

博士論文

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

2024年3月

高橋 幹弘

山口大学大学院創成科学研究科

- 目次 -

第1章 序論

1.1	リチウムイオン二次電池 (LIB)	6
1.2	LIB の開発の現状と全固体電池	6
1.3	カーボンニュートラルと LIB	8
1.4	LIB の今後の需要	10
1.5	LIB (有機溶媒系) の開発の重要性	11
1.6	参考文献	13

第2章 含フッ素ホウ酸リチウム塩の開発

2.1	緒言	15
2.2	含フッ素ホウ酸リチウム塩の合成法概要	19
2.3	結果と考察	20
2.3.1	合成された含フッ素ホウ酸リチウム塩の構造確認	
2.3.2	含フッ素ホウ酸リチウム塩の基本的物性の確認	
2.3.2.1	熱安定性	
2.3.2.2	加水分解耐性	
2.3.2.2a	水中での安定性	
2.3.2.2b	水分混入時の安定性	
2.3.2.3	電気化学的安定性/不働態被膜形成効果の有無	
2.3.3	含フッ素ホウ酸リチウム塩の構造とイオン伝導度の関係	
2.3.3.1	イオン伝導度の比較	
2.3.3.2	Li ⁺ の解離度とイオン伝導度の関係	
2.3.3.3	Li ⁺ の移動度とイオン伝導度の関係	
2.3.4	含フッ素ホウ酸リチウム塩の リチウムイオン電池用電解質としての可能性	
2.4	結論	39
2.5	参考文献	40

第3章 含フッ素ホウ酸リチウム塩のリチウムイオン二次電池用電解質への応用

- 4.3V 三元系遷移金属酸化物正極 -

3.1	緒言	42
3.2	結果と考察	43
3.2.1	PFP-F ₂ 、HHIB-F ₂ の電解質としての適用確認 (4.3 V、60°C、3 C サイクル試験)	
3.2.2	LiBOB 添加による PFP-F ₂ 、HHIB-F ₂ の還元分解の抑制と、 サイクル試験への効果 (4.3 V、60°C、3 C サイクル試験)	
3.2.3	サイクル試験後の電極の解析	
3.2.3.1	100 サイクル後の正極の容量の確認	
3.2.3.2	100 サイクル後の正極、負極の抵抗の比較	
3.2.3.3	100 サイクル後の正極、負極上の堆積物の XPS 分析	
3.2.4	LiBOB 添加による容量改善、抵抗低減メカニズムの考察	
3.2.4.1	容量改善、抵抗低減メカニズムの提案	
3.2.4.2	容量改善、抵抗低減メカニズムの検証 (SEI 付き負極、CEI 付き正極を使用したサイクル試験)	
3.2.4.3	PFP-F ₂ と HHIB-F ₂ の還元分解機構の推測	
3.3	結論	65
3.4	参考文献	65

第4章 含フッ素ホウ酸リチウム塩の高電位向け電解質への応用

— 4.8V スピネルマンガン正極 —

4.1	緒言	67
4.2	結果と考察	68
4.2.1	PFP-F ₂ 、HHIB-F ₂ の電解質としての適用確認 (4.8 V、60°C、3 C サイクル試験)	
4.2.2	サイクル試験後の正負極の解析 (抵抗、容量)	
4.2.3	サイクル試験後の正極堆積物の解析 (XPS、SEM)	
4.2.4	サイクル試験後の負極堆積物の解析 (XPS、SEM、EDX)	
4.2.5	PFP-F ₂ と HHIB-F ₂ の酸化分解機構の推測	
4.2.6	PFP-F ₂ と HHIB-F ₂ 由来の酸化分解物による SEI と CEI の効果確認	
4.3	結論	88
4.4	参考文献	89

第5章 総括

第6章 実験の部

- 6.1 含フッ素ホウ酸リチウム塩の合成 94
 - 6.1.1 リチウムビス (ペルフルオロピナコラト) ボレート: PFP₂ の合成
 - 6.1.2 リチウムジフルオロ (ペルフルオロピナコラト) ボレート
: PFP-F₂ の合成
 - 6.1.3 リチウム (ペルフルオロピナコラト) (オキサラト) ボレート
: PFP-O_x の合成
 - 6.1.4 リチウムビス (2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3'-ヘキサフルオロ
イソブチラト) ボレート: HHIB₂ の合成
 - 6.1.5 リチウムジフルオロ (2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3'-ヘキサフルオ
イソブチラト) ボレート: HHIB-F₂ の合成
 - 6.1.6 リチウム (2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト)
(オキサラト) ボレート: HHIB-O_x の合成
 - 6.1.7 リチウムジフルオロ (オキサラト) ボレート: O_x-F₂ の合成
- 6.2 第2章の実験 97
 - 6.2.1 合成したホウ酸リチウム塩の同定
 - 6.2.2 示差熱重量分析 (TG-DTA)
 - 6.2.3 サイクリックボルタメトリー (CV)、
リニアスイープボルタメトリー (LSV)
 - 6.2.4 イオン伝導度測定
 - 6.2.5 ラマン分光測定
 - 6.2.6 自己拡散係数測定
 - 6.2.7 粘度測定
 - 6.2.8 HOMO/LUMO 計算
- 6.3 第3章の実験 98
 - 6.3.1 コイン型セルの組み立てと電池試験
 - 6.3.2 電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定
 - 6.3.3 サイクリックボルタメトリー (CV) 測定
 - 6.3.4 サイクル試験後のセルからの電極回収と利用
 - 6.3.5 X線光電子分光法 (XPS) 測定
- 6.4 第4章の実験 100
 - 6.4.1 コイン型セルの組み立てと電池試験
 - 6.4.2 電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定
 - 6.4.3 サイクリックボルタメトリー (CV) 測定
 - 6.4.4 サイクル試験後のセルからの電極回収と利用

6.4.5 X線光電子分光法 (XPS) 測定	
6.4.6 走査型電子顕微鏡 (SEM) / エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 測定	
6.5 参考文献	102
謝辞	103
公表論文	104
(1) Properties of Trifluoromethylated Lithium Borates for Lithium-Ion Battery Electrolytes Mikihiro Takahashi, Shouichi Tsujioka, Wataru Kawabata, Ryansu Sai, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama J. Phys. Energy 2023 , 5, 014003	
(2) Effect of cross-talk on the performance of lithium-ion batteries with lithium mono-chelated borate electrolytes Mikihiro Takahashi, Hayato Hesaka, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama RSC Adv. 2023 , 13, 25948.	
(3) 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 Mikihiro Takahashi, Katsumasa Mori, Yu Katayama and Hiromori Tsutsumi ChemElectroChem 2024 , e202300663.	

－ 第 1 章 －

序論

1.1 リチウムイオン二次電池 (LIB)

1980 年代当時、ノート PC 等の携帯機器の開発により、高容量で小型軽量の二次電池の需要が高まったが、従来のニッケル水素電池等では限界があり、より高容量かつコンパクトな新しい二次電池が求められていた。理論容量から考えると負極に金属リチウムを用いた二次電池が最も理想であり、多くの研究者が開発に取り組んだ。そして Goodenough、水島らが金属酸化物であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と金属リチウムを組み合わせた電池を生み出すことに成功したが、充電時に金属リチウムが樹状突起状態(デンドライト)で析出し、セパレーターを貫通して電池の短絡・発火・爆発を誘発させる問題を解決する事が出来ず、安全面から実用化には至らなかった。旭化成の吉野は負極としてポリアセチレンに注目し、それがリチウム金属に替わって Li^+ の貯蔵(挿入・脱離)を可能とさせる事を 1981 年に見出した。更に、ポリアセチレン負極と LiCoO_2 正極を組み合わせる事でリチウムイオン二次電池(以降 LIB)の原型(ポリアセチレン負極、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) 含有有機電解液、金属酸化物正極)を 1983 年に生み出す事に成功した。しかし、ポリアセチレンは比重が小さい等の課題があり、市場から強く求められている「高容量かつコンパクト」を満たす事ができなかったため、継続して研究が進められ、最終的には VGCF(vapor grown carbon fiber)を負極として、 LiCoO_2 を正極として用いる新しい二次電池である LIB の基本概念が 1985 年に確立された。その後、ソニー・エナジー・テックが量産に成功し、1991 年に販売が開始され¹⁾、ノート PC やデジタルカメラ等の電子機器の電源としての利用が始まった。そして、携帯電話、スマートフォンの普及とともに LIB の市場は急成長が続き、現在では大型の車載用や定置用の LIB も量産も行われている。^{2), 3), 4)}

1.2 LIB の開発の現状と全固体電池

LiPF_6 を炭酸エステル溶媒に溶解させた電解液を使用する有機溶媒系の LIB は、上市から既に 30 年が経過しているが、黒鉛負極、 LiPF_6 電解質塩、炭酸エステル系溶媒、金属酸化物正極という構成に当初からの大きな変化はない。しかし、性能向上に向けた開発は着実に進められており、例えば負極は、主が黒鉛である事には変わらないが、容量を高めるためにシリコン (Si) を一部加える試みが近年は盛んに行われている。また、正極に関して見ると、コストや容量、更には持続的な原料確保の観点から車載用を始めとした大型電

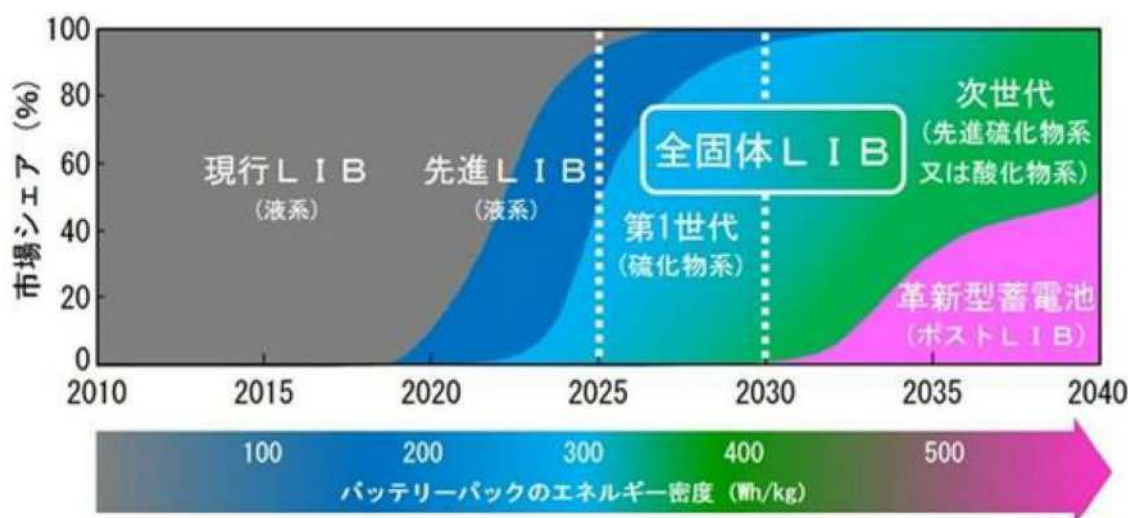


Figure 1-1. NEDO EV用バッテリーの技術シフトの想定
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100968.html : 参照日 2023.10.30)

池向けは、金属酸化物の枠組みの中ではあるが Co 系から Ni や Mn、または Fe 系活物質への移行が進んでいる。また、電解液に関して見ると電解質塩と溶媒以外に、添加する事で正負極の表面に不働態被膜を形成させる効果を有する添加剤と称される化合物が知られている。この不働態被膜は、負極側は Solid Electrolyte Interphase (SEI)、正極側は cathode electrolyte interphase (CEI) と称されており、電池の性能向上に非常に重要な役割を果たす⁵⁾。例えば、殆どの電解液にエチレンカーボネート (EC) が使用されるのは、EC が黒鉛負極上で還元分解されて生成したポリエチレンカーボネートやアルキル炭酸リチウム等が黒鉛上に SEI を形成し、Li⁺の挿入脱離反応を安定化させるためである^{6), 7), 8)}。そして、より抵抗が低く耐久性の高い不働態被膜を積極的に形成させる事を目的に、還元分解、または酸化分解される事を前提とした添加剤の開発が非常に盛んに行われている^{2), 9), 10), 11)}。更に、電池の大型化につれて可燃性が大きな問題となっている炭酸エステル系電解液に関しては、リン酸エステルや環状フッ素化ホスファゼン添加による難燃化検討や、蒸気圧をもたないイオン液体の開発が盛んであり¹²⁾、後者に関しては一部実用化も報告されている¹³⁾。

また、有機溶媒系の電解液を Li⁺の伝導性を有する固体材料に置き換えた全固体電池の研究も積極的に進められている。全固体電池には、①有機溶媒を使用しないため事故の際にも可燃性の蒸気が放出されない、②有機溶媒系の LIB での容量低下の一因である溶媒の分解反応が存在しないため、高い温度でも優れたサイクル特性を維持できる、③熱で劣化しにくいいため、急速充放電時の発熱 (ジュール熱) への耐性も強く、充電レートを上げる事が可能 (これまでより短時間で充電可能)、等といった利点が存在する。そのため、車載用に適しており、現在、産官学における研究開発が非常に盛んである。NEDO のロードマップ (Fig. 1-1) では、2030 年に必要とされる車載向けや定置向けの大型 LIB の大半を

全固体電池に置き換える事を目指している。また、早期の実用化に向け、2023 年度から「次世代全固体 LIB 基盤技術開発」と称して以下の 3 テーマを目標としたプロジェクトが開始されている。¹⁴⁾

(1) 材料評価基盤技術開発

次世代全固体 LIB 材料の評価基盤技術の開発。この開発成果を用いる事で、新材料（電極活物質、固体電解質）の性能を正確に評価し、フィードバックすることで全固体電池の開発の促進と技術確立までの期間短縮を図る。

(2) 全固体 LIB 特有の現象・機構解明

全固体電池に特有の粒子同士の接触やその際に形成される界面、そしてその劣化等、固固界面での化学反応の解明を行う。また、そこで得られた成果に基づいて電極活物質、固体電解質、セル開発の方向性を提示するだけでなく、分析、解析技術を確立させる。

(3) 電極・セル要素技術開発

固固界面で生じている各課題を解決し、各種材料の性能を引き出すことで全固体電池として高い性能を発揮できる電極活物質、固体電解質の組み合わせを確立させる。また、標準電池モデルの開発を行う。

1.3 カーボンニュートラルと LIB

カーボンニュートラルとは、森林による二酸化炭素の吸収や二酸化炭素の回収・再利用による削減分も併せて、温室効果ガスの排出量を差し引きでゼロにする事を意味する(Fig. 1-2)。地球温暖化防止に向けて全世界で必達の課題であり、国内でも、2020 年 10 月の所信表明演説において当時の菅総理大臣が「2050 年のカーボンニュートラル実現を目指す」と宣言した¹⁵⁾。

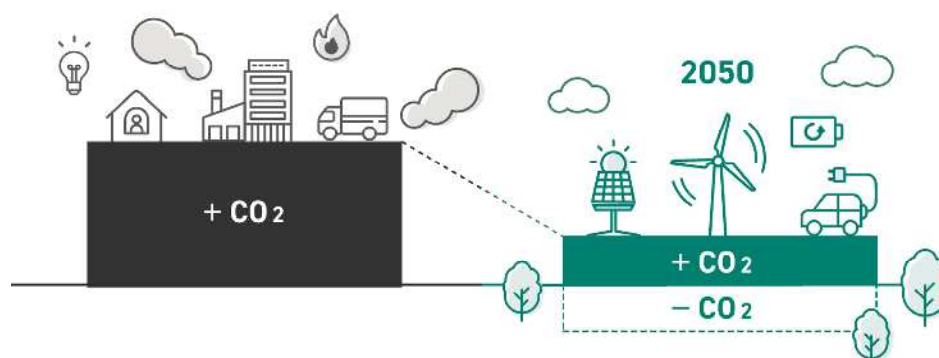


Figure 1-2. 環境省 脱炭素ポータル HP より
(https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/ : 参照日 2023.10.30)

	目標年度	目標	FCV	EV	PHEV	HEV	ICE
日本	2030	HV : 30~40% EV・PHV : 20~30% FCV : ~3%	~3%	20-30%		30~40%	30~50%
	2035	電動車(EV/PHV/FCV/HV) 100%	100%				
EU	2035	EV・FCV : 100% (注) 欧州委員会提案	100%				対象外
米国	2030	EV・PHV・FCV : 50%		50%		50%	
中国	2025	EV・PHV・FCV : 20%		20%			
	2035	HEV50% EV・PHV・FCV : 50% (注) 自動車エンジニア学会発表		50%		50%	対象外
英国	2030	ガソリン車 : 販売禁止 EV : 50~70%		50-70%			対象外
	2035	EV・FCV : 100%	100%				対象外
フランス	2040	内燃機関車 : 販売禁止	100%				対象外
ドイツ	2030	EV : ストック1500万台		ストック 1500万			

出典：公表情報を元に経済産業省作成

Figure 1-3. 世界各国の電動化目標 資源エネルギー庁 HP より
(https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/xev_2022now.html : 参照日 2023.10.30)

これまで、環境対策は企業が本業で得た利益で社会的責任（CSR：Corporate Social Responsibility）を果たすものであり、企業イメージの UP には繋がるも利益には直結しないものとされてきた。しかし、カーボンニュートラルの対策を国内全体で進めるにあたり、これを経済成長の制約やコストと考える時代は終わりにしなければならない。そして、各企業はこの環境問題の解決に事業として取り組む事で社会的価値を創出し（CSV：Creating Shared Value）、最終的に利益につなげる事が持続的な取り組みの為には必須である。温室効果ガスの総排出量のうち、運輸部門によるものは 17.7%を占めており、この削減を経済と環境の好循環を通して達成するための「グリーン成長戦略」として、自動車・蓄電池産業においては、以下の3つの政策が柱として設定された。そして、LIB はこれらの達成に向けて必要不可欠な蓄電池である。

(1) 電動化の推進・車の使い方の変革

新規に販売される自動車の台数に占める電動車の割合を、2030 年までに 20~30%へ、そして 2035 年までに 100%にする。(Figure 1-3)

(2) 燃料のカーボンニュートラル化

CO₂と H₂から製造される合成燃料の導入拡大・コスト低減を目指し、実質的に燃やしても大気中の CO₂濃度が上昇しない内燃機関用の燃料の確立を目指す。

(3) 蓄電池の競争力強化

2030年までのできるだけ早期に車載用蓄電池の製造能力を100GWhまで高める。

1.4 LIBの今後の需要

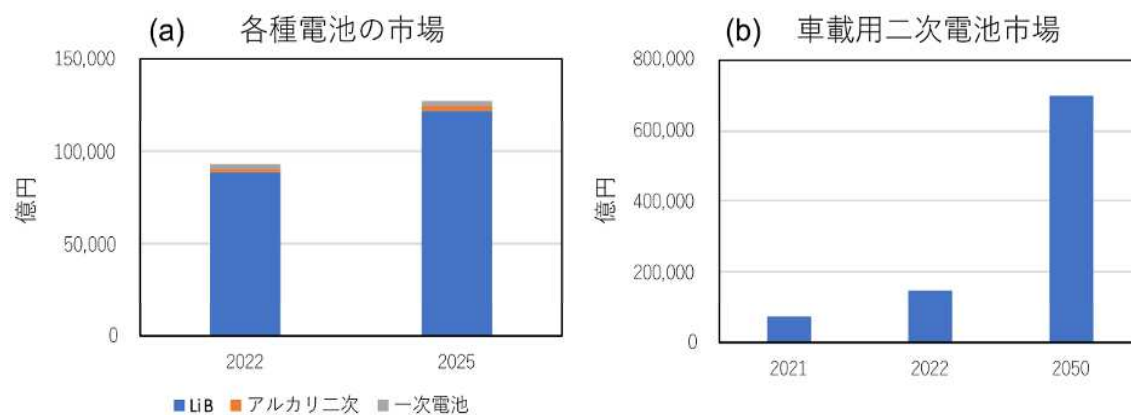


Figure 1-4. 世界の各種電池と、車載用二次電池の市場 (参考文献 16), 17) のデータをグラフ化)

Table 1-1. 電池メーカー各社の設備投資状況 (HP 参照日は何れも 2023.12.31)

電池メーカー	発表時期	投資金額 [億円]	目的	参照元
CATL	2022.04	7,500	インドネシアに電池工場	19)
	2022.08	10,000	ハンガリーにEV用電池工場	20)
BYD	2023.02	1,800	中国に電池材料工場	21)
	2023.07	1,500	インドに電池工場	22)
LG	2022.08	6,200	アメリカにEV用電池工場 (ホンダとの合資)	23)
	2023.05	6,000	米国に電池工場 (現代自動車との合資)	24)
SumsungSDI	2022.08	3,800	アメリカにEV用電池工場 (Stellantis社と合資)	25)
	2023.04	4,000	アメリカにEV用電池工場 (GMとの合資)	26)
Panasonic	2022.08	5,600	アメリカに電池工場	27)
	2022.02	800	和歌山の電池工場を増強	28)
Toyota/PPES	2022.08	7,300	姫路とアメリカの工場に投資	29)

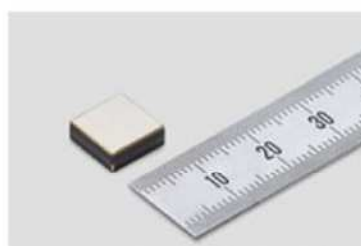
蓄電池としては通常の一次電池、そして繰り返しの充放電可能なアルカリ二次電池、LIB（有機溶媒系）が一般的に使用されているが Fig. 1-4a に示す通り、現在では LIB が市場の殆どを占めている¹⁶⁾。そして、上記の各国の自動車の電動化政策の波に乗って今後は更に拡大していく事が予想され、車載用二次電池の市場は 2022 年では 14 兆 6800 億円であるのに対して、2050 年は 63 兆 6000 億円までに急増するとされている¹⁷⁾ (Fig. 1-4b)。また、定置用蓄電池（ESS）も主に LIB が使用されているが、2021 年での比較では、車載用蓄電池の市場規模の 16%程度に過ぎない¹⁸⁾。しかし、2050 年のカーボンニュートラル達成に向けて各国が再生可能エネルギーの導入を推進する事が予想され、再生可能エネルギーにて発電した電気を一時的に蓄える事は必須であり、この市場も更に成長する事が見込まれている。そして、Table 1-1 に示す通り、電池メーカー各社はこの LIB の需要急増に向けて製造能力の増強を精力的に進めている。

1.5 LIB（有機溶媒系）の開発の重要性

先の 1-2 節で述べた通り、全固体電池は今後需要が急拡大する車載用途に適した蓄電池であり、現在、積極的に開発が進められているものの、現時点で量産が発表されたのは、村田製作所や日立マクセルが開発に成功した小型電池 (Fig. 1-5) であり、大型全固体電池の量産開始までには当初の想定以上の時間を要すると思われる。



村田製作所社 2020年



日立マクセル社 2021年

Figure 1-5. 量産に成功した全固体電池

(https://www.murata.com/ja-jp/news/batteries/solid_state/2019/0626)

(https://biz.maxell.com/ja/rechargeable_batteries/allsolidstate.html)

参照日 2023.12.31

また、前節の通り、電池メーカー各社が有機溶媒系の LIB の製造に向けて多大な投資を進めていることから、これら新設（又は増強）工場の建設コスト回収の点から鑑みると、2030 年（NEDO による全固体電池への置き換え目標時期）以降も急激に LIB（有機溶媒系）の生産量が低下する事は考えにくい。また、2022 年 8 月に経済産業省から発表された蓄電池産業戦略³⁰⁾においては第一目標の「液系 LiB の製造基盤の確立」にて、方針を「国内の自動車製造の安定的な基盤を確保するため、2030 年までのできるだけ早期に、国内の車載用蓄電池の製造能力を 100GWh まで高めることに加え、蓄電池の輸出や定置用蓄電池向けに必要な製造能力の確保も念頭に、遅くとも 2030 年までに、蓄電池・材料の国

内製造基盤 150GWh/年の確立を目標とする。」と定めており、当面は現行の有機溶媒系の LIB が大型電池の主力であり続ける可能性が高く、現在の性能で満足する事なく、改善、改良のための研究開発の重要性が非常に高い事には変わりがない。

有機溶媒系の LIB には、電解液が引火点を有する、溶媒と電極が反応して性能が劣化する以外にも、電解質として一般的に使用されている LiPF_6 に解決すべき課題が残されている。例えば、 LiPF_6 には 70°C 前後で熱分解して、溶媒などの分解を引き起こす強いルイス酸である五フッ化リン (PF_5) を発生させるといった課題や³¹⁾、水によって容易に加水分解されて毒性の高いフッ化水素酸 (HF) を放出されるといった大きな欠点が知られている³²⁾。そのため、代替電解質の開発が過去に盛んに行われたものの、広い電位窓と高いイオン伝導度の点で LiPF_6 を代替できる化合物が見つかっておらず、現在も使用され続けているのが現状である。

本博士論文では、 LiPF_6 代替電解質の開発を目標として進めた研究に関し、第二章に新規ホウ酸リチウム塩錯体の化学的、電気化学的物性の比較結果を、第三章に一般的な 4.3V 系での新規ホウ酸リチウム塩錯体の電解質塩としての適用検討結果を、そして第四章に更なる高容量化を目指した 4.8 系での電解質塩としての応用検討結果を記載した。

1.6 参考文献

1. Ozawa K 1994 *Solid State Ion* **69** 212.
2. Xu K 2014 *Chem. Rev.* **114** 11503.
3. Johnson B A, White R E 1998 *J. Power Sources* **70** 48.
4. Stampatori D, Raimondi P P, Noussan M 2020 *Energies* **13** 2638.
5. Peled E, Golodnitsky D, Ardel G 1997 *J. Electrochem Soc.* **144** L208.
6. Aurbach D, 2000 *J Power Sources* **89** 206.
7. Imhof R, Novák P 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 1081.
8. Weber I, Schnaidt J, Wang B, Diemant T, Behm R J 2019 *ChemElectroChem* **6** 4985.
9. Zhang, S. S. 2006 *J. Power Sources* **162**, 1379.
10. Li Y, Cheng B, Jiao F, Wu K 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, **14** 16298.
11. Ahmad Y, Colin M, Gervillie-M. C, Dubois M, Guérin K 2021 *Synth. Met.* **280**, 116864.
12. Blomgren G E, 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A5019.
13. エリーパワー社 <https://www.eliypower.co.jp/pressrelease/20181126/>, (参照日 2023-12-31)
14. NEDO https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100257.html, (参照日 2023-12-31)
15. 資源エネルギー庁 <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2021/html/1-2-0.html>, (参照日 2023-12-31)
16. 富士経済社 <https://www.fuji-keizai.co.jp/press/detail.html?cid=22089&la=ja>, (参照日 2023-12-31)
17. 富士経済社 <https://www.fuji-keizai.co.jp/press/detail.html?cid=22121&la=ja>, (参照日 2023-12-31)
18. 富士経済社 <https://www.fuji-keizai.co.jp/press/detail.html?cid=21094&la=ja>, (参照日 2023-12-31)
19. 日本経済新聞社 <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOGM152AF0V10C22A4000000/>, (参照日 2023-12-31)
20. 日本経済新聞社 <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOGM128D80S2A810C2000000/>, (参照日 2023-12-31)
21. ロイター通信社 <https://jp.reuters.com/article/byd-china-batteries-idJPKBN2UO07L>, (参照日 2023-12-31)
22. ロイター通信社 <https://jp.reuters.com/article/byd-india-electric-idJPKBN2YU0JH>, (参照日 2023-12-31)
23. ロイター通信社 <https://jp.reuters.com/article/honda-lges-idJPKBN2PZ0BD>, (参照日 2023-12-31)
24. 日本経済新聞社 <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOGM268JE0W3A520C2000000/>, (参照日 2023-12-31)
25. EE Times Japan <https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2206/01/news052.html>, (参照日 2023-12-31)
26. 時事ドットコムニュース <https://www.jiji.com/jc/article?k=2023042600202&g=int>, (参照日 2023-12-31)
27. Panasonic 社

- <https://news.panasonic.com/jp/press/data/2022/07/jn220714-2/jn220714-2-1.pdf>, (参照日 2023-12-31)
28. 日本経済新聞社
<https://www.nikkei.com/article/DGKKZO58645820Y2A220C2TEB000/>, (参照日 2023-12-31)
29. TOYOTA <https://global.toyota.jp/newsroom/corporate/37964947.html>, (参照日 2023-12-31)
30. 経済産業省
https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/battery_strategy.html, (参照日 2023-12-31)
31. Sloop S E, Pugh J K, Wang S, Kerr J B and Kinoshita K 2001 *Electrochem. Solid State Lett.* **4** A42.
32. Plakhotnyk A V, Ernst L and Schmutzler R 2005 *J. Fluor. Chem.* **126** 27.

含フッ素ホウ酸リチウム塩の開発

2.1 緒言

LiPF₆の代替電解質として様々なリチウム塩の適用可否の検討が進められてきた。しかし、イオン伝導度に優れた六フッ化ひ酸リチウム (LiAsF₆) はヒ素による高い毒性が、HFの発生の懸念がない過塩素酸リチウム (LiClO₄) はその反応性の高さ (消防法では酸化性固体の危険物第一類に指定されており、加熱、衝撃、摩擦により酸素を放出して分解する可能性がある。そして放出された酸素が溶媒の燃焼を助け、爆発的に分解反応が進行させる懸念がある。) から、試験研究用途での利用は散見されるものの、大型化が進んでいる車載用や定置用 (太陽光発電所、家庭) として量産販売される LIB の材料として使用される見込みはない。また、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) やリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) は高い熱安定性とイオン伝導度を有しているものの、正極集電体である Al 箔を腐食させる問題があり、長期での電池の信頼性が必要となる車載用途での利用には依然として懸念が残る。それに対してテトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF₄) は Al 箔の腐食の問題がなく、熱安定性に優れている^{1), 2)}。しかし、加水分解耐性は LiPF₆ に比べて向上するも⁴⁾、未だ不十分であり、それに加えて低いイオン伝導度³⁾が電解質としての普及の大きな妨げとなっている。更には、電池の性能向上には電極上に形成される不働態被膜 (負極: SEI、正極: CEI) が非常に重要であり、LiPF₆ や LiFSI は電解質として働くだけでなく SEI 形成能力を有するのに対し、LiBF₄ は有効な SEI を形成する事が出来ない。以上の通り、何れも安定性 (熱的、電気化学的、耐加水分解性) と安全性 (HF の放出、爆発性)、そしてイオン伝導度や不働態被膜形成能力の点では一長一短があり、得意とする特性を低下させる事なく、苦手とする特性を改善させる事が LiPF₆ 代替電解質の実用化には必須である。これら、リン酸リチウム塩型 (LiPF₆ 他)、過塩素酸リチウム塩 (LiClO₄)、イミド酸リチウム塩型 (LiTFSI 他)、ホウ酸リチウム塩型 (LiBF₄ 他) の電解質の中で、今回は安定なホウ酸リチウム塩に着目した。すなわち、LiBF₄ の高い熱安定性を活かしつつ、イオン伝導度や加水分解耐性、そして不働態被膜形成能力が低い事を、置換基の調整によって改善させる事を目標とした。

このホウ酸リチウム塩型電解質は、1990 年代にアニオン受容体 (リチウム塩と反応してホウ酸リチウム塩を形成) としてのホウ酸エステル⁵⁾や、二座配位子を有するキレート錯体、リチウムビス [1,2-ベンゼンジオラト (2-)-O,O'] ボレート (LBBB)⁶⁾ 等が提案され、現在においてはその適用範囲はポリマー電解質にまで広がっている^{7), 8)}。さらに最近では、ホウ酸リチウム塩の電解液用添加剤としての利用可能性に注目が集まっている⁸⁾⁻¹²⁾。

溶液系の電解質を指向したホウ酸リチウム塩の開発については、これまでの研究により、イオン伝導性を向上させる因子の一つが中心ホウ素原子上の負電荷非局在化である事が示唆されており^{6), 13), 14)}、この非局在化を達成するために電子吸引基、すなわち CF₃ または C=O がアニオン中に導入されている。リチウムビス(ペルフルオロピナコラト)ボレート (LiBPFPB)^{15), 16)}、リチウムビス(2-ヒドロキシ-3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト)ボレート (HHIB₂)¹⁷⁾、リチウムビス(オキサラト)ボレート (LiBOB)^{18), 19)}、そしてリチウムビスマロナトボレート (LiBMB)¹⁹⁾がその代表的なホウ酸リチウム塩であるが、上記の四種の塩の中で最も高い LiBOB のイオン伝導度でも、LiBF₄ との値を若干上回った程度に過ぎない。これらのアニオンのイオン伝導度が十分に向上していないのは、電子吸引基の導入によりホウ酸リチウム塩の分子量が大きくなった事に起因していると考えられる²⁰⁾。分子量が大きくなると溶液粘度が上昇し、その結果として Li⁺の拡散速度が低下する。そのため、イオン伝導度を向上させるためには、電子吸引基による中心ホウ素の電子密度低下の効果を残しつつ、分子量の増加を抑制する事が必須である。

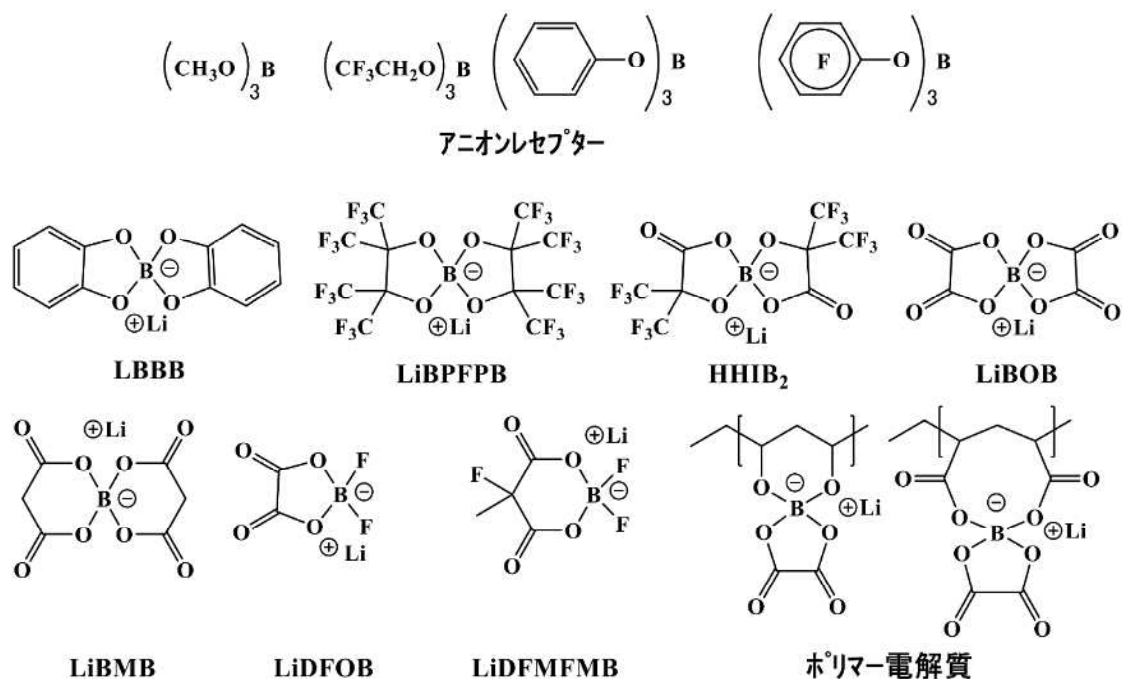


Figure 2-1. Examples of previous studies of lithium borate

こういった要求を満たすため、シュウ酸基によるキレート部位と B-F 結合を併せ持つ、モノキレート型錯体であるリチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート (LiDFOB)²¹⁾を以前に提案した。この LiDFOB は、LiBF₄ よりも高い熱安定性を示し¹⁾、これまでに報告されたホウ酸リチウム塩の中で最も高いイオン伝導度を示した^{22), 23)}。これは主に、キレ

ート効果による高い安定性と、分子量の大きな増加を伴わない電子吸引基の導入に起因している。このような非対称錯体の概念は LiBMB に適用する事にも成功し、キレートのマロン酸部位を半分にしたリチウムジフルオロ 2-メチル 2-フルオロマロナトボレート (LiDFMFMB)が報告されている²⁴⁾。この LiDFMFMB は、LiBMB の欠点である炭酸エステル溶媒への低い溶解性と、低いイオン伝導度が大幅に改善したとされている。しかし、これらのシュウ酸やマロン酸等のジカルボン酸を配位子としたホウ酸リチウム塩は、還元又は酸化分解し易いうえ、分解時にガス（二酸化炭素、一酸化炭素）を放出する事が知られている。密閉されたセル内でのガスの発生はセルの破裂や電解液と電極活物質の接触効率の低下による容量低下を引き起こすため、ジカルボン酸を配位子としたホウ酸リチウム塩を電解質として利用する事は難しく、前述の通り現在は添加剤用途としての利用が主となっている。

以上の通り、電子吸引性基としてカルボニル基のみ（ジカルボン酸）に頼るのは難しいが、CF₃ 基を利用する事で分解時のガスの発生無しに、ホウ素上のアニオンの非局在化をより効果的に行う事が可能と考えられる。（但し、LiBPFPB の様に CF₃ 基が多過ぎるのは不可）また、CF₃ 基の導入は立体障害による加水分解耐性の向上や、不働態被膜形成能力（リン酸エステル体やイミド塩他の CF₃ 化合物に見られる。）の付与が期待できる。本章では CF₃ 基を含むモノキレート型のホウ酸リチウム塩や、CF₃ 基とカルボニル基を組み合わせたビスキレート型のホウ酸リチウム塩を新規に合成し、含まれる CF₃ 基と C=O 基の数がイオン伝導度や加水分解耐性に及ぼす影響、更には不働態被膜形成能力の付与が可能であるかを調査すると共に、リチウムイオン電池用電解質としての適用可否を明らかにする事を目的とした。比較対象としたホウ酸リチウム塩は、新規に合成したリチウムジフルオロ（ペルフルオロピナコラト）ボレート（PFP-F₂）、リチウムジフルオロ（2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト）ボレート（HHIB-F₂）、リチウム（パーフルオロピナコラト）（オキサラト）ボレート（PFP-Ox）、リチウム（2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト）（オキサラト）ボレート（HHIB-Ox）と、既に報告されている LiBPFPB、HHIB₂、LiDFOB、LiBOB、そして LiBF₄ である。（Fig.2-2）なお、ホウ酸リチウム塩の構造の理解を助けるため、報告されている略称である LiBPFPB、LiDFOB、LiBOB を本研究においてはそれぞれ、PFP₂、Ox-F₂、Ox₂ と称する事とした。

LiBF₄の構造の改良の目的

LiBF₄の熱安定性を低下させる事なく（キレート効果の活用）以下を試みる。

- ① イオン伝導度の向上（CF₃基の電子吸引性効果）
- ② 加水分解耐性の向上（CF₃基の立体障害）
- ③ 不働態被膜形成能力の付与（CF₃基の効果）

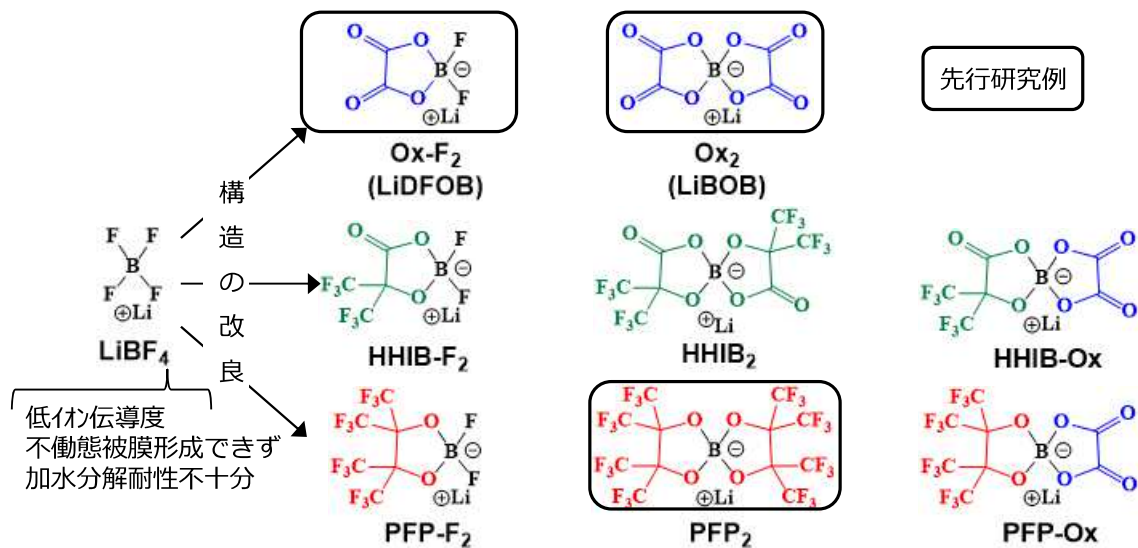


Figure 2-2. Lithium borates

2.2 含フッ素ホウ酸リチウム塩の合成法概要

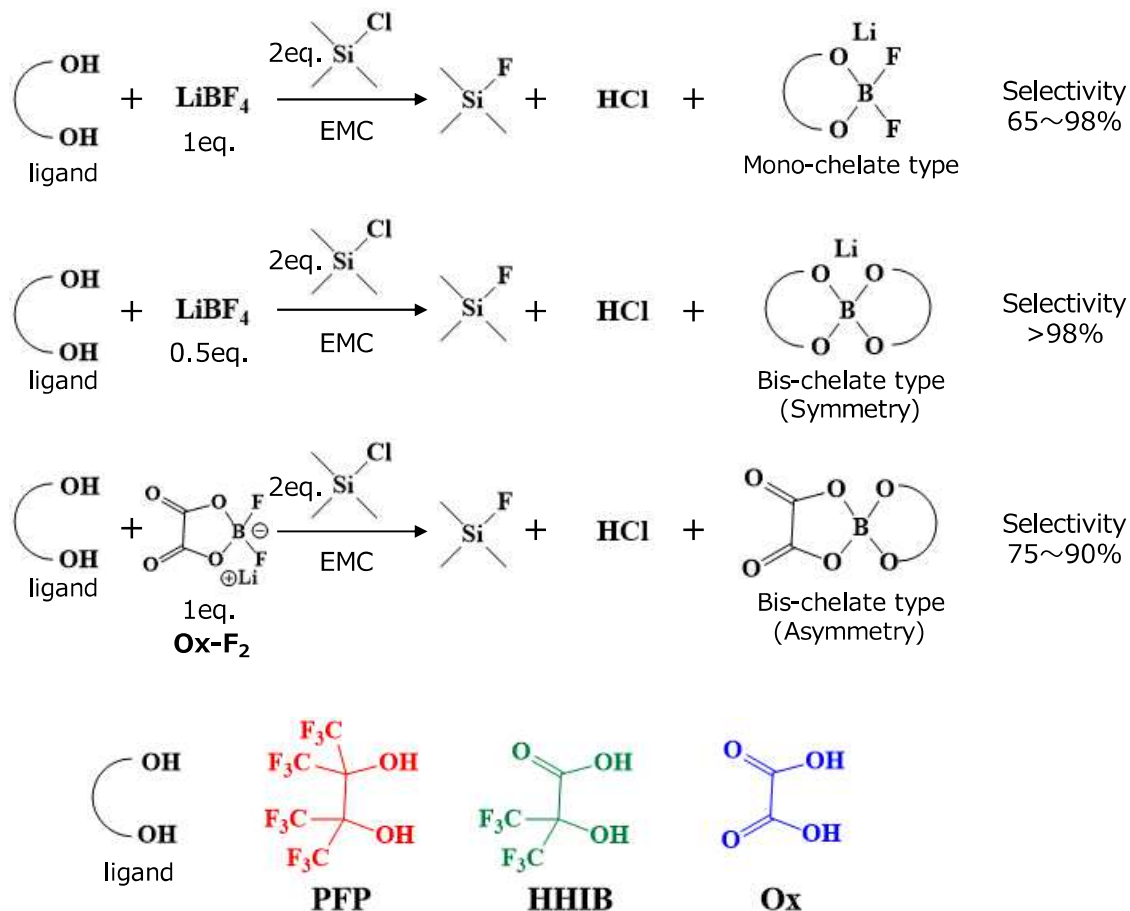


Figure 2-3. General synthetic method

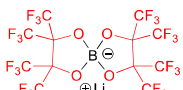
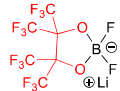
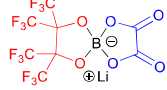
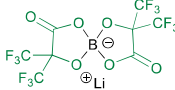
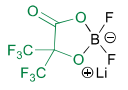
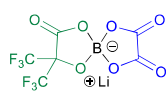
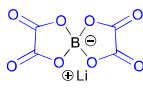


試験対象とした各種ホウ酸リチウム塩の合成法の概要を Fig. 2-3 に示す。基本的にはホウ素源と対応する二座配位子(PFP：ペルフルオロピナコール、HHIB：2-ヒドロキシ-3,3,3,3'-ヘキサフルオロイソブチル酸、Ox：シュウ酸)をエチルメチルカーボネート(EMC)中で反応させる事で合成した。なお、モノキレート体(PFP-F₂, HHIB-F₂, Ox-F₂)と対称型ビスキレート体(PFP₂, HHIB₂)の作り分けは、脱フッ素化剤であるトリメチルクロロシラン(Me₃SiCl)と二座配位子の当量を調整する事で作り分ける事が可能である。(モノキレート体は2当量のMe₃SiClと、1当量の配位子、ホウ素源を使用し、対称ビスキレート体は2当量のMe₃SiClと1当量の配位子と、0.5当量のホウ素源を使用した。)また、非対称型ビスキレート体であるPFP-OxとHHIB-Oxは、LiBF₄の代わりにOx-F₂をホウ素源に使用して合成した。個々の合成法は第6章に示すが、操作はすべて窒素雰囲気下(露点≦-50°C)で行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 合成した含フッ素ホウ酸リチウム塩の構造確認

合成したホウ酸リチウム塩の構造は精密質量分析および ^{11}B , ^{19}F , ^{13}C , ^7Li を対象とした核磁気共鳴 (NMR) 分光法により確認した (Table 2-1)。測定にて得られた質量 (M_{exp}) は計算で求められた質量 (M_{cal}) と一致した。各ホウ酸リチウム塩 (PFP- F_2 、PFP- O_x 、HHIB $_2$ 、HHIB- F_2 、HHIB- O_x) の測定値と計算値の差 ($|M_{\text{exp}} - M_{\text{cal}}| / M_{\text{exp}} \times 10^6$) はそれぞれ 1.39、4.83、3.74、2.95、1.89ppm であり、目的としたホウ酸リチウム塩が得られている事を確認する事が出来た。

Table 2-1. Structure-related parameters obtained from NMR and high-resolution mass spectrometry.

