

## 学 位 論 文 の 要 約

専 攻 名	材料科学 専 攻	ふ り が な 氏 名	その き ひでとし 園 木 秀 聡
学位論文題目 Studies on the Electrode–Electrolyte Interface in Aquarous Lithium–Oxygen Rechargeable Batteries (和訳 水系リチウム-空気二次電池の電極-電解液界面の研究 )			
<b>主論文の要約</b>  <b>導入</b> 携帯機器や電気自動車などの電源として用いられているリチウムイオン電池は、その高いエネルギー密度やサイクル特性から現代社会に欠かせないものとなっている。しかし、より高いエネルギー密度を持つ二次電池に対する需要が高まっているため、理論容量の高い活物質を利用することが求められる。その一例として水系リチウム-空気二次電池が注目されている。  <b>背景</b> この電池系は負極にリチウム金属の溶解析出反応、正極に酸素の酸化還元反応を利用していることから高いエネルギー密度が期待される。しかし、負極側では充電反応であるリチウム金属析出時に一般的にデンドライトと呼ばれる析出形態を示すことが課題となっている。その一因として負極-電解液界面に生成する被膜の存在が挙げられる。さらに、正極側では酸素の酸化還元反応の過電圧が大きいため、電極触媒が必須である。  <b>目的</b> 本研究では電極-電解液界面に着目し、その物性と電気化学特性を明らかにすることによって水系リチウム-空気二次電池のための材料設計指針を得ることを目的としている。  <b>方法</b> 負極-電解液界面については、各種負極用電解液中における電極表面被膜の形成プロセスとリチウム金属の析出溶解形態を調査した。特に、還元安定性の高い水素化ホウ素リチウム ( $\text{LiBH}_4$ ) を含む電解液に着目し、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) および X 線光電子分光法 (XPS) によって被膜の形成挙動および組成分析を行った。 正極-電解液界面については、正極用電解液の物性および正極用触媒の活性を調査した。ペロブスカイト関連構造の一つである Ruddlesden–Popper (RP) 相触媒の活性を回転ディスク電極 (RDE) 法により評価した。コバルト系の触媒に焦点を当て、酸素発生反応 (OER) と酸素還元反応の両方を検討した。			

ふ り が な  
氏 名その き ひでとし  
園木 秀聡

## 結果と考察

EQCM 測定結果から、 $\text{LiBH}_4$  系電解液中では他の電解液の 100 分の 1 程度の質量の被膜しか生成せず、本電解液が被膜形成の抑制に効果的であることが定量的に示された。XPS による深さ分析測定でも、30 秒間のアルゴンイオンエッチングで基板の銅電極が露出しており、非常に薄い被膜が生成していることが示された。EQCM 測定結果から、 $\text{LiBH}_4$  系電解液中では他の電解液の 100 分の 1 程度の質量の被膜しか生成せず、本電解液が被膜形成の抑制に効果的であることが定量的に示された。各種電解液の結果を比較したところ、負極-電解液界面に生成する被膜は電解液のアニオン種に強く依存するという知見が得られた。

$\text{LiBH}_4$  系電解液中で溶解析出したリチウム金属は、一般的な電解液とは異なり立方体型の表面形態を示した。 $10 \text{ mA cm}^{-2}$  の高電流密度条件でも立方体型に析出しており、本電解液はデンドライト抑制に効果的であると言える。この形状はリチウムの熱力学的に最も安定な結晶形態と類似しており、通常とは結晶成長モードが異なると考えられる。電極の形態観察と X 線回折測定の結果から、主に $\{100\}$ 面が露出した表面形態であると結論付けた。

本研究で使用した高濃度の塩化リチウムと水酸化リチウムを含む水溶液は、弱塩基性であることから水系リチウム-空気二次電池の保護層である固体電解質を腐食しないため正極用電解液として使用されてきた。しかし水素の酸化還元電位より見積もられた pH は 12.2 であった。このことから固体電解質が腐食されない原因は、水溶液の酸塩基性の影響だけでなく高リチウム塩濃度に起因する水の活量の低下にもあると示唆される。

正極用触媒としてコバルト系 RP 相水和オキシ水酸化物  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を検討した。RDE 測定結果より、この試料は特に酸素発生反応において高い触媒活性を持つことが明らかになった。その Tafel 勾配は  $60 \text{ mV decade}^{-1}$  で、他のコバルト系酸化物の約半分の値であることから  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の高 OER 活性が裏付けられた。このオキシ水酸化物のコバルト中心の配位構造は、良 OER 触媒で知られる  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  や水と反応した  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$  と類似しており、これが OER 活性に寄与していると考えられる。また、 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を含むガス拡散電極作製し、定電流充放電測定を行った。充放電レート特性の評価結果より、 $1000 \text{ mA g}^{-1}$  ( $\approx 7.9 \text{ mA cm}^{-2}$ ) の高電流密度条件でも  $0.7 \text{ V}$  の小さい電位ギャップしか生じなかった。このことから、 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が正極用触媒として有用であることが示された。

## 結論

本研究では水系リチウム-空気二次電池の電極-電解液界面に着目し、正負極ともに取り扱ってきた。負極側に関しては、注意深くアニオン種を選ぶことによりリチウム金属負極の特性を向上させられることが明らかになった。正極側に関しては、RP 相のオキシ水酸化物触媒が OER 触媒として適しているという結果が得られた。これらの知見は本電池系に対する材料設計指針を示すものである。