

博士学位論文審査要旨

2020年1月11日

論文題目： Dilution Effects of Highly Concentrated Electrolyte with Fluorinated Solvents on Charge/Discharge Characteristics of Ni-rich Layered Oxide Positive Electrode
(高ニッケル層状酸化物正極充放電特性に及ぼす濃厚電解液のフッ素系溶媒希釈効果)

学位申請者： 曹 子揚

審査委員：

主 査： 理工学研究科 教授 稲葉 稔

副 査： 理工学研究科 教授 木村 佳文

副 査： 理工学研究科 教授 後藤 琢也

要 旨：

本論文では電気自動車用次世代リチウムイオン電池(LIB)用として期待されている高ニッケル層状酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)正極の実用化に向けた課題である電解液の酸化分解による容量低下を解決するために、耐酸化分解特性に優れる濃厚電解液に着目し、濃厚電解液をフッ素溶剤で希釈した電解液の溶媒和構造および希釈した電解液中での NCM811 正極の充放電特性をまとめたものであり、5章から構成されている。

第1章では、本研究の意義ならびに結果の概要について述べている。

第2章では、種々の濃度の LiBF_4 /ジメチルカーボネート(DMC)系電解液中での NCM811 正極の充放電特性を検討している。電解液の濃厚化により、溶媒和 DMC および BF_4^- アニオン凝集体 (AGG)の割合が増加し、高い耐酸化性が得られた。充放電試験結果からは、濃厚電解液中では電解液分解が抑制され、NCM811 正極のサイクル特性が向上することが示された。

第3章では、濃厚電解液のもつ高粘度と低イオン伝導度の問題点の解決に向けて、フッ素系エーテル(HFE)で希釈した電解液を用いて、NCM811 正極の充放電特性を評価している。その結果、解離性の低い LiBF_4 系では希釈することによりフリーな DMC 溶媒が著しく増加し、サイクル特性が低下した。一方、解離性の高い LiPF_6 系では希釈によっても溶媒和構造が変化せず、良好なサイクル特性が得られた。以上の結果より、希釈した電解液の溶媒和構造にはリチウム塩の解離性が大きく影響を与え、 LiBF_4 /DMC 系電解液ではさらに相溶性の高い希釈剤を探索する必要性が示された。

第4章では、希釈剤として3種類のフッ素系エステル溶媒 (3FMP, 4FMP, 5FMP)を選択し、 LiBF_4 /DMC 系濃厚電解液の溶媒和構造に及ぼす影響と NCM811 正極の充放電特性を検討している。その結果、4FMP で希釈した飽和状態電解液中で最も優れたサイクル特性が得られた。5FMP では低相溶性によってフリーな DMC の割合が増加することにより、また3FMP では自身の耐酸化性の低さにより、急速な容量低下を引き起こすと推察した。これらの結果から、 LiBF_4 /DMC 電解液用希釈剤には良好な相溶性と高耐酸化性を兼ね備えることが重要であると結論している。

第5章では、本論文の研究成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

以上、本論文では NCM811 正極上での電解液の酸化分解を抑制するために、耐酸化性に優れる濃厚電解液に着目し、NCM811 正極の充放電特性に及ぼすフッ素系希釈剤の影響について電解液の溶媒和構造の観点からまとめたものであり、これらの成果はこの分野の発展に多大なる貢献を

なすものである。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2020年1月11日

論文題目： Dilution Effects of Highly Concentrated Electrolyte with Fluorinated Solvents on Charge/Discharge Characteristics of Ni-rich Layered Oxide Positive Electrode
(高ニッケル層状酸化物正極充放電特性に及ぼす濃厚電解液のフッ素系溶媒希釈効果)

学位申請者： 曹 子揚

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査： 理工学研究科 教授 木村 佳文

副査： 理工学研究科 教授 後藤 琢也

要 旨：

論文提出者は、現在、本学理工学研究科応用化学専攻博士課程後期課程3年次に在学中である。本論文の主たる内容は、J. Electrochem. Soc.誌に既に2報掲載されており、また同誌に1報投稿中であり、十分な評価を得ている。2020年1月11日午後1時15分より約1時間30分にわたって、提出論文に対する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、講演終了後、審査委員により専門分野に関する諸問題につき口頭試問を行った結果、いずれも十分な能力を有することが確認できた。また、論文提出者は、英語による論文発表や語学試験に合格しており、語学についても十分な能力を有すると認定されている。

よって総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： Dilution Effects of Highly Concentrated Electrolyte with Fluorinated Solvents on Charge/Discharge Characteristics of Ni-rich Layered Oxide Positive Electrode (高ニッケル層状酸化物正極充放電特性に及ぼす濃厚電解液のフッ素系溶媒希釈効果)

