしその一方で、電池動作中の原子・分子スケールでの微視的な描像は未解明な部分も多く残されている現状である。 本研究では、従来の無機物の活物質材料よりも質量当たりのエネルギー密度が高く、安全性等の面でも優れた次世代LIBの材料候補の1つである「有機活物質材料」に着目し、電解液／有機活物質分子の固液界面におけるLi^+を伴った酸化還元反応の微視的かつ基本的な描像を得て、材料開発や電池設計の指針を明確にすることを目指した。自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) 技術とシェル隔離ナノ粒子表面増強ラマン分光法 (Shell-isolated nanoparticle surface enhanced Raman spectroscopy; SHINERS) を組み合わせることによって、電解液／有機活物質分子のモデル界面を構築し、LIBの充放電動作中におけるその場解析による界面の微視的描像把握に取り組み、1 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/ triethyleneglycol dimethyl ether; LiTFSI/G3電界液中では、充電時は2段階なのに対し、放電時は1段で進行する非対称な酸化還元挙動が観測された。また、密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) 計算から、この非対称な反応過程はそれぞれベンゾキノン骨格中の2つのカルボニル基のLithiationが段階的・逐次的進行であるか、あるいは、同時進行であるかに帰属することができた。さらに、電解液種 (溶媒やアニオン) によって電気化学応答性が大きく異なることを見出し、アニオンの分子サイズや溶媒と状態の観点から議論した。 以上のように、本論文は、SAM膜を利用した有機正極活物質の理想的なモデル界面電極試料を作製した上で、LIBの充放電中の界面描像をSHINERSスペクトル測定や電気化学測定によるOperando解析を可能としたことで、ベンゾキノンを正極活物質とする電極界面の微視的な反応のモデルを構築したものであり、その意義は大きい。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (森 野 裕 介)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	福井 賢一
	副 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	宮坂 博

論文審査の結果の要旨

本論文では、従来の無機物の活物質材料よりも質量当たりのエネルギー密度が高く、かつ安全性等の面でも優れた、次世代リチウムイオン電池 (Lithium-ion battery; LIB) の電極材料として期待される有機活物質について、電解液／有機活物質分子の界面における Li^+ の脱挿入を伴った酸化還元反応の微視的かつ基本的な描像を得て、材料開発や電池設計の指針を明確にすることが目指されている。具体的には、自己組織化単分子膜 (SAM) 技術とシェル隔離ナノ粒子表面増強ラマン分光法 (Shell-isolated nanoparticle surface enhanced Raman spectroscopy; SHINERS) を組み合わせることで、電解液／有機活物質分子のモデル界面を構築しつつ、LIBの充放電動作中の振動分光によるオペランド解析を可能とした。その結果、1 M LiTFSI/G3電界液中では、充電時は2段階なのに対し、放電時は1段で進行する非対称な酸化還元挙動をオペランド解析より見出し、密度汎関数理論 (DFT) による振動スペクトルの同定から、ベンゾキノン骨格中の2つのカルボニル基のLithiationが充電時は段階的・逐次的に進行するのに対し、放電時は同時進行することが分かった。さらに、電解液種 (溶媒やアニオン) によって電気化学応答性が大きく異なることを見出し、アニオンの分子サイズや溶媒和状態の観点から界面の微視的モデルを導出した。

以上のように、本論文は有機正極活物質の理想的なモデル界面電極を構築し、LIBの充放電中の界面描像をSHINERSスペクトル測定や電気化学測定によるオペランド解析を可能としたものであり、新しい方法論としての展開も期待される。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。