

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	新規ホウ酸リチウム塩錯体のリチウムイオン二次電池電解質への応用 (Application of Novel Lithium Borates as Electrolytes for Lithium-ion Batteries)
氏名(Name)	高橋 幹弘

現行の Lithium-Ion batteries(LIB)の欠点(引火性を有し、大気との接触でフッ化水素が発生する電解液を使用)の克服や、容量や耐久性の更なる向上を狙い、全固体 LIB の開発が産学一体となって精力的に進められている。その一方、カーボンニュートラルの達成に向けて自動車の電動化が推進されており、LIB の需要急増が見込まれている。大手自動車メーカーが 2028 年に全固体 LIB を自動車に搭載する事を目指すとの発表がなされているものの、量産法を含めた技術的な課題は山積しており、この需要急増に対応する事は出来ない。従って、現行の溶液系 LIB のさらなる性能向上も依然として非常に重要な開発課題である。

本研究では、溶液系 LIB の電解質として一般的に使用されているヘキサフルオロリン酸リチウムの課題である低い耐熱性と加水分解耐性の改善を目的として新規ホウ酸リチウム塩錯体(図1参照)を創出し、その物理的、電気化学的特性を明らかにした。また、これらホウ酸リチウム塩錯体の中で総合的に有望と思われる PFP-F₂、HHIB-F₂ に関して溶液系 LIB 用の電解質としての有用性を、上限電位 4.3、4.8V の電池試験にて明らかにした。研究成果の概要を以下に示す。

新規含フッ素ホウ酸リチウム塩の開発

LIB の電解質を目的としたホウ酸リチウム塩錯体(PFP-F₂, PFP-O_x, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-O_x)の合成に成功した。熱的、電気化学的安定性を調査した結果、140 から 350°C の高い熱安定性と LiBF₄ と同等の電位窓を有する事が判明した。また、錯体への CF₃ 基導入により耐加水分解性やイオン電導度の向上も確認された。このイオン伝導度向上に対する CF₃ 基の寄与を調査した結果、¹¹B NMR(核磁気共鳴)およびラマン分光測定により、CF₃ 基の効果によってホウ素中心の電子密度が低下する事で Li⁺ の解離度が向上する事が判明した。しかし、今回調査した 0.8M の溶液では、イオン伝導度向上への寄与は Li⁺ の解離度よりも Li⁺ の移動度の方が明らかに高く、CF₃ 基の増加がイオン伝導度の向上に直結するわけではない事も明らかになった。最終的に、HHIB-F₂ が LiBF₄ の 2 倍の最も高いイオン伝導度を示したのは、2 分子の CF₃ 基の導入が、解離度の向上と移動度の低下の両方のバランスが優れていたためと考えられた。

新規含フッ素ホウ酸リチウム塩のリチウムイオン二次電池電解質への応用(4.3V 正極)

HHIB-F₂ と PFP-F₂ の電解質塩としての性能を検証した。1M の電解液を調製し、コイン型セルにて 4.3V でのサイクル性能を評価した結果、100 サイクル後の容量は HHIB-F₂ が LiBF₄ を上回ったものの、PFP-F₂ は容量が急低下した。また、HHIB-F₂ の容量は優れるものの抵抗は非常に大きく、共に課題の残る結果であった。原因として耐還元性の不足が予想されたため、負極に solid electrolyte interphase (SEI) を形成する LiBOB (1wt%) を併用する事とした。その結果、LiBOB を添加しない場合に比べてサイクル試験後の容量が改善されただけでなく抵抗も大幅に減少した。この性能改善の理由を調査したところ、LiBOB の SEI が PFP-F₂ や HHIB-F₂ の還元分解を抑制した事で失われる Li⁺ 量が減少し、その結果として容量が改善された事が判明した。また、顕著な抵抗の増加は HHIB-F₂ や PFP-F₂ の分解物の正極側への堆積が原因であり、その分解物は正極側でなく負極側で発生した後に正極に移動している事を明らかにした。

新規含フッ素ホウ酸リチウム塩のリチウムイオン二次電池電解質への応用(4.8V正極)

ホウ酸塩骨格とCF₃基由来の正極への cathode electrolyte interphase (CEI) の形成による性能向上を見込んで PFP-F₂、HHIB-F₂ を電解質として使用した 4.8V でのサイクル試験を行った。

(LiBOB は 1wt% 添加)。100 サイクル後の容量は PFP-F₂、HHIB-F₂、LiBF₄ の順に高く、PFP-F₂、HHIB-F₂ による CEI 形成が示唆されたため XPS (X 線光電子分光法) にてその詳細を確認したところ、電解質塩由来の CF₃ やホウ素成分が正極上に確認された。PFP-F₂、HHIB-F₂ の酸化分解機構の解析の結果、B-O、C-C 結合の開裂を伴った開環反応が進行して 3 配位ホウ酸化合物とヘキサフルオロアセトンが生成している可能性が示唆された。これら PFP-F₂、HHIB-F₂ の酸化分解物の効果を EMC 溶液にて検証した結果、CEI を形成して 4.8V 正極上での充放電反応を円滑化させるだけでなく、負極に SEI を形成し、黒鉛への Li⁺ の挿入脱離反応を安定化させる優れた特性を有する事が判明した。