Lithium borate		^{19}F	^{11}B	^{13}C	^7Li	$\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{cal}}}$
Structure	Abbreviation	NMR [ppm]	NMR [ppm]	NMR [ppm]	NMR [ppm]	$ M_{\text{exp}} - M_{\text{cal}} / M_{\text{exp}} \times 10^6$
	PFP $_2$ (LiBPFPB)	δ 94.1	δ 12.7	δ 112.5 δ 83.5	δ 0.3	- - -
	PFP- F_2	δ 94.1 δ 16.6	δ 6.4	δ 112.7 δ 83.9	δ 0.2	380.9768 380.9773 1.39
	PFP- O_x	δ 94.2	δ 10.7	δ 142.7 δ 112.2 δ 84.0	δ 0.2	430.9581 430.9602 4.83
	HHIB $_2$	δ 88.2	δ 11.4	δ 146.3 δ 111.8 δ 79.1	δ 0.3	430.9586 430.9602 3.74
	HHIB- F_2	δ 88.1 δ 15.4	δ 5.7	δ 147.3 δ 112.1 δ 79.1	δ 0.2	258.9811 258.9818 2.95
	HHIB- O_x	δ 88.2	δ 10.1	δ 146.1 δ 142.3 δ 111.6 δ 79.1	δ 0.2	308.9641 308.9647 1.89
	Ox $_2$ (LiBOB)	-	δ 8.8	δ 141.8	δ 0.2	- - -
	Ox- F_2 (LiDFOB)	δ 10.3	δ 4.4	δ 143.0	δ 0.1	- - -
	LiBF $_4$	δ 10.3	δ 0.0	-	δ 0.0	- - -

続いて ^{11}B 、 ^{19}F 、 ^{13}C 、 ^7Li NMR スペクトルにて、合成したホウ酸リチウム塩の構造と純度を確認した (Figs. 2-4a-f)。 ^1H NMR ではリチウムに配位した EMC (溶媒として使用) と、重アセトニトリル- d_3 の未重水素化メチル基除き、不純物や副生成物由来のシグ

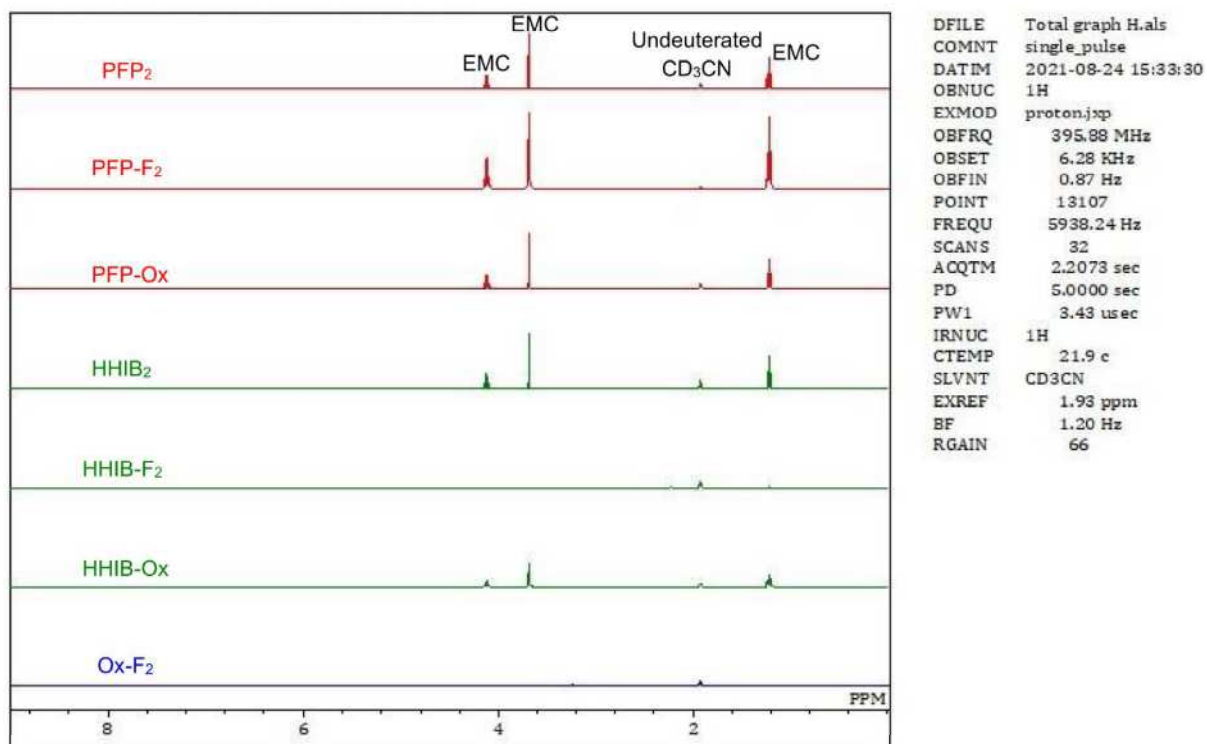


Figure 2-4a. ^1H NMR spectra for each borate. The undeuterated acetonitrile (CD_3CN) peak was set to 1.93 ppm.

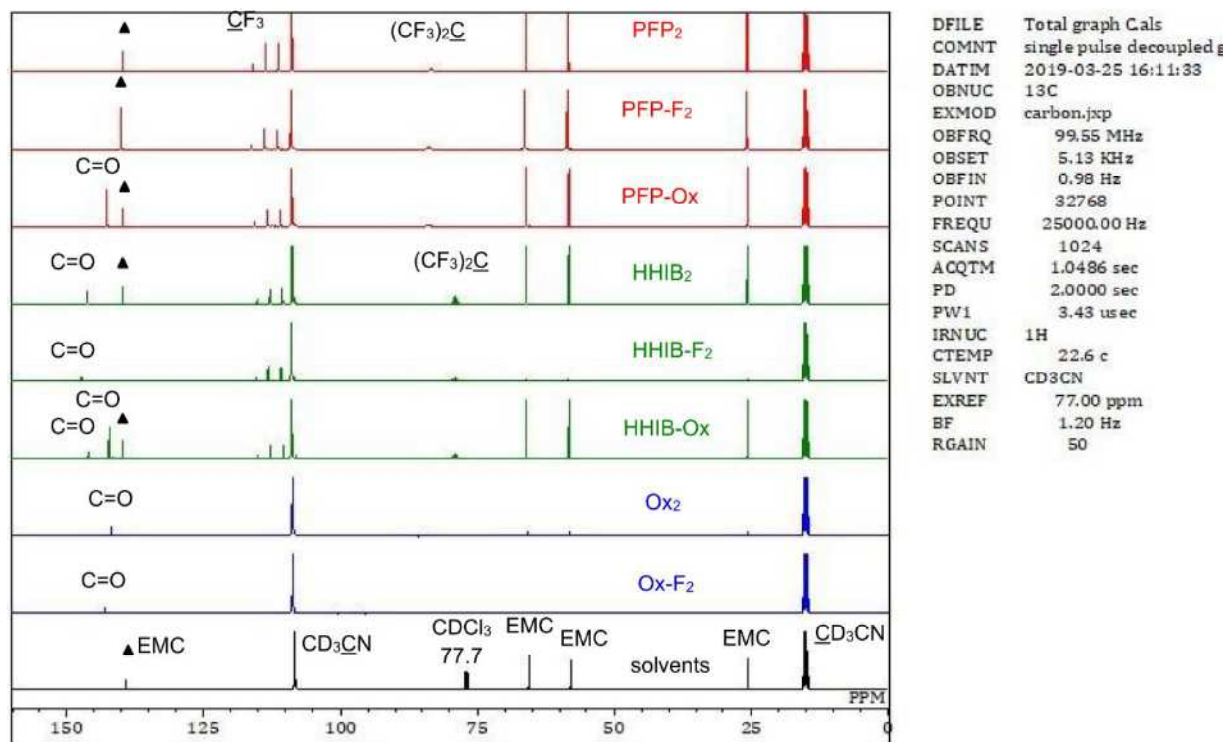


Figure 2-4b. ^{13}C NMR spectra for each borate and solvent. The CD_3CN ($\underline{\text{CD}}_3$) peak was set to 15.10 ppm.

ナルは確認されなかった (Fig. 2-4a)。また、 ^{13}C NMR スペクトルは $\underline{\text{C}}=\text{O}$ (140-147ppm)、 $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ (112-113ppm)、 $(\text{CF}_3)_2\underline{\text{C}}$ (79-84ppm)由来のピークを示し、また ^1H NMR で観測されたりチウムに配位した EMC のピークも認められた (Fig. 2-4b)。HHIB 基 (HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-Ox) および PFP 基 (PFP₂、PFP-F₂、PFP-Ox) の $(\text{CF}_3)_2\underline{\text{C}}$ ピークは、それぞれ約 79 および 84ppm に分かれており、 α 位の $(\text{CF}_3)_2\text{C}$ または $\text{C}=\text{O}$ の影響が表れている。(より電子吸引性の強い置換基が付いた方が低磁場側に出現。) また、Li⁺に溶媒和した EMC 由来の $\text{C}=\text{O}$ ピークが HHIB-F₂、Ox₂、Ox-F₂を除くホウ酸リチウム塩で検出された。この溶媒和した EMC の $\text{C}=\text{O}$ (約 140ppm)の化学シフトはわずかに変化が見られるが EMC に含まれる $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2$ の化学シフトはリチウム塩を含まない EMC 溶液で観測されたものとほぼ同じであった。この事はカルボニル部分を介した EMC と Li⁺の強い相互作用を示唆しており、減圧乾燥にて EMC をホウ酸リチウム塩から除去する事が困難であった事を支持している。また、PFP-Ox、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-Ox、Ox₂、Ox-F₂では 141-147 ppm にそれら自身を由来とする $\text{C}=\text{O}$ ピークが検出された。HHIB 基からの $\text{C}=\text{O}$ ピークは最も低い磁場 (約 146ppm) で確認でき、 α 炭素 CF_3 基の影響を強く受けている事が分かる。以上の通り、NMR 解析の結果、2つの CF_3 基による電子密度低下 (低磁場へのシフト) の影響が、カルボニル基の影響よりも強い事は明らかである。 ^{19}F NMR (Fig. 2-4c) では、PFP 基と HHIB 基内の CF_3 基がそれぞれ 94.1ppm と 88.2ppm に出現している。PFP 基の CF_3 のシグナルは HHIB のそれよりも低磁場に位置しており、これは

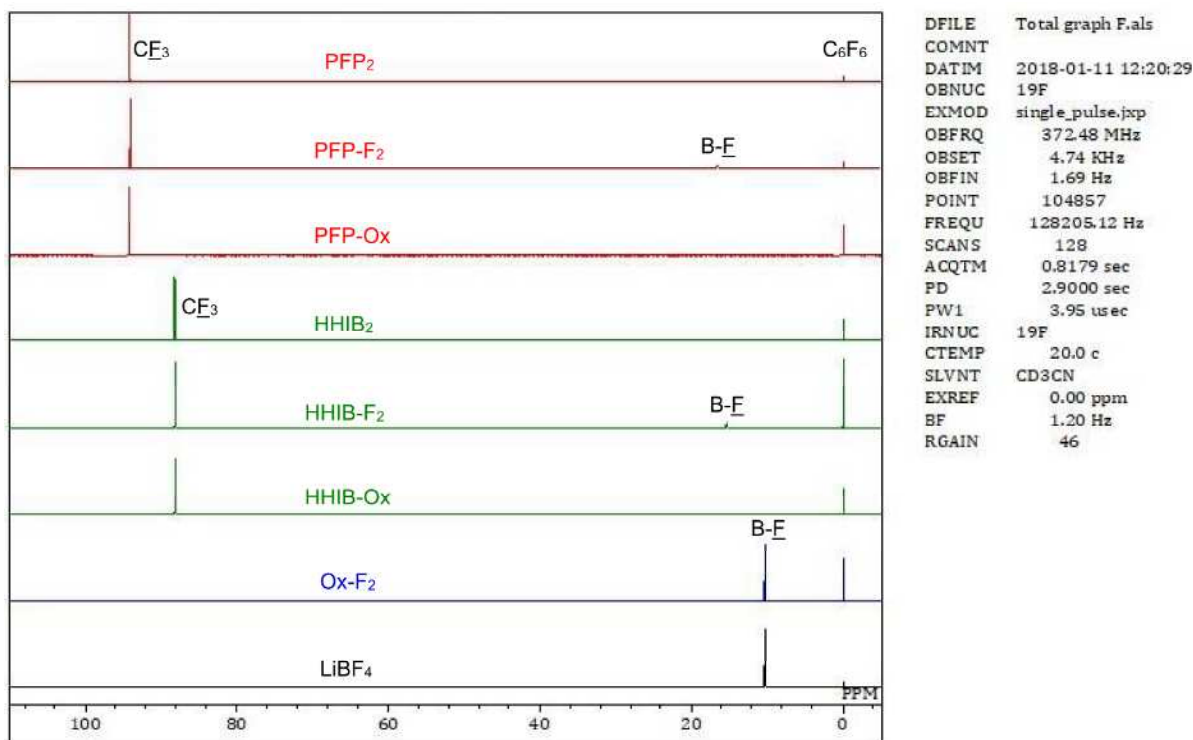


Figure 2-4c. ^{19}F NMR chart for each borate. The C_6F_6 peak was set to 0.00 ppm.

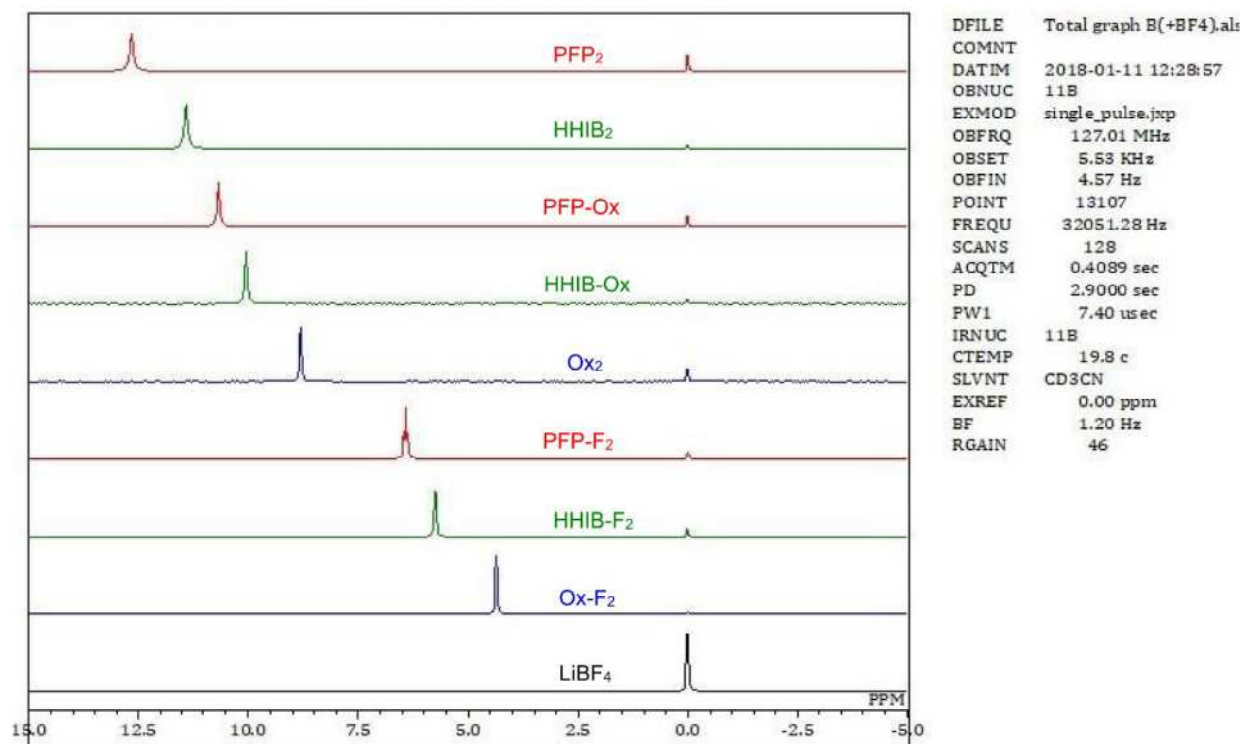


Figure 2-4d. ^{11}B NMR spectra for each borate with LiBF_4 . The LiBF_4 peak was set to 0.00 ppm.

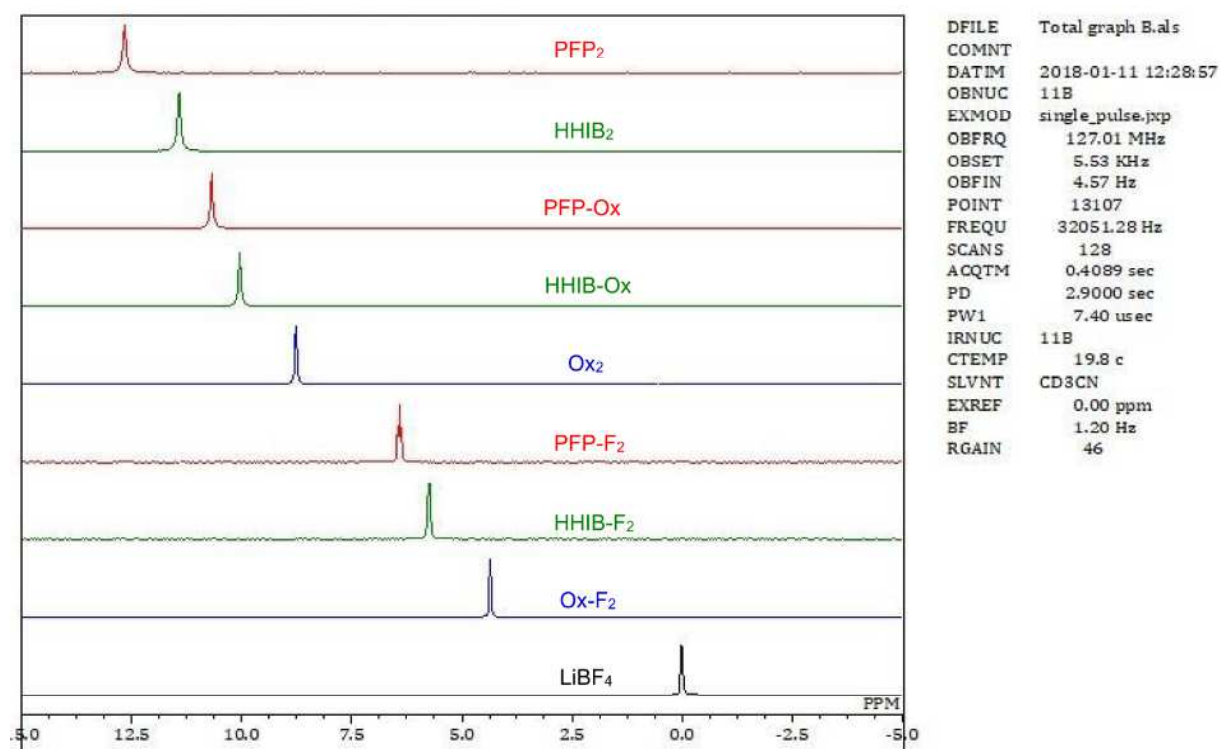


Figure 2-4e. ^{11}B NMR spectra for each borate. To check the purity, the measurement was performed without adding LiBF_4 as the standard. LiBF_4 (the starting material) was included as an impurity.

CF₃基のβ位にC=Oよりも電子吸引性の高いC(CF₃)₂が結合しているためであると思われる。また、錯体中心であるホウ素に直接結合しているFのピークについても同様の傾向が見られた。Fのピーク位置は中心のホウ素を介して反対側の置換基(PFP、HHIB、O_x、F)の影響を受け、具体的にはPFP-F₂、HHIB-F₂で16ppm、O_x-F₂、LiBF₄で10ppmであった。HHIB基(HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-O_x)内のCF₃基についても同じ傾向が見られた。次に、¹¹B NMR スペクトル(Figs. 2-4d、e)では、CF₃基の数が増えるにつれてホウ素のピークが低磁場シフトしており、強い電子吸引性を有するCF₃基がホウ素上の負電荷を非局在化させた事を示唆している。(Fig. 2-4dは内標として添加したLiBF₄のピークを0.0ppmにセット。しかし、原料であるLiBF₄が残留していないことを確認するためFig. 2-4dではLiBF₄添加なしで測定した。)一方、⁷Li NMRでは、Li⁺に溶媒和した重水素化アセトニトリルの影響の方が支配的であるためか、ホウ酸リチウム塩の構造やホウ素中心の電子密度に対するLiピークの位置依存性はほとんど認められなかった。(Fig. 2-4f)。(Li⁺は内標のLi⁺との交換が速いため⁷Li NMRは二重管で測定した。外部標準として添加したLiBF₄のピークを0.0ppmにセット。)

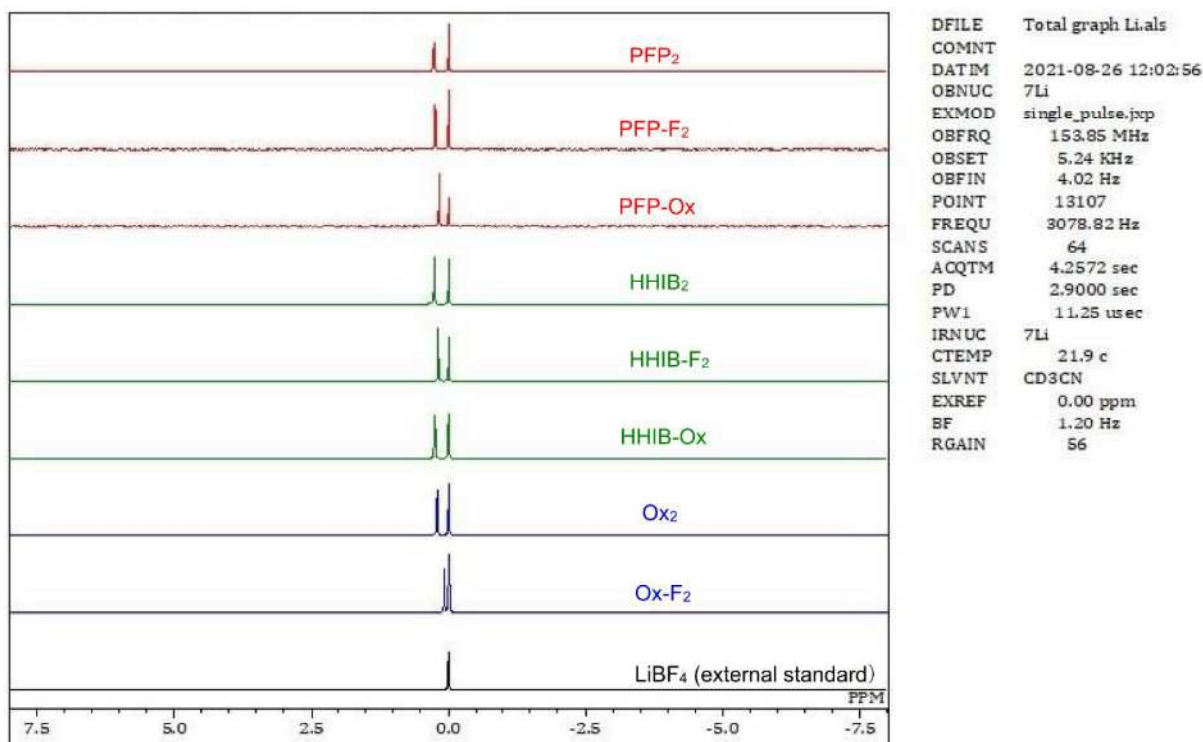


Figure 2-4f. ⁷Li NMR spectra of each borate. LiBF₄ was added as an external standard and its peak was set to 0.00 ppm.

2.3.2 含フッ素ホウ酸リチウム塩の基本的物性の確認

2.3.2.1 熱安定性

以下の Table 2-2 に TG-DTA 測定 (Fig. 2-5) で得られた重量減少開始温度 (溶媒の脱離の重量減少分は除く) から見積もられた分解温度を示す。EMC で溶媒和されたホウ酸リチウム塩 (PFP-F₂、PFP-O_x、HHIB₂、HHIB-O_x) は、100~150°C で EMC の揮発による質量減少が見られた。また、DTA 曲線から、EMC によって溶媒和された PFP₂ は 105°C で融解している事が分かる。(EMC を含まない純粋な PFP₂ の融解温度は 120°C である事が報告されている¹⁵⁾) さらに、PFP₂ の TG 曲線は 110°C から 220°C までシームレスな質量減少を示し、EMC と PFP₂ が連続的に揮発している事が示された。熱安定性は HHIB₂ が最も高く (350°C)、次いで O_{x2} (310°C)、PFP₂ (220°C) であった。ビスキレート型ホウ酸リチウム塩は、同じ配位子を有するモノキレート型ホウ酸リチウム塩よりも安定であり (PFP₂ > PFP-F₂, HHIB₂ > HHIB-F₂, O_{x2} > O_x-F₂)、キレート効果^{25), 26)} から予測される一般的な傾向と一致した。同じビスキレート型であっても、非対称型 (PFP-O_x, HHIB-O_x) は、対称型 (PFP₂, HHIB₂, O_{x2}) に比べて著しく不安定化したが、これはおそらく錯体の対称性が低下したためであると考えられる。3 種類の対称型ビスキレートホウ酸リチウム塩のうち、2 つの HHIB 配位子を持つ HHIB₂ が最も優れた熱安定性を示したが、これは CF₃ 基による強い誘起効果²⁷⁾ とカルボニル基による共鳴安定化効果²⁷⁾ に拠るものだと考えられる。PFP₂ と比較して O_{x2} の熱安定性が優れていた事も、カルボニル基の共鳴効果¹⁴⁾ によって説明できる。LiBF₄ は HHIB₂、O_{x2}、PFP₂ よりも低い熱安定性を示したが、これは B-O の結合エネルギー (803 kJ mol⁻¹)²⁸⁾ に比べて B-F の結合エネルギー (757 kJ mol⁻¹)²⁹⁾ の方が低い事が影響していると思われる。この事は HHIB-F₂、O_x-F₂、PFP-F₂ の熱安定性が対応するビスキレートホウ酸リチウム塩と比べて低い事とも一致している。(但し、キレート効果の寄与も大きいと思われる。) また、同様にホウ素に結合している 2 つのフッ素

Table 2-2. Stability data for each of the newly prepared lithium borates.

Lithium borate	Decomposition temperature ^{a)} [°C]	Decomposition rate in water ^{b)} [%]
PFP ₂	220 ^{c)}	< 0.1
PFP-F ₂	140	< 0.1
PFP-O _x	170	4.5
HHIB ₂	350	< 0.1
HHIB-F ₂	180	92.8
HHIB-O _x	170	86.7
O _{x2}	310	68.7
O _x -F ₂	230	92.8
LiBF ₄	190	17.7

a) Estimated from TG-DTA analysis at 10°C min⁻¹ under N₂ atmosphere.

b) The decomposition rate was evaluated by ¹¹B-NMR analysis of a 0.8 M aqueous solution after 2 days at 25°C.

c) Values measured using DSC are reported¹⁵⁾.

原子を O_x 配位子に置き換えると熱安定性は向上した。(PFP- F_2 < PFP- O_x)。しかし、HHIB- F_2 に関してはこの傾向とは一致せず、より安定な B-O 結合に置き換わった HHIB- O_x は逆に安定性が低下した。これは、HHIB- F_2 から HHIB- O_x の構造に変化する事で錯体の対称性が低下したためだと思われる。

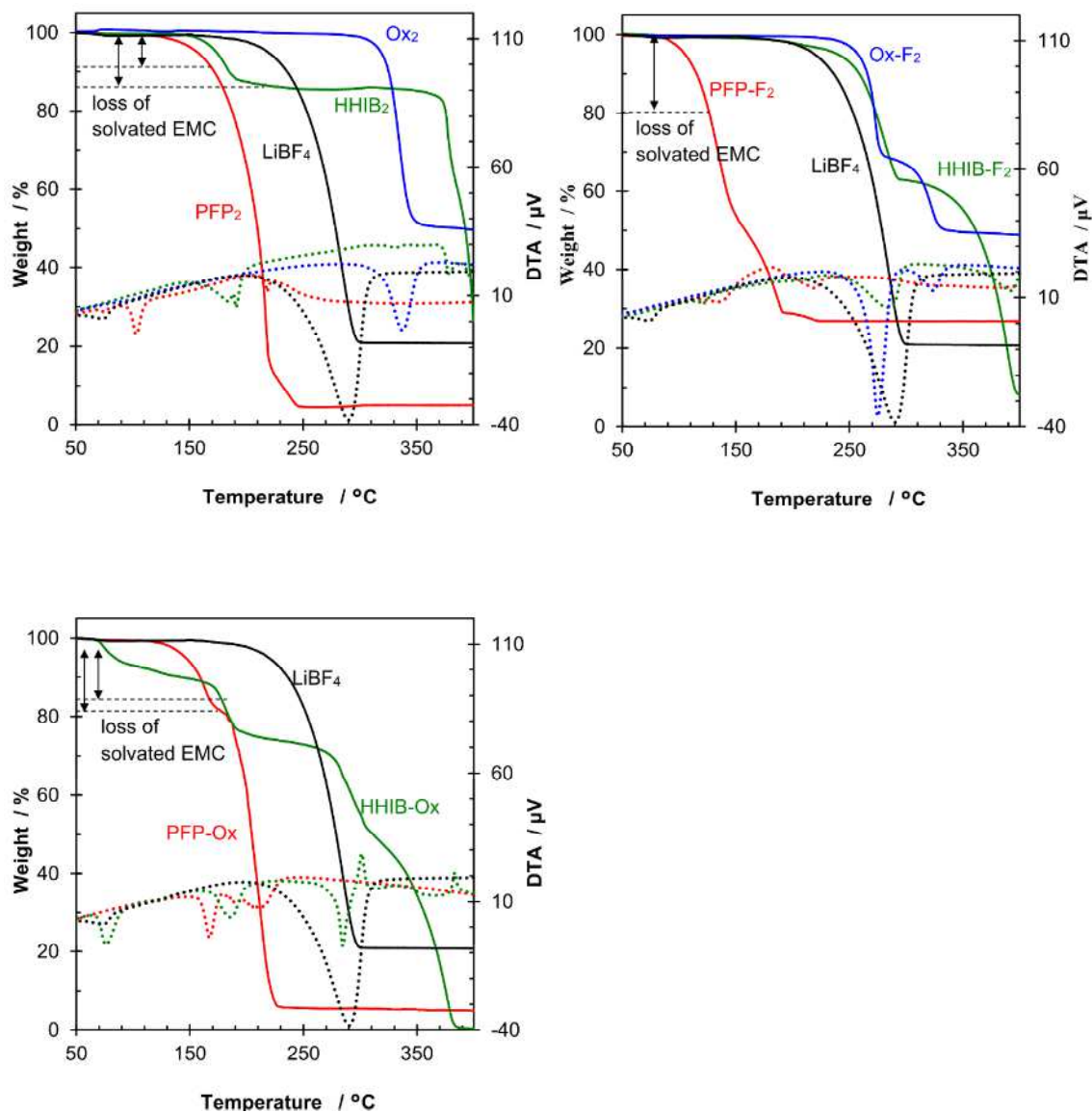


Figure 2-5. TG-DTA curves were obtained for each lithium borate obtained at a rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a N_2 atmosphere. The solid lines show the TG data (left axis) and the dotted lines indicate the DTA data (right axis).

2.3.2.2 加水分解耐性

2.3.2.2a 水中での安定性

Table 2-2 に ^{11}B NMR 分析 (Fig. 2-6) から算出したホウ酸リチウム塩の水中 (0.8 M、室温、48 時間) での分解率を示す。PFP₂、PFP-F₂、PFP-O_x、HHIB₂ の分解率は 1% 未満であり、加水分解に対する耐性が特に高い事が示唆された。立体障害となる CF₃ 基が、反応部位であるホウ素中心や C=O 基への水分子の接近を妨げ、加水分解を効果的に抑制している事が分かった。HHIB-F₂ および HHIB-O_x も同様に CF₃ 基を有するものの、HHIB 部位の反対側 (F および O_x 側) から水分子がホウ素中心に接近できるためか、加水分解は抑制されなかった。更に加水分解のメカニズムを明らかにするために、 ^{11}B NMR スペクトルにて検出された分解物の調査を行った。その結果 O_x-F₂ の主な加水分解生成物は BF₄、BF₃(OH)²²⁾、B(O_x)(OH)₂³⁰⁾ である事が判明した。HHIB-F₂ でも同様に加水分解生成物として BF₄、BF₃(OH) が検出されただけでなく、7ppm 付近に新たなピークが検出された。O_x-F₂ の加水分解機構を鑑みると、これは B(HHIB)(OH)₂ であると推測された。また、BF₄ と BF₃(OH) が生成している事は、B-F 結合の加水分解により生成したフッ素アニオンがホウ素を求核攻撃している事を示唆している。そしてこの結果より、BF₄ の水中での分解速度が遅いのは、B-F 結合が加水分解されても再形成されているためであると考えられる。

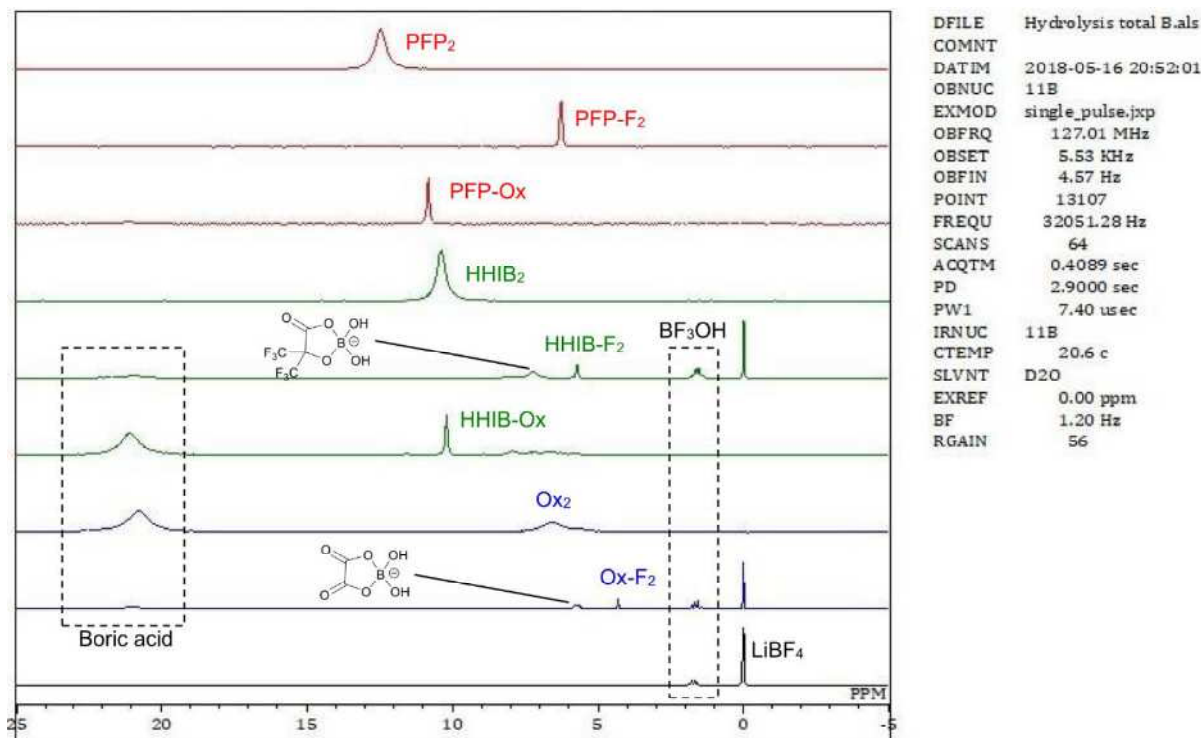


Figure 2-6. ^{11}B NMR spectra obtained after hydrolysis for 2 days at room temperature in a 0.8 M aqueous solution.

