

博士学位論文審査要旨

2023年1月7日

論文題目：Theoretical prediction and experimental verification of SEI composition formed on negative electrodes in lithium ion batteries

(グラファイト負極表面に生成する被膜組成の理論的予測とその実験的実証)

学位申請者：青木 靖仁

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：

リチウムイオン電池の更なる高性能化を目的として、高濃度のリチウム塩を溶解した濃厚電解液も有力候補の一つであり、高容量、高耐久性、高安全性など次世代リチウムイオン電池に必要な特性を発現することが報告されている。本論文では、電解液に含まれる溶媒と構造やその還元安定性の分子論的な描像をもとに、分析化学、電気化学、物理化学的な視点から濃厚電解液の材料設計法を議論しており、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を述べている。

第2章では、汎用電解液と、濃厚電解液の二種の電解液を用いて、充放電サイクルに伴って黒鉛負極表面に生成する Solid Electrolyte Interphase (SEI) 被膜の定性・定量分析を実施し、電気化学的特性との関連付けを行った。その結果、汎用電解液では溶媒分解物の組成比が高く、濃厚電解液では電解質塩の分解生成物を主組成とする無機被膜が形成することを明らかにした。一方で、負極/電解液間の界面抵抗は濃厚電解液の方が大きいことから、充放電特性には分解生成物のみでなく、その組成の影響が大きいことを明らかにしている。

第3章では、電解液に含まれる溶媒和物の構造を実験的に推定し、密度汎関数法によりアニオンを含む溶媒和物の構造最適化およびその電子親和力を指標として電解液の還元耐性を評価している。様々な溶媒和物の電子親和力を算出した結果、電解液の濃厚化によって還元耐性が低下することが予測された。黒鉛負極表面に生成した分解生成物の定性・定量分析の結果から、炭酸エチレン系(EC)では予測通りの結果が得られたが、炭酸プロピレン(PC)系電解液では予測と異なる分解挙動が認められた。黒鉛表面には LiF を主組成とする無機被膜が形成しており、PC系濃厚電解液に含まれる溶媒和物では LUMO が主として溶媒分子上でなく、電解質アニオン上に分布するため優先的に分解し、良好な無機系 SEI を与えるものと結論している。

第4章では、電解質が異なる汎用濃度 (1 mol/L) の電解液を作製し、還元分解反応の予測と、表面被膜の組成分析結果を対照した。LiPF₆や LiFSI を含む電解液ではその LUMO 分布から電解質アニオンが優先的に分解され、良好な SEI の形成が予測された。一方、LiBF₄を含む電解液では溶媒分子が還元分解しやすいことが示唆された。充放電特性評価および黒鉛表面組成分析の結果はこの予測と良い一致を示し、開発した推定法の有効性が示されている。

第5章では、本研究の総括として得られたこれらの知見、および、今後の電解液の研究開発に関する展望について述べて結論としている。

以上、本論文では溶媒和構造の実験的推定および密度汎関数法による構造最適化と電子親和力

を用いた還元安定性の計算科学的評価、さらに、被膜の定性・定量分析を適切に組み合わせることによって、電解液の電気化学的安定性や SEI 形成機構の推定が可能となることを見いだしており、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

2023年1月7日

論文題目：Theoretical prediction and experimental verification of SEI composition formed on negative electrodes in lithium ion batteries

(グラファイト負極表面に生成する被膜組成の理論的予測とその実験的実証)

学位申請者：青木 靖仁

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、本学大学院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、ACS Appl. Energy Mater.誌及びJ. Phys. Chem. C誌に掲載され、十分な評価を得ている。2023年1月7日10:00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、論文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、審査委員により論文に関する諸問題について約30分間の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： Theoretical prediction and experimental verification of SEI composition formed on negative electrodes in lithium ion batteries (グラファイト負極表面に生成する被膜組成の理論的予測とその実験的実証)

氏名： 青木 靖仁

要旨：

現在、世界的な潮流として温室効果ガスの排出削減が謳われており、日本でも 2050 年までのカーボンニュートラルの実現に向けてロードマップや法律が策定され、また、脱炭素社会づくりに貢献する製品やサービスが生まれている。そのなかでも、リチウムイオン電池は、太陽光発電などの再生可能エネルギーの貯蔵デバイスとして、また、自動車の電動化に不可欠な動力源として、非常に大きな期待を集めている。一方で、性能面での課題は依然として多く、更なる高容量、高電圧化を目的として、正極・負極活物質の研究開発が継続しており、その性能を最大限に引き出すために必要な電解液の研究開発も積極的に進められている。