氏名： 曹子揚

要旨：

人口の急増と経済成長に伴い、エネルギーと環境に対する関心が高まっている。現在、世界で消費されるエネルギーとして、主に石炭、石油、天然ガスなどの化石エネルギーが用いられている。しかし、化石エネルギーは世界の埋蔵量に限りがあり、また燃焼過程で CO_2 、 SO_x 、 NO_x などの排気ガスを大量に発生させ、環境に深刻な汚染を引き起こすだけでなく、多量の CO_2 排出は地球温暖化の大きな一因と考えられている。これらの課題を解決するためには、既存の化石エネルギーの利用効率を継続的に改善するだけでなく、太陽エネルギー、風力エネルギー、水力、地熱エネルギーなどの再生可能エネルギーへの転換が急務である。これらの再生可能エネルギーの大量導入に際しては、需要と供給の調整のための大型蓄電池の開発や、蓄電池を電源として用いる電気自動車(EV)の普及が不可欠とされている。

リチウムイオン電池は 1991 年に市販が開始されて以来、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの小型携帯機器に広く普及し、現在のモバイル社会の発展に大きな貢献を果たしてきた。高エネルギー密度で小型軽量という特徴は、小型携帯機器のみならず、電気自動車(EV)の電源としても適している。近年、中国、韓国、日本、米国、欧州連合(EU)など世界各国の政府は、EV 開発を積極的に推進するための様々な政策を発動し始めており、近い将来にリチウムイオン電池を用いる EV の爆発的な成長が期待されている。しかし、現在市販されているリチウムイオン電池のエネルギー密度は 150~200 Wh/kg 程度であり、一充電当たりの走行距離に課題が残り、EV 普及のためにはさらなる高エネルギー密度化が必要となっている。

リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上に向けては、正極、負極用として高容量材料を開発することが重要である。負極としては現状の黒鉛負極に代わって高容量シリコン合金系負極が、また、正極としては現状の LiCoO_2 に代わり高容量の高ニッケル層状酸化物正極が候補としてあげられ、世界中で開発が進められている。高ニッケル層状酸化物正極の一つである $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)正極は、現状の LiCoO_2 正極 (150 mAh g^{-1}) より高い 200 mAh g^{-1} 程度の放電容量を持ち、特に有望な正極材料と考えられている。しかし、NCM811 正極は充放電サイクルに伴う容量低下が顕著であり、高電位での電解液の酸化分解がその一因と考えられている。本研究では、電解液の酸化分解を抑制することを目指して、耐酸化分解特性に優れる濃厚電解液に着目し、これを NCM811 正極に適用することを検討した。また、高粘度という濃厚電解液の課題を解決するために、濃厚電解液をフッ素溶媒で希釈して用いることを考案し、その希釈電解液中での NCM811 正極の充放電特性を検討した。

第 1 章では、序論として、EV 用途に用いられるリチウムイオン電池開発の背景、その作動原理、また高エネルギーリチウムイオン電池の正極についての概要、既存の電解液の課題と解決策、および本研究に着手するに至った経緯を述べるとともに、その意義ならびに結果の概要について述べた。

第 2 章では、高ニッケル層状酸化物 NCM811 正極のサイクル特性の向上を目的として、耐酸化

分解性に優れる濃厚電解液の使用を検討した。電解液系として LiBF_4 /ジメチルカーボネート(DMC)系電解液をベースとして、種々の濃度の電解液中での NCM811 正極の充放電特性を検討した。ラマン分光解析結果より、電解液の濃厚化により酸化されやすいフリーな DMC 溶媒が減少し、耐酸化性の高い溶媒和 DMC の割合が増加することを確認した。また、リチウム塩の濃度増加に伴い、 BF_4^- アニオンは主に Li^+ および DMC と凝集体を形成することが明らかになり、この凝集体の形成も電解液、特にアニオンの耐酸化性の向上に寄与していることが示唆された。リニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定からは、濃厚化に伴って 4 V 付近の酸化電流が抑制され、飽和濃度電解液ではさらに酸化電流が 5 V 近くの高電位まで抑制され、高い耐酸化性を有することが示された。充放電試験結果からは、濃厚化により NCM811 正極の過電圧が著しく低減され、50 サイクルまでの容量維持率が向上することが示された。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた粒子の表面および断面観察により、一般的な濃度の電解液では充放電後の粒子表面に電解液分解生成物が堆積し、また粒子内の亀裂生成が見られ、これらが容量低下の主原因であることが示された。濃厚電解液を用いた場合には粒子表面上の酸化分解生成物堆積と粒子内の亀裂生成が大幅に抑制されることが明らかになった。インピーダンス測定の結果からは、濃厚電解液では界面接触抵抗と Li^+ イオン移動抵抗が低減することも示された。この原因として、濃厚電解液の高い耐酸化性により、粒子表面の酸化分解生成物層が減少し、 Li^+ イオンの脱離・挿入速度が向上するためと推察された。これらの結果から、濃厚電解液の使用により、NCM811 正極の劣化原因である電解液分解と亀裂生成が抑制され、サイクル特性の向上につながることを明らかになった。