2.3.2.2b 水分混入時の安定性

ホウ酸リチウム塩をリチウムイオン電池用の電解質として使用した場合、水中での安定性よりも、電解液（電解質＋非水溶媒）に少量の水が混入した場合の安定性の方が重要となる。そこで、各ホウ酸リチウム塩を溶解させた 1.0M EC/EMC (1/2v) 溶液を 5 分間、大気に暴露させた前後の遊離酸濃度と水分濃度を測定することで追加の加水分解耐性の評価を行った。遊離酸と水分の増加量を Fig. 2-7 に示す。（加水分解によって生成する酸は HF、Ox、HHIB、PFP と異なるが、全て HF の分子量に換算したときの重量濃度として記載した。）右下に位置するものほど、溶液に混入した水分と電解質の反応による水分の消費と酸（加水分解物）の生成が早い事を示しており、加水分解耐性が低いと言える。シュウ酸基（Ox）を含むホウ酸リチウム塩は比較的加水分解耐性が低く、それ以外は高い加水分解耐性が確認できた。水中での安定性が低い HHIB-F₂ も、ここでは十分な安定性を有する事が判明した。

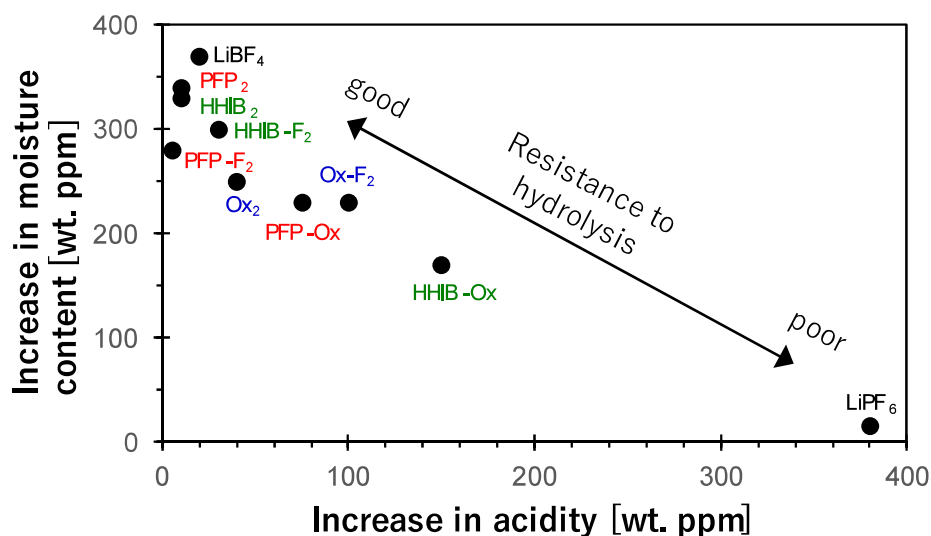


Figure 2-7. The contact area of the solution to the atmosphere is 3.1 cm². The dew point of the atmosphere is 15°C.

2.3.2.3 耐還元性と不働態被膜形成効果の有無 / 耐酸化性

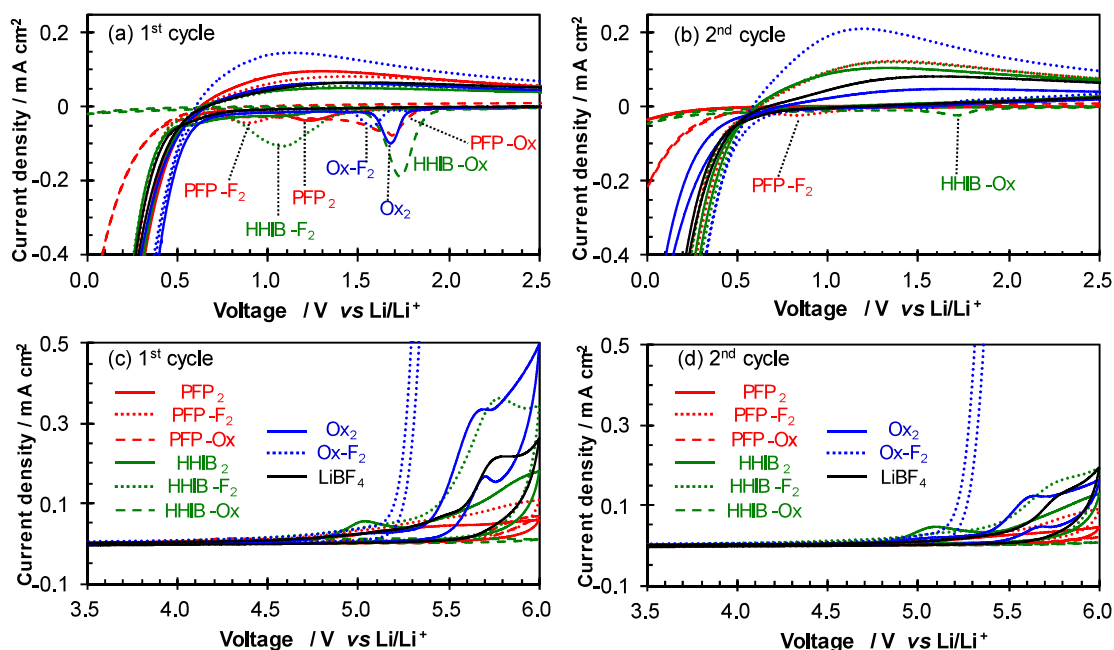


Figure 2-8. Electrochemical stability of lithium borates. Cyclic voltammograms of PFP₂, PFP-F₂, PFP-Ox, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-Ox, Ox₂, Ox-F₂, and LiBF₄ in EC/EMC (1/2 v) from 3.0 to 0.0 V_{Li} at (a) 1st and (b) 2nd cycle and from 3.0 to 6.0 V_{Li} at (c) 1st and (d) 2nd cycle at a scan rate of 5 mV s⁻¹. A glassy carbon electrode was used as a working electrode, and lithium metal was used as the counter and reference electrodes.

各ホウ酸リチウム塩の電気化学的安定性を EMC と EC が体積比率 2 対 1 で混合された混合溶媒中でグラッシーカーボン (GC) 電極を用いたサイクリックボルタメトリー (CV) により評価した。(Fig. 2-8a) 0.5M EC/EMC 溶液の CV 測定にて、還元側では 0.5 V_{Li} 以下で、EC の分解に相当する大きな還元電流が観測された。また、1 サイクル目の電位掃引時には、HHIB₂ と BF₄ を除く塩で 0.5-2.0 V_{Li} に還元ピークが観測された。この還元ピークの電位は、HHIB₂ < PFP-F₂ < HHIB-F₂ < PFP₂ < Ox-F₂ < Ox₂、PFP-Ox < HHIB-Ox の順で変化した。還元ピークの詳細を更に確認するため、EC と比較して還元側の電位窓が広い 1,2-ジメトキシエタン (DME) 溶媒でリニアスイープボルタメトリー (LSV) 測定を行った (Fig. 2-9a)。その結果、EC/EMC 溶媒では確認できなかった HHIB₂ の還元ピークが 0.6V_{Li} 付近に検出された。また、他のホウ酸リチウム塩の溶液に関してもこの DME 溶媒の LSV でも同様に還元ピークが観測され、その還元開始電位は溶媒に依然せずほぼ同じであった。(PFP₂、PFP-F₂、そして HHIB-F₂ では DME に替える事でピーク形状に変化が見られたが、これは還元分解物と溶媒 DME が反応して生成した化学種の還元反応の発生を示唆している。) これらの還元ピークの由来を確認するため、微量不純物として混入の可能性のある (精製後の NMR 測定では未検出) 原料配位子である PFP、HHIB、Ox をそれぞれ溶解させた EMC/EC=2/1 (vol 比) 溶液を用いて LSV 測定を行った (Fig. 2-9c)。そ

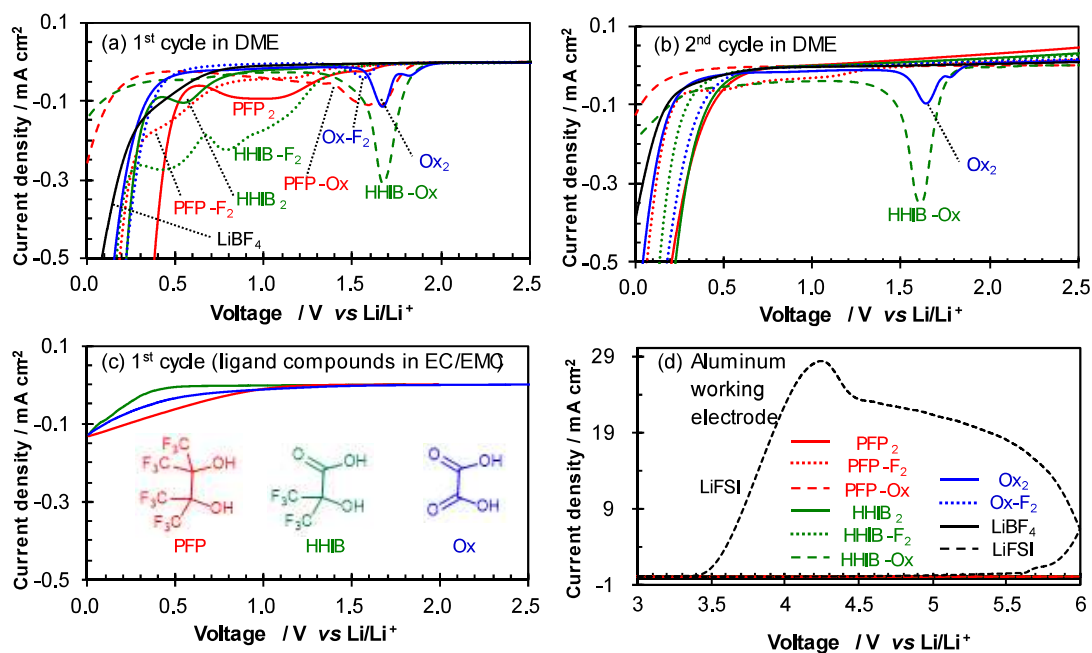


Figure 2-9. Linear sweep voltammograms of PFP₂, PFP-F₂, PFP-Ox, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-Ox, Ox₂, Ox-F₂, and LiBF₄ in DME from 2.5 to 0.0 V_{Li} at (a) 1st and (b) 2nd cycle at a scan rate of 5 mV s⁻¹. A glassy carbon electrode was used as a working electrode and lithium metal was used as the counter and reference electrodes. (c) LSV curves measured in 0.1 M ligand (PFP, HHIB, and Ox) solutions in EC/EMC (1/2 v/v). (d) cyclic CV voltammograms of PFP₂, PFP-F₂, PFP-Ox, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-Ox, Ox₂, Ox-F₂, LiBF₄, and LiFSI in EC/EMC (1/2 v) from 3.0 to 6.0 V_{Li} at a scan rate of 5 mV s⁻¹. Aluminum was used as a working electrode and lithium metal was used as the counter and reference electrodes.

の結果、1.3 V_{Li}付近から還元電流の増加が確認されたものの、Fig. 2-8a や Fig. 2-9a のような還元ピークは観測されず、これら不純物の還元ピークへの関与は無い事が確認できた。従って Fig. 2-8a や Fig. 2-9a で観測された還元ピークは、ホウ酸リチウム塩そのものの分解に起因するものであると結論づけた。

一般的に CF₃ 基は強い電子求引性を有するため LUMO 準位が低下するが³¹⁾、この CV、LSV の結果では Ox 基に比べて CF₃ 基の存在は PFP₂、PFP-F₂、HHIB₂、HHIB-F₂ の還元安定性を低下させない事が分かった。更に、Ox₂ や Ox-F₂ などの Ox 配位子を含むホウ酸リチウム塩は、試験を行った塩の中で比較的低い還元安定性（高い還元分解電位）を示したが、これは Ox₂ や Ox-F₂ 等の Ox を含むホウ酸リチウムは容易に還元分解し、負極に SEI 被膜が形成されるとする過去の研究報告^{1), 7), 32) -34)}と一致している。各ホウ酸リチウム塩の HOMO と LUMO のエネルギー準位計算結果 (Fig. 2-10) より、LUMO 準位は PFP₂ > PFP-F₂ >> PFP-Ox および HHIB₂ > HHIB-F₂ >> HHIB-Ox の順であり、CF₃ 基を有するもの > B-F 結合を有するもの > Ox 基を有するものという一般的な傾向がある事が示された。また、溶媒の存在は分子の酸化還元電位に影響するが³⁵⁾、観察された LUMO 準位の傾向

は CV、LSV 結果ともおおむね一致しており、Ox 配位子を持つホウ酸リチウム塩は相対的に還元安定性が低い事が分かった。

還元ピークの出現は、各ホウ酸リチウム塩の還元分解物が GC 電極表面に不働態被膜を形成し、ホウ酸リチウム塩自身の更なる還元分解を抑制している事を示唆している。この事は、EC/EMC および DME 溶媒のどちらの結果でも、2 サイクル目の電位掃引時に大部分のケースにて $0.5 \sim 2.0 V_{Li}$ で還元電流が生じない（又は大幅に減少する）事から支持される (Figs. 2-8b、2-9b)。また、EC/EMC 溶媒系では、1 サイクル目から HHIB-Ox が $0.5 V_{Li}$ 以下の EC の還元電流を大幅に抑制しており、HHIB-Ox によって形成された不働態被膜の効果が特に強い事を示している。それに対して、HHIB₂、BF₄ では還元ピークが確認できず、不働態被膜を形成している様子が確認できなかった。

次に、各ホウ酸リチウム塩の EC/EMC 溶液について酸化側の電気化学安定性を CV を使用して評価した結果、全てのホウ酸リチウム塩で 1 サイクル目では $4.4 V_{Li}$ 付近まで、2 サイクル目では $4.7 V_{Li}$ 付近まで酸化電流が殆ど発生していないことが確認された (Figs. 2-8c, d)。そしてこの酸化側の電圧範囲は、通常のリチウムイオン電池の動作上限電圧（～約 $4.2 V_{Li}$ ^{9), 36), 37)} を十分にカバーしている。また、 $4.7 V_{Li}$ 以上でのビスおよびモノキレート型ホウ酸リチウム塩の酸化安定性は配位子に依存し、Ox、HHIB、PFP の順で酸化安定性が向上する事が分かった。CF₃ 基の強い電子吸引性により HOMO 準位が下がり³¹⁾、耐酸化性が向上したと考えられる。しかし、HOMO 準位の計算値 (Fig. 2-10) とは完全には一致しておらず、溶媒による影響もある事が示唆された。Ox-F₂を除いて、2 サイクル目には酸化電流が減少しており、酸化分解生成物が還元側と同様に GC 電極表面を不活性化させている事が分かった。また、酸化されやすい Ox 基が存在するにもかかわらず、PFP-Ox

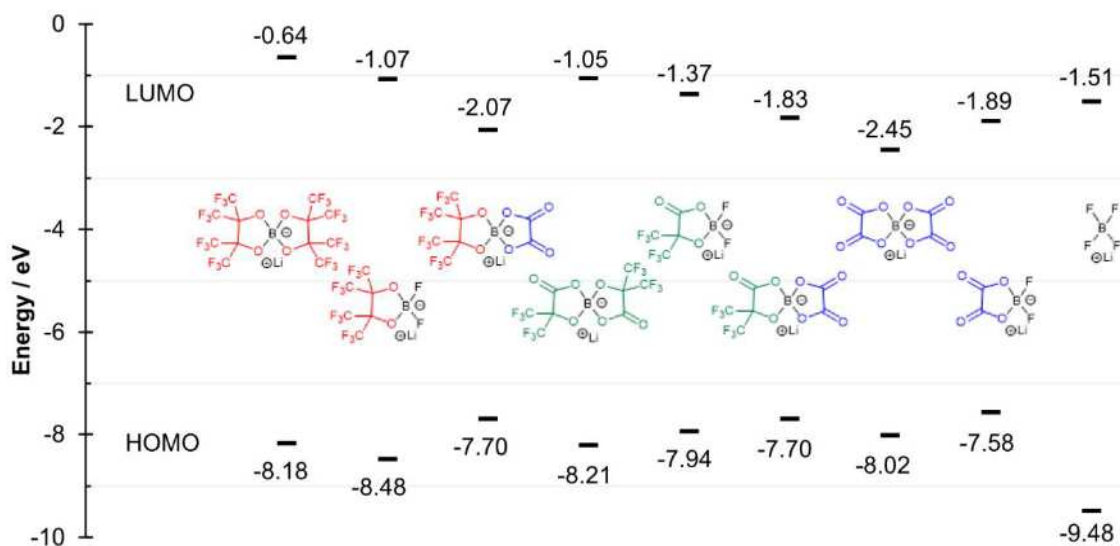


Figure 2-10. The HOMO and LUMO energy levels of PFP₂, PFP-F₂, PFP-Ox, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-Ox, Ox₂, Ox-F₂ and BF₄ which were determined using density functional theory (DFT) are presented.

と HHIB-O_x は優れた耐酸化性を示した。このことから、CF₃ および/またはシュウ酸塩を含む酸化生成物がホウ酸リチウム塩のさらなる酸化分解を抑制できる可能性が示唆された。

作用極に Al を使用した際のホウ酸リチウム塩の酸化挙動を確認した。(Fig. 2-9d) LiFSI はリチウムイオン電池の正極の集電体として使用されている Al を溶解させる事が知られており、CV でも 3.4 V_{Li} 付近から酸化電流の急増が確認できる。それに対して各ホウ酸リチウム塩では酸化電流は観測されず、Al 集電体を溶解させる可能性は低い事が確認できた。

2.3.3 含フッ素ホウ酸リチウム塩の構造とイオン伝導度の関係

2.3.3.1 イオン伝導度の比較

0.8 M のホウ酸リチウム塩の EC-EMC (1:2 vol/vol) 溶液の 30°C におけるイオン伝導度を Table 2-3 に示す。(濃度 0.8 M は最も溶解度が低かった O_{x2} に合わせ、また測定温度の 30°C は後述する拡散係数測定時の温度に合わせた。) 今回、新たに合成した全てのホウ酸リチウム塩は、従来の LiBF₄ よりも優れたイオン伝導度を示した。そしてそのイオン伝導度は HHIB-F₂ > O_x-F₂ > HHIB-O_x > O_{x2} > PFP-F₂ > HHIB₂ > PFP-O_x > PFP₂ の順であり、アニオンサイズと配位子の電子吸引性がイオン伝導度に大きな影響を与えている事が示唆された。大きな PFP 配位子を持つホウ酸リチウム塩 (PFP₂, PFP-O_x, PFP-F₂) と比較的大きな HHIB 配位子を 2 つ含む HHIB₂ は低いイオン伝導度を示した。しかし、電子吸引性基 (CF₃ または F) の導入により、イオン伝導性が向上する現象も確認された。例えば、カルボニル基を CF₃ 含有配位子に置き換えた場合 (HHIB-O_x > O_{x2}, HHIB-F₂ > O_x-F₂)、O_x 基を F に置換させた場合 (HHIB-F₂ > HHIB-O_x, O_x-F₂ > O_{x2}) である。

Table 2-3. Ionic conductivity and solubility in the EC-EMC (1:2 v/v) solution.

Lithium borate	Ionic conductivity at 30°C 0.8 M solution [mS cm ⁻¹] σ_{exp}	Saturated concentration at 25°C	
		[M]	[wt.%]
PFP ₂	4.2	1.3	59.1
PFP-F ₂	5.9	1.8	50.6
PFP-O _x	4.3	1.4	44.1
HHIB ₂	5.8	1.5	48.7
HHIB-F ₂	7.1	2.1	42.9
HHIB-O _x	6.0	1.4	33.9
O _{x2}	6.0	0.8	13.2
O _x -F ₂	6.6	1.6	18.9
LiBF ₄	3.6	3.0	22.9

2.3.3.2 Li⁺の解離度とイオン伝導度の関係

イオン伝導度は、Li⁺の解離度と、Li⁺の移動度によって決定される^{38), 39)}。そこで、まずはこのイオン伝導度に対する解離度の影響を明らかにするため、¹¹B NMR 測定とラマン分光測定を実施した。EC-EMC (1 : 2) 混合溶媒と、0.8 M のホウ酸リチウム塩の EC-EMC (1 : 2) 溶液の 850-960 cm⁻¹ のラマンスペクトルを Fig. 2-11a に示す。約 880-900 cm⁻¹ のピークは溶媒和していない EC (free-EC と表記) の C-O 対称伸縮に対応し^{40), 41), 42)}、約 905 cm⁻¹ の小さなピークは Li⁺に配位している EC (Li⁺-EC と表記) の C-O 対称伸縮に相当する^{40), 41), 42)}。そして Li⁺の解離度 (α) を以下の手順で推定した。

まず、ピーク分割を行った後の EC-EMC 混合溶媒 (溶媒のみ、塩は含まれない) の EC のピーク面積 (全て free-EC) と溶液を調製した際に使用した EC の mol 数から「1.0 mol 当たりの free-EC の面積値」を算出した。そして、この「1.0 mol 当たりの free-EC の面積値」を使用して、ピーク分割後の各ホウ酸リチウム塩の free-EC の面積値を EC の mol 数に変換した。更に、各 0.8 M 溶液を調製した際に使用した EC の総 mol 数からこの free-EC の mol 数を引くことで Li⁺-EC の mol 数を算出する事が出来た。ここで、Li⁺への溶媒和数を 4^{42), 43), 44)} と仮定する事で、Li⁺-EC の mol 数より、溶媒和されている Li⁺の mol 数が求

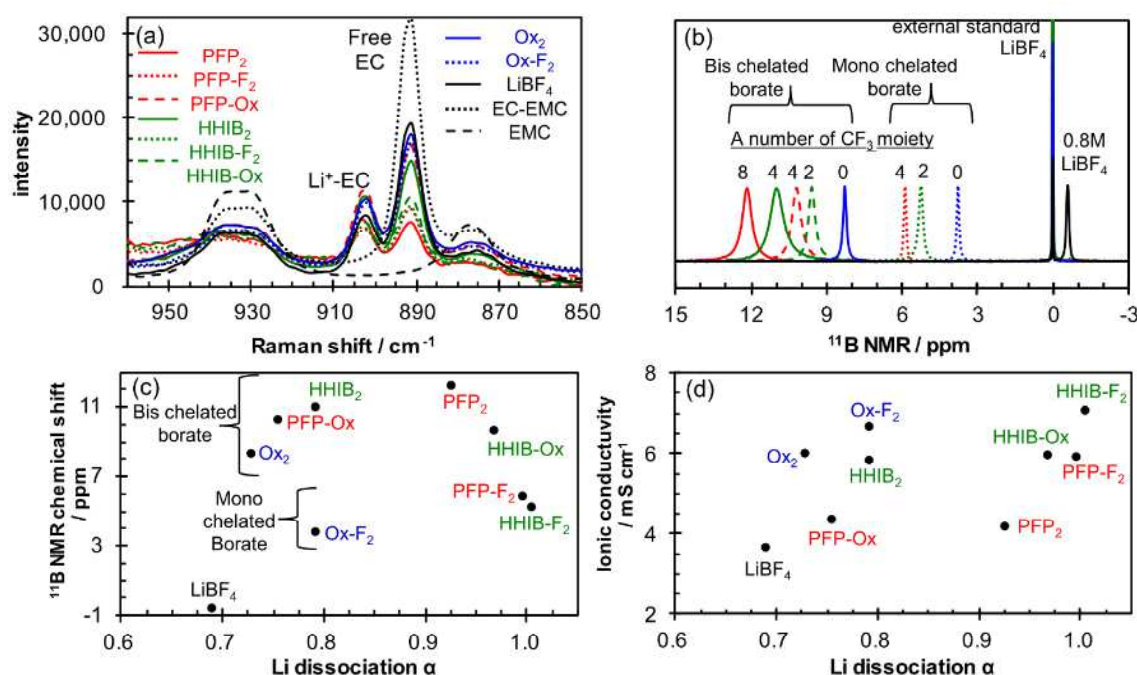


Figure 2-11. Relationships among the borate structure, Li dissociability, and ionic conductivity. (a) Raman spectra of 0.8 M EC-EMC (1/2 v) solution of each lithium borate in the 850–960 cm⁻¹ region. (b) ¹¹B NMR spectra of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution of each lithium borate. LiBF₄ dissolved in CD₃CN was used as an external standard (0 ppm). (c) ¹¹B NMR chemical shift of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution versus the Li dissociation α (calculated from Table 2-4). (d) Ionic conductivities of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution versus the Li dissociation α . The ionic conductivity was measured at 30°C, while ¹¹B NMR and Raman spectra were measured at 25°C.

められた。この溶媒和されている Li⁺はアニオンと解離していると考えられるため、0.8 M 溶液の中に含まれる Li⁺の総 mol 数で割る事で解離度 α の値が得られた。以上の計算結果を以下の Table 2-4 に示す。解離度が 1.0 となっているものもあり、これはおそらく Li⁺への EC の溶和数を 4 と仮定したことに問題があると思われる。(実際は EMC も Li⁺へ配位しているが、freeEMC と溶媒和 EMC は分離できなかった)しかし、算出された解離度の相対値は参考になると思われるため、この値を用いて解析を進めた。

¹¹B NMR スペクトル (Fig. 2-11b) では、分子内の電子吸引性基 CF₃ の増加に応じてピーク位置が低磁場シフトする現象が確認できた。ビスキレート型ホウ酸リチウム塩では PFP₂>HHIB₂>PFP-Ox>HHIB-Ox>Ox₂ の順により低磁場に位置し、モノキレート型ホウ酸リチウム塩では PFP-F₂>HHIB-F₂>Ox-F₂ の順に低磁場側にシフトした。これは、この順にホウ素原子の電子密度が低くなっている事を示唆している。そして、ホウ素上の電子密度の低下と共に、Li⁺の解離度の増加が期待される。¹¹B NMR スペクトルでの化学シフト (電子密度の傾向) とラマン分光測定によって算出した Li⁺の解離度の関係を Fig. 2-11c に示した。モノキレート型ホウ酸リチウム塩とビスキレート型ホウ酸リチウム塩は同列で比較できないが、それぞれグループの中では、Li⁺の解離度が高いほど低磁場シフトする相関が確認できた。CF₃ 基をホウ酸リチウム塩骨格へ導入した目的の一つは Li⁺解離度の向上によるイオン伝導度の改善であるが、Fig. 2-11d に示す通りイオン伝導度と Li⁺解離度との間には強い相関は確認できなかった。この事から、イオン伝導度はイオン移動度などの異なるパラメーターに強く影響されている可能性が示唆された。

Table 2-4. Degree of Li⁺ dissociation estimated using the Raman peak area.

Lithium borate	Free-EC	Total EC	Li ⁺ -EC	Dissociated Li ⁺	Degree of Li ⁺ dissociation
	molar number (in 10 mL of 0.8 M sol.) [mmol]	molar number (in 10 mL of 0.8 M sol.) [mmol]	molar number (in 10 mL of 0.8 M sol.) [mmol]	molar number (in 10 mL of 0.8 M sol.) [mmol]	
PFP ₂	8.0	37.7	29.7	7.4	0.93
PFP-F ₂	10.8	42.7	31.9	8.0	1.00
PFP-Ox	17.1	41.3	24.1	6.4	0.76
HHIB ₂	15.6	41.0	25.3	6.3	0.79
HHIB-F ₂	13.0	45.2	32.2	8.0	1.00
HHIB-Ox	12.5	43.5	31.0	7.7	0.96
Ox ₂	22.8	46.1	23.7	5.8	0.73
Ox-F ₂	22.0	47.8	25.8	6.4	0.81
LiBF ₄	27.0	49.1	22.1	5.5	0.69

2.3.3.3 Li⁺の移動度とイオン伝導度の関係

各イオンと溶媒の移動度の推定のために PFG NMR を用いて拡散係数 (D)⁴⁵⁾の測定を行った。アニオンは ¹⁹F のシグナル (フッ素が含まれない Ox₂ は ¹¹B を使用) を、カチオン

は ^7Li を、そして溶媒は ^1H のシグナルを使用した。得られた拡散係数の数値を Table 2-5 に示す。得られた自己拡散係数 (D) の妥当性は、 Li^+ の自己拡散係数 (D_{Li}) と粘度の反比例関係 (Fig. 2-12a) から確認する事ができる。すなわち、以下の Stokes-Einstein の式より拡散係数が粘度に反比例する事が分かる。

$$D = (kT) / (6 \pi \eta r_s)$$

ここで、 k はボルツマン定数 ($1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)、 η は粘性率、 r_s は拡散種のストークス半径である。

D_{Li} と溶媒の自己拡散係数 (D_{EC} , D_{EMC}) の間に見られる線形関係 (Fig. 2-12b) は、さらなる結果の妥当性の裏付けとなっており、文献⁴⁸⁾と一致する。次に、Fig. 2-12c は、イオン伝導度が D_{Li} とよく相関する事を明らかにしており、 D_{Li} がイオン伝導度を決める重要な因子である事を示唆している。(LiBF₄ における大きな偏差は、 Li^+ の解離の程度が特に低い事に起因すると思われる。また、アニオンの会合の可能性も報告されている。) また、溶液の粘度とアニオンの分子量は直線的な関係を示し (Fig. 2-12d)、分子量が溶液粘度に決定的な影響を与えている事は明らかである。例えば、分子量が最も小さい LiBF₄ が最も低い

Table 2-5. Self-diffusion coefficients and viscosities of 0.8 M electrolyte solutions at 30°C

Lithium borate	self-diffusion coefficient [$\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]				transference number of Li^+ t_{Li^+}	$(D_{\text{EC}} + D_{\text{EMC}}) / D_{\text{Li}}$	Viscosity [mPa s]
	D_{Li}	t_{Li^+}	D_{EC}	D_{EMC}			
PFP ₂	1.2	1.5	3.1	3.1	0.44	5.4	5.4
PFP-F ₂	1.9	2.0	4.7	5.2	0.49	5.2	2.8
PFP-Ox	1.8	1.6	4.8	5.2	0.53	5.6	3.7
HHIB ₂	1.9	2.0	4.4	4.9	0.49	4.9	3.0
HHIB-F ₂	2.3	2.7	4.8	6.3	0.46	4.8	2.5
HHIB-Ox	2.0	2.1	4.6	5.2	0.49	4.9	2.9
Ox ₂	2.2	2.7	5.8	6.6	0.44	5.7	2.6
Ox-F ₂	2.7	2.7	6.0	7.1	0.50	4.9	2.3
LiBF ₄	2.2	2.3	5.1	6.1	0.49	5.1	2.0

The diffusion coefficient of Li is smaller than that of the solvent, suggesting that the Stokes radius of Li is larger than that of the solvent⁴⁶⁾; hence, Li is solvated according to the Stokes-Einstein equation. The transference number of Li^+ (t_{Li^+}) was obtained from the following equation⁴⁷⁾:

$$t_{\text{Li}^+} = D_{\text{Li}} / (D_{\text{Li}} + D_{\text{anion}})$$

We can estimate the number of accompanying solvent molecules (R) using the following simplified equation⁴⁶⁾:

$$R = (D_{\text{EC}} + D_{\text{EMC}}) / D_{\text{Li}}$$

The calculated R value, which is related to the solvation number, was approximately 5–5.5, depending on the lithium borate used. The small discrepancy between the calculated R (4.8–5.7) and well-accepted solvation number of lithium (4) is likely due to the measurement of undissociated Li and the non-solvated solvent.

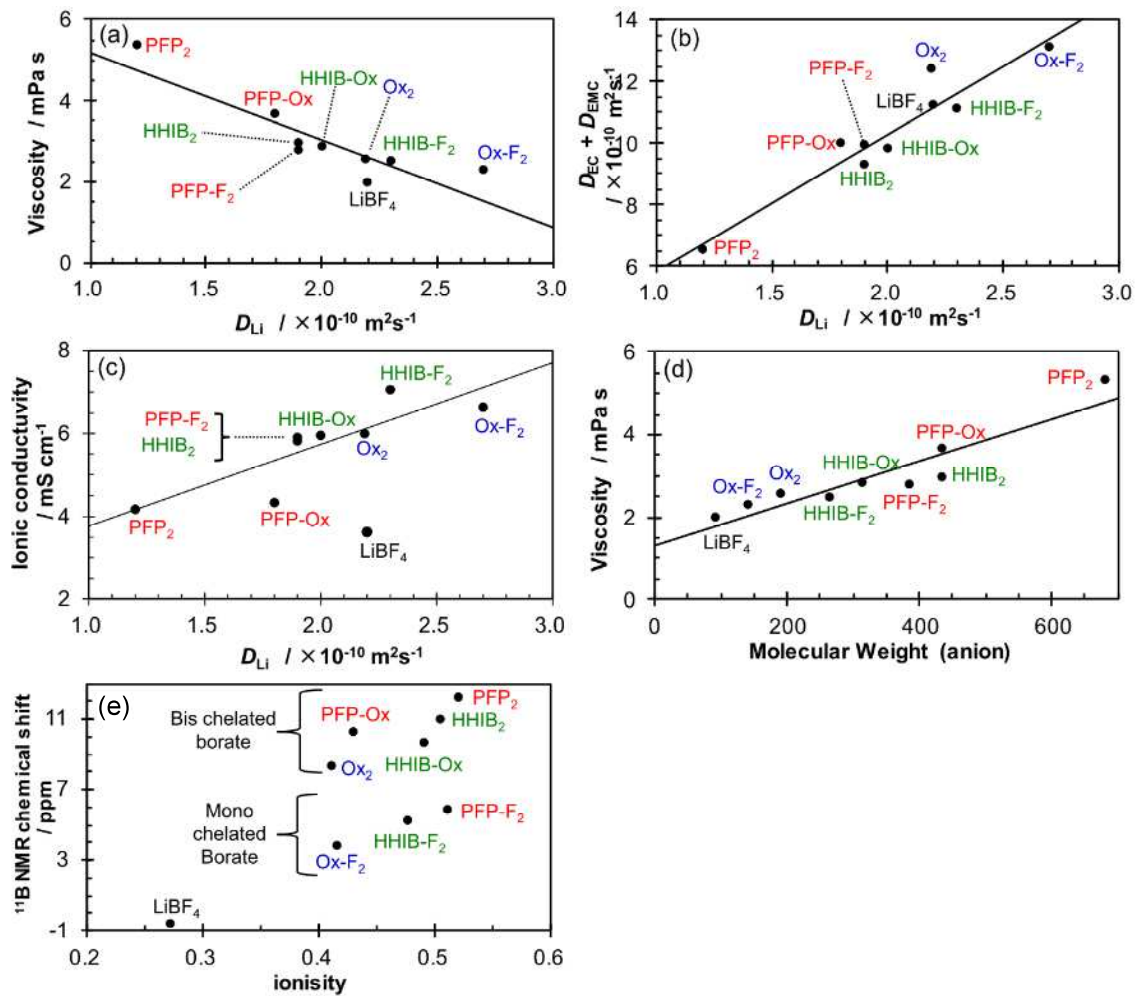


Figure 2-12. Relationships among the borate structure, Li mobility, and ionic conductivity. (a) Viscosity of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution versus the self-diffusion coefficients of the lithium cation. (b) Self-diffusion coefficients of the solvent (EC + EMC) versus that of the lithium cation. (c) Ionic conductivities of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution versus the self-diffusion coefficients of the lithium cation. (d) Molecular weight of the borate anion versus the viscosity and mass fraction (anion) of the 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution. The self-diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity were measured at 30°C. (e) ¹¹B NMR chemical shift of 0.8 M EC-EMC (1/2 v/v) solution versus the Li dissociation α (calculated from Table 2-6).