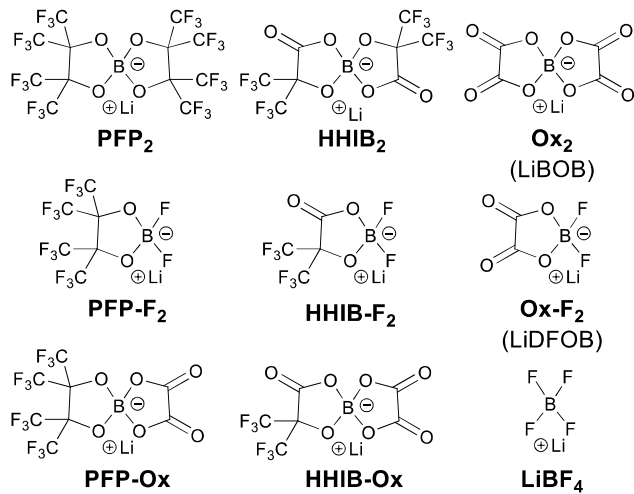


図1 (Figure 1) ホウ酸リチウム塩錯体

Solid-state batteries are being vigorously developed to overcome the disadvantages of current lithium-ion batteries (LIBs)—which contain an electrolyte that is flammable and generates hydrogen fluoride upon contact with the atmosphere—and further improve their capacity and durability. However, the electrification of automobiles is being promoted to achieve carbon neutrality, and the demand for LIB production is expected to increase rapidly. Although major automobile manufacturers have announced that they aim to install solid-state LIBs in automobiles by 2028, they will not be able to meet this surge in demand because of several technical issues, including mass production methods. Therefore, further improvement in the performance of current solution-based LIBs remains an important development issue. In this study, new lithium borates (Figure 1) were synthesized, and their physical and electrochemical properties were investigated to improve the low thermal stability and hydrolysis resistance of lithium hexafluorophosphate, which is commonly used as an electrolyte in solution-based LIBs. In addition, the usefulness of PFP-F₂ and HHIB-F₂ as electrolytes for solution-based LIBs was clarified through battery tests at upper potentials of 4.3 and 4.8 V, which are comprehensively promising among these lithium borates. The results of this study are summarized as follows:

Development of novel trifluoromethylated lithium borates

Lithium borates (PFP-F₂, PFP-Ox, HHIB₂, HHIB-F₂, and HHIB-Ox) were successfully synthesized. The thermal and electrochemical stability of the lithium borates were investigated and found to have high thermal stability (from 140 to 350 °C) and a potential window equivalent to that of LiBF₄. In addition, the introduction of CF₃ groups into the lithium borate improved hydrolysis resistance and ionic conductivity. The contribution of the CF₃ group to this improvement in ionic conductivity was investigated using ¹¹B NMR and Raman spectroscopy. The results showed that the dissociation of Li⁺ was enhanced by a decrease in the electron density of the boron center owing to the effect of the CF₃ group. However, in the 0.8 M solution investigated in this study, the contribution to the improvement in ionic conductivity was higher for the mobility of Li⁺ than for the dissociation of Li⁺, and the increase in CF₃ groups did not directly lead to an increase in ionic conductivity. Finally, the fact that HHIB-F₂ exhibited the highest ionic conductivity, twice that of LiBF₄, was thought to be due to the introduction of two molecules with CF₃ groups, which provided an excellent balance between increased dissociation and decreased mobility.

Application of novel trifluoromethylated lithium borates as electrolytes for LIBs (4.3 V positive electrode)

The performance of HHIB-F₂ and PFP-F₂ as electrolyte salts was verified. Electrolyte solutions were prepared, and the cycle performance was evaluated at 4.3 V in a coin cell. Consequently, the capacity of HHIB-F₂ exceeded that of LiBF₄ after 100 cycles; however, the capacity of PFP-F₂ decreased rapidly. Although HHIB-F₂ had a superior capacity, its resistance was very large, and both results left unresolved issues. The increase in the resistance of HHIB-F₂ and decrease in the capacity of PFP-F₂ were caused by the lack of reduction resistance; therefore, we used LiBOB (1wt%), which forms a solid electrolyte interphase (SEI) in the negative electrode. As a result, the capacity after the cycle test improved and the resistance was significantly lower than that without LiBOB. An investigation of the reason for this performance improvement revealed that the SEI in LiBOB reduced the amount of Li⁺ lost by inhibiting the reductive decomposition of PFP-F₂ and HHIB-F₂ and reduced the resistance by suppressing the deposition of reductive decomposition products on the positive electrode.