第3章では、 LiBF_4 /DMC 系濃厚電解液の課題である高粘度と低イオン伝導度の問題点の解決に向けて、 LiBF_4 /DMC 系濃厚電解液を 1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(HFE)で希釈した電解液を用いて、NCM811 正極の充放電特性を評価した。その結果、電解液の粘度を 10 mPa s 以下に低減することができたが、電解液の耐酸化性が低下するため、サイクル特性が大幅に悪化することがわかった。一方で、リチウム塩の異なる LiPF_6 /DMC 濃厚電解液では、HFE で希釈した場合でも NCM811 正極は良好な充放電サイクル性能を示すことが明らかになった。ラマン分光法を用いてこれら 2 種類の濃厚電解液中の溶媒和構造に及ぼす HFE 希釈効果を比較、解析した。その結果、希釈した LiBF_4 /DMC+HFE 中ではフリーな DMC 溶媒は著しく増加し、溶媒和 DMC の割合が低減した。この原因としては HFE と LiBF_4 /DMC 電解液の相溶性が低いこと、低 DMC/Li モル比を保てなかったためと考えられた。一方、 LiPF_6 /DMC+HFE 中では希釈していない濃厚電解液と比べて、溶媒和 DMC の割合がほぼ変わらず、溶媒和構造に与える HFE 添加の影響が小さいことが示唆された。 BF_4^- アニオンのラマンスペクトルからは、 LiBF_4 /DMC+HFE 中ではフリーな BF_4^- アニオンが消失することが示された。これは LiBF_4 の解離度が小さいため、HFE を添加したことで、 Li^+ イオンと BF_4^- アニオンの解離が抑制されたためと考えられた。この影響により、 Li^+ イオンと DMC 分子が相互作用しにくくなり、フリーな溶媒が増加したことが示唆された。一方、 LiPF_6 /DMC+HFE 電解液では希釈していない電解液と比べて、アニオンの凝集体構造があまり変化しないことが示された。この原因としては LiPF_6 の解離性が高いため、HFE による LiPF_6 の解離抑制効果が小さく、電解液中の溶媒が Li^+ と相互作用しやすいため、溶媒和構造が維持できたものと考えられた。LSV 測定結果からは、 LiBF_4 /DMC+HFE 電解液は濃厚電解液より酸化電位が低く、3.9V 付近で酸化電流の立ち上がりが見られた。一方、 LiPF_6 /DMC+HFE 電解液中ではフリーな溶媒が少ないため、4.3V までの高耐酸化性を保つことができ、その結果 NCM811 正極が良好なサイクル特性を示したものと考察された。充放電後の粒子の SEM 観察結果からは、 LiBF_4 /DMC+HFE 電解液では充放電後の正極粒子内の亀裂生成が確認されたが、 LiPF_6 /DMC+HFE 電解液を用いた場合には粒子内の亀裂生成が抑制されることが観察された。以上の結果より、希釈した電解液の溶液構造にはリチウム塩の解離度の影響が大きく影響を与え、希釈剤の選択にはリチウム塩との組み合わせを考慮する必要があることがわかった。 LiBF_4 /DMC 系電解液に関しては、低モル比を維持し、高い耐酸化性を有する電解液を得るために

は、濃厚電解液とより相溶性の高い希釈剤を探索する必要があることがわかった。

第4章では、希釈剤として2種類のフッ素エステル系溶媒、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル(3FMP)、テトラフルオロプロピオン酸メチル(4FMP)、ペルフルオロプロピオン酸メチル(5FMP)を選択し、 LiBF_4/DMC 系濃厚電解液の溶媒和構造に及ぼすこれらの希釈剤の影響とNCM811正極の充放電特性を検討した。フッ素系溶媒では強い電子求引性フッ素原子の数によって、 LiBF_4/DMC 電解液の相溶性と自体の酸化分解性が異なる。5FMP、4FMP、3FMPの順に濃厚電解液との相溶性が向上したが、フッ素系溶媒自身の耐酸化性が低下した。充放電試験結果より、4FMPで希釈した飽和状態電解液中では、ほかのフッ素系溶媒で希釈した飽和状態電解液中よりNCM811正極の優れたサイクル特性が得られた。ラマン分光解析により、 $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+5\text{FMP}$ 電解液中ではフリーの溶媒が $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+4\text{FMP}$ より多く、さらにLSV測定でも低耐酸化性であることが示された。すなわち、 $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+5\text{FMP}$ 電解液では5FMPの低相溶性による低DMC/Liモル比が原因となり、フリーなDMCの酸化分解が加速され、10サイクル付近からのNCM811正極容量の急速な低下を引き起こしたものと推測された。一方、 $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+3\text{FMP}$ では $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+4\text{FMP}$ よりも多くの溶媒和DMCが存在することが示されたが、NCM811正極の放電容量は40サイクル付近から徐々に低下した。粒子の表面SEM観察からは $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+3\text{FMP}$ 中の表面酸化分解生成物は $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+4\text{FMP}$ 中よりも多く、NCM811正極の劣化が3FMPの酸化分解に起因することが明らかになった。これらの結果から、 LiBF_4/DMC 電解液用希釈剤には良好な相溶性と高耐酸化性を兼ね備えることが重要であると結論づけた。

第5章では、本研究の総括として、本研究で得られた知見および今後の電解液開発に関する展望について述べ、結論とした。