粘度を示し、分子量が最も大きい PFP₂ が最も高い粘度を示した。また、次の Nernst-Einstein⁽⁴⁹⁾の式より拡散係数を用いてイオン伝導度 σ_{NE} を算出することが可能である。

$$\sigma_{NE} = (D_{Li} + D_{anion}) z e_0^2 N / kT$$

ここで z はイオンの価数、 e_0 は素電荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 N は単位体積当たりのイオン数、 k はボルツマン定数 ($1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) である。

Table 2-6. Ionisity of 0.8 M electrolyte solutions at 30°C

Lithium borate	σ_{NE}	Ionisity ($\sigma_{exp} / \sigma_{NE}$)
PFP ₂	8.00	0.52
PFP-F ₂	11.5	0.51
PFP-Ox	10.1	0.43
HHIB ₂	11.5	0.51
HHIB-F ₂	14.8	0.48
HHIB-Ox	12.1	0.49
Ox ₂	14.6	0.41
Ox-F ₂	16.0	0.42
LiBF ₄	13.3	0.27

このイオン伝導度 σ_{NE} と実測のイオン伝導度 σ_{exp} は乖離が大きく、その原因は σ_{NE} の算出に使用した拡散係数がイオン対の解離を考慮していないためだとされている。この σ_{NE} と σ_{exp} の比を取ることでイオン解離度の指標となるイオニシティー^{49), 50)}を算出することが可能である。 σ_{NE} とイオニシティーの計算値を Table 2-6 に示す。また、Fig. 2-12e に前節で測定した ¹¹B NMR スペクトルの化学シフトとイオニシティーの相関を示す。ラマン分光法によって求めた Li⁺解離度と ¹¹B NMR での化学シフトとの関係と同様に、モノキレート型ホウ酸リチウム、ビスキレート型ホウ酸リチウムを切り分けて見ると、化学シフト（ホウ素上の電子密度）とイオニシティーとの間に相関が確認された。

今回調査を行った 0.8 M 溶液の場合、イオン伝導度向上に対する寄与は、Li⁺解離度よりも移動度（粘度の影響大）の方が明らかに高く、CF₃ 基が 4 個以上含まれた PFP₂、PFP-F₂、PFP-Ox、HHIB₂ では分子量増大による粘度増加が原因でイオン伝導度が改善されなかった事が明らかになった。そして、CF₃ 基が 2 個含まれる HHIB-F₂ が、ホウ素上の電子を非局在化しつつ顕著な分子量増大を引き起こさない点から、Li⁺の解離度と移動度をバランスよく向上させ、結果として最も優れたイオン伝導度を示す事が判明した。

2.3.4 含フッ素ホウ酸リチウム塩のリチウムイオン電池用電解質としての可能性

ここまでの実験で明らかになった各ホウ酸リチウム塩の化学的、電気化学的物性を Table 2-7 にまとめた。熱安定性（熱分解開始温度）は PFP-F₂ と HHIB-Ox で LiBF₄ の 190°Cを下回ったものの、LiPF₆の 70°Cに比べると十分に高く通常の電池の作動条件においては問題の無い安定性を有していると考えられる。また、何れの電解質も 4.3V にて酸化電流は殆ど検出されず、耐酸化性も問題ないと言える。そして、CF₃ 基を導入した目的の一つであるイオン伝導度は、PFP 基が含まれる PFP₂、PFP-Ox 以外のホウ酸リチウム塩にて LiBF₄ を大きく超える値を達成する事ができた。リチウムイオン電池用電解質としての使用が可能となるイオン伝導度の明確な基準は存在しないが、Ox₂(LiBOB)の電解質として

Table 2-7. Summary of properties of lithium borates

Lithium borate	Decomposition temperature [°C]	Oxidation potential [V _{Li}]	Ionic conductivity σ_{exp} [mS cm ⁻¹]	Resistance to hydrolysis		Ability to form passivation film
				Decomposition rate with water [%]	Acid Increases [ppm]	
PFP ₂	220	>4.3	4.2	< 0.1	5	Good
PFP-F ₂	140	>4.3	5.9	< 0.1	10	Good
PFP-Ox	170	>4.3	4.3	4.5	75	Good
HHIB ₂	350	>4.3	5.8	< 0.1	10	Poor
HHIB-F ₂	180	>4.3	7.1	92.8	30	Good
HHIB-Ox	170	>4.3	6.0	86.7	150	Very good
Ox ₂	310	>4.3	6.0	68.7	40	Good
Ox-F ₂	230	>4.3	6.6	92.8	100	Good
LiBF ₄	190	>4.3	3.6	17.7	20	Poor

の適用研究例が数多く報告されている事から（但し、分解時のガス発生が問題で電解質としては使用できず。）、6.0 mS cm⁻¹程度を次のコイン型セルを使用したリチウムイオン電池用電解質としての応用検討に進むための暫定の基準とした。続いて、CF₃基を数多く含む PFP₂、PFP-F₂、PFP-Ox そして HHIB₂ にて顕著な水中での安定性向上が確認できた。また、HHIB-F₂ は水中での安定性は不十分であったものの、少量の水が EC/EMC 溶液に混入した時の安定性は十分であり（微量の水との反応は速くなく、遊離酸が上昇し難い）電解質としての使用に大きな問題ないと思われる。そして、CV の還元側で確認された電極上への不働態被膜形成効果は、EC/EMC 中では LiBF₄、HHIB₂ 以外の全てのホウ酸リチウム塩で確認する事が出来た。

以上の結果より、新規に合成したホウ酸リチウム塩（PFP-F₂、PFP-Ox、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-Ox）をリチウムイオン電池用の電解質として使用することを考慮した場合、どれも熱安定性と耐酸化性は問題ないものの、イオン伝導度の観点で PFP-F₂、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-Ox の4種に絞り込まれた。更に、加水分解耐性と不働態被膜形成能力の有無を考慮すると、PFP-F₂、HHIB-F₂ の2種が好ましいと考えられる。（HHIB₂ は不働態被膜形成能力が、HHIB-Ox は加水分解耐性が不足）

2.4 結論

リチウムイオン電池用の電解質の候補として5種類のホウ酸リチウム塩 (PFP-F₂、PFP-O_x、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-O_x) を脱 F 剤 Me₃SiCl と、3種類の二座配位子 (PFP、HHIB、O_x)、そしてホウ素源 (LiBF₄、O_x-F₂) から合成した。電解質として利用するためには高い安定性 (熱安定性、加水分解耐性、耐酸化性) と高いイオン伝導度が必要であり、それに加えて電極上への不働態被膜形成能力を有する事が望ましい。これらの性能の詳細を確認した結果、何れのホウ酸リチウム塩は 140°Cまでの高い熱安定性を示し、中でも HHIB 配位子を2つ有する対称ビスキレート型ホウ酸リチウム塩 HHIB₂は、キレート効果と CF₃ 基による強い誘起効果により 350°Cまでの最も優れた熱安定性を示した。更には、CF₃ 基の導入により耐加水分解性も向上し、特に PFP-F₂ および HHIB₂ は水溶液中で2日間放置してもほとんど分解しない事が確認された。PFP-F₂、PFP-O_x、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-O_x の電位窓は、酸化側は 4.3V 付近まではあり、また、負極側は LiBF₄ と比較して狭いものの、HHIB₂ 以外では GC 電極表面の不働態化が確認され、溶媒や電解質の還元分解を抑制する可能性が示唆された。

¹¹B NMR およびラマン分光測定、そしてイオニシティーにより、ホウ素中心の電子密度が Li⁺の解離性とよく相関している事が確認できた。また Li⁺の移動度は、アニオンの分子量によって決まる溶液の粘度と直接的に関係している事も確認する事ができた。今回調査した 0.8 M の溶液では、イオン伝導度への寄与は解離度よりも移動度の方が明らかに多く、HHIB-F₂ はアニオンサイズの縮小 (Li⁺移動度の増加) と CF₃ 基の寄与 (Li⁺解離度の増加) をバランスよく取り入れる事により、7.1mS cm⁻¹ と最高のイオン伝導度を示した。この値は従来の BF₄ アニオンと比較して約 2 倍であり、また既存のホウ酸リチウム塩で最高の伝導度を示した O_x-F₂ の 6.6 も上回っている。それ以外は、アニオンサイズの影響は大きいものの解離度が高い HHIB や、HHIB-F₂ に次いで Li⁺の解離度と移動度のバランスが優れた PFP-F₂ が O_x-F₂ には劣るも、それぞれ 5.8、5.9 mS cm⁻¹ と O_x と同程度の比較的高い値を示した。

何れのホウ酸リチウム塩 (PFP-F₂、PFP-O_x、HHIB₂、HHIB-F₂、HHIB-O_x) も、LiBF₄ と比較して十分な熱安定性と耐酸化性を有しているが、イオン伝導度、加水分解耐性、不働態被膜形成能力の有無から、リチウムイオン電池用の電解質として応用検討を進めるのは PFP-F₂ と HHIB-F₂ の 2 種に絞り込まれた。次章ではこれらの2種のホウ酸リチウム塩を電解質として使用したコイン型セルを作成し、サイクル試験にて電解質としての応用可能性を確認する事とした。

2.5 参考文献

1. Zhang S 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1423.
2. Hong E, Okada S, Sonoda T, Gopukumar S and Yamaki J 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1836.
3. Tarascon J M and Guyomard D 1994 *Solid State Ionics* **69** 293.
4. Zhang S S, Xu K and Jow T R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** A586.
5. Lee H S, Yang X Q, Xiang C L, McBreen J 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 2813.
6. Barthel J, Wühr M, Buestrich R, Gores H J 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 2527.
7. Dai K, Zheng Y, Wei W 2021 *Adv. Funct. Mater.* **13** 2008632.
8. Liu Z, Chai J, Xu G, Wang Q, Cui G 2015 *Coord Chem Rev.* **15** 56.
9. Xu K 2014 *Chem. Rev.* **114** 11503.
10. Han J-G, Lee J B, Cha A, Lee T K, Cho W, Chae S, Kang S J, Kwak S K, Cho J, Hong S Y, Choi N-S 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1552.
11. Dong Y, Demeaux J, Zhang Y, Xu M, Zhou L, MacIntosh A D, Lucht B L 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A128.
12. Janssen P, Kasnatscheew J, Streipert B, Wendt C, Murmann P, Ponomarenko M, Stubbmann-Kazakova O, Rösenthaller G-V, Winter M, Cekic-Laskovic I 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A3525.
13. Yamaguchi H, Takahashi H, Kato M, Arai J 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A312.
14. Xue Z-M, Ji C-Q, Zhou W, Chen C-H 2010 *J. Power Sources* **195** 3689.
15. Xu W, Angell C A, 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 366.
16. Murugan S, Klostermann S V, Frey W, Kästner J, Buchmeiser M R 2021 *Electrochem. Commun.* **132** 107137.
17. Tsujioka S, Takase H, Takahashi M 2001 *Jap. Patent* JP 2001110450 A.
18. Lischka U, Wietelmann U, Wegner M 1999 *Ger. Patent* DE 19829030 C1.
19. Xu W, Angell C A 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** E1.
20. Ding M S, Jow T R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A2007.
21. Tsujioka S, Takase H, Takahashi M, Sugimoto H, Koide M 2002 *Jap. Patent* JP 2002110235 A.
22. Zugmann S, Moosbauer D, Amereller M, Schreiner C, Wudy F, Schmitz R, Schmitz R, Isken P, Dippel C, Müller R, Kunze M, Lex-B A, Winter M, Gores H J 2011 *J. Power Sources*, **196** 1417.
23. Parimalam B S, Lucht B L 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165**, A251.

24. Sun X, Wan S, Guang H Y, Fang Y, Reeves K S, Chi M, Dai S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 1233.
25. Frausto da Silva J J R 1983 *J. Chem. Educ.* **60** 5 390.
26. Ohtaki H, Tanaka M 1969 *Bunseki kagaku*, **18**, 529.
27. Sasaki Y, Hanada M, Kurashima K, Tonuma T, Usami K 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A999.
28. Hildenbrand D L, Hall W F 1965 *J. Phys. Chem.* **43** 1400.
29. Uy O M, Drowart J 1970 *High Temp. Sci.* **2** 293.
30. Yang L, Furczon M M, Xiao A, Lucht B L, Zhang Z, Abraham D P 2010 *J. Power Sources* **195** 1698.
31. Avilov I, Minoofar P, Cornil J, Cola L D 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8247.
32. Xu K, Lee U, Zhang S S, Wood M, Jow T R 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A144.
33. Panitz J-C, Wietelmann U, Wachtler M, Ströbele S, Wohlfahrt-Mehrens M 2006 *J. Power Sources* **153** 396.
34. Xu M, Zhou L, Hao L, Xing L, Li W, Lucht B L 2011 *J. Power Sources* **196** 6794.
35. Peljo P, Girault H H 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 23069
36. Miao Y, Hynan P, Jouanne A V and Yokochi A 2019 *Energies* **12** 1074.
37. Blomgren G E 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A5019.
38. Hayamizu K, Aihara Y, Arai S, Martinez C G 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 519.
39. Uchida S, Kiyobayashi T 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 10875.
40. Hyodo S, Okabayashi K 1989 *Electrochim. Acta* **34** 1551.
41. Klassen B, Aroca R, Nazri M, Nazri G A 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 4795.
42. Morita M, Asai Y, Yoshimoto N, Ishikawa M 1998 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3451.
43. Caillon-C M, Bossier G, Claude-M B, Lemordant D 2020 *J. Electrochem. Soc.* **149** E340.
44. Kondo K, Sano M, Hiwara A, Omi T, Fujita M, Kuwae A, Iida M, Mogi K, Yokoyama H 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5040.
45. Tabata S, Hirakimoto T, Tokuda H, Md. Susan A B H, Watanabe M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19518.
46. Hayamizu K and Akiba E 2003 *Electrochem. Commun.* **71** 1052.
47. Zhao J, Wang L, He X, Wan C and Jiang C 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** A292.
48. Aihara Y, Bando T, Nakagawa H, Yoshida H, Hayamizu K, Akiba E, Price W S 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A119.
49. Hayamizu K, Aihara Y 2007 *Electrochemistry* **75** 75.
50. MacFarlane D. R, Forsyth M, Izgorodina E. I, Abbott A. P, Annata G, Fraser K 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4962.

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 三元系遷移金属酸化物正極

3.1 緒言

前章では、一般的に使用されている LiPF_6 の欠点である低い耐熱性と、加水分解耐性の解決を目指し、高い耐熱性を有するホウ酸リチウム塩 LiBF_4 の改良を試みた。その結果、 LiBF_4 の欠点である低いイオン伝導度を改善したうえで、 LiBF_4 と同等又はそれ以上の耐熱性、加水分解耐性を有する含 CF_3 ホウ酸リチウム塩錯体を開発する事に成功した。リチウムジフルオロ（ペルフルオロピナコラト）ボレート（PFP- F_2 ）は、耐熱性は LiBF_4 に比べて劣るも、 140°C と十分な耐性を有しており、高い加水分解耐性とイオン伝導度を併せ持つ化合物である。そして、リチウムジフルオロ（2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト）ボレート（HHIB- F_2 ）は、高い耐熱性とホウ酸リチウム塩錯体の中では最も高いイオン伝導度、そして水中での安定性は低いも微量の水分が混入した際の安定は十分に有する化合物である。また、両者は共に電極上への不動態被膜形成能力も有することが確認されている。そこで、各種物性のバランスに優れたこの2種類の新規ホウ酸リチウム塩錯体を LIB 用の電解質として評価する事とした。

LIB は一般的に、電解質を炭酸エステル系の溶媒に溶解させた電解液と、セパレーター、そして正極、負極から構成される。この中で、正極と負極は、直接電解液に影響（酸化、還元）を与える材料である。負極は、黒鉛が一般的に使用されており、また、電池の高容量化に向けてケイ素含有黒鉛やリチウム金属の適用検討も盛んに進められている。今回は PFP- F_2 、HHIB- F_2 を広く一般的な材料で評価する事を目的とし、負極には黒鉛を選択した。また、正極として、層状岩塩型酸化物であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2)¹⁾ やスピネル型酸化物であるマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)^{2),3)} が古くから研究されてきた。しかし、 LiCoO_2 中のコバルトがレアメタルであり、長期的な安定供給の面では問題がある。そして LiMn_2O_4 にはサイクル試験中に正極から Mn が溶出するといった問題がある^{4),5)}。そのため、Co や Mn の比率を下げ、Ni を加えた三元系遷移金属酸化物 ($\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$) が開発されてきた。また、Co や Mn の酸化還元は1電子反応であるが、Ni は $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ の2電子の酸化還元反応を利用できるため、同じ mol 数では2倍の容量が得られる。そのため容量でも優位であり、安定性、コスト、容量のバランスが優れた正極材料として車載用電池の部材として使用された実績も多い活物質である⁶⁾。そこで、今回、電解質としての評価

を行うための正極として、この三元系遷移金属酸化物のうち代表的な $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) を使用する事とした。本章では負極に黒鉛、正極に NMC111 を用いたコイン型セルにて、PFP- F_2 と HHIB- F_2 の電解質としての性能を明らかにする事を目的として、一般的なホウ酸リチウム塩である LiBF_4 と比較した実験を行った。

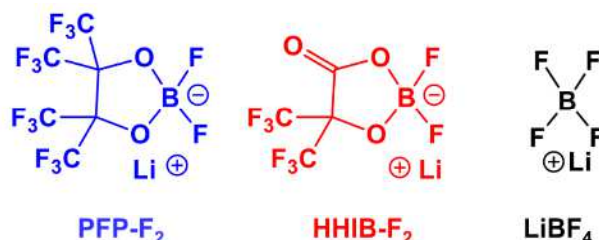


Figure 3-1. Lithium borates evaluated as an electrolyte at 4.3 V with Graphite/ NMC111 full cells.

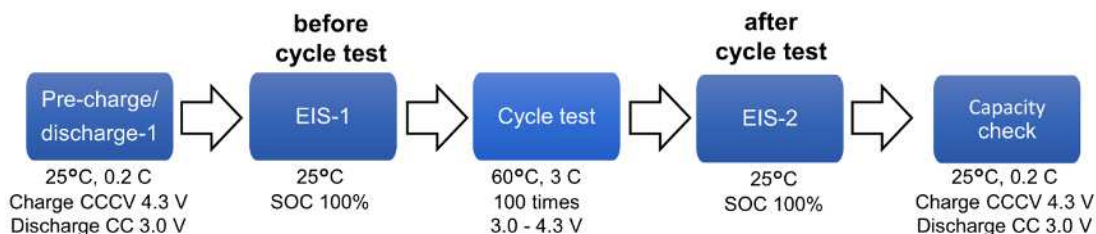
3.2 結果と考察

3.2.1 PFP- F_2 、HHIB- F_2 の電解質としての適用確認 (4.3 V、60°C、3 C サイクル試験)

Scheme3-1 の手順に従って PFP- F_2 、HHIB- F_2 、 LiBF_4 を EC/EMC 溶液にそれぞれ 1.0 M 溶解させた電解液を使用し、黒鉛/NMC111 から構成されたコイン型セルを使用して 60°C、3C レートでのサイクル試験を行った。Fig. 3-2a に初充電時の dQ/dV プロファイルを示す。約 3.1 V に明瞭なピークが観察され、これは EC の還元分解^{7), 8)}に対応すると思われる。

(EC は Li 基準電位では 0.8V_{Li} 付近で還元分解^{9), 10)}) しかし、前章の Fig. 2-8a (EC/EMC 溶液)、2-9a (DME 溶液) の CV、LSV のグラフに示された通り、電解質塩 (PFP- F_2 、HHIB- F_2 、 LiBF_4) の還元分解も 0.7-1.1 V_{Li} で進行する。従って、この 3.1 V 付近のピークは塩の還元分解も含んでいると推測される。

サイクル試験の 1 サイクル目時点で、容量は PFP- F_2 (156.4 mAh g⁻¹)、HHIB- F_2 (154.8 mAh g⁻¹)、 LiBF_4 (138.0 mAh g⁻¹) であり、いずれの塩を用いた系においても、塩の還元分解が起きていると考えられるものの、電池容量への影響は、この 3 つの塩で差がみられた。 LiBF_4 は黒鉛負極上で還元分解される¹¹⁾。しかし、 LiBF_4 自身や溶媒の還元分解を抑制する SEI を形成できない事が知られており^{12), 13), 14)}、 LiBF_4 の還元分解によって Li⁺が消費



Scheme 3-1. Cycling test procedure. CCCV, CC, and SOC denote constant current/constant voltage, constant current, and state of charge, respectively. And EIS Measuring electrochemical impedance spectroscopy.

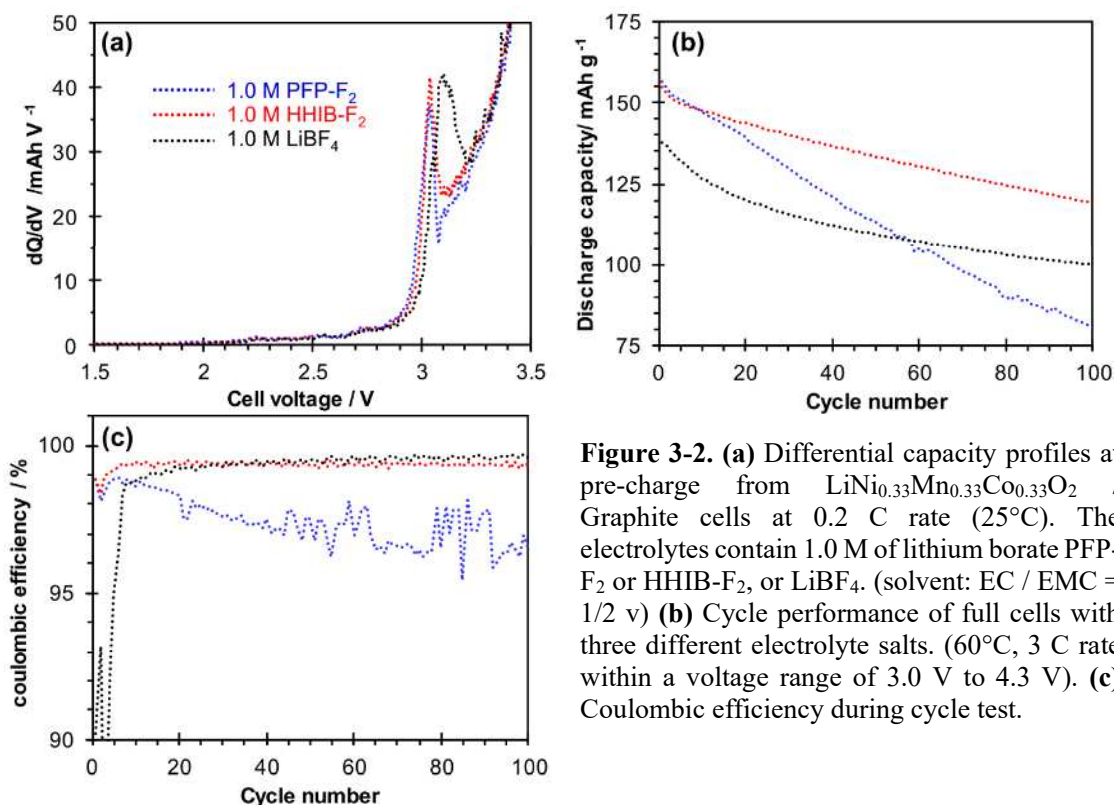


Figure 3-2. (a) Differential capacity profiles at pre-charge from $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ / Graphite cells at 0.2 C rate (25°C). The electrolytes contain 1.0 M of lithium borate PFP-F₂ or HHIB-F₂, or LiBF₄. (solvent: EC / EMC = 1/2 v) (b) Cycle performance of full cells with three different electrolyte salts. (60°C, 3 C rate within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V). (c) Coulombic efficiency during cycle test.

される事で¹¹⁾、1 サイクル目から PFP-F₂ や HHIB-F₂ に比べて明らかに低い容量（約 17mAh の差）となったと考えられる。また、サイクル試験での容量推移 (Fig. 3-2b) は、HHIB-F₂ と BF₄ ではそれぞれ約 5 サイクルおよび 30 サイクルで充放電サイクルに伴う容量低下の傾きが緩和されたが、PFP-F₂ ではサイクル試験終了まで直線的に減少した。Fig. 3-2c に示すクーロン効率のグラフでも、HHIB-F₂ や LiBF₄ は最終的には約 99.5% のクーロン効率に達するのに対し、PFP-F₂ のクーロン効率は最後まで安定せず、充電反応以外の副反応が進行している事が示唆された。また、100 サイクル後の容量は HHIB-F₂、LiBF₄、PFP-F₂ の順に 119.1、99.9、80.7 mAh g⁻¹ であり、HHIB-F₂ が最も高い容量を示した。

次に、サイクル試験前（初充放電後）と 100 サイクル後の交流インピーダンスの測定結果を Figs. 3-3a、b に示す。何れの電解質もサイクル前は抵抗の大きさを示す円弧が 20Ω 前後を示したのに対し、サイクル後は LiBF₄ 以外の塩では顕著に円弧が増大し、HHIB-F₂ では約 200Ω、PFP-F₂ に至っては約 1800Ω となった。この PFP-F₂ の極端に大きなサイクル試験後の PFP-F₂ の抵抗は、サイクル容量の急低下と関連があると思われる。この抵抗増加はサイクル試験時の充放電曲線 (Figs. 3-3c-e) から確認する事ができる。サイクルの進行に伴う分極の発生は PFP-F₂ で最も大きく、また、LiBF₄ が最も小さい。これはサイクル試験後の交流インピーダンスの円弧の大きさから確認されたセルの抵抗の大きさの順列と一致している。

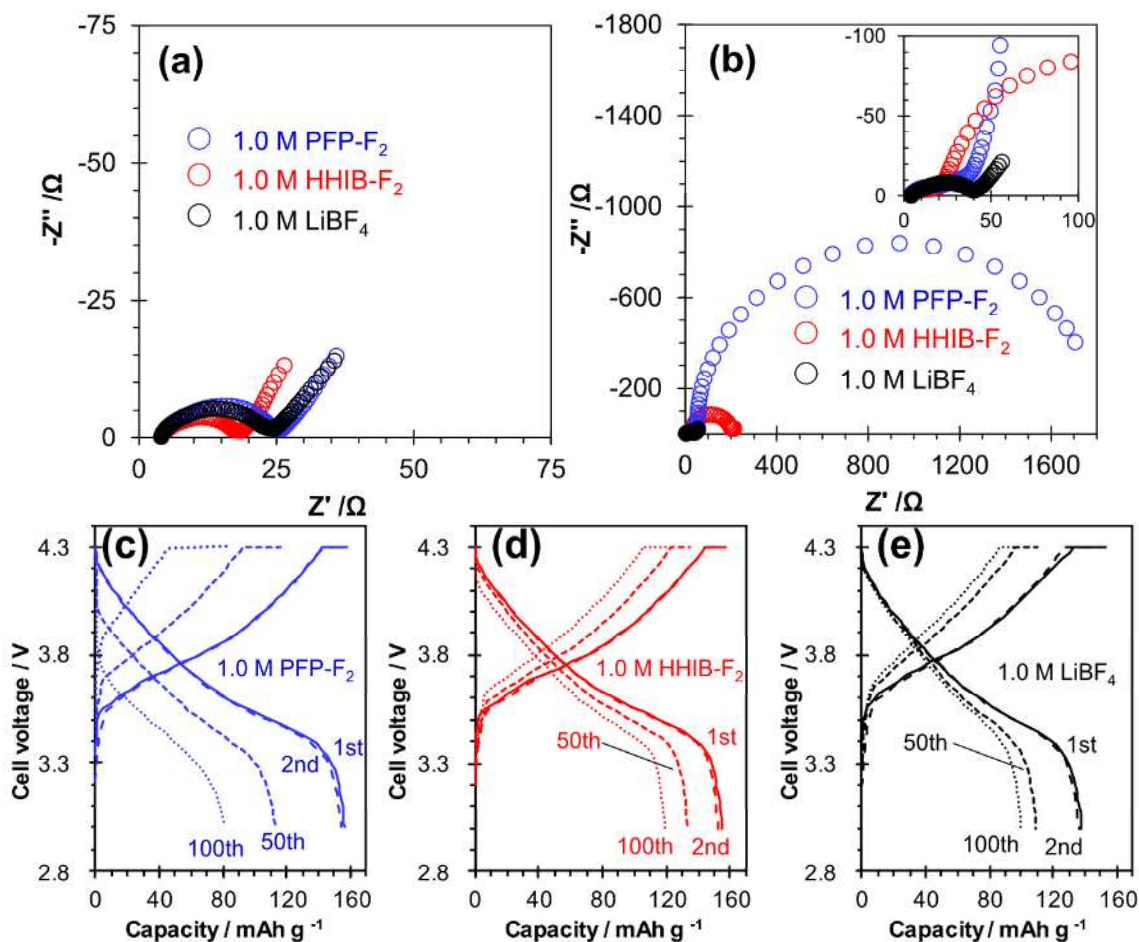


Figure 3-3. EIS date of full cells with three different electrolytes, **(a)** before cycle test (Scheme 3-1. EIS-1), **(b)** after cycle test (Scheme 3-1. EIS-2). Measurements were performed on cells with 100% SOC (after 0.2C charge at 25°C) at an amplitude of 10 mV and frequency of 100 kHz to 10 mHz at 25°C. And charge/discharge curves of full cells, **(c)** with PFP-F₂, **(d)** with HHIB-F₂, **(e)** BF₄ in 60°C, 3 C cycle test within a voltage range of 3.0 to 4.3 V.

PFP-F₂ のサイクル容量の連続した低下と試験後の極めて大きい抵抗は、サイクル試験中に PFP-F₂ が還元分解し続け、その分解物が電極上に堆積して抵抗成分となった可能性が考えられる。また、HHIB-F₂ 使用時におけるサイクル試験後の高い抵抗も、同様に HHIB-F₂ の還元分解物の影響である事が推測される。(Figs. 2-8c、d の CV データが示す通り、PFP-F₂、HHIB-F₂ は共に酸化側は 4.4-4.7 V 付近まで安定であり、正極での酸化よりは負極での還元の影響の方が強いと考えられる。) なお、LiBF₄ の還元分解は進行するものの、その分解物が抵抗増加要因にならない事が知られている¹⁵⁾。

PFP-F₂ や HHIB-F₂ を用いた電池系では還元分解物による SEI 形成によって電池の性能向上を期待していたものの、残念ながら良好な特性が得られなかった。従って、これら 2 つの塩を用いた電池系の性能を向上させるためには、塩の還元分解をなるべく起こさない

ことが重要と考えられた。これまでの研究において、負極における電解質や溶媒の還元分解を抑制するためには LiBOB による SEI 形成が有効であるという知見が得られている^{16), 17)}。そこで、次項では LiBOB の SEI による PFP-F₂ や HHIB-F₂ の還元分解抑制と、還元分解に伴って生じていると推測される抵抗増加と容量減少が抑制可能であるかを確認するため、各電解液に対して 1wt.% の LiBOB を添加したうえで同様のサイクル試験を行った。

3.2.2 LiBOB 添加による PFP-F₂、HHIB-F₂ の還元分解の抑制と、サイクル試験への効果 (4.3 V、60°C、3 C サイクル試験)

LiBOB を 1 wt% 添加した電解液を用いた電池系における初充電時の dQ/dV プロファイルを Fig. 3-4a に示す。2.0 V 付近に新たにピークが出現した事、そして 3.1 V 付近の溶媒や電解質の還元分解ピークが大きく減少した事が、LiBOB を添加してない場合 (Fig. 3-2a) と比べて大きく異なる。2.0 V 付近のピークは LiBOB の還元分解ピークである事が知られており^{16), 18)}、1 wt.% 添加した LiBOB がいずれの電解質との混合においても問題なく還元分解された事を示している。3.1 V 付近のピークの減少は、溶媒や電解質の分解が低減された事を示唆しており、そしてこれは、LiBOB によって形成された SEI の効果と考えられる。この SEI の効果はサイクル試験時の容量の推移でも確認する事ができた (Fig. 3-4b)。1 サイクル目の放電容量は HHIB-F₂、PFP-F₂、LiBF₄ の順に 153.7、152.6、152.7 mAh g⁻¹ とほ

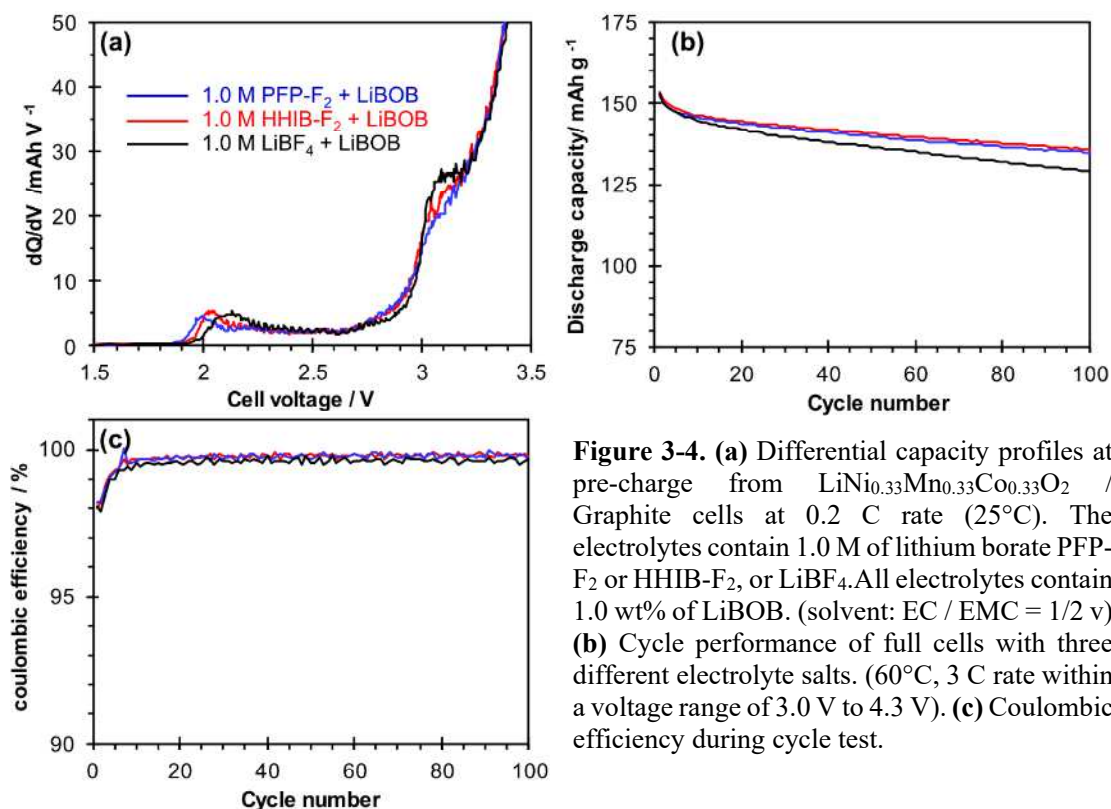


Figure 3-4. (a) Differential capacity profiles at pre-charge from LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ / Graphite cells at 0.2 C rate (25°C). The electrolytes contain 1.0 M of lithium borate PFP-F₂ or HHIB-F₂, or LiBF₄. All electrolytes contain 1.0 wt% of LiBOB. (solvent: EC / EMC = 1/2 v) (b) Cycle performance of full cells with three different electrolyte salts. (60°C, 3 C rate within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V). (c) Coulombic efficiency during cycle test.

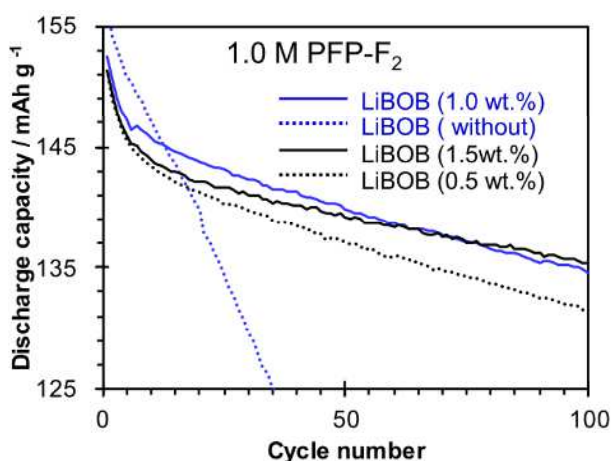


Figure 3-5. Cycle performance of full cells with 1 M PFP-F₂ electrolyte and an additive LiBOB. The blue solid line is 1.0 wt.% LiBOB (Fig. 2b) and the blue dotted line is without LiBOB (Fig. 2b). The black solid line shows 1.5 wt.% of LiBOB and the black dotted line shows 0.5 wt.% of LiBOB. (60°C, 3 C rate within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V)

ほぼ同じであった。LiBOB を添加しなかった Fig. 3-2b の 1 サイクル目で見られた LiBF₄ を使用した場合の放電容量の低下、すなわち LiBF₄ の還元分解と推測される副反応の進行が LiBOB の SEI によって大きく抑制されたと考えられる。また、LiBOB を加えなかったサイクル試験 (Fig. 3-2b) と LiBOB を添加したサイクル試験 (Fig. 3-4b) を比べて、その他の大きな変化は、PFP-F₂ を使用した場合のサイクル試験後の容量の大幅な改善である。LiBOB 添加での 100 サイクル目の放電容量は HHIB-F₂、PFP-F₂、LiBF₄ の順に 135.7、134.6、128.9 mAh g⁻¹ であり、PFP-F₂ では LiBOB 添加なしに比べて 53.8 mAh g⁻¹ もの改善が見られた。また、PFP-F₂ で見られたほど効果は大きくないものの HHIB-F₂、LiBF₄ でも明確な容量向上が確認された。(PFP-F₂ を使用して LiBOB の添加濃度を変更した試験では、0.5wt.% の LiBOB では改善効果が不十分であり、1.5wt.% の LiBOB は 1wt.% の結果と近い 100 サイクル後の容量を示した。(Fig. 3-5) そこで、今回の電解質塩の比較は 1.0 wt.% の LiBOB 添加した条件で行った。)

サイクル試験中の放電容量の低下は、単一の原因によるものではなく、1)電解質の分解時の Li⁺の消費による利用可能な Li⁺の減少^{10), 19), 20), 21)}、2)電極表面の堆積物を原因とした抵抗の増加とそれに伴う大きな過電圧^{10), 21)}、3)電極活物質の膨張・収縮によるクラック発生とそれに伴う導電経路の損失^{19), 20)}など、複数の要因が関連している。NMC111 正極とリチウム金属を用いたハーフセルによる 25°Cでのサイクリックボルタメトリー (CV) データ (Figs. 3-6a、d、g) では、電解質が異なっても酸化側に大きな差は見られない (2 サイクル目と 3 サイクル目でほぼ同じ) 事から、電解質の違いによる容量の差は主に還元側に起因すると予想される。また、黒鉛負極とリチウム金属からなるハーフセルでの CV 測定の結果 (Figs. 3-6b、e、h) では、酸化側に比べると還元電流と戻りの酸化電流に差が見られ、サイクル試験性能の差が還元側に関連している事を示唆している。また、LiBOB を添加した還元側の結果 (Figs. 3-6c、f、i) では、各電解液の 1 サイクル目にて 1.65 V_{Li} 付近に LiBOB の分解ピークが観察されており、dQ/dV プロファイルと同様に LiBOB による SEI 形成のために必要な LiBOB の還元反応が進行している事が確認された。そして、2 サイクル目では作用極上に SEI が形成されたためか明確な還元電流は観察されなかった。以

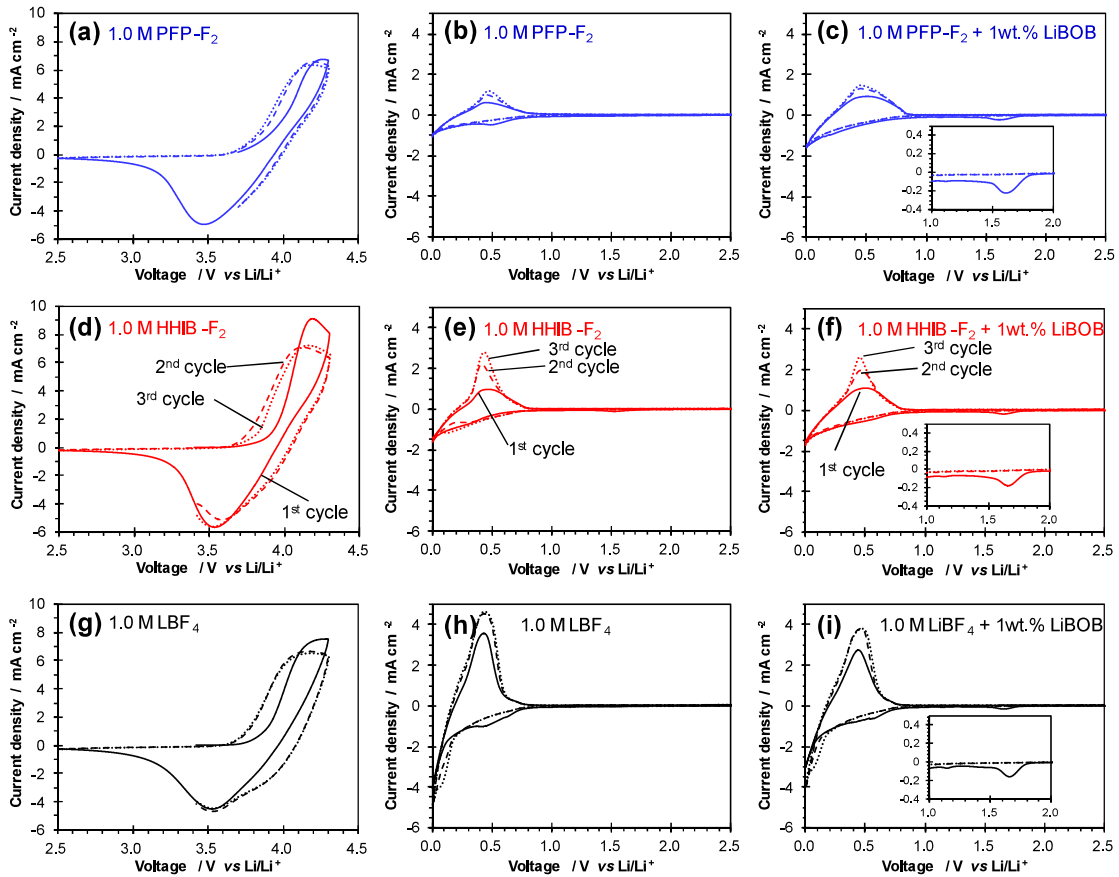


Figure 3-6. Cyclic voltammogram data of each electrolyte solutions at a scan rate of 1 mV s^{-1} at 25°C . Lithium half-cell was used, and positive/negative electrodes (NMC111/graphite) were used as working electrode.

上の CV の結果を踏まえて考えると、サイクル試験において LiBOB の添加により放電容量の低下が効果的に抑制された事は、1) 負極側での還元分解抑制による Li^+ の損失の抑制が関連していると推測される。また、分解物の抑制によって、2) 還元分解物の減少による過電圧の低下も大きく関連していると考えられる。

続いて、抵抗に対する LiBOB 添加の影響を確認するため、交流インピーダンスの比較を行った。まず、サイクル試験前の LiBOB の添加の有無 (Fig. 3-3a と Fig. 3-7a) を比較すると、いずれも LiBOB を添加した場合に抵抗が増加しており、これは LiBOB による SEI の形成を示唆している。また、サイクル試験後の抵抗増加は、LiBOB を添加する事で有意に抑制され、LiBOB 添加無しの結果と比較した場合の抵抗低減幅 (Fig. 3-3b と Fig. 3-7b の比較) は PFP- F_2 、HHIB- F_2 、 LiBF_4 でそれぞれ 1730 、 145 、 5Ω であった。特に、PFP- F_2 、HHIB- F_2 において効果的に塩の還元分解が抑制され、その結果として電極上の堆積物が低減したためと推測される。また、この大幅なサイクル時の抵抗増加抑制は、分極の低

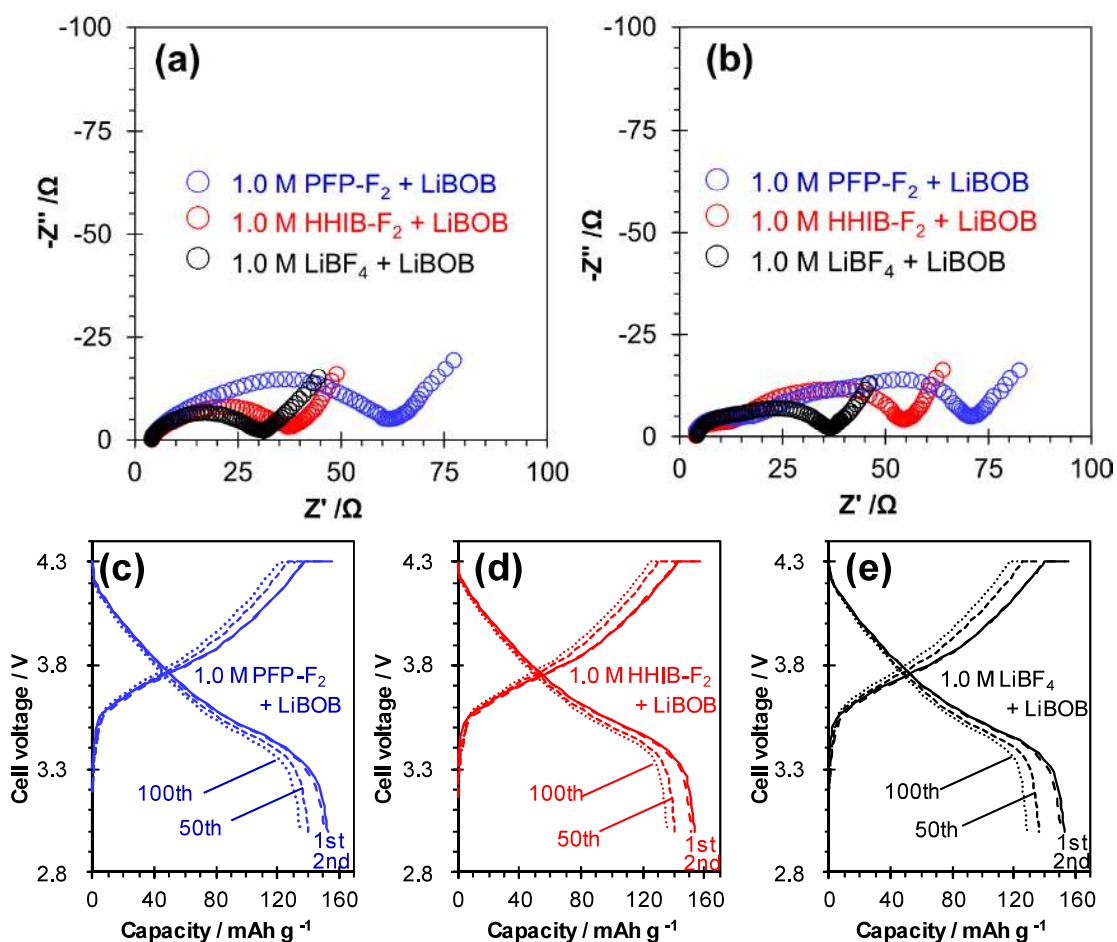


Figure 3-7. EIS date of full cells with three different electrolytes with LiBOB, **(a)** before cycle test (Scheme 3-1. EIS-1), **(b)** after cycle test (Scheme 3-1. EIS-2). Measurements were performed on cells with 100% SOC (after 0.2C charge at 25°C) at an amplitude of 10 mV and frequency of 100 kHz to 10 mHz at 25°C. And charge/discharge curves of full cells, **(c)** with PFP-F₂+ LiBOB, **(d)** with HHIB-F₂+ LiBOB, **(e)** BF₄+ LiBOB in 60°C, 3 C cycle test within a voltage range of 3.0 to 4.3 V.

