

Title	Development of Multi-Functional Electrolytes Leading to Higher Cyclability of Lithium-Oxygen Secondary Batteries
Author(s)	Nishioka, Kiho
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/89653">https://hdl.handle.net/11094/89653</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 西岡 季穂 )

## 論文題名

Development of Multi-Functional Electrolytes Leading to Higher Cyclability of Lithium-Oxygen Secondary Batteries  
(リチウム酸素二次電池のサイクル特性向上に寄与する多機能電解液の開発)

## 論文内容の要旨

再生可能エネルギー由来電力の利用拡大を図る上で、発電量の需給調整を行う二次電池は重要なキーデバイスである。様々な二次電池の中でも、リチウム酸素二次電池 (LOB) は最も高い理論重量エネルギー密度を有することから、その実用化が期待されている。LOBの放電過程においては正極上に過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) が生成する。続く充電過程においては、この $\text{Li}_2\text{O}_2$ の酸化溶解のみが進行することが理想的である。しかし実際には、電解液の酸化分解反応が並行して起こり、このことが実用上十分な充放電サイクル特性の実現を妨げている。こうした背景に鑑み、本研究では、LOB電解液に求められる酸化分解耐性を含む種々の特性を同時に満足する多機能電解液の開発を行った。

$\text{Li}_2\text{O}_2$ の酸化溶解反応の機構を理解するために、同位体酸素を利用して形成させた $\text{Li}_2\text{O}_2$ のナノスケール二次イオン質量分析法 (Nano-SIMS) による解析と充電時に発生する気体のその場分析を組み合わせることにより正極反応界面の特定を試みた。その結果、正極における $\text{Li}_2\text{O}_2$ の形成と分解の両方が $\text{Li}_2\text{O}_2$ /電解液界面から優先的に進行すること、ならびに $\text{Li}_2\text{O}_2$ の酸化分解の程度が電池電圧に大きく依存することが明らかにされた。以上の結果は、LOBのサイクル特性の向上させるために $\text{Li}_2\text{O}_2$ /電解液界面での反応速度を高めることが不可欠であることを示している。また、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) が①一重項酸素の物理クエンチ能、及び②高分解性の $\text{Li}_2\text{O}_2$ 形成能という2つの機能を発揮し、LOB 電解液として優れた電池特性を導くことを明らかにした。従来は、電解液添加剤や電極触媒が上記の機能を担うことを前提として、電池の基本構造が設計されてきた。本研究によって電解液自体がこうした機能を発揮し優れた電池特性を導くことが明らかにされ、新しい電池の基本設計指針が示された。

以上の結果を元に、LOBに適用可能な多機能電解液の設計指針を提示する。さらに、本研究を通して得られた知見を元に、酸素を活物質として利用した次世代二次電池の実用化へ向けた今後の重点課題と発展可能性について述べている。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 西 岡 季 穂 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 中西 周次
	副 査	教 授 宮坂 博
	副 査	教 授 福井 賢一
	副 査	教 授 鷹巣 守 (工学研究科)
<p><b>論文審査の結果の要旨</b></p> <p>太陽光発電の本格的な社会実装を図る上では、時間帯や天候の変化による発電量の変動への対応が課題となる。こうした出力変動への対応策として大容量な二次電池の利用が重要となるが、現在広く利用されているリチウムイオン二次電池は既に理論限界であるエネルギー密度約400 Wh kg<sup>-1</sup>に迫っている。こうした背景のもと、様々な二次電池の中でも最高の理論重量エネルギー密度を有するリチウム酸素二次電池(LOB)への期待が高まっている。しかし、実際には、充放電反応に伴って電解液の酸化分解反応が並行して進行し、このことが本来期待される高重量エネルギー密度の実現を妨げている。</p> <p>こうした状況に鑑み、本研究では、LOB電解液に求められる酸化分解耐性を含む種々の特性を同時に満足する多機能電解液の開発を目的として掲げ、問題点の絞り込みとそこから得た指針に基づく電解液設計を提案している。学位論文においては、LOB 研究の動向と展望について説明し、本論文研究の位置づけについて述べている。その上で、以下の研究成果について論述している。</p> <p>第三章では、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化溶解反応の機構の理解を通じて電解液設計の課題を絞り込むことを目的に、正極反応界面の特定が行われている。2種の酸素同位体を活用して形成させたLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のナノスケール二次イオン質量分析法(Nano-SIMS)による解析と充電時に発生する気体のその場分析を組み合わせることで、正極におけるLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の形成と分解の両方がLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/電解液界面から優先的に進行すること、ならびにLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化分解の程度が電池電圧に大きく依存することが明らかにされた。以上の結果は、LOBのサイクル特性の向上に向けてはLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/電解液界面での反応速度を高めることが不可欠であり、充放電中に副生される酸素活性種の問題は電解液設計を通じて解決されるべきであることを示している。</p> <p>第四章では、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)が①一重項酸素の物理クエンチ能、及び②高分解性のLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>形成能という2つの機能を同時にあわせもつことで、LOB 電解液として優れた電池特性を導くことが明らかにされている。従来は、電解液添加剤や電極触媒が上記の機能を担うことを前提として、電池の基本構造が設計されてきた。本研究によって電解液自体がこうした機能を発揮し優れた電池特性を導くことが明らかにされ、新しい電池の基本設計指針が示された。</p> <p>以上の結果から、本研究においては、LOBの正極反応機構や電解液の機能の解明を通じて、高エネルギー密度の実現に向けた電解液開発の重点課題が明らかにされている。これは、LOBの新規電解液開発ならびにその実用化に繋がる重要な基礎的知見であり、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。</p>		