リチウムイオン電池用の電解液には多くの特性が求められる。その一つが、高いイオン伝導度を示すことであり、そのために、電解質であるリチウム塩は高い溶解度や解離度を示すことが必要である。また、正極および負極材料との適合性の観点から、酸化および還元に対して高い安定性が求められるが、一般的に負極の充放電電位は低いため有機電解液は還元分解される。その分解生成物によって電子絶縁性とイオン伝導性を有する SEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜が形成され、継続的な電解液の分解が抑制されることが知られており、このような機能性の高い被膜を効率良く形成可能な電解液を設計することが重要である。これらの要求特性に基づいて、現行のリチウムイオン電池用電解液として最も普及しているのは、カーボネート系溶媒に約 1 mol/l の濃度の LiPF_6 を溶解させた溶液である。しかし、カーボネート系溶媒は揮発性が高く、また、可燃性であることから製品安全上のリスクを抱えている。その他にも、電解質として用いられる LiPF_6 は化学的に不安定であり、水分や温度に対する耐性が低いという課題も存在する。リチウムイオン電池の更なる高性能化を目的として、イオン液体やポリマー電解質、また、無機固体電解質などの研究開発が進められているが、高濃度のリチウム塩を溶解した濃厚電解液も有力候補の一つである。飽和濃度近傍まで電解質を溶解することでイオン伝導度の低下や粘度の上昇といったデメリットが生じるものの、酸化・還元に対する電気化学的安定性や熱安定性が向上することが報告されており、高容量、高耐久性、高安全性など次世代リチウムイオン電池に必要な特性を発現することが報告されている。

このような背景を踏まえて、第 1 章では、リチウムイオン電池の作動原理と、電解液の研究開発の経緯にふれ、本論文の構成について概説した。電解液の設計は、電解質と有機溶媒、添加剤を試行錯誤しながら選定し、電池特性を評価するという方法で進められるのが一般的であるが、電解質の濃厚化という新たな指標を追加することで、材料設計の範囲が大きく広がる。本研究では、どのような基準をもって電解質や溶媒を選定し、電解質濃度を決めるのか、という材料設計上の問いに対して、電解液の溶媒と構造や電子親和力といった分子論的な描像をもとに、分析化学、電気化学、物理化学的な視点から議論した。

電解液の電気化学的安定性、および電極表面における酸化・還元分解挙動を解明するためには、どのような化合物が電極表面に生成したかを定性・定量的に評価することが重要である。第 2 章では、電解質濃度の異なる電解液を用いて、充放電サイクルに伴ってグラファイト負極表面に生

成する SEI 被膜の定性・定量分析を実施し、その結果と、不可逆容量や被膜抵抗といった電気化学的特性との関連付けを行った。検討に用いた電解液は、汎用電解液 (1 mol/l LiPF₆/ エチレンカーボネート (EC) + ジメチルカーボネート (DMC)) と、濃厚電解液 (4.45 mol/kg LiPF₆/ プロピレンカーボネート (PC)) であり、グラファイト負極上に生成する電解液の分解物組成を、抽出分析や表面分析により詳細に解析した。その結果、汎用電解液では溶媒分解物 (リチウムアルキルカーボネートや炭酸塩) の組成比が高かったが、濃厚電解液では電解質 (PF₆) の分解生成物である LiF を主組成とする無機被膜が形成されることがわかり、それらの生成物量は、濃厚電解液の方が汎用電解液よりも 1.5 倍程度多かった。一方で、交流インピーダンス測定によって求めたグラファイト負極/電解液間の界面抵抗は、濃厚電解液の方が 3.6 倍程度大きいことから、充放電特性には、分解生成物量のみでなく、その組成が影響することが明らかになった。