減からも確認する事ができる。LiBOB 添加無し (Fig. 3-3c、3-3d) ではサイクルが進行するにつれて分極 (放電開始時の降下、充電開始時の電圧上昇) が顕著に増加したのに対し、LiBOB 添加有り (Fig. 3-7c、3-7d) では、元々分極がほとんど確認されなかった LiBF₄ (Fig. 3-3e) と同じ充放電挙動を示している。更に、LiBOB 添加による電解質の分解抑制は、サイクル試験後のセル内の電解液の NMR 分析によっても確認された (Fig. 3-8)。

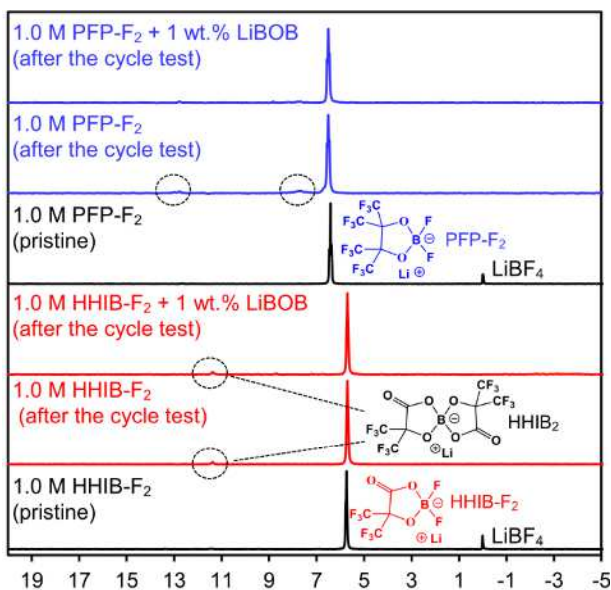


Figure 3-8. ^{11}B -NMR spectra of pristine electrolytes and electrolytes extracted from the cycle tested cell. LiBF_4 at 0 ppm is an internal standard added to the pristine PFP- F_2 and HHIB- F_2 samples. The LiBF_4 internal standard was not added to the electrolytes extracted from cycle tested cell to avoid the overlap with the generated LiBF_4 via the decomposition of PFP- F_2 and HHIB- F_2 during the cycle test.

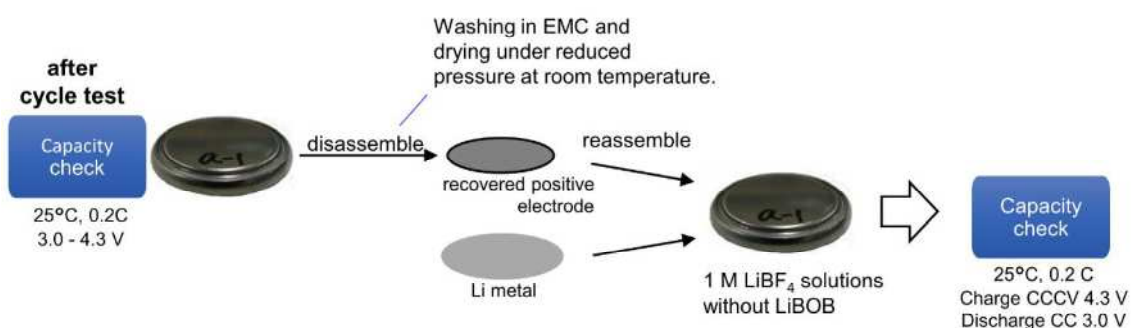
サイクル試験後のセルから抽出した電解液の ^{11}B -NMR の測定結果を Fig. 3-8 に示す。PFP- F_2 を使用した電解液の ^{11}B -NMR スペクトルでは約 6.5ppm に 1 つのピークを示すのみであった。(標品の電解液に LiBF_4 を添加し、そのピークを 0ppm にセットした)。LiBOB を含まない電解液のサイクル試験後では、約 7.5、12.5ppm に微小なピークが観測され、これは PFP- F_2 の分解生成物(構造未確定)に起因すると考えられる。そして LiBOB を添加したサイクル試験後の PFP- F_2 を含む電解液では、分解生成物に由来するピークが減少しており、LiBOB 添加による還元分解反応の抑制が確認された。その一方、HHIB- F_2 を含む電解液では異なる傾向が見られた。LiBOB を添加しないサイクル試験後の電解液では 5.7ppm の HHIB- F_2 のピーク以外に、HHIB $_2$ ¹⁸⁾ のピークが 11.5ppm に観測されたものの、LiBOB を添加したサイクル試験後の電解液でもこの HHIB $_2$ のピークは減少しなかった。LiBOB を添加した HHIB- F_2 電解液にて放電容量低下の明らかな改善が観察された事を考慮すると、HHIB $_2$ の生成はサイクル性能にほとんど影響しなかったと考えられる。

これまでの結果から、LiBOB は電解質塩の還元分解を抑制する事で、1) Li^+ の損失、2) 過電圧の上昇(分解物の電極上への堆積)を効果的に抑制することが示唆されている。しかし、 Li^+ の損失を示す直接的な証拠はなく、また分解物の堆積による抵抗の増加が主に正極表面と負極表面のどちらで生じたかを判別する事はできない。そこで、サイクル試験後のコイン型セルを解体して電極を回収し、正負両電極の容量と抵抗を確認する事で Li^+ の損失の有無の確認、並びに抵抗増加の主要因となった電極の特定を行うこととした。

3.2.3 サイクル試験後の電極の解析

3.2.3.1 100 サイクル後の正極の容量の確認

それぞれ異なる 6 種類の電解液 (PFP-F₂、HHIB-F₂、LiBF₄、PFP-F₂+LiBOB、HHIB-F₂+LiBOB、LiBF₄+LiBOB) を用いてサイクル試験を行った後のセルを解体して正極を回収した (以下、回収正極と称する)。そしてこの回収正極をリチウム金属と組み合わせてハーフセルを作製した (詳細な手順は Scheme3-2 を参照)。Fig. 3-9 は、棒グラフ 6 本を同じグループとして左から順に 100 サイクル目の放電容量 (60°C、3 C)、サイクル試験後の放電容量 (25°C、0.2 C)、ハーフセルの 1 サイクル目の充電容量、ハーフセルの 1 サイクル目の放電容量、ハーフセルの 2 サイクル目の充電容量、そして新品正極の 1 サイクル目の放電容量を示す。(対応する充放電曲線は Fig. 3-10 を参照) を示している。100 サイクル目の放電容量 (60°C、3 C) と、サイクル試験後に 25°C、0.2 C で充放電を行った際の放電容量とに大きな差は見られない。また、この後者の容量と、回収正極を用いたハーフセルでの 1 回目の充電容量 (正極から供給できる Li⁺の量を示す) もほぼ同じである。これら 3 つのデータ (100 サイクル目、サイクル試験後、回収正極を用いたハーフセルの 1 回目の充電容量) が類似していることから、100 サイクル目の放電容量は、回収正極から取り出す事が可能な Li⁺の量と強い相関がある事が分かる。また、回収正極の 1 回目の放電容量は、1 回目の充電容量よりも顕著に大きく (LiBOB 無添加の回収正極では 25~60mAh g⁻¹ の向上、LiBOB 添加の回収正極では 15mAh g⁻¹ 程度の向上)、サイクル試験中に正極から取り出す事ができる Li⁺の量は減少するものの、正極の Li⁺を受け入れる能力はほぼ変わらない事を強く示唆している。特に、LiBOB 無添加の PFP-F₂ 又は HHIB-F₂ 以外の 4 種類の電解質を使用した場合には、新品正極とほぼ同等の Li⁺受入能力 (放電容量) を示した。また、回収正極の 2 回目の充電容量は 1 回目の充電容量よりも明らかに大きく、回収正極にリチウム金属から十分な量の Li⁺を供給する事で、回収正極から取り出す事ができる Li⁺の量を大幅に改善させられる事が分かる。上記 5 グループのセルの充放電容量を比較する事で、サイクル試験中の放電容量低下の主な原因は正極に貯蔵された Li⁺の減少であり、正極の劣



Scheme 3-2. Separation procedures and combination patterns of recovered electrodes to check the capacity of the positive electrode in a half-cell.

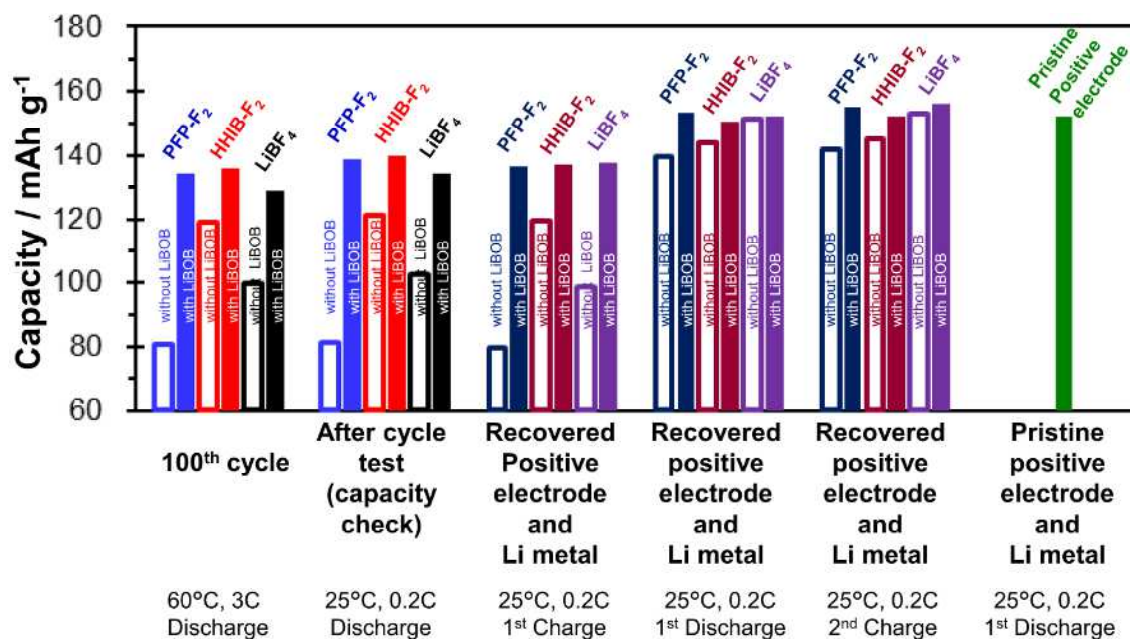


Figure 3-9. Comparison of capacities of the 100th cycle, after cycle test (capacity check at 25 °C, 0.2 C), and of the reconstructed half-cell (see Scheme 3-2 for reconstructed procedure). The capacities of left two columns (columns 1 and 2) were obtained from full cells before reconstruction, columns 3, 4, and 5 were obtained from half-cells with recovered positive electrode and Li metal, and the far right column (column 6) was obtained from a half-cell with pristine positive electrode and Li metal. Color of the bar indicates the electrolyte used for the cycling test. Filled and open bars show the cell with and without LiBOB, respectively. Charge–discharge tests for reconstructed cells were conducted in the voltage range of 3.0 V to 4.3 V at 25 °C and 0.2C, using 1.0 M LiBF₄ electrolyte.

化（結晶構造の崩壊や導電パスの切断による Li⁺の受入/放出能力の低下）は無視できる程度である事が判明した。同じホウ酸リチウム塩である LiBF₄、LiBOB、そしてジフルオロ（オキサト）ホウ酸リチウム（LiDFOB）は、還元分解時に1当量以上の Li⁺を消費する事^{24), 37), 38), 39)}を考慮すると、このサイクル試験中に見られた正極に貯蔵された Li⁺の減少（容量低下）は、溶媒（EC 等）の還元分解に伴う Li⁺の消費だけでなく、PFP-F₂ や HHIB-F₂ の還元分解時の Li⁺の消費も大きく影響していると考えられる。従って、Li⁺の消費に直結する電解質の還元分解を LiBOB の添加によって抑制する事で、サイクル容量を効果的に改善する事ができたと結論付けられる。

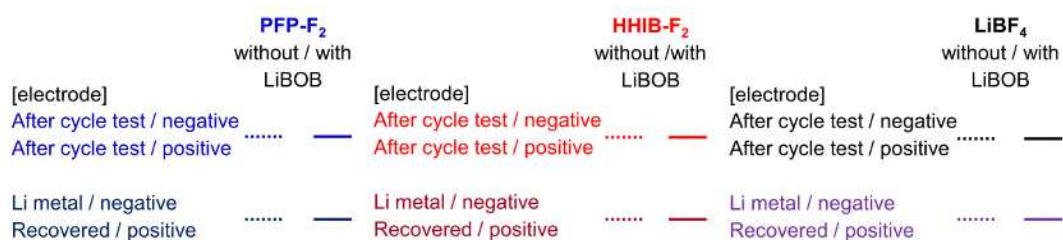
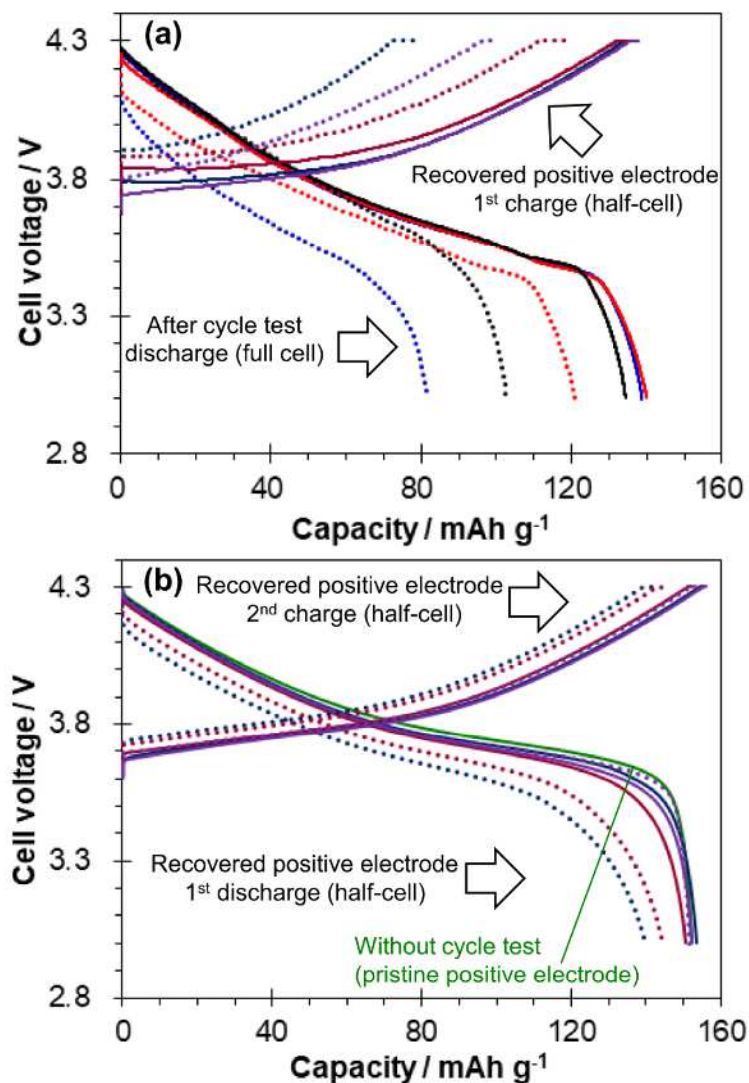


Figure 3-10. Charge and discharge capacities were checked. Blue and dark blue indicate PFP-F₂ as the electrolyte at cycle test. Similarly, red and dark red indicate HHIB-F₂, and black and violet indicate LiBF₄. A green line indicates a half-cell with pristine positive electrode and Li metal. The dotted lines are cells without LiBOB added in the cycle test. In contrast, the solid lines show data of a cell using LiBOB. (a) Comparison of discharge capacity when capacity is checked after cycle test and 1st charge capacity of Li half-cell using recovered positive electrode. (25°C, 0.2 C within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V) (b) Comparison of 1st discharge and 2nd charge capacity when Li⁺ is supplied to the recovered positive electrode from Li metal negative electrode and a discharge capacity of half-cell with pristine positive electrode and Li metal negative electrode. (25°C, 0.2 C within a voltage range of 3.0 to 4.3 V)

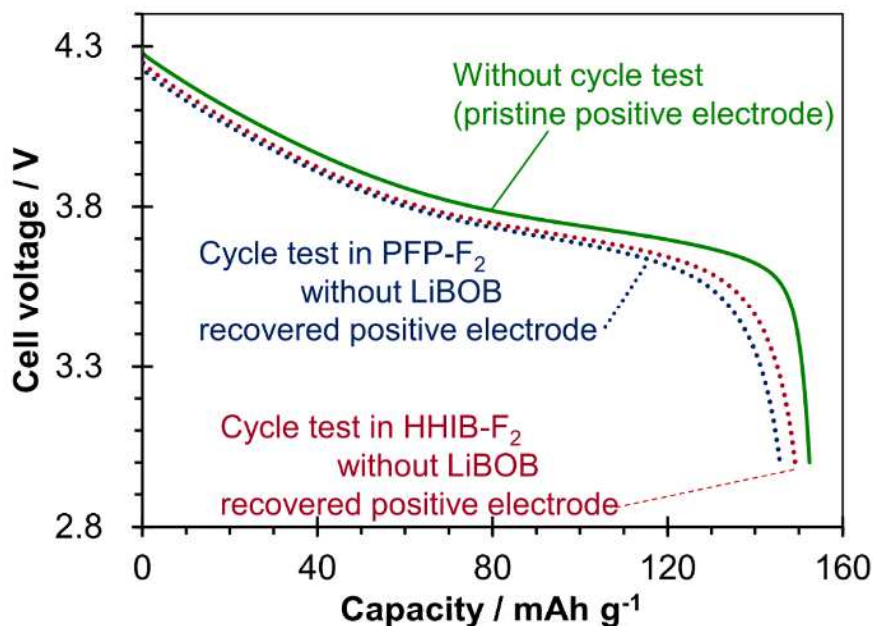
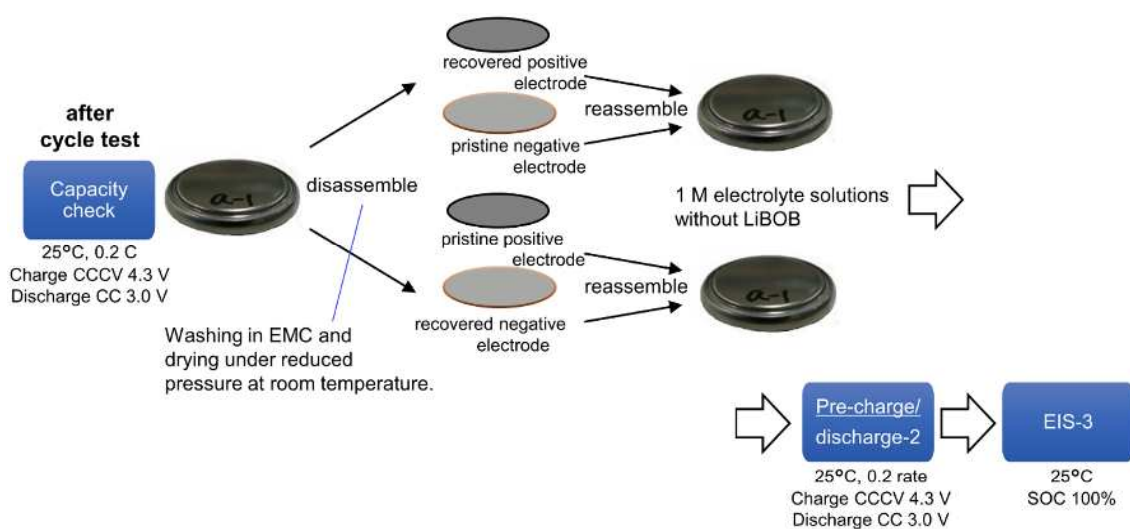


Figure 3-11. Discharge capacity of the recovered positive electrode was checked using Li metal and 1.0 M LiBF₄ EC/EMC (1/2 v) solution. The solid green line shows the discharge curve of the pristine positive electrode, dark blue dotted line indicates PFP-F₂, and dark red dotted line indicates HHIB-F₂. (25°C, 0.1 C within a voltage range of 3.0 to 4.3 V)

なお、LiBOB 無添加の PFP-F₂ と HHIB-F₂ の回収正極の放電容量 (Fig. 3-9 の左から 4 グループ目の白抜きの濃青色、白抜きの濃赤色) (Fig. 3-10b の濃青色の点線、濃赤色の点線) は、他の系に比べて明らかに低い。さらに、これら 2 つの系は放電電圧が低く (Fig. 3-10b)、抵抗の増加により過電圧が大きくなった事を示している。充放電速度を 0.1 C まで下げると過電圧による分極が減少し、放電容量の回復が見られた。(Fig. 3-11)。同じ放電電圧の低下現象がフルセルの放電曲線 (Fig. 3-10a の青と赤の点線) にも見られた事から、サイクル試験後の抵抗値上昇が正極の影響を強く受けている事が示唆された。この仮説を検証するため、100 サイクル後のセルの交流インピーダンスと、回収正極および回収負極を用いて再構成したセルの交流インピーダンスを比較する事とした。

3.2.3.2 100 サイクル後の正極、負極の抵抗の比較



Scheme 3-3. Separation procedures and combination patterns of recovered electrodes to check the resistance of positive and negative electrodes.

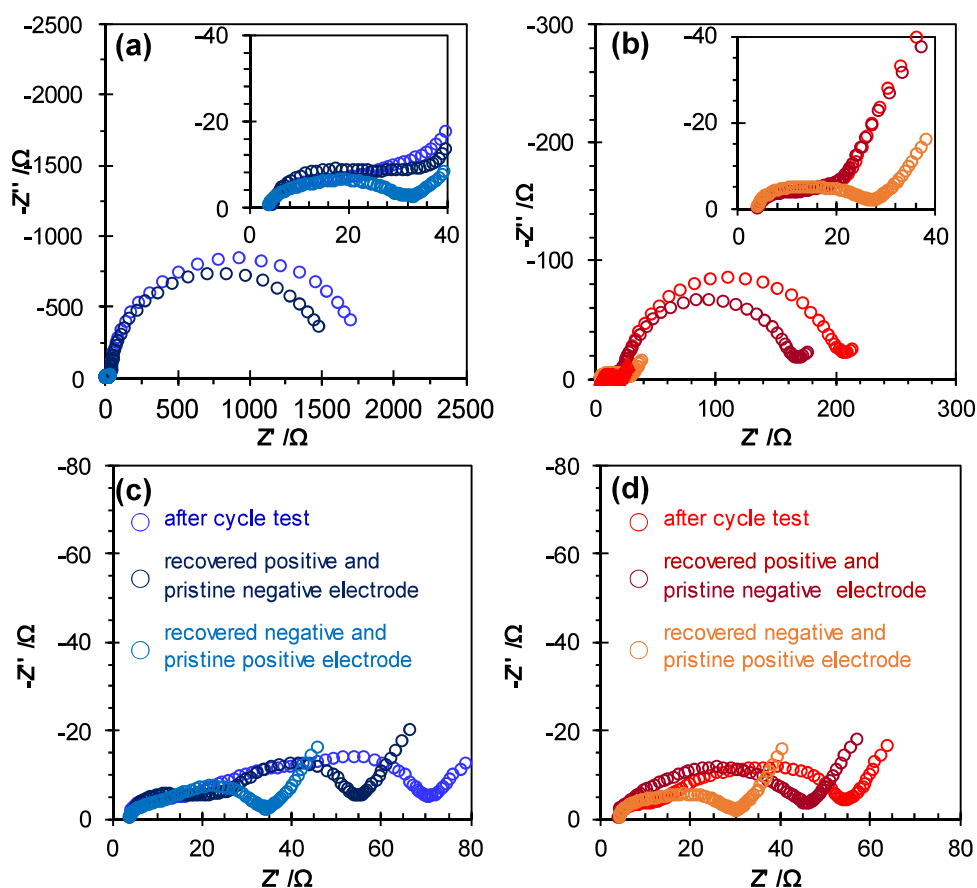


Figure 3-12. Electrochemical impedance spectra for cells with recovered and pristine electrodes in (a) PFP-F₂, (b) HHIB-F₂, (c) PFP-F₂ with LiBOB, and (d) HHIB-F₂ with LiBOB. Each legend represents the conditions of the cell for EIS measurements.

Table 3-1. Cell resistance obtained from EIS measurements.

	After cycling test	Recovered negative electrode and pristine positive electrode	Recovered positive electrode and pristine negative electrode
PFP-F ₂	1800 Ω	33 Ω	1600 Ω
PFP-F ₂ + LiBOB	70 Ω	35 Ω	55 Ω
HHIB-F ₂	210 Ω	30 Ω	170 Ω
HHIB-F ₂ + LiBOB	55 Ω	30 Ω	45 Ω

サイクル試験前後のセルの交流インピーダンス、および回収電極と新品電極（回収正極と新品負極、回収負極と新品正極）を用いて再構成したセルの交流インピーダンスのスペクトルを Fig. 3-12 に、各スペクトルから読み取った抵抗値（円弧の大きさ）を Table 3-1 に示す（詳細な測定手順は Scheme 3-1、3-3 を参照）。LiBOB を添加しなかった PFP-F₂ および HHIB-F₂ 電解質の場合、回収負極と新品正極からなるセルの抵抗が 30~35Ω に相当するのに対し、回収正極と新品負極からなるセルの抵抗は約 1600Ω（PFP-F₂）および 170Ω（HHIB-F₂）と顕著に大きい事が分かった。これらの結果は、LiBOB を添加していないセルにおけるサイクル試験後のセルの抵抗の顕著な増加は主に正極側に起因するという仮説を裏付けるものである。また、LiBOB の添加の有無を比較した場合、回収負極を用いたセルの円弧の大きさに明確な差異は見られなかったが、LiBOB 添加にて回収正極を用いたセルの抵抗は顕著に減少した（PFP-F₂：1600 から 55Ω へ。HHIB-F₂：170 から 45Ω へ）。従って、LiBOB 添加によるサイクル試験後の抵抗値の増加抑制は、主に正極側の改善によるものである事は明らかである。そして、この LiBOB を添加しない場合の抵抗値の大幅な増加と、LiBOB 添加による抵抗増加の大幅な緩和は、正極表面への堆積物の影響が大きいと考えられる。そこで、その析出物に関して調査するため、電極表面の X 線光電子分光法（XPS）分析を行った。

3.2.3.3 100 サイクル後の正極、負極上の堆積物の XPS 分析

PFP-F₂ を使用したセルから回収した正極の XPS 測定結果を Fig. 3-13a に示す。LiBOB を添加せずにサイクル試験を行った回収正極（Fig. 3-13a 中段）では、PFP-F₂ の分解物に対応するピークが観察された。CF₃基は C1s および F1s スペクトルでそれぞれ 292.8eV¹²⁾、689.0eV^{12), 22)} に、フッ化リチウム (LiF) は F1s スペクトルで 685.0 eV^{23), 24)} に、そして B-O 結合は B1s スペクトルで 192.5eV^{25), 26)} に検出された。C-O および C=O 結合も O1s スペクトルの 533.2 eV^{24), 25)} および 532.0eV^{24), 25)} に観測され、これは PFP-F₂ および溶媒の分解物に由来する。電極中のバインダー由来のポリフッ化ビニリデン (PVDF) のピークは、

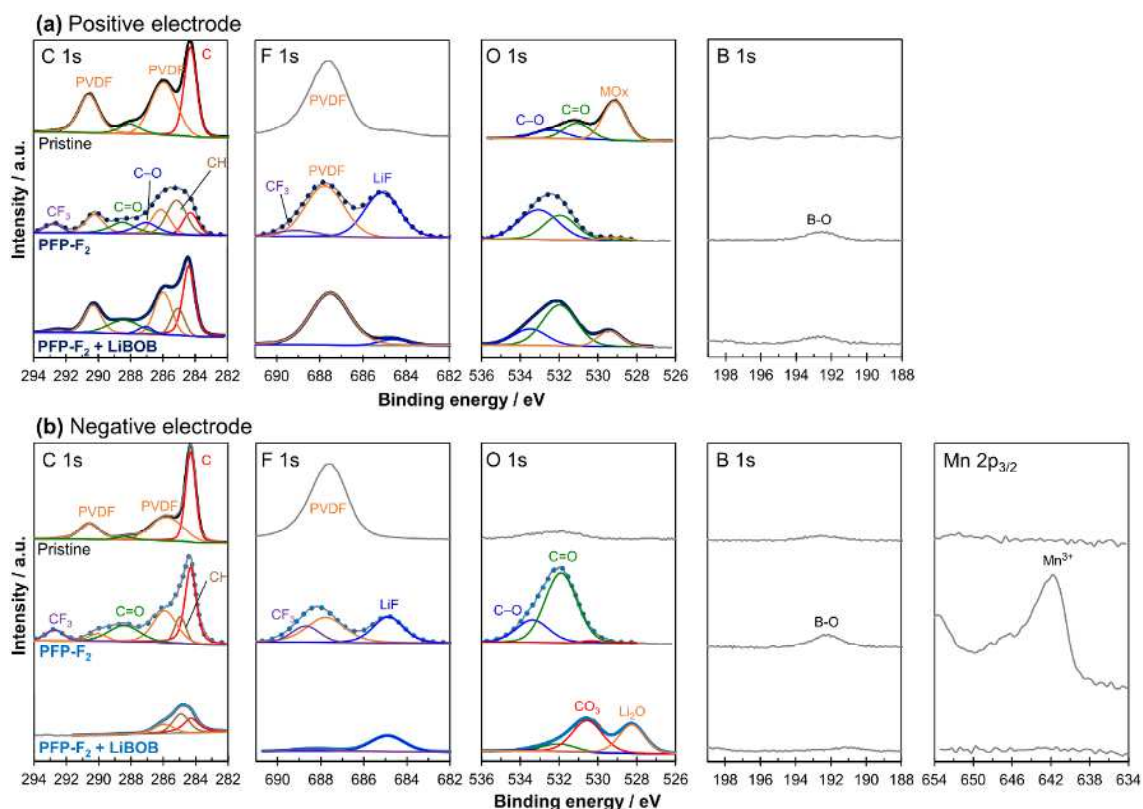


Figure 3-13. XPS spectra of a pristine and recovered (a) positive and (b) negative electrode surface after the cycle test in PFP-F₂ electrolyte with and without LiBOB. (recovered electrodes were recovered from the cells, washed, and dried under reduced pressure before XPS measurement.) From left to right, the photoemission lines for the C 1s, F 1s, O 1s B 1s, and Mn 2p_{3/2}. All spectra were calibrated with the adventitious hydrocarbons at 284.3 eV and background corrected using a Shirley background. The cycle test for recovered electrodes were performed at 60°C, 3 C within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V in 1.0M PFP-F₂ in EC/EMC with and without 1wt.% LiBOB.

F1s スペクトルの 687.8eV^{24), 25)}に見られた。O1s スペクトルでは、新品正極で見られた 529.2 eV の金属酸化物のピークがほとんど消失しており、PFP-F₂ と溶媒の分解物が正極表面を覆っている事が示唆された。

LiBOB を添加し、尚且つ PFP-F₂ 電解質を使用したセルの回収正極上 (Fig. 3-13a 下段) においても CF₃ (292.8eV) と LiF (685.0eV) のピークが検出された。しかし、そのピーク強度は LiBOB の添加無しに比べて著しく減少しており、正極表面の PFP-F₂ 由来の分解物が少なくなった事を示している。O1s スペクトルにおける金属酸化物ピーク (529.2eV) の強度の復活もその現象を支持している。また、B1s スペクトル等で分解した LiBOB のピークが明確に見られない事は、LiBOB 由来の CEI の形成が僅かである事を示している。そしてこれらの、LiBOB を添加する事で正極上への PFP-F₂ 由来の分解物の堆積が減るといふ現象は、サイクル試験後の正極側を原因とするセル抵抗の低下とよく一致している。また、HHIB-F₂ を使用した回収正極でも同様の傾向の結果、すなわち LiBOB 添加なし (Fig. 3-14a 上段) での電解質塩由来の分解物 (LiF と CF₃) の堆積と金属酸化物ピークの消失、

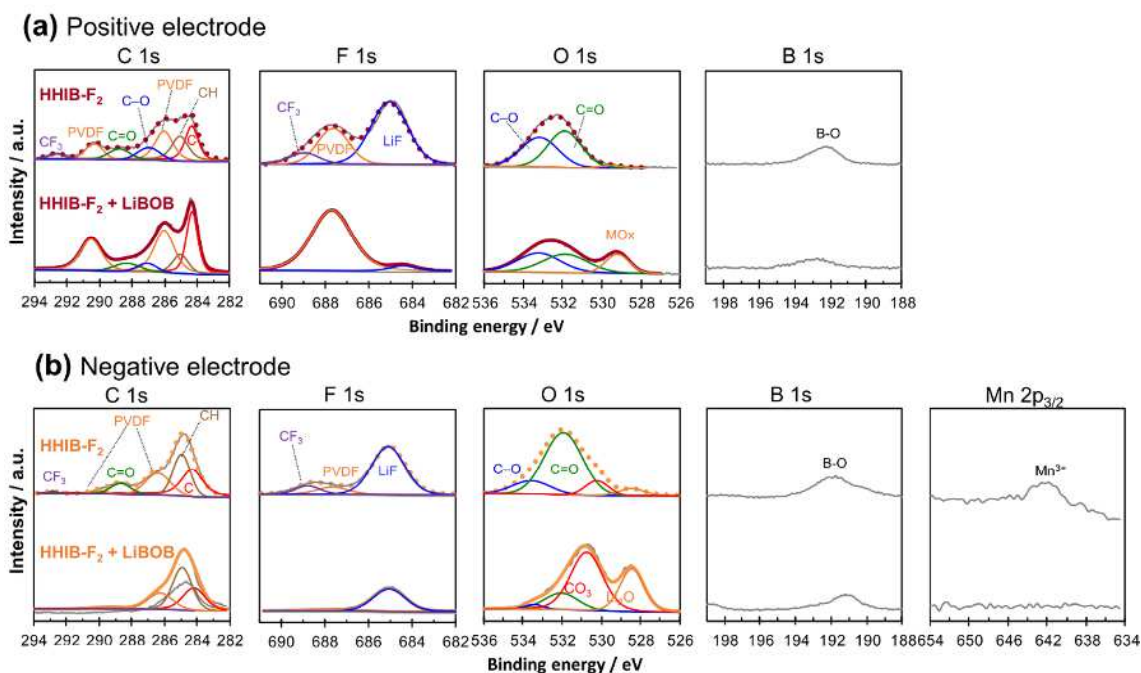


Figure 3-14. XPS spectra of recovered (a) positive and (b) negative electrode surface after the cycle test in HHIB-F₂ electrolyte with and without LiBOB. (Recovered electrodes were recovered from the cells, washed, and dried under reduced pressure before XPS measurement.) From left to right, the photoemission lines for the C 1s, F 1s, O 1s, B 1s, and Mn 2p_{3/2}. All spectra were calibrated with the adventitious hydrocarbons at 284.3 eV and background corrected using a Shirley background. The cycle tests for recovered electrodes were performed at 60°C, 3 C within a voltage range of 3.0 to 4.3 V in 1.0 M HHIB-F₂ in EC/EMC with and without 1wt.% LiBOB.

そして LiBOB 添加 (Fig. 3-14a 下段) による分解物ピークの減少と金属酸化物ピークの復活が観察された。続いて、回収負極の解析を同様に XPS にて行った。

PFP-F₂ を使用した回収負極の XPS 分析では回収正極の分析結果と同様に、LiBOB 無添加 (Fig. 3-13b 中段) にて、CF₃ 基 (688.7, 292.8eV, F1s, C1s)、LiF (685.0eV, F1s)、B-O 結合 (192.2eV, B1s) のピークが検出され、PFP-F₂ の分解が強く示唆された。しかし、LiBOB を添加すると (Fig. 3-13b 下段) CF₃ 基、LiF、B-O 結合のピーク強度が減少し、PFP-F₂ の分解が抑制された事明らかになった。バインダー由来の PVDF ピークは、LiBOB 無添加の場合、C1s および F1s スペクトルにおいて、それぞれ 290.5eV、286.1eV、687.8eV に観測されたが、LiBOB 添加によりこれらのピークは消失した。さらに、LiBOB 添加時の O 1s スペクトルには、炭酸リチウム²⁷⁾ と酸化リチウム²⁷⁾ のピークが新たに検出され、負極表面を覆う LiBOB 由来の SEI 層の形成が示唆された。この表面の SEI の下に PFP-F₂ 由来の分解生成物が埋もれている可能性を考慮し、表面をエッチングした後に XPS 測定を行った。その結果、Fig. 3-15 に示す通り、5、10nm エッチング後のいずれの表面からも CF₃ 化合物は検出されなかった。従って、LiBOB の添加によって負極表面上の PFP-F₂ 由来の分解物が減少した原因は、LiBOB 由来の SEI に埋もれたわけではなく、分解が減

少したためであると結論付けた。また、LiBOB を用いない負極表面にて Mn のピークが検出されたが、LiBOB を用いる事で Mn ピークは消失した。(Figs. 3-13b、3-14b) 負極上への Mn の析出 (正極からの Mn の溶出) は正極の劣化を示唆している。PFP-F₂ を用いたサイクル試験後のセルの正極の容量が、金属リチウムから Li⁺ を供給しても完全に回復しなかった事 (Fig. 3-9 の左から 4 グループ目の白抜きの濃青色) は、抵抗増加による分極だけでなく正極自身の劣化の影響もあると考えられる。PFP-F₂ および PFP-F₂+LiBOB の負極における挙動と同様の傾向が HHIB-F₂ および HHIB-F₂+LiBOB でも観察された (Fig. 3-14b)。

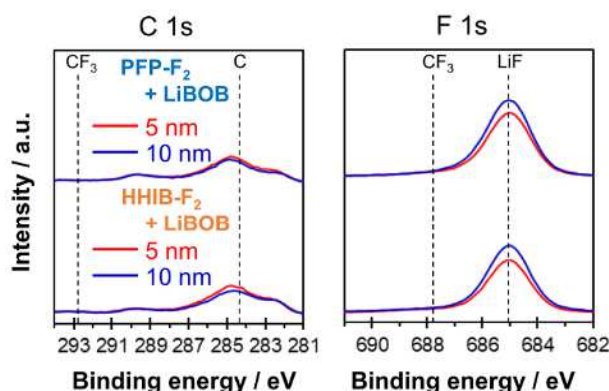


Figure 3-15. XPS spectra of the recovered negative electrode surface after the cycle test, where the surface was etched using argon gas cluster ion beam; red lines show the etching depth of 5 nm and blue lines show 10 nm.