Application of novel trifluoromethylated lithium borates as electrolytes for LIBs (4.8 V positive electrode)

Cycle tests were conducted at 4.8 V using PFP-F₂ and HHIB-F₂ as electrolytes, with the expectation of performance improvement due to the formation of a cathode electrolyte interphase (CEI) on the positive electrode derived from trifluoromethylated borates. LiBOB was added at 1 wt%. The capacities after 100 cycles increased in the order PFP-F₂ > HHIB-F₂ > LiBF₄, suggesting CEI formation by PFP-F₂ and HHIB-F₂. The details were confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and CF₃ and boron components derived from the electrolyte salts were observed at the cathode. Analysis of the oxidative decomposition mechanism of PFP-F₂ and HHIB-F₂ suggested that ring-opening reactions with cleavage of the B–O and C–C bonds proceeded to form three-coordinate boric acid compounds and hexafluoroacetone. The effect of the CEIs of PFP-F₂ and HHIB-F₂ was verified in the EMC solution, and it was found that they not only formed CEI and stabilized the charge-discharge reaction on the 4.8 V positive electrode, but also formed SEI on the negative electrode, which has excellent properties to stabilize the insertion/desorption reaction of Li⁺ into graphite.

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	高橋幹弘
審査委員	主 査：堤 宏守
	副 査：藤井健太
	副 査：西形孝司
	副 査：喜多條鮎子
	副 査：川本拓治
	副 査：片山 祐
論文題目	新規ホウ酸リチウム塩錯体のリチウムイオン二次電池電解質への応用 (Application of Novel Lithium Borates as Electrolytes for Lithium-ion Batteries)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>本研究は、リチウムイオン二次電池 (LIB) に現在広汎に用いられている電解質塩の抱えている課題を解決しうる新規な塩として、含フッ素ホウ酸リチウム塩錯体に注目したものである。特にヘキサフルオロリン酸リチウムにおいて課題となっている耐熱性と加水分解耐性の低さを解決することを目指した。また、これら新規な電解質塩を用いた LIB の充放電時に起こる塩の分解物の同定および分解生成物が電極表面に堆積した場合の LIB の充放電挙動に与える影響について詳細に調べている。</p> <p>含フッ素ホウ酸リチウム塩錯体を各種合成、それらの物性評価の結果、高い熱安定性と電気化学的安定を有する塩を得ることができた。特にホウ素原子に配位させる配位子にトリフルオロメチル基を導入することにより、耐加水分解性を向上させることやイオン伝導度の上昇がもたらされることも確認できた。</p> <p>次に、これらの塩の中から電解液にした場合のイオン伝導度などを目安に 2 種類の塩を選び、これを電解質塩に用いた LIB を試作、その充放電試験を行うことで LIB 用電解質塩としての評価を実施した。LIB では用いる電極材料によって電池内部で起こる現象が異なる場合もあるため、LIB で汎用されている 2 種類の正極材料を用いた二次電池を試作し、その性能評価、電極表面で起きている現象などを各種分析により明らかにした。</p> <p>4.3V 正極 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$) を用いた LIB では、充放電試験の結果、テトラフルオロホウ酸リチウムを用いた場合に比べ、容量維持は改善されたものの、内部抵抗の増加が起こった。検討の結果、別のホウ酸リチウム塩錯体を少量添加することで、この問題を解決しうる事が明らかとなり、その作用機構を解明した。</p> <p>4.8V 正極 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) を用いた LIB では、電解質塩の分解生成物が、負極、正極</p>	

(様式 9 号)

の両方に作用することで、充放電反応が円滑に行われることを明らかにした。

公聴会は、対面とオンライン併用で行われ、計 22 名の参加があった。主に以下のような質問があった。

(1) 新規な電解質塩系に、別途添加している化合物の作用機構や塩の分解により電極上に生成した物質からの逆反応の可能性、(2) この研究の今後の発展性や展開の方向性について、(3) 今回、試験した 2 種類の正極材料以外の正極材料を用いた LIB に対するこれらの塩の適用可能性などであった。

これらの質問に明確に答えることができた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (学術) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 3 編)

- 1) Mikihiro Takahashi, Shoichi Tsujioka, Wataru Kawabata, Ryansu Sai, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama, "Properties of trifluoromethylated lithium borates for lithium-ion battery electrolytes", *Journal of Physics: Energy*, 5, 014003. 2022 年 11 月
- 2) Mikihiro Takahashi, Hayato Hesaka, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama, "Impact of LiBOB additive on cycle-performance degradation of lithium mono-chelated borate electrolytes: minimize the crosstalk-derived deterioration", *RSC Advances*, 13, 25948. 2023 年 9 月
- 3) Mikihiro Takahashi, Katsumasa Mori, Yu Katayama and Hiromori Tsutsumi, "Trifluoromethylated Lithium Borates as Electrolyte Salts for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries with High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Electrodes", *ChemElectroChem*, 2024, e202300663. 2024 年 1 月