第 3 章では、本研究の主題である、電解質濃度や溶媒選定などの材料設計を効率的に実施するための方法論の確立を目指した。グラファイト負極表面における電解液の還元分解は、電解液の溶液構造、特にリチウムイオンの溶媒和構造に依存すると考えられることから、電解液に含まれる溶媒和物の構造を実験的に推定し、密度汎関数法によりその構造最適化計算を行った。特に、濃厚電解液の還元安定性を推測する際には、アニオンを含む溶媒和物の構造最適化が必要であり、その電子親和力を指標として電解液の還元耐性を評価した。その上で、溶媒和構造に関する実験的および理論的な考察、および充放電特性や SEI 被膜の組成分析結果の包括的な解釈に基づいて高機能性電解液の設計指針を明らかにした。具体的には、電解質に LiPF₆、溶媒に PC および EC+DEC を用いて 1 mol/l および飽和濃度の濃厚電解液を調製し、その溶媒和構造をレーザーラマン分光法により推定して、密度汎関数法により対アニオン (PF₆) を含む溶媒和物の構造最適化計算を行った。電解質濃度に依存して、異なる溶媒和構造が形成されることが知られており、低濃度では Solvent Separated Ion Pair (SSIP) 構造が多くを占めるが、濃厚化に伴って Contact Ion Pair (CIP) や Aggregate 構造が形成される。様々な溶媒和物の電子親和力を算出した結果、リチウムイオンに配位する溶媒数の減少とともに電子親和力が増加する傾向があり、電解液の濃厚化によって還元耐性が低下することが予測された。この予測に対する実験的検証を目的として、グラファイトを作用極とするハーフセルを作製して充放電試験を行い、電極表面に生成した分解生成物の定性・定量分析を実施した。PC 系電解液は濃厚化とともに不可逆容量が小さくなり、密度汎関数法から推定される還元安定性の序列とは異なる傾向を示した。グラファイト表面には LiF を主組成とする無機被膜が形成されたことから、電解液の濃厚化に伴って溶媒和数が減少して還元耐性の低い溶媒和物が増加するが、還元分解により生成する無機被膜が継続的な電解液の分解を抑制するため、充放電サイクルに伴う不可逆容量が低く抑えられると考察した。一方、EC+DEC 系電解液は、濃厚化に伴って不可逆容量が増加する傾向が認められ、PC 系電解液とは還元分解挙動が異なることが示唆された。溶媒和物上の LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の分布を確認した結果、PC 系濃厚電解液に含まれる溶媒和物では LUMO が主として PF₆ 上に分布するが、EC+DEC 系濃厚電解液では PF₆に加えて EC 上にも LUMO が分布していることがわかった。このことから、EC+DEC 系濃厚電解液では、PF₆アニオンと溶媒分子の両者の還元分解が進むと考えられ、溶媒分解生成物による有機被膜内を還元耐性の低い溶媒和物が通過してグラファイト表面まで到達し易いため、継続的な電解液の分解が抑制されず、不可逆容量が増加したと結論付けた。

ここまでの研究において、電解液の還元分解物の定性・定量的な組成分析手法、また、電解液に含まれる溶媒和物の還元耐性とその分解反応の推定について、実験、理論の両面からの解析方法を検討した。第 4 章では、これらの解析方法の有効性を検証するために、電解質が異なる汎用濃度 (1 mol/l) の電解液を作製し、還元分解反応の予測と、被膜の組成分析結果を対照した。本章では、電解質に LiPF₆、LiN(SO₂F)₂ (LiFSI)、LiBF₄、溶媒に EC+DEC を用いて、1 mol/l 濃度の電解液を調製し、前章と同じく、溶媒和構造をレーザーラマン分光法により推定し、密度汎関数法

により、その電子親和力や LUMO の分子軌道分布を算出した。理論計算による予測を実験的に実証するために、グラファイト電極のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、電極上に生成した被膜の組成分析を行った。ラマン分析により LiPF_6 や LiFSI を含む電解液は、主に SSIP 構造で構成されており、その LUMO 分布から、 LiPF_6 の場合、溶媒と PF_6^- の還元分解が進む可能性が、 LiFSI では FSI が優先的に分解されることが推測された。 LiBF_4 を含む電解液には、多様な溶媒和物が含まれており、Aggregate 構造では BF_4^- 、SSIP や CIP では溶媒が還元分解しやすいことが示唆された。CV 測定後のグラファイト電極上には、 LiPF_6 系電解液を用いた場合は、 PF_6^- 由来の分解生成物 (LiF) と推定される微粒子がグラファイト粒子全体を覆うように存在するとともに、溶媒分解物であるリチウムアルキルカーボネートや炭酸塩も認められた。 LiFSI 系電解液を用いた場合も同様の傾向が確認され、 LiF と推定される微粒子が緻密かつ均一に存在しており、電子親和力や LUMO 分布から推定される分解生成物と一致している。 LiBF_4 を含む電解液では、フッ素を含む粗大な粒子 ($\sim 1 \mu\text{m}$) や B-O 結合の存在が示唆された。これらの化合物は、密度汎関数法から予測される溶媒分解物と、 LiBF_4 由来の分解物 ($\text{LiBF}_4 \rightarrow \text{LiF} + \text{BF}_3$) との酸塩基反応を想定することで、合理的に反応メカニズムを解釈することができた。

このように、SEI 被膜の生成メカニズムや電気化学特性の解明は、溶媒和構造の実験的推定、および、ラボレベルでの密度汎関数法による構造最適化と電子親和力を用いた還元安定性の計算科学的評価、さらに、被膜の定性・定量分析を適切に組み合わせることによって可能となることを示した。第 5 章では、本研究の総括として得られたこれらの知見、および、今後の電解液の研究開発に関する展望について述べて結論とした。