3.2.4 LiBOB 添加による容量改善、抵抗低減メカニズムの考察

3.2.4.1 容量改善、抵抗低減メカニズムの提案

ここでは、前節までのサイクル試験後の正負極の分析結果をまとめ、サイクル性能向上のための LiBOB の動作原理を提案する。PFP-F₂ および HHIB-F₂ を用いた各回収正極の放

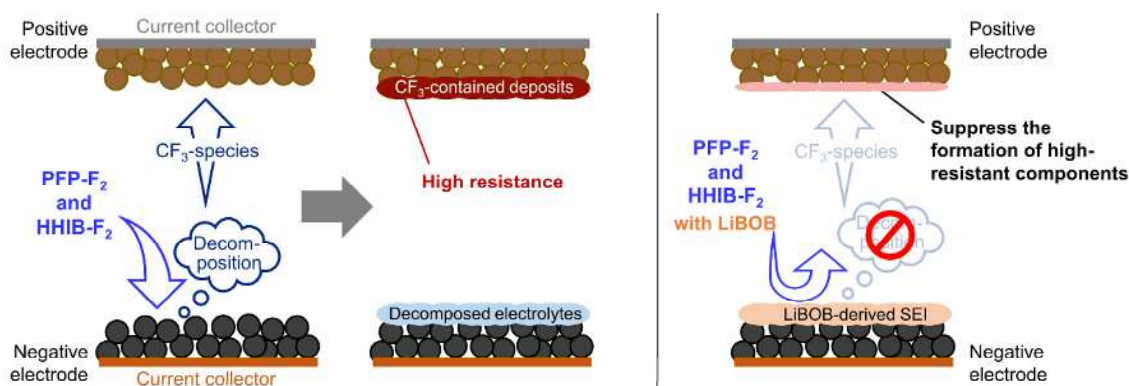


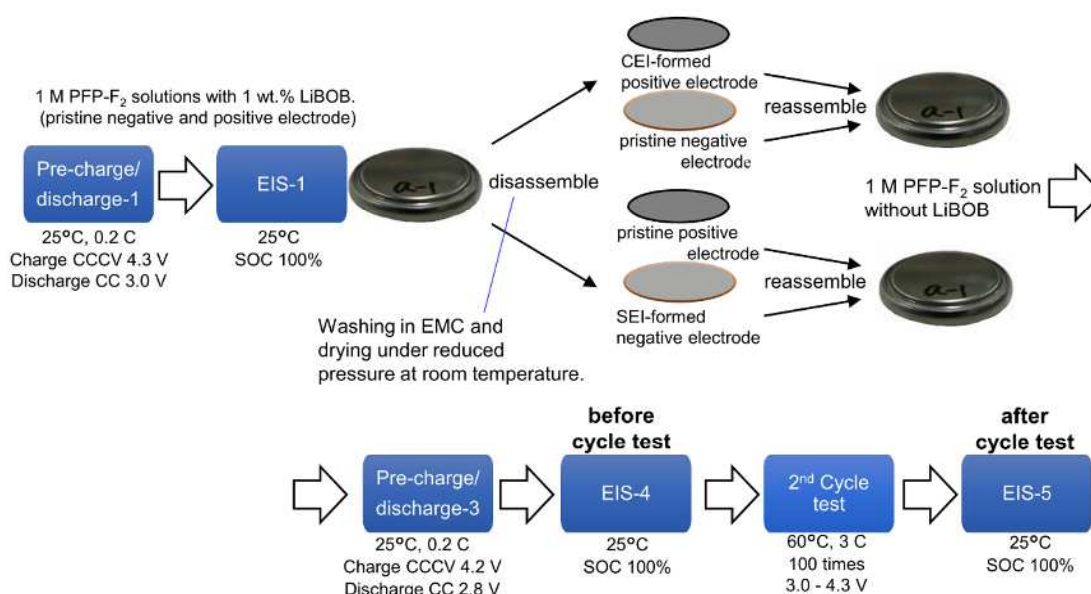
Figure 3-16. Proposed working principles for improved cycle performance observed in LiBOB-contained electrolytes. For electrolytes without LiBOB, electrolyte reductively decomposes on the negative electrode surface forming CF₃-contained decomposition product. The CF₃-contained decomposition product then migrate to the positive electrode side and oxidatively decomposes to form highly-resistive surface layer, which has dominant role in the deterioration of the cycle performance. For LiBOB-contained system, LiBOB-derived SEI on the negative electrode surface effectively suppress the reductive decomposition of the electrolyte, leading to suppress the formation of the CF₃-contained decomposition product. Therefore, the formation of the highly-resistive surface layer on positive electrode surface originating from the reductive decomposition product from negative electrode side is intrinsically suppressed and significantly improve the cycle performance.

電容量を分析した結果、サイクル試験で観察された容量低下 (Fig. 3-2b) は、主に移動可能な Li^+ の損失 (Fig. 3-9) と正極抵抗増加による過電圧 (Fig. 3-10)、および正極の劣化 (Figs. 3-13b-Mn $2\text{P}_{3/2}$ 、3-14b-Mn $2\text{p}_{3/2}$) によるものである事が示唆された。 Li^+ の損失は、PPF-F $_2$ 、HHIB-F $_2$ や溶媒の分解時に Li^+ が消費されたためと考えられ、また PPF-F $_2$ 、HHIB-F $_2$ の分解物によって正極側の抵抗が著しく上昇した (Figs. 3-12a、b、Table 3-1)。LiBOB の添加により電解質の還元分解が抑制された事で Li^+ の損失が緩和され、正極上の堆積物が減少した (Figs. 3-13b、3-14b)。更にこの堆積物が減少したことで正極抵抗の増加が抑制された (Figs. 3-12c、d、Table 3-1)。そして Li^+ の損失の緩和と正極の抵抗増加が抑制されたことで 100 サイクル後の容量が改善された。(Fig. 3-4b)。以上の結果をまとめると、LiBOB 由来の SEI による負極での PPF-F $_2$ 、HHIB-F $_2$ の還元分解の抑制が、正極側に堆積した分解物の緩和に直結していると考えられ、Fig. 3-16 に示すメカニズムを提案した。このメカニズムの仮説を裏付けるため、最後に、LiBOB を含まない PPF-F $_2$ 電解液と、LiBOB によって SEI が形成された負極、又は CEI が形成された正極を使用して、サイクル試験とその後の交流インピーダンス測定、サイクル試験の電極の XPS 分析を行った。

3.2.4.2 容量改善、抵抗低減メカニズムの検証

(SEI 付き負極、CEI 付き正極を使用したサイクル試験)

検証のためのセルの作成手順と、そのセルを用いた試験手順を Scheme 3-4 に示す。PPF-F $_2$ 電解液を使用し、LiBOB による SEI を形成させた負極を使用したセル (対極は新品正極) と、LiBOB による CEI を形成させた正極を使用したセルによるサイクル試験の結果を Fig. 3-17a に示す。また、この図には PPF-F $_2$ 電解液と新品正負極を使用したセルによるサイクル試験結果 (Fig. 3-2b) と、LiBOB を添加した PPF-F $_2$ 電解液と新品の正負極を



Scheme 3-4. Reassemble procedure of SEI/CEI-formed electrodes and the 2nd cycle test conditions.

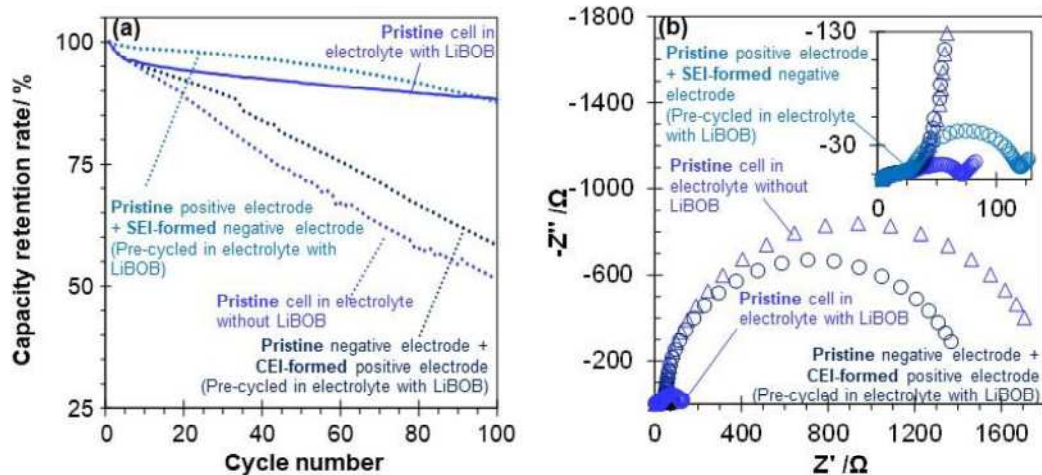


Figure 3-17. (a) Cycle retention of four different full cells. Cycle test was performed in 1.0 M PFP-F₂ EC/EMC solution (1/2v) with (solid line) and without LiBOB (dotted line) at 60°C, within a voltage range of 3.0 V to 4.3 V. Pre-cycling treatment to form SEI and CEI was performed in 1.0 M PFP-F₂ EC/EMC solution (1/2v) with LiBOB (see Scheme 3-4 for detailed procedure). The result from pristine cell with (blue solid line, the same data as Fig. 3-4b) and without LiBOB (blue dotted line, the same data as Fig. 3-2b) is shown for comparison. **(b)** Electrochemical impedance spectra of the four types of full cells after the cycle test (corresponds to the EIS-2 in Scheme 3-1 and EIS-5 in Scheme 3-4). Measurements were performed on cells with 100% SOC (after 0.2 C charge at 25°C) at an amplitude of 10 mV and frequency of 100 kHz to 10 mHz at 25°C.

使用したセルの結果 (Fig. 3-4b) を併せて載せた。LiBOB の SEI が形成された負極を用いたセル (水色の点線) は、LiBOB を使用していない PFP-F₂ 電解液のセル (青の点線) に比べて明らかな容量維持率の改善がみられ、LiBOB 含む PFP-F₂ 電解液(青の実線)に迫る容量維持率の推移を示した。それに対して、LiBOB によって CEI が形成された正極を用いたセル (濃青色の点線) は、容量維持率の明らかな低下を示している。これらの結果より、サイクル性能における LiBOB 由来の CEI の効果は限定的であるのに対して、LiBOB 由来の SEI の効果は非常に高い事が確認できた。

また、サイクル試験後に採取した交流インピーダンスデータは (Fig. 3-17b)、この現象をさらに裏付けている。負極に LiBOB 由来の SEI を形成したセル (水色の丸印) の円弧の大きさは 120 Ω であり、LiBOB を添加して新品正負極を使用したセル (青色の丸印) の 80 Ω に近い抵抗を示した。その一方、正極に LiBOB 由来の CEI を形成したセル (濃青色の丸印) の円弧の大きさは約 1400 Ω と極めて大きく、LiBOB を添加せずに新品正負極を使用したセル (青色の三角印) の 1800 Ω に近い値を示した。この結果は、セル抵抗の低下に大きく寄与しているのが、正極に形成された LiBOB の CEI ではなく、負極に形成された LiBOB 由来の SEI である事を明確に示している。Fig. 3-12 が示すようにセル抵抗の増加は主に正電極側が原因であるが、この Fig. 3-17b の結果は、負極側での電解液 (電解質、

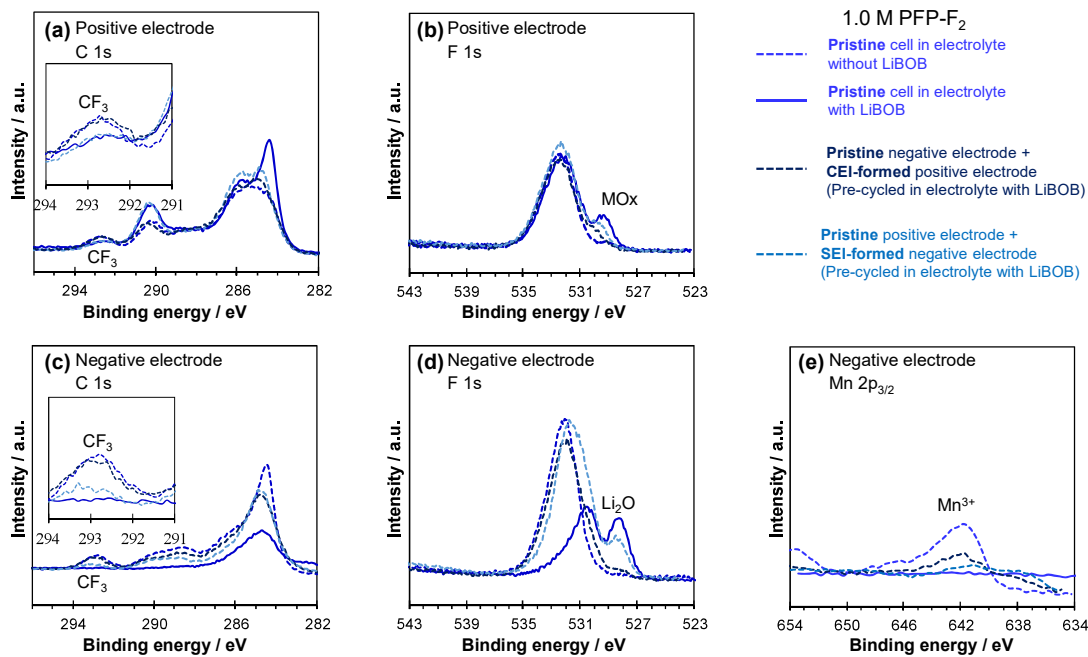


Figure 3-18. XPS spectra of recovered electrodes surface after the cycle test in PFP-F₂ electrolyte. The pristine cell data (blue solid and dotted line) is the same as in Figs. 3-13a, b. The light blue dotted line is the data of the electrodes after the cycle test using the negative electrode with SEI formed by LiBOB. And the dark blue dotted line is the data of the electrodes after the cycle test using the positive electrode with CEI formed by LiBOB.

溶媒)の分解抑制が正極側の抵抗減少に直接影響している事を強く示唆しており、提案したメカニズム (Fig. 3-16) が妥当である事を示している。

サイクル試験後の正負極の XPS スペクトルを Figs. 3-18a-e に示す。試験後の正負極共に、C1s スペクトル (Figs. 3-18a, c) にて LiBOB を含む PFP-F₂ 電解液を用いたセル (青の実線) と LiBOB の SEI が形成された負極を用いたセル (水色の点線) は、CF₃ のピークが殆ど検出されないのに対し、LiBOB が添加されていない PFP-F₂ 電解液を用いたセル (青の点線) と LiBOB の CEI が形成された正極を用いたセル (濃い青色の点線) は CF₃ のピークが確認された。この結果は、LiBOB によって CEI、SEI の両方が形成されたセルの効果 (PFP-F₂ の分解物の正負極上への堆積抑制) を、LiBOB の SEI のみが形成されたセルが再現できた事を示している。すなわち、LiBOB の SEI のみが形成されたセルは負極だけでなく、正極への PFP-F₂ の分解物の堆積を抑制した事を示している。また、LiBOB の CEI が形成された正極を用いたセルでは正極上の PFP-F₂ の堆積を抑制できないという事実もその結果を支持している。

次に、回収した正極の F1s スペクトル (Fig. 3-18b) にて、LiBOB が添加されていない PFP-F₂ 電解液を用いたセル (青の点線) では金属酸化物のピークが検出されないのに対し、CEI 付きのセル、SEI 付きのセルの順に金属酸化物のピークが増大した。これは共に正極上への電解液の分解物の堆積を防ぐ効果を有するも、その効果は SEI 付きのセルの方が大

きい事を示している（正極上を覆う堆積物が薄い）。CEI 付きのセルには PFP-F₂ の分解物の堆積を抑制する効果はない事から、正極上の堆積物が減ったのは主に溶媒の酸化分解を抑制した効果だと思われる。続いて、回収した負極の F1s スペクトル (Fig. 3-18d) では、LiBOB を含む PFP-F₂ 電解液を用いたセル(青の実線)と SEI 付きのセル (水色の点線) にて酸化リチウム (Li₂O) のピークが検出されており、これは LiBOB の分解物の堆積 (SEI 成分) を示唆している。また、LiBOB の添加により、正極からの Mn の溶出が抑制されたが (Figs. 3-13b-Mn2p_{3/2}、3-14b-Mn2p_{3/2})、LiBOB 由来の SEI と CEI の効果を比較すると、SEI の方が Mn の溶出抑制効果が高い事が示された (Fig. 3-18e)。PFP-F₂ や HHIB-F₂ の還元側での分解物が正極で Mn の溶出を引き起こした可能性が考えられる。

セル内の分解物は、分解反応が起こった電極に影響を与えるだけでなく、移動して対極にも影響を与える。この現象はクロストークとして知られている²⁸⁾。例えば、負極起点のクロストークの例として、一方の電極で発生した化学種の対極への移動を防止するため、固体 Li 伝導体をセパレーターとして使用した 2 コンパートメント型のセルを使用して高電圧で長時間保持した結果、通常のコイン型セルでは検出された化学種がコンパートメント型のセルでは検出されなかった事から、コインセルでは負極側での還元分解物が正極に移動して酸化されて、クロストーク生成物が発生したと報告されている²⁹⁾。(このクロストーク生成物は CEI の形成に影響を及ぼし、セルの容量低下や抵抗増加を引き起こした。) また、黒鉛負極をアルミナでコーティングすると、コバルト酸リチウム正極が劣化する事で知られている高電圧サイクル時の性能を向上させる事から、負極からのクロストークを原因とする正極上の堆積物の増加が抑制された結果、セルのサイクル寿命が向上したと報告されている³⁰⁾。更にはセパレーターの枚数を 1 から 3 枚に増やす事や、負極を黒鉛からチタン酸リチウムに変更することで NMC 正極上の堆積物が顕著に減少する事から、負極が正極 CEI 形成に関与している事は明らかであり、負極から正極への SEI 種の移動は最も合理的な経路であるとの報告例もある³¹⁾。そして、本節の試験の結果 (LiBOB による SEI 付きの負極を用いたセルが、PFP-F₂ 電解質を使用した際のセルのサイクル容量低下、正極の抵抗増加、そして正極への PFP-F₂ 電解質の分解物の堆積を抑制する。) も同様に、負極起点のクロストーク種の発生と、それらの正極側への影響の発現を表しており、Fig. 3-16 のメカニズムは合理的であると考えられる。

3.2.4.3 PFP-F₂ と HHIB-F₂ の還元分解機構の推測

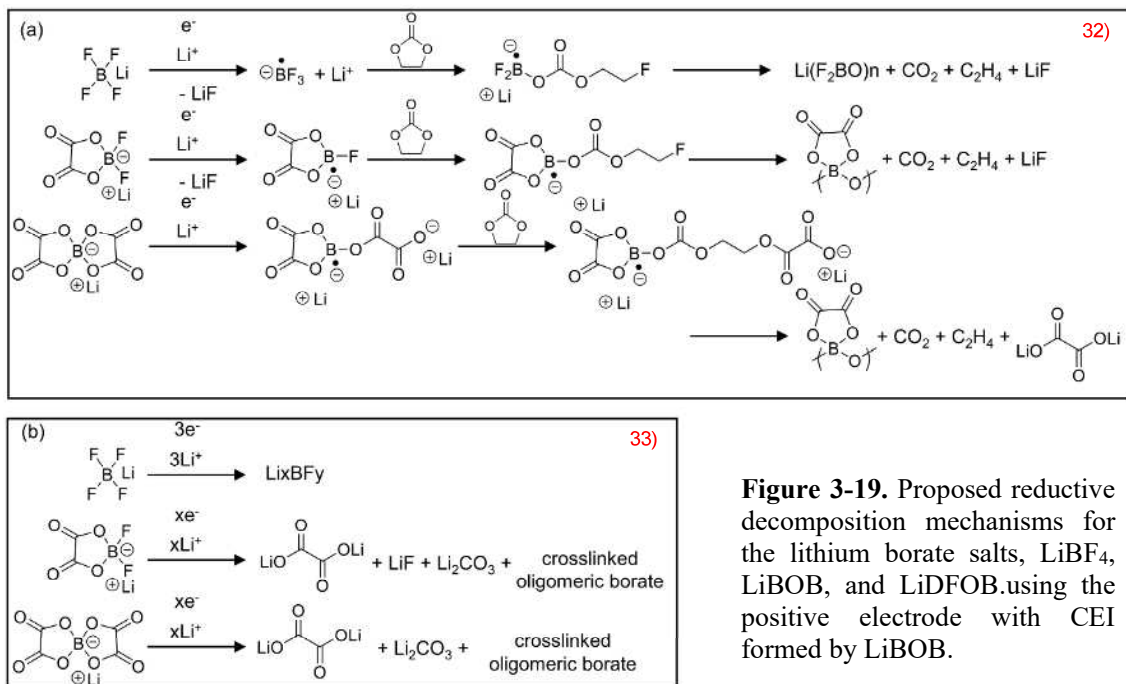


Figure 3-19. Proposed reductive decomposition mechanisms for the lithium borate salts, LiBF₄, LiBOB, and LiDFOB, using the positive electrode with CEI formed by LiBOB.

最後に、Li⁺の損失と正極側の大幅な抵抗低減、更には正極からの Mn の溶出の原因となったと思われる PFP-F₂、HHIB-F₂ の負極での還元分解物の生成メカニズムに関して推測を行った。同じホウ酸リチウム塩である LiBF₄、LiBOB そして LiDFOB の還元分解機構に関しては種々報告があり ^{32), 33)}、還元で発生したラジカル中間体が溶媒 EC と反応してオリゴマーを形成するパス (Fig. 3-19a) や、配位子やフッ素がリチウム塩として脱離するパス (Fig. 3-19b) が提案されている。PFP-F₂ や HHIB-F₂ が同様のパスで負極上にて還元分解されたとすると、還元分解生成物は Fig. 3-20 に示す化合物と推測される。これらの分解物の中でフッ化リチウムや分子量が増加したオリゴマーは電解液への溶解度が低く、負極上に析出すると考えられる。その一方で、配位子のリチウム塩や、ヘキサフルオロアセトン、そして分子量の小さいオリゴマーは電解液に溶解し、負極で更なる還元分解が進行するか、

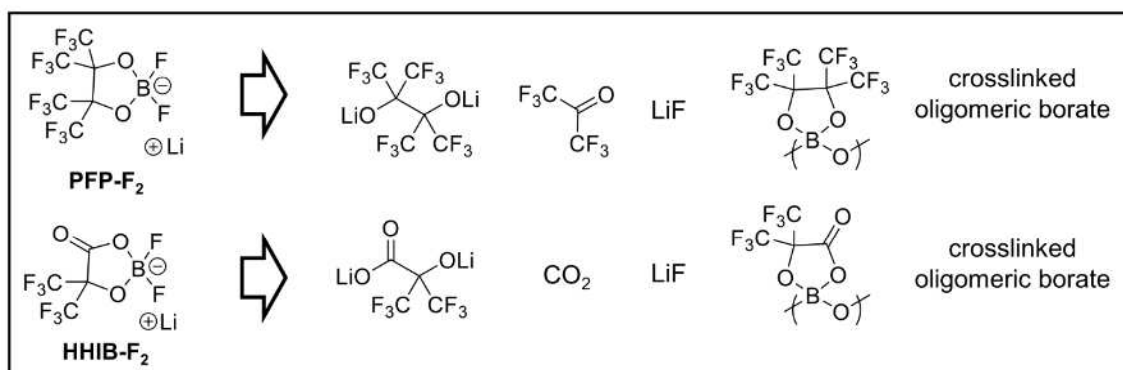


Figure 3-20. The presumptive reductive decomposition products of PFP-F₂ and HHIB-F₂.

また、正極に移動して酸化される事が予想され、これらが正極の抵抗上昇の原因化合物である可能性が考えられる。

3.3 結論

本章における研究では新規ホウ酸リチウム塩 PFP-F₂ および HHIB-F₂ を電解質として用いて、LiBOB の添加が電池性能に及ぼす影響を明らかにした。

1.0M の PFP-F₂ および HHIB-F₂ 溶液 (EC/EMC=1/2) を用いたセルでは、60°Cでのサイクル試験中に抵抗が顕著に増加したが、LiBOB の添加により抵抗が明確に減少するだけでなく、容量減少も抑制された。正極と負極を別々に分析した結果、LiBOB を添加しない場合の容量低下は PFP-F₂ および HHIB-F₂ の分解による Li⁺の損失による影響が大きく、また抵抗の増加は主に正極側が原因であった。

さらに分析を進めると、LiBOB の添加は負極での PFP-F₂ および HHIB-F₂ の還元分解を抑制し、その結果として容量が向上し、更に正極側主体のセル抵抗の増加も大幅に抑制される事が判明した。また、LiBOB を添加せず、予め LiBOB 由来の SEI を形成した負極を用いてサイクル試験を行ったところ、LiBOB を添加した場合と同傾向の結果 (サイクル容量とセル抵抗の改善) を示した。従って、負極側での PFP-F₂ および HHIB-F₂ の還元分解の抑制は、正極側の抵抗の抑制に直結しており、負極を起点とするクロストーク種の発生と、その正極抵抗への影響を強く示唆している。また、この結果は、正極抵抗を下げるためには、正極側の反応だけでなく、負極側の反応も考慮する必要がある事、またその逆もあり得ることを明らかにした。

3.5 参考文献

1. Hannan M A, Hoque M M, Hussain A, Yusof Y, Ker P J 2018 *IEEE Access* **6**, 19362.
2. Wang L F, Fang B J, Chen J S 2005 *J. Power Sources* **150** 1.
3. Nishi Y 2001 *J. Power Sources* **100** 101.
4. Wang R, Li X, Wang Z, Guo H 2016 *J. Solid State Electrochem.* **20** 19.
5. Cho I H, Kim S-S, Shin S C, Choi N-S 2010 *Electrochem. Solid-State Lett.* **13** A168.
6. Sakti A, Michalek J J, Fuchs E R H, Whitacre J F 2015 *J. Power Sources* **273** 966.
7. Son H B, Jeong M-Y, Han J-G, Kim K, Kim K H, Jeong K-M, Choi N-S 2018 *J. Power Sources* **400** 147.
8. Hall D S, Allen J P, Glazier S L, Ellis L D, Ma L, Peters J M, Hill I G, Dahn J R 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A3445.
9. Imhof R, Novák P, 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 1081.

10. Weber I, Schnaidt J, Wang B, Diemant T, Behm R J 2019 *ChemElectroChem* **6** 4985.
11. Xiao A, Yang L, Lucht B L, Kang, S-H, Abraham D P 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A318.
12. Leroy S, Martinez H, Dedryvère R, Lemordant D, Gonbeau D 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4895.
13. Andersson A M, Henningson A, Siegbahn H, Jansson U and Edström K 2003 *J. Power Sources* **522** 119.
14. Nie M, Lucht B L 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** A1001.
15. Zhang S S, Xu K, Jow T R 2006 *Journal of Power Sources* **156** 629.
16. Panitz J-C, Wietelmann U, Wachtler M, Ströbele S, Wohlfahrt-Mehrens M 2006 *J. Power Sources* **153** 396.
17. Xu K, Zhang S, Jow T R 2005 *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** A365.
18. Takahashi M, Tsujioka S, Kawabata W, Sai R, Tsutsumi H, Katayama Y 2023 *J. Phys. Energy* **5** 014003.
19. Vetter J, Novák P, Wagner M R, Veit C, Möller K-C, Besenhard J O, Winter M, Wohlfahrt-Mehrens M, Vogler C, Hammouche A 2005 *J. Power Sources* **147** 269.
20. Röder P, Stiaszny B, Ziegler J C, Baba N, Lagaly P, Wiemhöfer H-D 2014 *J. Power Sources* **268**, 315.
21. Broussely M, Biensan P, Bonhomme F, Blanchard P, Herreyre S, Nechev K, Staniewicz R J 2005 *J. Power Sources* **146** 90.
22. Milien M S, Beyer H, Beichel W, Klose P, Gasteiger H A, Lucht B L, Krossing I 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A2569.
23. Andersson A. M, Abraham D P, Haasch R, MacLaren S, Liu J, Amine K 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1358.
24. Dalavi S, Xu M, Knight B, Lucht B L 2011 *Solid-State Lett.* **15** A28.
25. Lazar M L, Lucht B L 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A928.
26. Li S, Liang Y, Xie J, Ai L, Xie Y, Li C, Wang C, Cui X 2018 *J. Electroanal. Chem.* **823** 688.
27. Xu M, Zhou L, Hao L, Xing L, Li W, Lucht B L 2011 *J. Power Sources* **196** 6794.
28. Michalak B, Berkes B B, Sommer H, Brezesinski T, Janek J. 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 211.
29. Sahore R, Dogan F and Bloom I D 2019 *Chem. Mater.* **31** 2884.
30. Jung Y S, Lu P, Cavanagh A S, Ban C, Kim G H, Lee S H, George S M, Harris S J and Dillon A C 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 213.
31. Zhang J-N, Li Q, Wang Y, Zheng J, Yu X, Li H 2018 *Energy Stor. Mater.* **14** 1.
32. Xu K, Lee U, Zhang S, Wood M, Jow T. R 2003 *Solid-State Lett.*, **6**, A144.
33. Parimalam B. S, Lucht B. L 2018 *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A251.

- 第4章 -

含フッ素ホウ酸リチウム塩の高電位向け電解質への応用

4.8V スピネルマンガン正極系

4.1 緒言

リチウムイオン電池は正極材料として LiCoO_2 や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状リチウム遷移金属酸化物が使用され、通常は上限電位 4.1V vs Li/Li^+ ^{1), 2)} で用いられている。電池のエネルギー密度は、正極材料の作動上限電位を上げる事で向上させる事が可能であり、作動電位が 4.2 V 以上の正極材料、特に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO; 作動電位 = 4.8 V) に注目が集まっている ^{3), 4), 5), 6), 7)}。しかし、LNMO の実用化は、その低いサイクル特性によって妨げられており、その主要な原因は LNMO 正極上での溶媒の酸化分解 ^{7), 8), 9)} と、HF の発生による LNMO からのマンガンの溶出である ^{3), 7), 10), 11)}。溶媒の酸化分解は正極抵抗を増加させ、分極発生の結果として容量を低下させる ^{7), 8), 9)}。また、正極から溶出したマンガンは負極にも析出し、その負極の不動態化被膜である SEI を損傷させる ^{3), 7), 10), 11)}。

この問題となっている溶媒の酸化分解による容量低下は、アジポニトリル ¹²⁾、シアノブタン ¹³⁾、無水グルタル酸 ^{14), 15)}、ホウ酸リチウム塩 ^{16), 17), 18), 19)}、トリフルオロメチル化合物 ^{20), 21), 22)} などの添加剤を用いて、高電圧正極上に CEI を形成する事で軽減できる事が知られている。また、ホウ酸リチウム塩の中でも、リチウムビス(オキサト)ホウ酸塩 (LiBOB) ^{23), 24)} や、リチウムジフルオロ(オキサト)ホウ酸塩 (LiDFOB) ^{24), 25), 26), 27)} は CEI の形成によって溶媒の分解を抑制するだけでなく、正極からのマンガンの溶出を効果的に抑制する事も報告されている。しかし、これらの添加剤の使用によってサイクル容量は改善されたものの、その改善幅は不十分であり、更に容量を向上させるための手法が強く望まれている。

第2章の研究にて開発されたジフルオロ(パーフルオロピナコラト)ホウ酸リチウム (PFP-F₂) やジフルオロ(2-ヒドロキシ-3,3,3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト)ホウ酸リチウム (HHIB-F₂) 等のトリフルオロメチル化ホウ酸リチウム塩 (Fig. 4-1) は LiPF_6 に比べて熱的に安定であるだけでなく (Fig. 2-5)、耐加水分解耐性が高く HF の発生の懸念が少ない (Fig. 2-6) 事が明らかになっている。また、第3章の研究において、負極に PFP-F₂ や HHIB-F₂ の還元分解を抑制する LiBOB の SEI を形成させたセルでは、PFP-F₂ や HHIB-F₂ の電解質としての適用が十分に可能である事が判明した。これらのトリフルオロメチル化ホウ酸塩 (PFP-F₂ や HHIB-F₂) を電解質として用いる事でセル内での HF の発生を抑制し、更には上記のトリフルオロメチル化合物やホウ酸リチウム塩と同様に正極

に CEI を形成する事で溶媒の酸化分解を抑制する事が期待される。そこで本章では、PFP-F₂ および HHIB-F₂ の 4.8V 正極系における有用性を検証するため、4.8V でのサイクル試験と、試験後の電極の解析を行った。

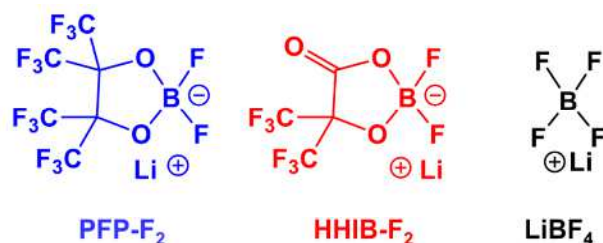
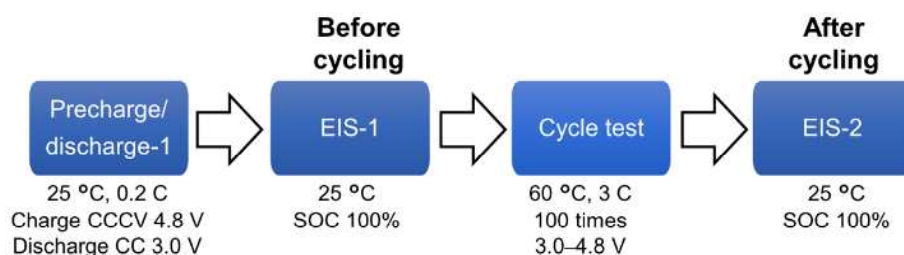


Figure 4-1. Lithium borates evaluated as an electrolyte at 4.8 V with Graphite/ LNMO full cells.

4.2 結果と考察

4.2.1 PFP-F₂、HHIB-F₂の電解質としての適用確認 (4.8 V、60°C、3 C サイクル試験)



Scheme 4-1. Procedure used for cycling tests. CCCV, CC, and SOC denote constant current/constant voltage, constant current, and state of charge, respectively. And EIS Measuring electrochemical impedance spectroscopy.

試験は手順 (Scheme 4-1) に従って進め、0.2 C で予備充放電を行った際に得られた充放電曲線を Fig. 4-2a に示す。3.2 V (4.0 V_{Li}) および 4.6 V (4.7 V_{Li}) におけるプラトーはそれぞれ Mn³⁺/Mn⁴⁺と、Ni²⁺/Ni³⁺、Ni³⁺/Ni⁴⁺ 酸化還元によるものであり^{3), 4)}、Li⁺の正極への挿入脱離が問題なく進行した事を示している。2.2V 付近のプラトーは dQ/dV プロファイル (Fig. 4-2b) の 2.2V 付近のピークに対応し、LiBOB の還元分解による SEI 形成を示している^{28), 29)}。次に、Fig. 4-2c に放電容量とクーロン効率に対するサイクルの影響を示す。PFP-F₂ および HHIB-F₂ のセルでは、クーロン効率は初期の 15 サイクル程度で安定化 (>99%) しているが、LiBF₄ の場合、15 サイクル程度で同様に安定化はするものの、クーロン効率の上限は 98%であり、リチウムの挿入脱離以外の反応 (LiBF₄ や溶媒の分解反

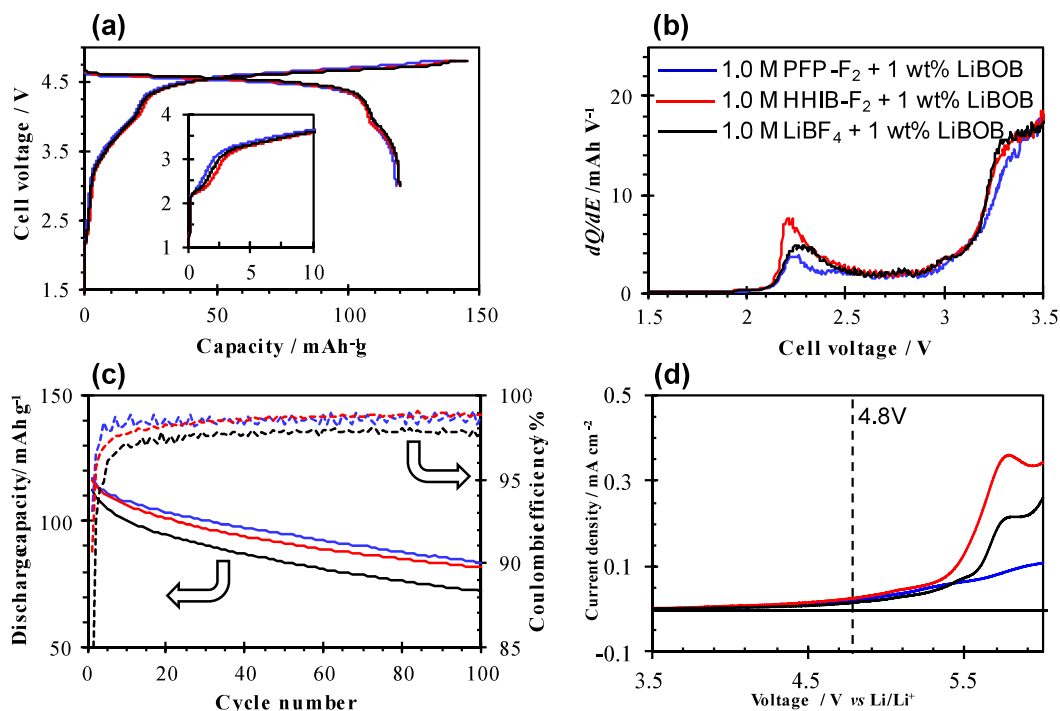


Figure 4-2. (a) Precharge/discharge curves of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite cells with different electrolytes and (b) the related differential capacity profiles recorded for precharging. (c) Effects of cycle number on the discharge capacity (solid lines) and coulombic efficiency (dashed lines) of full cells with different electrolytes. (60 °C, 3 C within a voltage range of 3.0 V to 4.8 V) (d) LSV data on the oxidation side extracted from Fig. 2-8

応等)に電子が消費されている事が分かる。100 サイクル後では PFP-F₂ (80.5 mAh g⁻¹)と HHIB-F₂ (79.3 mAh g⁻¹)は、LiBF₄ (72.1 mAh g⁻¹) よりも高い容量を示した。また、1 サイクル目と比較した場合の 100 サイクル後の容量低下は、PFP-F₂ と HHIB-F₂ では約 34.0 mAh g⁻¹ (0.39 mAh)、LiBF₄ では 40.2 mAh g⁻¹ (0.46 mAh) であった。一方、前章で実施した上限電位が 4.3 V の試験 (Fig. 3-4b : 同じ負極を使用) では、100 サイクル後の容量低下は PFP-F₂ と HHIB-F₂ で 18.0 mAh g⁻¹ (0.17 mAh)、LiBF₄ で 23.8 mAh g⁻¹ (0.23 mAh) であった。LNMO 正極を用いた 4.8 V での試験の方の容量損失が大きいのは、正極の酸化力が強いと考えられる。充放電サイクルが安定した 50 サイクル以降の平均クーロン効率は 4.8V の本試験では PFP-F₂、HHIB-F₂、BF₄ の順に 98.6、98.8、97.8%、前章の 4.3V の試験では 99.8、99.8、99.6% であり、4.8V では副反応 (溶媒や電解質の酸化分解と推測される) が進行するものの、LiBF₄ に比べて PFP-F₂、HHIB-F₂ は効率の低下を抑制していることが分かる。また Fig. 4-2d の LSV データより、何れの電解質も 4.8V では徐々に酸化されることが分かる。そのため、PFP-F₂、HHIB-F₂ が酸化分解されることで正極上に溶媒や電解質自身の酸化分解を抑制する CEI を形成した可能性が考えられ、これは次節以降の実験にて更に詳細に検証する。1 サイクル目、50 サイクル目、100 サイクル目の充放電曲線 (Figs. 4-3a、b、c) から、分極が全ての電解液でサイクル数の増加と共に増加している

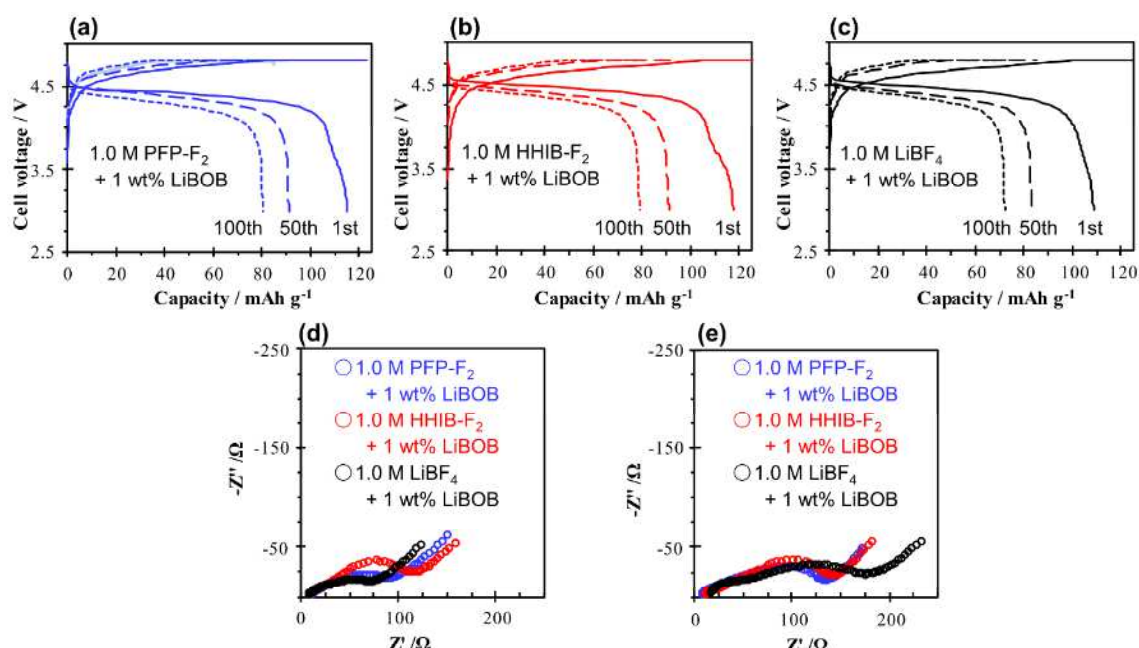
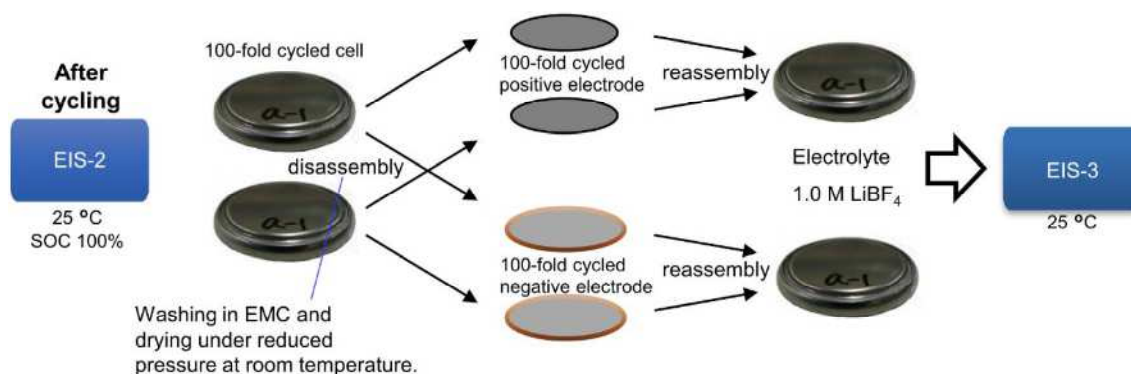


Figure 4-3 (a–c) Charge-discharge curves of full cells with different electrolytes recorded after the 1st, 50th, and 100th cycles. (d, e) Electrochemical impedance spectra recorded (d) before and (e) after the cycling test.

事が分かる。また、サイクル試験後の交流インピーダンスデータ (Fig. 4-3e) から、全ての電解液で抵抗の大きさを示す円弧がサイクル試験前 (Fig. 4-3d) に比べて増大する事も判明し、これは分極の傾向と一致している。LiBF₄ に比べて PFP-F₂ や HHIB-F₂ ではサイクル後の抵抗の増加幅が小さく (LiBF₄ の約 100 Ω に対して、PFP-F₂ と HHIB-F₂ では約 40 Ω)、LiBF₄ よりも高い平均クーロン効率やサイクル後の容量との相関が予想される。続いて、サイクル後の抵抗増加を引き起こした電極の特定 (正極か負極か) や、PFP-F₂ や HHIB-F₂ が LiBF₄ に比べて高い容量を示す理由の解明を行うため、サイクル試験後のセルを解体し、正負極を切り分けた分析を行った。

4.2.2 サイクル試験後の正負極の解析 (抵抗、容量)



Scheme 4-2. Procedure used to assemble symmetric cells.

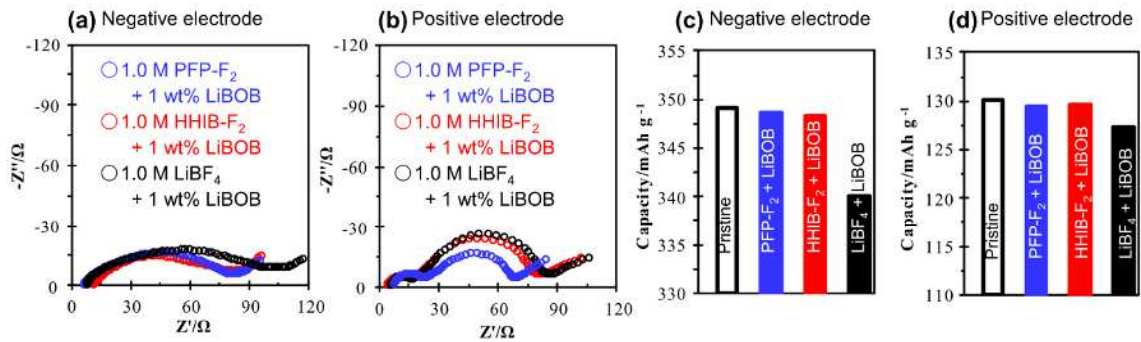
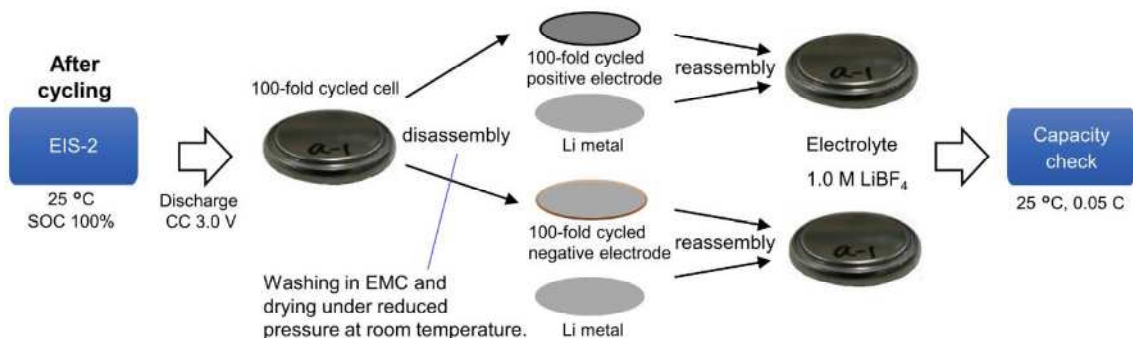


Figure 4-4. (a, b) Electrochemical impedance spectra (state of charge = 100%, 25 °C) of symmetric cells fabricated from 100-fold cycled (a) negative electrodes and (b) positive electrodes. The detailed procedure is shown in [Scheme 4-2](#). (c, d) Capacities (25 °C, 0.05 C) of half-cells constructed from lithium metal and 100-fold cycled (c) positive electrodes and (d) negative electrodes. The related charge-discharge curves are shown in [Fig. 4-5](#), and the detailed procedure is outlined in [Scheme 4-3](#).

電解質として PFP-F₂、HHIB-F₂、LiBF₄ を用いてサイクル試験を行った後の電極（回収正極、回収負極と称する）を用いて対称セル³⁰⁾（回収正極-回収正極、回収負極-回収負極）を作成した（[Scheme 4-2](#)）。この対称セルの交流インピーダンスデータを [Figs. 4-4a, b](#) に示す。この結果より、回収負極-回収負極セルの抵抗の大きさは LiBF₄ > PFP-F₂ ≒ HHIB-F₂ の順である事が示され、PFP-F₂ と HHIB-F₂ が負電極での抵抗増加を効果的に抑制していることが分かった。また、回収正極-回収正極セルの場合、抵抗の大きさに対応する円弧は PFP-F₂ が最も小さく、HHIB-F₂ と LiBF₄ はほぼ同じであった。そのため、[Fig. 4-3e](#) にて LiBF₄ の 100 サイクル後の抵抗が最も大きかったのは負極側に起因するものであり、PFP-F₂ の 100 サイクル後の抵抗が最も小さかったのは正極側に起因する事が判明した。

次に [Scheme 4-3](#) に示す手順にてハーフセルを作成し、回収負極、回収正極の容量の確認を 0.05 C の低レートで行った。新品正極、負極のデータと共に測定結果を [Figs. 4-4c, d](#) に示す。（対応する充放電曲線を [Fig.4-5](#) に示す。）回収負極の容量は PFP-F₂ (348.6 mAh g⁻¹) ≒ HHIB-F₂ (348.3mAh g⁻¹) > LiBF₄ (340.1mAh g⁻¹) の順であり、前者二つは新品負極の放電容量 349.2mAh g⁻¹ と比較し、ほとんど低下していない事が確認できた。この LiBF₄ で確認された回収負極の容量低下は対称セルで確認された抵抗の増加に関連している可能性がある。しかし、新品負極との容量差 (9.1 mAh g⁻¹) は、サイクル中の容量損失



Scheme 4-3. Procedure used to assemble lithium half-cells to check the capacity.

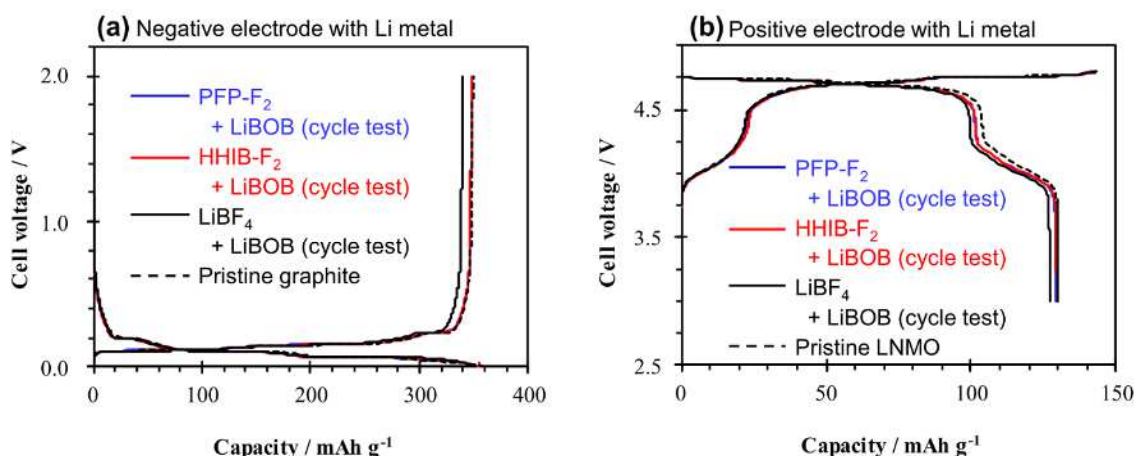


Figure 4-5. Charge/discharge curves of cells fabricated from 100-fold cycled electrodes and lithium metal (see Scheme 4-3 for detailed procedure). Charge and discharge were performed in the voltage range of 0.001–2.0 V (negative electrode) and 3.0–4.8 V (positive electrode) at 25 °C

(40.2 mAh g⁻¹) よりもはるかに小さい。それに加えて、フルセルの負極容量は、対応する正極容量の 1.7 倍であるため、負極側の上記の僅かな容量減少は、LiBF₄ でのサイクル試験後に観測された大きな容量低下の主要因であるとは考えにくい。

同様に、回収正極の容量を測定したところ、HHIB-F₂ (129.7 mAh g⁻¹) ≒ PFP-F₂ (129.4 mAh g⁻¹) > LiBF₄ (127.3 mAh g⁻¹) となり、電解質塩間に有意差は認められなかった。新品の LNMO 正極の放電容量は 130.1 mAh g⁻¹ であり、回収正極の Li⁺ の受け入れ能力には、使用した電解質塩に関わらずほとんど劣化が見られなかった。

LNMO 正極系では、電極自体の劣化以外の容量低下の原因の一つとして、溶媒の酸化分解が挙げられる^{7), 8), 9)}。PFP-F₂ や HHIB-F₂ は報告されている CF₃ 化合物^{20), 21), 22)} やホウ酸リチウム^{23), 24), 25), 26), 27)} 等と同様に正極上に CEI を形成する事で溶媒の酸化分解を抑制し、その結果として LiBF₄ よりも高い容量と低い正極抵抗を示した可能性が考えられる。そこで次に、正極上に PFP-F₂ や HHIB-F₂ 由来の CEI が形成されていることの確認、更には LiBF₄ で見られた負極側での抵抗増加の原因を探るため、回収正負極の表面分析を XPS および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。

4.2.3 サイクル試験後の正極堆積物の解析 (XPS、SEM)

Figs. 4-6a、b、c は XPS 測定にて回収正極の表面に観測された各成分 (Fig. 4-7) のピークを面積比率で示したものである。HHIB-F₂ と LiBF₄ では C1s と F1s スペクトルに強い PVDF のピークが観察されたが、PFP-F₂ ではこれらのピークはかなり弱く、PFP-F₂ では

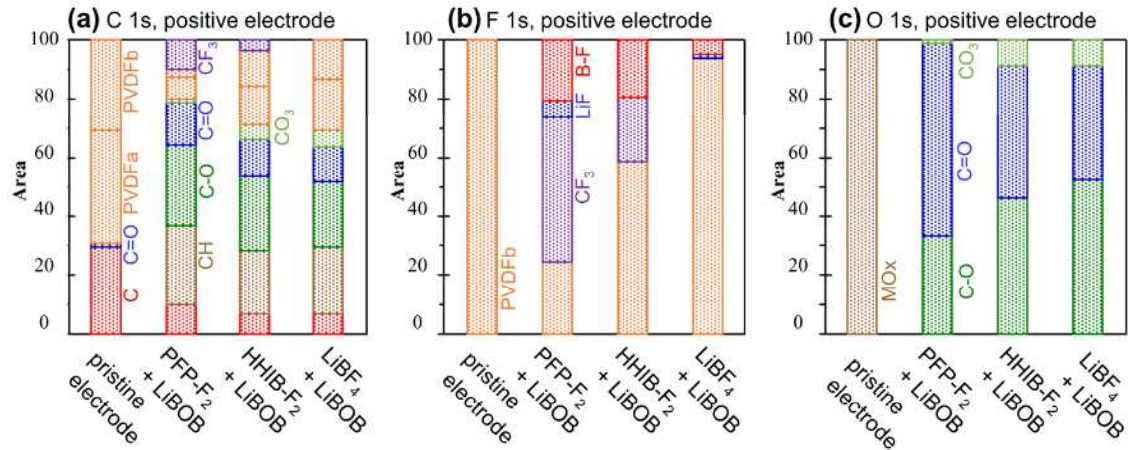


Figure 4-6. Surface compositions of 100-fold cycled (a-c) positive electrodes expressed as area fractions of (a) C 1s, (b) F 1s, and (c) O 1s peaks. PVDFa and PVDFb in C 1s spectra indicate the C–H and C–F bonds of PVDF, respectively.

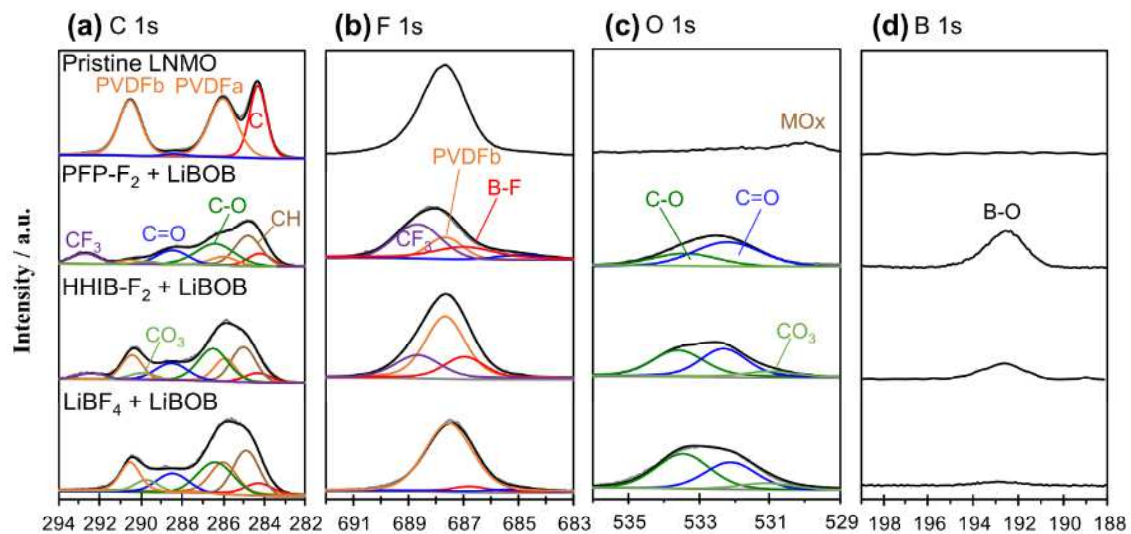


Figure 4-7. (a) C 1s, (b) F 1s, (c) O 1s, and (d) B 1s spectra of 100-fold cycled (4.8 V, 3 C, 60 °C) positive electrodes. C 1s peaks around 286.0 and 290.5 eV were attributed to the C–H and C–F bonds of PVDF, respectively³¹⁾. The C–F peak of PVDF was also observed in the F 1s spectrum at ~687.6 eV^{31), 32), 33)}. Peaks at 285.0, 286.5, 288.5, and 289.5 eV were identified as C–H^{32), 34)}, C–O^{32), 33), 34)}, C=O^{32), 33)}, and CO₃^{31), 34)}, respectively. O 1s peaks around 533.5^{31), 33), 35)}, 532.0^{31), 33), 35)}, and 531.0 eV^{32), 33), 35)} were ascribed to C–O, C=O, and CO₃, respectively. The C 1s peak around 292.5 eV was ascribed to CF₃^{22), 36)} and corresponds to the F 1s peak at 688.5 eV^{22), 36)}. The peak around 687.0 eV, also appearing in the F 1s spectrum, was attributed to B–F^{31), 35), 36), 37)}, and the peak at 685.0 eV^{31), 32), 33), 35), 37)} was attributed to LiF. The B 1s peak around 192.5 eV was ascribed to B–O bonds^{26), 31), 35)}.

それ以外の電解質塩に比べて表面により多くの堆積物が形成されたと考えられる。また、LNMO 正極上で EC が酸化分解され、正極表面にポリエチレンカーボネートが堆積する事が知られている⁸⁾。今回の測定でも全ての電解質塩の C1s および O1s スペクトルにて、対応する CO₂ および C-O ピークが検出された。なお、LiBF₄ の場合は、酸素を含むピークは全て溶媒由来であるが、PFP-F₂ と HHIB-F₂ の場合、酸素を含むピークの一部は PFP-F₂ と HHIB-F₂ 自身の酸化分解生成物であると考えられる。実際に、PFP-F₂ と HHIB-F₂ の存在下でサイクル試験を行った正極の C1s、F1s スペクトルからは CF₃ ピーク、B1s スペクトルからは B-O ピークが検出されており (Fig. 4-7)、PFP-F₂ や HHIB-F₂ が酸化分解されたことが示唆される。これら電解質塩由来の堆積物 (CF₃ と B-O) のピークは HHIB-F₂ よりも PFP-F₂ の方が強く、正極表面上の堆積物の量が多い事が推測される。これは HHIB-F₂ よりも PFP-F₂ の方が弱い PVDF ピークが観測された事も一致する。正極上の堆積物の存在は SEM 画像でも確認する事ができる (Fig. 4-8)。40,000 倍の倍率の画像では PFP-F₂ の場合に正極活物質表面の平滑性が失われている事が確認できる。PFP-F₂ や HHIB-F₂ の酸化分解物とは異なり、LiBF₄ の酸化分解物 (LiF とホウ素成分) は微かなピークが確認されるのみであり (Fig. 4-7)、観察された析出物の CEI としての効果は弱いと予想される。

PFP-F₂ と HHIB-F₂ は、LSV データ (Fig. 4-2d) によればこれらの電解質塩の酸化が進行する 4.8 V でも安定したサイクル挙動を示しただけでなく、サイクル後の正極から構成されたセルの抵抗は LiBF₄ よりも低い値を示した。さらに、PFP-F₂ および HHIB-F₂ に由来する堆積物が正極表面に検出された。これらの事実を考慮すると、CF₃ および B-O 部位を含むこれらの堆積物が CEI として作用し、溶媒や電解質自身の連続的な酸化分解を抑制し、容量低下を抑制したと推測する事ができる。

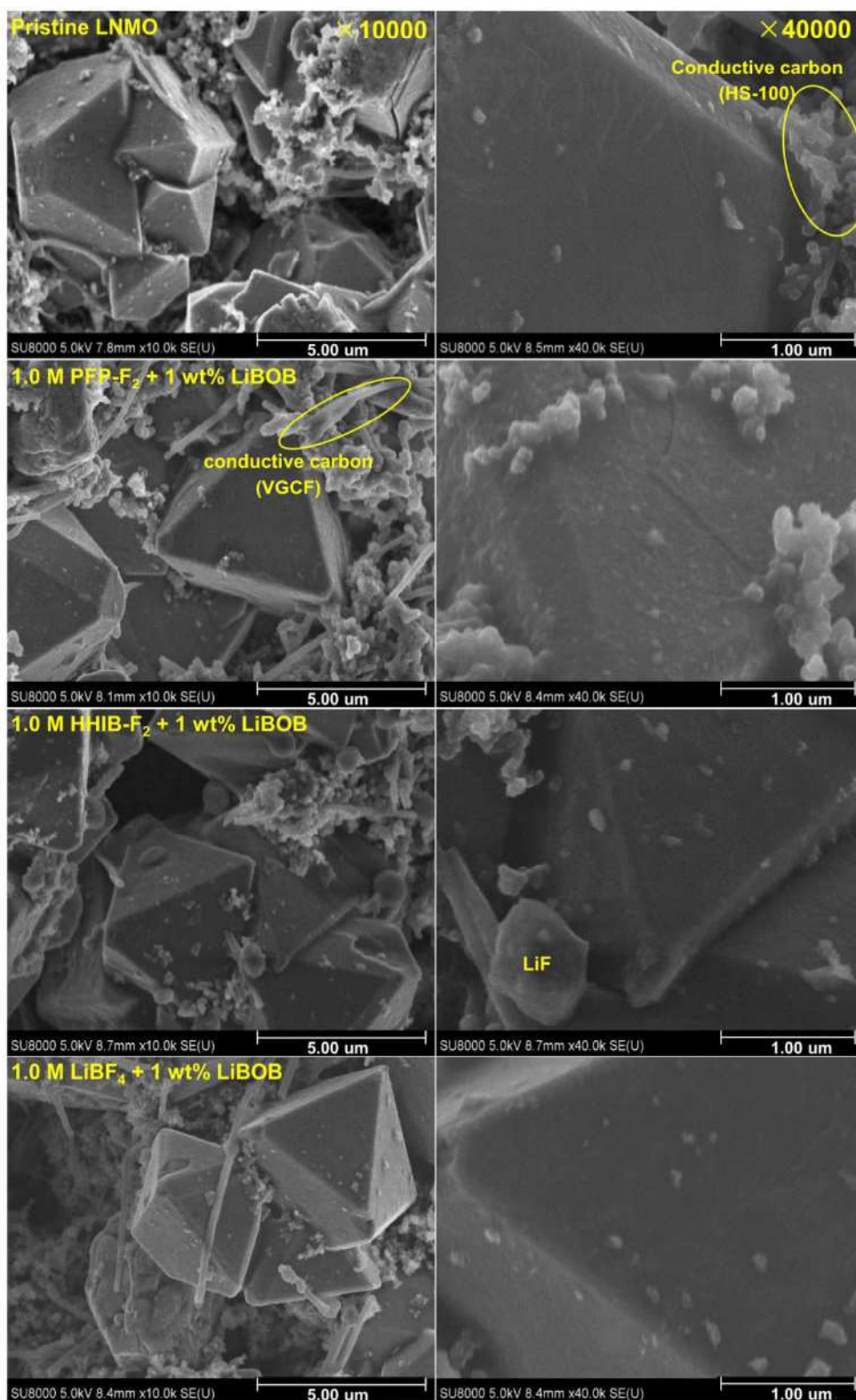


Figure 4-8. Scanning electron microscopy (SEM) images of pristine and 100-fold cycled (4.8 V) positive electrodes.

4.2.4 サイクル試験後の負極堆積物の解析 (XPS、SEM、EDX)

Figs. 4-9a、b、c は XPS 測定にて回収負極の表面に観測された各成分 (Fig. 4-10) のピークを面積比率で示したものである。3 つの電解質塩を用いた全ての負極において、電解質塩に由来するホウ素成分、少量の LiF、溶媒由来の CO₂ および C-O 部分の存在が観察された。そして PFP-F₂ および HHIB-F₂ では、正極の場合と同様に、電解質塩に由来する CF₃ 基を示すピークが観察された。また、SEM では黒鉛表面に析出物の存在も確認され (Fig. 4-11)、特に LiBF₄ では直径 0.5 μm 前後の粒子の析出も観察された。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) (Fig. 4-12) マッピングにて解像度は低いが見られた粒子状析出物は酸素とフッ素を含むことが判明し、これは溶媒と電解質の複合分解生成物と思われる。この LiBF₄ でのみ見つかった粒子状析出物は、LiBF₄ のみで見られた負極の抵抗上昇と容量低下に関係している可能性がある。

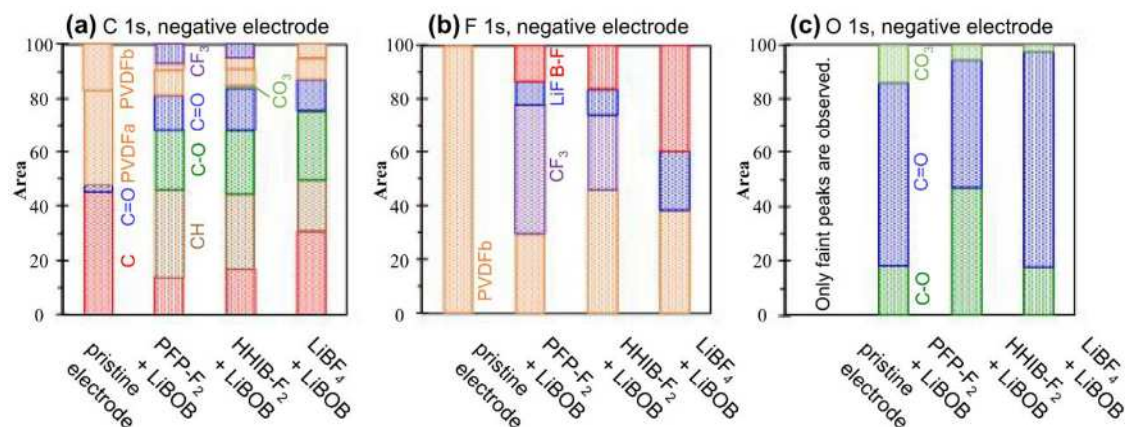


Figure 4-9. Surface compositions of 100-fold cycled (a-c) negative electrodes expressed as area fractions of (a) C 1s, (b) F 1s, and (c) O 1s peaks. PVDFa and PVDFb in C 1s spectra indicate the C-H and C-F bonds of PVDF, respectively.

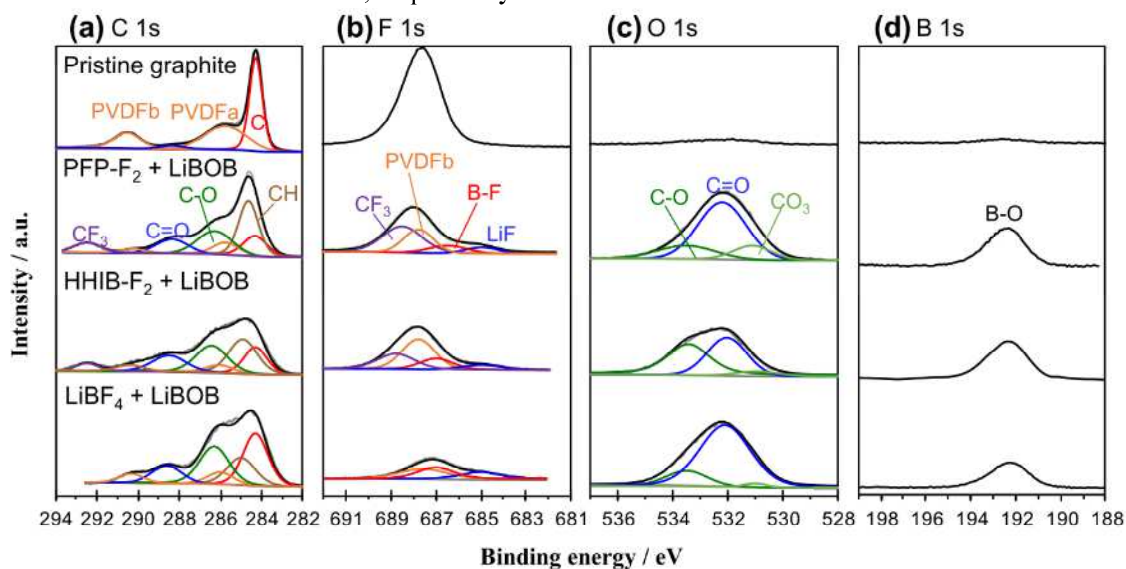


Figure 4-10. (a) C 1s, (b) F 1s, (c) O 1s, B 1s, and Mn 2p_{3/2} spectra of 100-fold cycled (4.8 V, 3 C, 60 °C) negative electrodes.

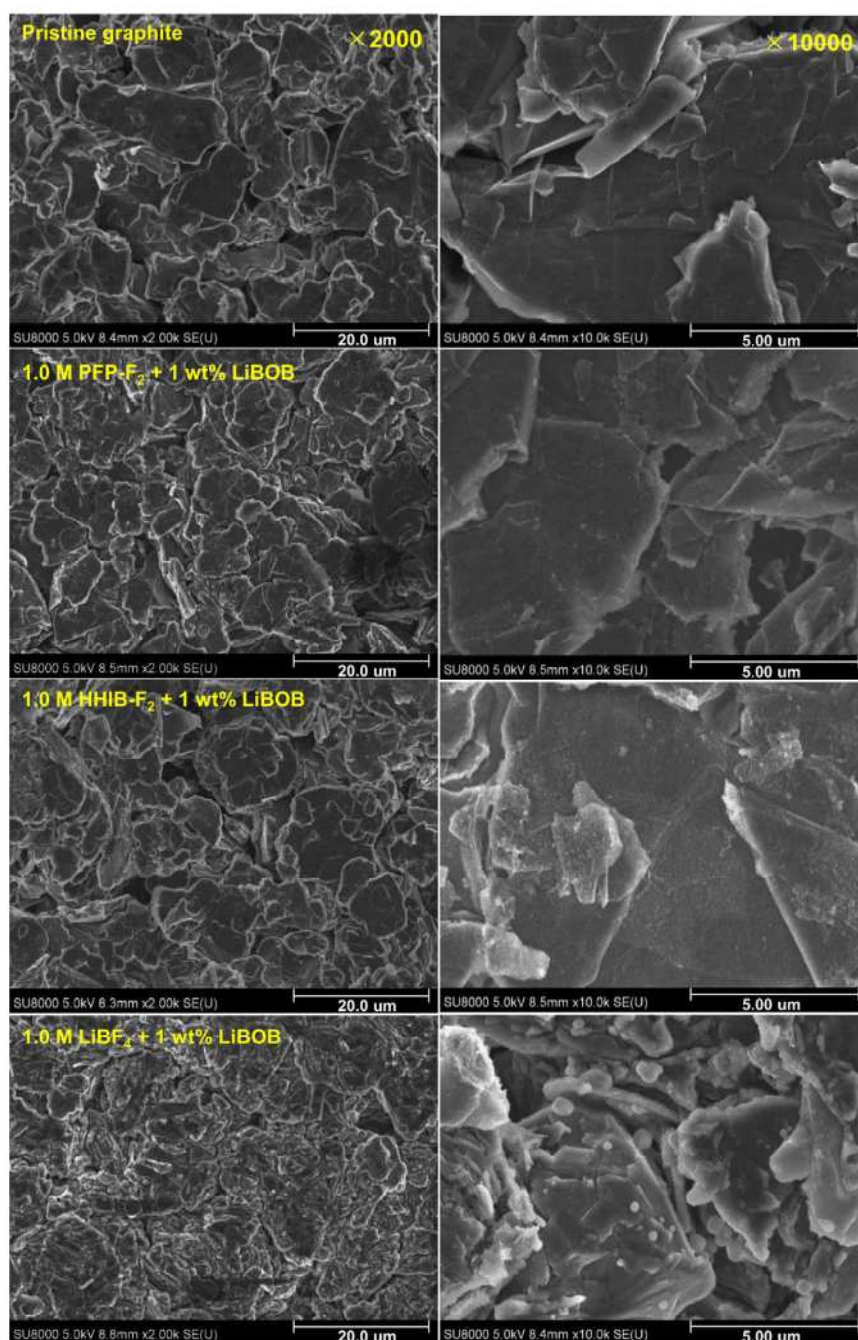


Figure 4-11. SEM images of pristine and 100-fold cycled (4.8 V) negative electrodes.

以上の通り、XPS と SEM 分析により、PFP-F₂ と HHIB-F₂ で正極に電解質由来の堆積物が見られ、予想通り CEI を形成している可能性が高いことが明らかになった。そこで次に、この CEI 形成の原因となる PFP-F₂ と HHIB-F₂ の酸化分解物の生成機構を明らかにするため、XPS による電解質自身の分析と密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。

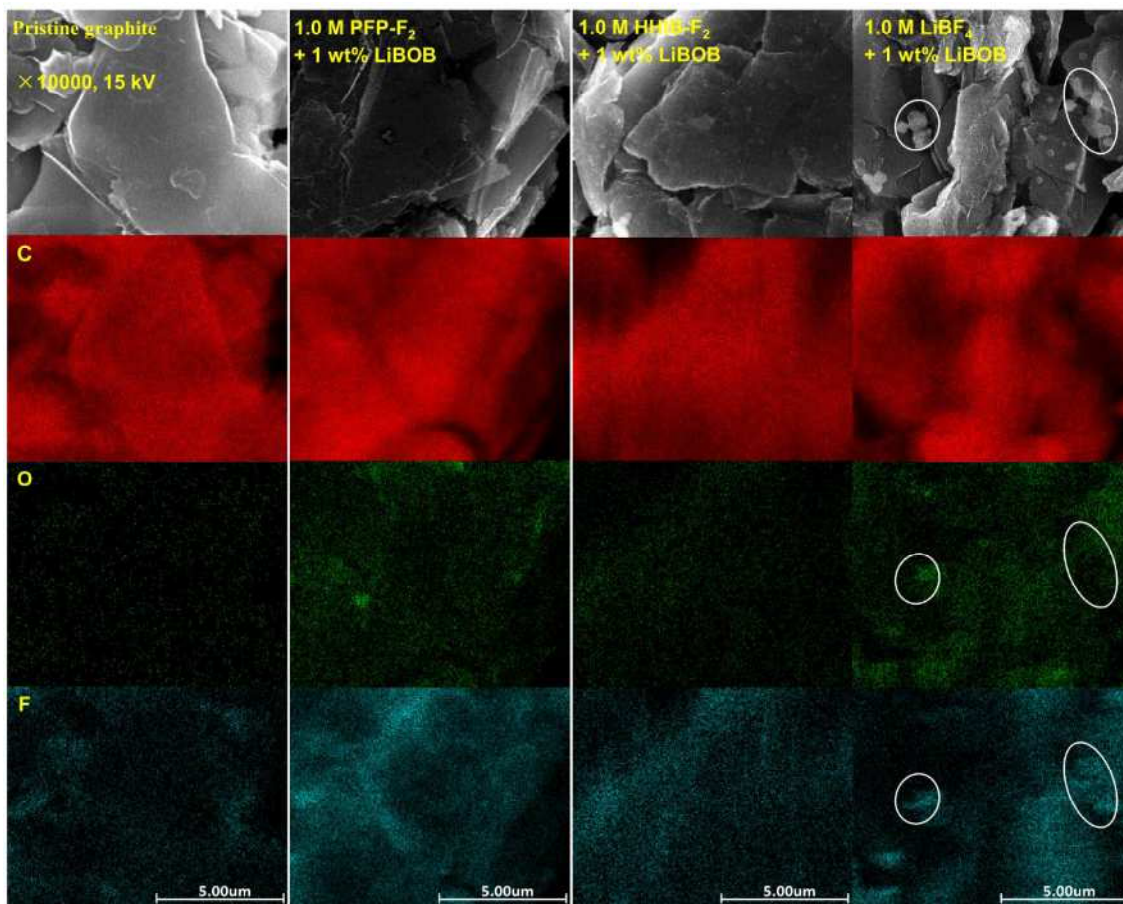


Figure 4-12. SEM images and related elemental distributions obtained for pristine and 100-fold cycled (4.8 V) negative electrodes. Particulate deposits are indicated by white circles (far right column).

4.2.5 PFP-F₂ と HHIB-F₂ の酸化分解機構の推測

各電解質の単体状態での XPS スペクトルを Fig. 4-13 に示す。PFP-F₂ の C1s スペクトルでは CF₃(292.4eV)と C-O(288.0eV)のピークが見られた。この PFP-F₂ 中の C-O のピークは試料を保持するために使用した導電テープに含まれるアクリル樹脂の C-O (286.0eV) よりも高いエネルギーに位置しており、2 つの CF₃ 基の電子吸引効果が強いことを示している。F1s スペクトルの 688 eV 付近のピークは CF₃ と B-F 結合に対応する。LiBF₄ の B-F ピークの位置を基準として、687.1eV のピークを PFP-F₂ の B-F 結合に、688.3eV の残りのピークを CF₃ に割り当てた。これらのピークに加えて、685.0eV に予想外にも元々は PFP-F₂ に含まれていなかった LiF のピークが確認された。LiDFOB が LiF と 3 配位ホウ素化合物に可逆的に解離することを考えると³⁸⁾、PFP-F₂ にも同様の平衡が存在する可能性がある。従って XPS 測定時に高真空に長期間さらされる間に 3 配位ホウ素化合物が揮発し、LiF の

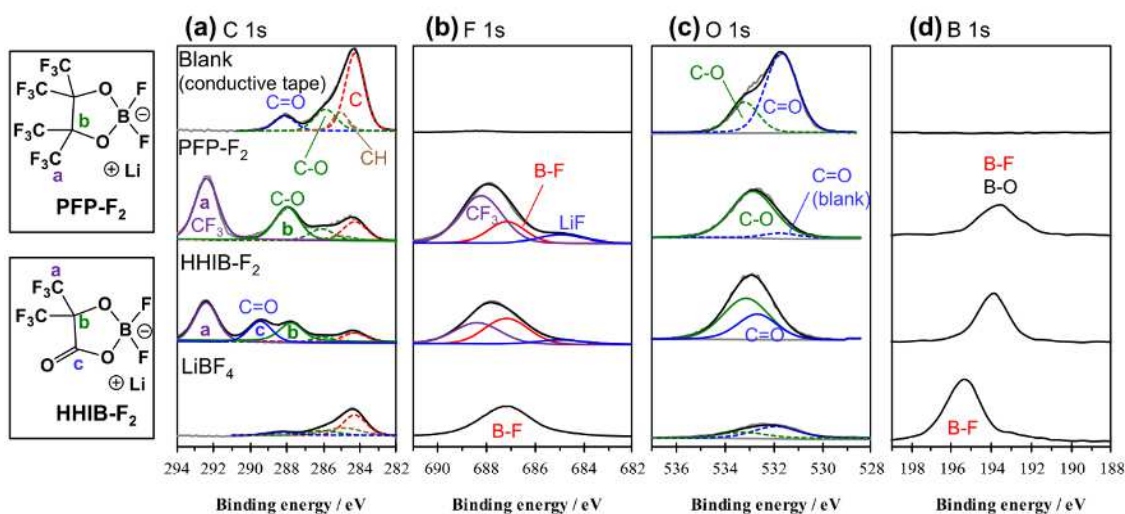
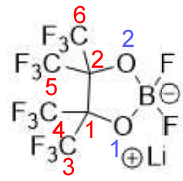
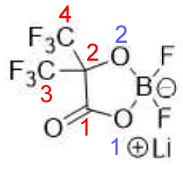


Figure 4-13. (a) C 1s, (b) F 1s, (c) O 1s, and (d) B 1s spectra of PFP-F₂, HHIB-F₂, LiBF₄, and the conductive carbon tape used as a support. Each electrolyte salt was examined in its isolated pure powder form. Peaks derived from the acrylic resin and carbon-containing conductive tape used to support the samples were observed for all salts.

み残留したと推測される。O 1s スペクトルでは、観察された 532.8eV のピークにアクリル樹脂の C=O、C-O ピークが埋もれているが、C=O よりも更に強度の小さいアクリル樹脂の C-O ピークは無視することができる。そこで、533.0 eV のピークを PFP-F₂ の C-O 結合に割り当てた。同様の手順で HHIB-F₂ のピークを割り当てたところ、292.4eV と 688.4eV のピークは CF₃、287.9eV と 532.9eV のピークは C-O、289.5eV と 532.6eV のピークは CO₂、そして 687.1eV のピークは B-F 結合と帰属された。単体の PFP-F₂ および HHIB-F₂ の CF₃ ピーク (C1s, F1s) の位置は、回収電極上で観測されたピークと非常に近い。このことから、電解質由来の、正極および負極に析出した分解生成物は、CF₃ 基の近傍で元の電解質と構造が類似している、すなわち、-(CF₃)₂C-骨格が保持されている可能性が高いと考えられる。この推測は、CF₃ 基の根元 (Fig. 4-13 の PFP-F₂ の構造式の b の位置) にある炭素の結合エネルギーを分析することで確認できるはずであるが、関連する炭素のピークは溶媒分解生成物のピークと重なっており、分析できなかった。次に、単体の PFP-F₂ と HHIB-F₂ の B1s ピークはそれぞれ 193.6eV と 193.9eV に観測された一方で、回収正極上の分解物の B1s ピークは 192.5eV (Fig. 4-7d) に観測されている。LiBOB の場合、開環によってホウ素に結合する電子吸引基が減少し、B1s ピークが低結合エネルギー側にシフトすることが知られている^{39), 40)}。従って、HHIB-F₂ と PFP-F₂ の B1s ピークも開環によって低エネルギー側にシフトしたと考えられる。

続いて、DFT 計算によって、酸化分解メカニズムに関するさらなる知見が得られた。具体的には、PFP-F₂ と HHIB-F₂ の最安定構造における各結合の長さを、通常状態と 1 電子酸化状態で比較した (Table 4-1)。その結果、PFP-F₂ では B-O1 結合が、HHIB-F₂ では B-O1 結合と C1-C2 結合が 1 電子酸化状態で伸びており、酸化の際に容易に切断されると推

Table 4-1. Bond length changes resulting from one-electron oxidation determined by DFT calculations at B3LYP / 6-31+G(d,p) (charge 0) and UB3LYP / 6-31+G(d,p) (charge +1) levels.

	Lithium borate	Bond	Bond length [Å]		Increment
			Charge 0	Charge +1	
 PFP-F ₂		C1-C2	1.643	1.634	-0.009
		B-O1	1.460	1.627	0.166
		B-O2	1.531	1.479	-0.052
		C1-O1	1.377	1.350	-0.027
		C2-O2	1.392	1.389	-0.004
 HHIB-F ₂		C1-C2	1.578	1.701	0.123
		B-O1	1.462	1.554	0.093
		B-O2	1.520	1.538	0.017
		C1-O1	1.325	1.259	-0.066
		C2-O2	1.398	1.345	-0.053

測された。Fig. 4-14 に XPS による電解質単体の解析と DFT 計算結果に基づく PFP-F₂ と HHIB-F₂ の酸化分解メカニズム案を示す。PFP-F₂ の場合、安定なヘキサフルオロアセトンの形成により、B-O1 結合と C1-C2 結合が開裂し、ラジカル中間体が生成する。HHIB-F₂ も同様に安定な CO₂ の放出とともに開裂し、同じラジカル中間体を生成する。同じホウ酸リチウム型化合物である LiBOB と LiDFOB についても、B-O 結合と C-C 結合の開裂から始まる同様の酸化分解メカニズムが提案されている (25), (27), (41)。生成したラジカル中間体の反応は、2 つの経路をたどると予想される。経路 A では、ヘキサフルオロアセトンの生成に伴い、ジフルオロボランラジカルが生成し、このラジカルは EC と連鎖反応し、最終的

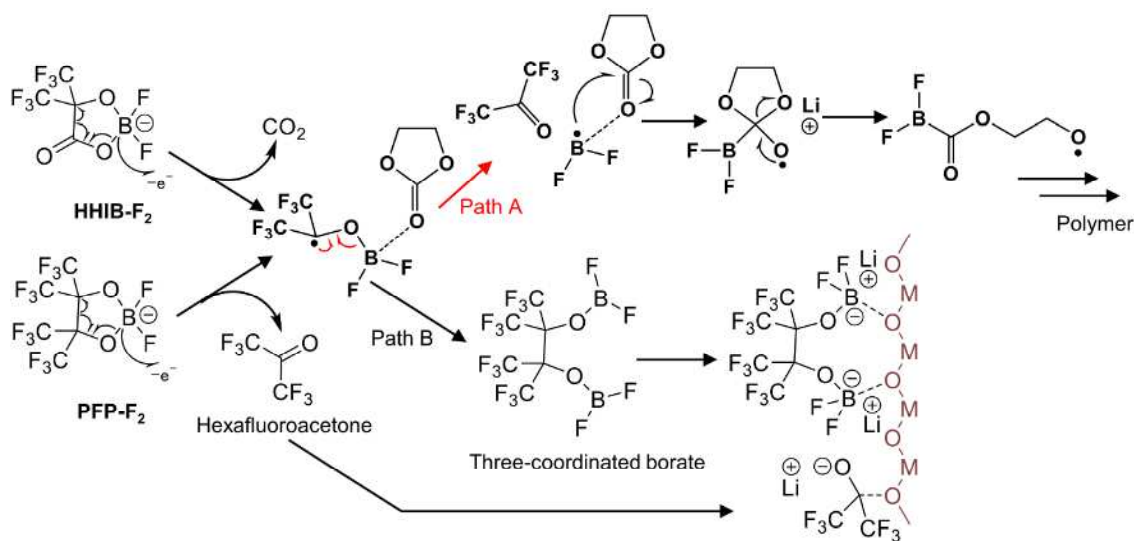


Figure 4-14. Proposed oxidative decomposition mechanism of PFP-F₂ and HHIB-F₂. M-O-M-O means the positive electrode surface.

にはポリマーを生成することが知られている^{26), 27)}。経路Bではカップリング反応によってジオール型の3配位ホウ酸エステルが生成するが、このことはB1sピークの低エネルギーへのシフトと一致している。そしてこの3配位ホウ酸エステルは、正極の金属酸化物に配位してCEIを形成することができる^{25), 41), 42)}。また、PFP-F₂やHHIB-F₂の酸化分解に伴って発生したヘキサフルオロアセトン²⁹⁾は、電子求引性の強いCF₃基によってC=Oへの求核攻撃を非常に受けやすくなっていることを考えると、正極の金属酸化物中の酸素原子の非共有電子対の配位によって形成されるアセタール型アルコキッドは安定であると考えられる。そしてこのアルコキッド型のヘキサフルオロアセトンもまた、効果的なCEIとして作用することが報告されている²⁹⁾。また、PFP-F₂とHHIB-F₂は正極上に組成が類似した堆積物を形成したが(Figs. 4-6, 4-7)、PFP-F₂はHHIB-F₂よりも高い容量と低い抵抗を示した。この差異はPFP-F₂の方が電解質に由来する堆積物が大きく形成されたことと関連していると考えられ、酸化分解時に供給されるヘキサフルオロアセトンの量の違いによるものと推測される。

次の節では、この3配位ホウ酸エステルとCF₃種によって形成されるCEIの効果をさらに詳しく調べるため、ECを含まないEMCベースの電解液での60°Cサイクル試験を行った。(LNMO正極を用いた場合、ECのCEI無しでは4.5~4.7Vの間でLi⁺のインターカレーション/デインターカレーションが進行しない事が知られている²⁰⁾。また、EC由来のCEIが形成されない系において正極側の電位による影響を比較するため、合わせてNMC111正極を使用した上限電位4.3Vでのサイクル試験(EMCベースの電解液)も行った。

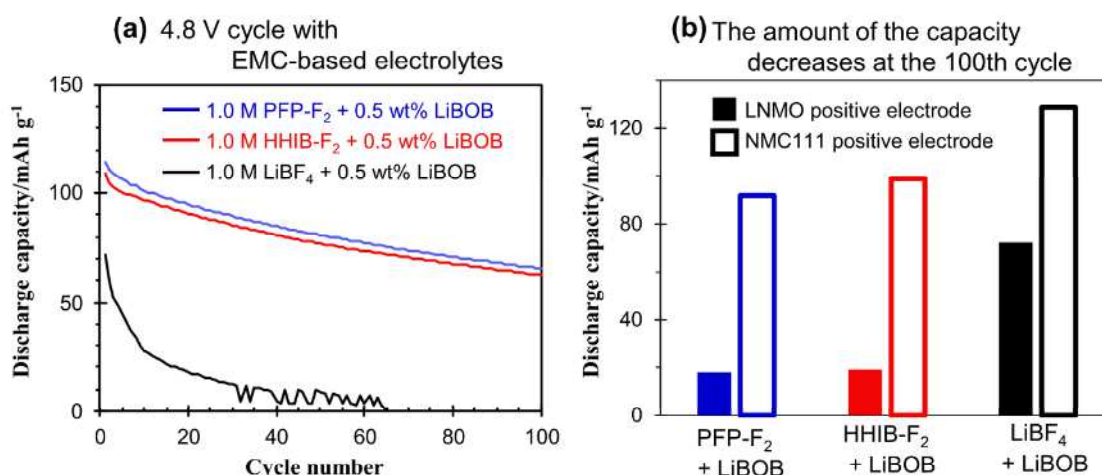


Figure 4-15. (a) Results of cycling test conducted at 3 C, 60 °C, and an upper potential limit of 4.8 V using the LNMO positive electrode and EMC-based electrolytes. (b) The amount of decrease in discharge capacity at the 100th cycle when the electrolyte is replaced from EC/EMC-based to EMC-based. Both negative electrodes are made of graphite, with an upper potential limit of 4.8 V for the LNMO positive electrode and 4.3 V for the NMC111 positive electrode.

4.2.6 PFP-F₂とHHIB-F₂由来の酸化分解物によるSEIとCEIの効果確認

Fig. 4-15a は、LNMO 正極、黒鉛負極、そして電解質 (PFP-F₂、HHIB-F₂、LiBF₄) の 1.0 M EMC ベースの電解液を用いたセルのサイクル挙動 (3.0~4.8 V) を示している。LiBOB の添加量は、EMC への溶解度が限られているため、0.5wt%とした。また、EC/EMC ベースの電解液を使用した結果 (Fig. 4-2c) と比較した際の、100 サイクル目の容量の低下幅を Fig. 4-15b (クローズドバー) に示した。PFP-F₂とHHIB-F₂では、EC 由来の CEI が形成されない事で 20mAhg⁻¹程度の容量低下は見られたものの、安定した充放電サイクルが見られた。一方、LiBF₄では異常が観察され、40 サイクル前に充放電がほとんどできなくなった事から、PFP-F₂とHHIB-F₂由来の CEI には LNMO 正極上での Li⁺のインターカレーション/デインターカレーション反応を安定化させる効果があることが示唆された。この効果は、リチウム金属と LNMO 正極を使用したハーフセルによる CV チャート (Fig. 4-16) から確認する事ができる。EC の有無にかかわらず、PFP-F₂とHHIB-F₂の酸化側の CV サイクルは類似していることが観察された (安定化は 2 サイクル目以降に起こり、酸化ピークは 3.1、4.2、4.7 V 付近に現れた) が、これとは対照的に LiBF₄を用いたハーフセルでは、EC の存在下では他の電解質と同様のピークが生じるものの、EC の非存在下ではこれらのピークは消失するか強度を失っており、EC による CEI 無しでは正極への Li⁺のインターカレーション/デインターカレーション反応が正常に進行しない事を示している。

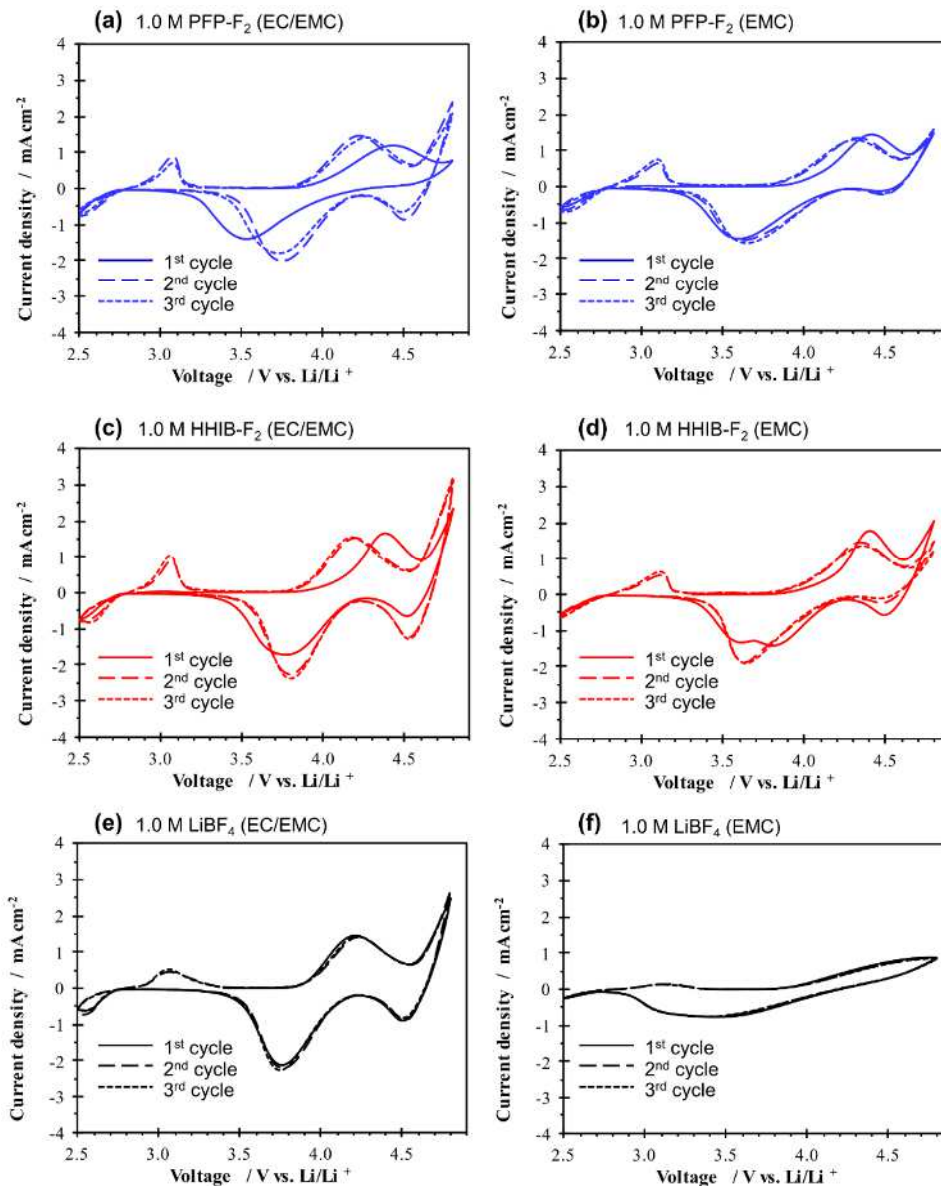


Figure 4-16. Cyclic voltammograms of (a, b) PFP-F₂, (c, d) HHIB-F₂, and (e, f) LiBF₄ solutions in (a, c, e) EC/EMC and (b, d, f) EMC recorded at a scan rate of 1 mV s⁻¹ and 25 °C for lithium half-cells and LNMO positive electrodes as working electrodes.

次に、上限電位 4.3V のサイクル試験にて、電解液を EC/EMC ベースから EMC ベースに置き換えた場合の 100 サイクル目の容量の低下幅を Fig. 4-15b (白抜きのバー) に示した。(低下幅の算出に使用した EMC ベースの電解液での 4.3 V サイクル試験の容量推移を Fig. 4-17a に、4 種 (正極 2 種、ベース溶媒 2 種) のサイクル試験における 100 サイクル目の容量を Fig. 4-17b に示す。EC/EMC ベースの電解液での、4.3V サイクル試験のデータは 3 章の Fig. 3-4b と、4.8V サイクル試験のデータは本章の Fig. 4-2c と同一のものである。)

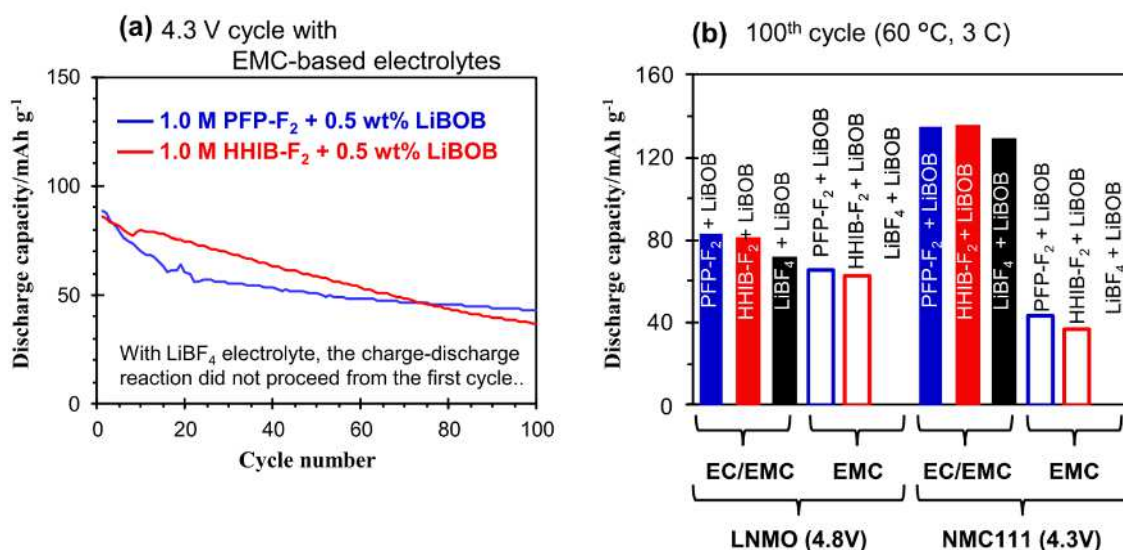


Figure 4-17. (a) Results of cycling test conducted at 3 C, 60°C, and an upper potential limit of 4.3 V using the NMC111 positive electrode and EMC-based electrolyte. (b) Capacity after 100 cycles. The EC/EMC-based electrolytes contain 1.0 wt% LiBOB and EMC-based electrolytes contain 0.5 wt% LiBOB. When LNMO positive electrode and EMC-based LiBF₄ electrolyte were used, charge-discharge reaction did not progress after around 40 cycles (Figure 4-15a); when NMC111 positive electrode and EMC-based LiBF₄ electrolyte were used, charge-discharge reaction did not progress at the first cycle.

この結果から、上限電位 4.8V (LNMO 正極) における試験に比べて 4.3V (NMC111 正極) における試験の方が、EC を外したことによる容量低下が大きい事が明らかとなった。しかし、Fig. 4-18 の LNMO または NMC111 正極を使用したリチウム金属ハーフセルでの充放電試験の結果に示す通り、PFP-F₂ や HHIB-F₂ を用いた場合、どちらの正極を使用しても充電反応は正常に進行する。1 サイクル目では EC を使用した電解液 (緑) と同じ放電容量を示し、また 10 サイクル後でも充放電挙動に変化は見られない。(その一方、LiBF₄ では 1 サイクル目から充電の末期に、EMC の酸化分解と思われる異常が生じている。) そのため EMC ベースの電解液での 4.3 V サイクル試験で見られた、4.8V 系に比べて顕著な容量低下は正極や上限電位の違いが原因であるとは考えにくい。そこで次に EMC ベースの電解液の負極側の影響に関する調査を行った。

黒鉛負極と金属リチウムを用いたハーフセルでの充放電試験の結果を Fig. 4-19 に示す。何れの電解質も 1 サイクル目の容量は EC を使用した電解液 (緑) に劣り、更に 5 サイクル目では容量が殆ど得られなくなった。この結果より、PFP-F₂ や HHIB-F₂ を用いた場合 (LiBF₄ も)、EC 無しでは、黒鉛への Li⁺のインターカレーション/デインターカレーション反応が正常に進行しない事は明らかである。(EC 由来の分解物は酸化側だけでなく、還元側での安定した充放電反応のためにも必要であることが知られている。^{43) .44)} しかし、Fig. 4-15a に示した結果の通り、4.8 V でのサイクル試験では、PFP-F₂ や HHIB-F₂ を用いた場合は EMC ベースの電解液でも安定した充放電反応が進行する。この理由は、4.8 V 正

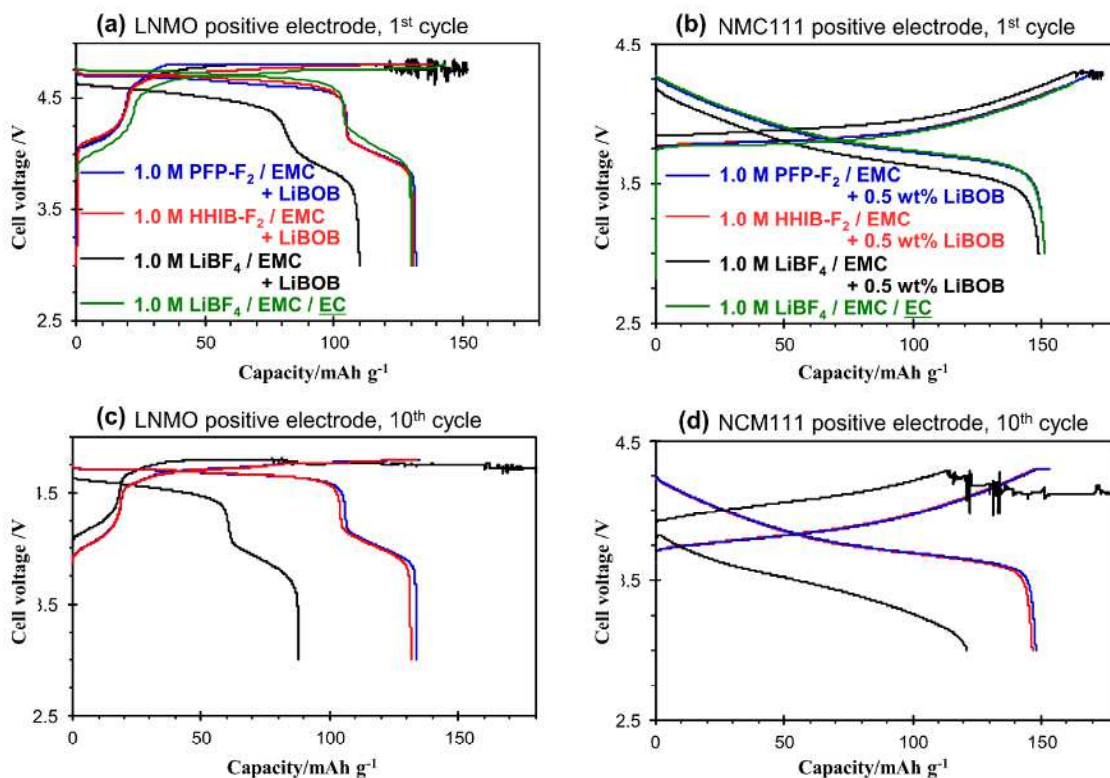


Figure 4-18. Charge-discharge curves for lithium metal half-cell. Charging and discharging were performed at 0.2C and 25°C. The voltage range was 3.0 to 4.8 V for the LNMO positive electrode and 3.0 V to 4.3 V for the NMC111 positive electrode. Except for the EC/EMC-based LiBF₄ electrolyte contains 0.5 wt% LiBOB. (a) First cycle of cells with LNMO positive electrode. (b) First cycle of cells with NMC111 positive electrode. (c) Tenth cycle of cells with LNMO positive electrode. (d) Tenth cycle of cells with NMC111 positive electrode.

極上で生成した PFP-F₂ や HHIB-F₂ 由来の酸化分解物が負極に SEI を形成したためだと推測される。4.8V サイクル試験後の負極表面には、PFP-F₂ および HHIB-F₂ 由来の析出物が観察された (Figs. 4-9a, b, 4-10a, b) が、同じ黒鉛負極を使用し、LNMO に換えて NMC111 正極を用いた 4.3V サイクル試験後の負極表面には、PFP-F₂ および HHIB-F₂ 由来の析出物は観察されなかった (第 3 章、Figs. 3-13b, 3-14b)。これらの観察結果は、4.8 V 正極を用いた場合に、PFP-F₂ および HHIB-F₂ の酸化分解物由来の負極 SEI が形成されたとする仮説を支持している。この仮説を Fig. 4-20 に図示した。LNMO 正極での酸化分解にて発生した、ジオール型の 3 配位ホウ酸エステルやヘキサフルオロアセトンが負極に移動し SEI を形成したと推測される。

この正極側で発生した化学種が負極に影響を与えるクロストーク現象は、例えば LNMO からのマンガンの溶解と、そのマンガンの負極への析出が代表的な例である。また、使用される溶媒に対して不活性であると考えられるリチウムチタン酸化物負極系では、負極上に析出物が存在することから、LNMO 正極側で形成された酸化分解生成物が負極に移動することが示唆されている⁴⁵⁾。

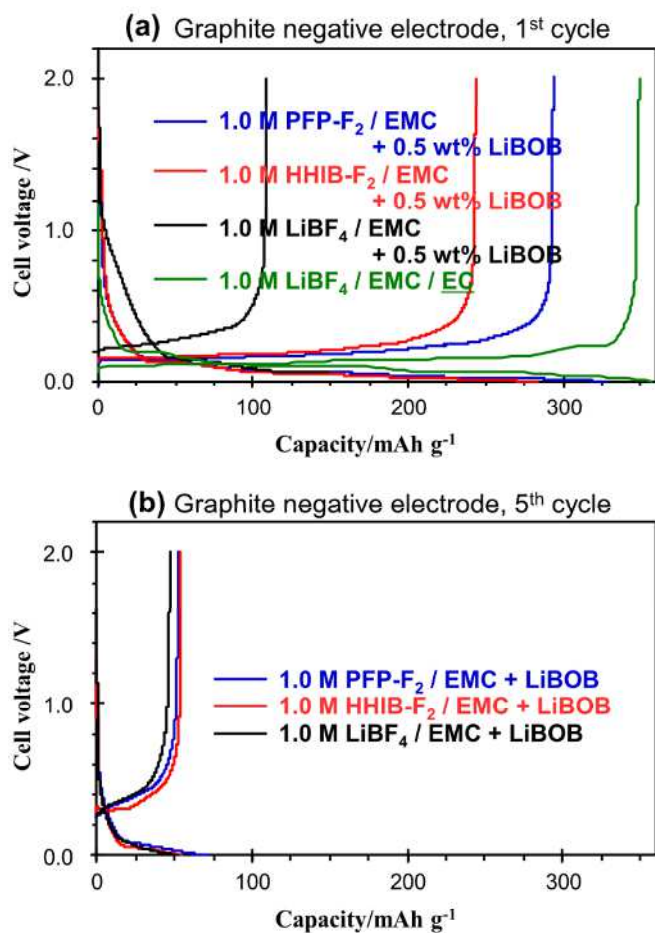


Figure 4-19. Charge-discharge curves for lithium metal half-cell. Charging and discharging were performed at 0.2C and 25 °C. The voltage range was 0.001 to 2.0. Except for the EC/EMC-based LiBF₄ electrolyte contains 0.5 wt% LiBOB. (a) First cycle of cells with graphite negative electrode. (b) Fifth cycle of cells with graphite negative electrode.

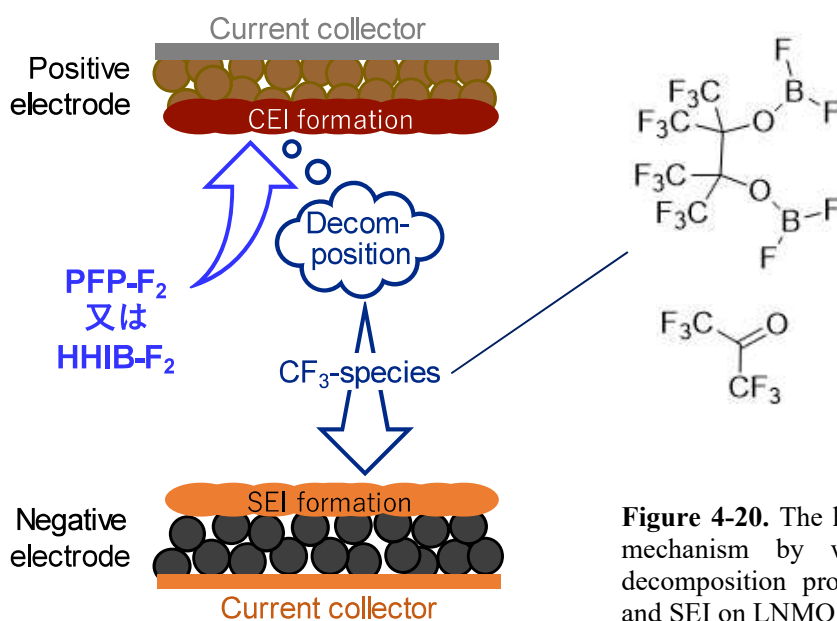


Figure 4-20. The hypothesis of the mechanism by which oxidative decomposition products form CEI and SEI on LNMO electrode.

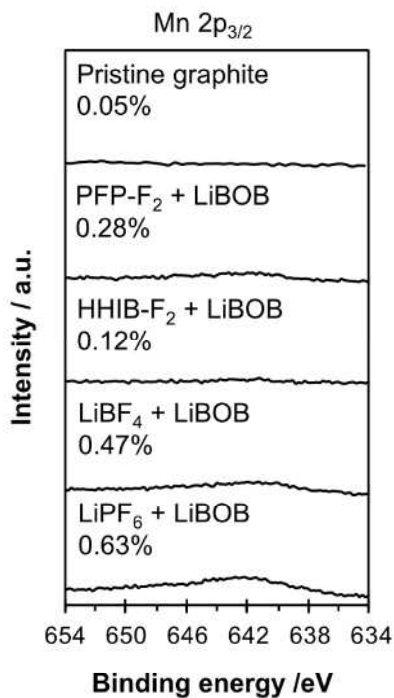


Table 4-2. Analysis of electrolyte exposed to atmosphere. (Difference before and after exposure)

Electrolyte (EC/EMC solution)	Free acid [wt. ppm]	H ₂ O [wt. ppm]
1.0 M PFP-F ₂	10	340
1.0 M HHIB-F ₂	30	300
1.0 M LiPF ₆	380	15

Figure 4-21. Mn 2p_{3/2} spectra and relative atomic concentrations of 100-fold cycled (4.8 V, 3 C, 60 °C) negative electrodes.

最後に、EC/EMC ベースの電解液での 4.8 V サイクル試験後の負極の Mn 2p_{3/2} スペクトルと、全元素に占める Mn の相対比率を Fig. 4-21 に示す。PFP-F₂、HHIB-F₂、LiBF₄ だけでなく、比較の為に同条件でサイクル試験を行った LiPF₆ のデータも併せて掲載した。PFP-F₂、HHIB-F₂ ではマンガンの負極への析出を示す明確なピークは見られなかった。また、相対元素比率では約 0.1 から 0.3% で Mn が見られるも、LiPF₆ に比べると半分以下であった。PFP-F₂、HHIB-F₂ 電解質塩を用いた系では、塩の酸化分解にて形成された CEI が Mn の溶出を抑制したと推測される。また、Mn の溶出が少ない事は、PFP-F₂、HHIB-F₂ が HF を発生させにくい性質も影響していると考えられる。1.0 M の各電解質塩を含む EC/EMC ベースの電解液を大気（露点 15°C）に 5 分間晒した後に測定した ¹⁹F-NMR のチャート（Fig. 4-22）では、LiPF₆ 電解液にて加水分解物であるジフルオロリン酸リチウム（LiPO₂F₂）や HF が検出されるのに対して、PFP-F₂、HHIB-F₂ では加水分解物は確認できない。また、Table 4-2（第二章の Fig. 2-7 のデータから抜粋）に 5 分間の大気暴露にて増加した遊離酸（HF の重量濃度に変換）、水分の量を示す。LiPF₆ 電解液では大気から吸収された水は殆どが加水分解にて消費され遊離酸（HF に該当）が発生したのに対し、PFP-F₂、HHIB-F₂ ではそのまま水として電解液中に残存している事が分かった。この結果から、PFP-F₂ や HHIB-F₂ は正極からの金属溶出を引き起こす HF を発生させにくい電解質塩であることが確認できた。

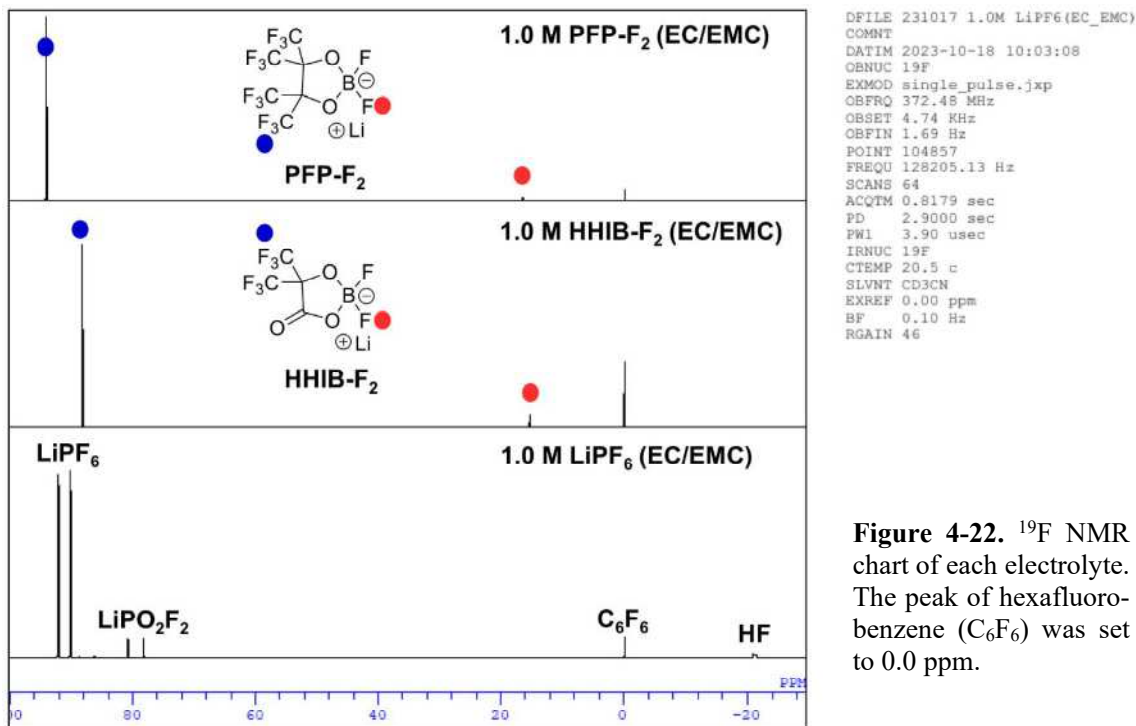


Figure 4-22. ^{19}F NMR chart of each electrolyte. The peak of hexafluorobenzene (C_6F_6) was set to 0.0 ppm.

4.3 結論

電解質としての新規ホウ酸リチウム（PFP- F_2 およびHHIB- F_2 ）が4.8Vでの電池性能に及ぼす影響を明らかにした。PFP- F_2 とHHIB- F_2 の1.0M溶液（EC：EMC=1：2（v/v），1.0 wt% LiBOB）を電解液として用いたセルは，60°C，4.8Vでの100サイクル後において， LiBF_4 を用いたセルよりも高容量で低抵抗であった。100サイクル後の正極を分析した結果、正極はほとんど劣化しておらず、新品正極の97.9～99.7%の容量を維持していた。この場合、サイクルによる容量低下の主な原因は電解液中の塩や溶媒の分解と、分解生成物の電極への堆積による抵抗の増大と考えられた。これらの堆積物を分析した結果、正極側にPFP- F_2 とHHIB- F_2 に由来する CF_3 とB-O結合を含むCEIが形成されており、このCEIが容量向上と低抵抗化に強く寄与していることが示唆された。PFP- F_2 とHHIB- F_2 の酸化分解は、C-C結合とB-O結合の開裂を伴う開環によって進行し、ジオール型の3配位ホウ酸エステルとヘキサフルオロアセトンが生成する酸化分解機構を提案した。正負極への安定なLi挿入・脱離に不可欠なEC由来のCEIやSEIが形成されないEMC溶液中でのサイクル試験により、PFP- F_2 やHHIB- F_2 の酸化分解物がCEIを形成して正極での充電反応を安定化するだけでなく、同酸化分解物が負極にSEIを形成することで、ECのSEI無しでも黒鉛へのLiの挿入・脱離を可能にすることが明らかとなった。従って、PFP- F_2 およびHHIB- F_2 は、LNMO等の高電位正極に適した電解質塩であると言える。（CEIとSEIの形成が可能。）負極側で還元分解によりSEIを形成することを意図した添加剤は、LNMO

等の高電位正極では強い酸化作用により意図しない酸化的分解が起こり、十分に SEI を形成できない可能性がある。本章で得られた知見、酸化分解物が負極 SEI を形成するという方法は、高電位正極から構成された電池の性能をさらに向上させる効果的な SEI 形成に向けて新たな道を示すものである。

4.4 参考文献

1. Ellis B. L, Lee K T, Nazar L F 2010 *Chem. Mater.* **22** 691.
2. Manthiram A. 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 176.
3. Dong H, Zhang Y, Zhang S, Tang P, Xiao X, Ma M, Zhang H, Yin Y, Wang D, Yang S. 2019 *ACS Omega* **4** 185.
4. Liu G Q, Wen L, Liu Y M 2010 *J. Solid State Electrochem.* **14** 2191.
5. Li W, Song B, Manthiram A 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3006.
6. Ma J, Hu P, Cui G, Chen L 2016 *Chem. Mater.* **28** 3578.
7. Zou Z, Xu H, Zhang H, Tang Y, Cui G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 21368.
8. Yang L, Ravdel B, Lucht B L 2010 *Electrochem. solid-state lett.* **13** A95.
9. Lu D S, Yuan L B, Li J L, Huang R Q, Guo J H, Cai Y P 2015 *J. Electroanal. Chem.* **758** 33.
10. Lu D S, Xu M, Zhou L, Garsuch A, Lucht B L 2016 *J. Electrochem. Soc.* **160** A3138.
11. Wang R, Li X, Wang Z, Guo H 2016 *J. Solid State Electrochem.* **20** 19.
12. Li S, Zhao D, Wang P, Cui X, Tang F. 2016 *Electrochim. Acta* **222** 668.
13. Han S, Zhang H, Fan C, Fan W, Yu L 2019 *Solid State Ion.* **337** 63.
14. Wang Z, Dupré N, Lajaunie L, Moreau P, Martin J-F, Boutafa L, Patoux S, Guyomard D 2012 *J. Power Sources* **215** 170.
15. Bouayad H, Wang Z, Dupré N, Dedryvère R, Foix D, Franger S, Martin J-F., Boutafa L, Patoux S, Gonbeau D, Guyomard D 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 4634.
16. Dong Y, Young B T, Zhang Y, Yoon T, Heskett D R, Hu Y, Lucht B L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 20467.
17. Li Y, Veith G. M, Browning K L, Chen J, Hensley D K, Paranthaman M P, Dai S, Sun X-G 2017 *Nano Energy* **40** 9.
18. Janssen P, Kasnatscheew J, Streipert B, Wendt C, Murmann P, Ponomarenko M, Stubbmann-Kazakova O, Rösenthaller G-V, Winter M, Cekic-Laskovic I 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A3525.
19. Xu M, Zhou L, Dong Y, Tottempudi U, Demeaux J, Garsuch A, Lucht B L 2015 *ECS Electrochemistry Letters* **4** A83.
20. von Cresce A, Xu K, 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A337.
21. von Aspern N, Röser S, Rezaei Rad B, Murmann P, Streipert B, Mönnighoff X, Tillmann S. D,

- Shevchuk M, Stubbmann-Kazakova O, Röschenthaler G.V, Nowak S, Winter M, Cekic-Laskovic I 2017 *J. Fluor. Chem.* **198** 24.
22. Milien M S, Beyer H, Beichel W, Kloese P, Gasteiger H. A, Lucht B L, Krossing I 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A2569.
23. Xu M, Zhou L, Dong Y, Chen Y, Garsuch A, Lucht B L 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A2005.
24. Wang S, Hu H, Yu P, Yang H, Cai X, Wang X 2018 *J. Appl. Electrochem.* **48** 1221.
25. Shkrob I A, Zhu Y, Marin T W, Abraham D P 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 23750.
26. Li S, Liang Y, Xie J, Ai L, Xie Y, Li C, Wang C, Cui X 2018 *J. Electroanal. Chem.* **823** 688.
27. Zhu Y, Li Y, Bettge M, Abraham D P 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A2109.
28. Panitz J-C, Wietelmann U, Wachtler M, Ströbele S, Wohlfahrt-Mehrens M 2006 *J. Power Sources* **153** 396.
29. Xu K, Zhang S, Jow T R 2005 *Electrochem. solid-state lett.* **8** A365.
30. Momma T, Yokoshima T, Nara H, Gima Y, Osaka T 2014 *Electrochim. Acta* **131** 195.
31. Lazar M L, Lucht B L 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A928.
32. Andersson A M, Abraham D P, Haasch R, MacLaren S, Liu J, Amine K 2002, *J. Electrochem. Soc.* **149** A1358.
33. Dalavi S, Xu M, Knight B, Lucht B L 2011 *Solid-State Lett.* **15** A28.
34. Andersson A M, Henningson A, Siegbahn H, Jansson U, Edström K 2003 *J. Power Sources* **119–121** 522.
35. Qiao L, Cui Z, Chen B, Xu G, Zhang Z, Ma J, Du H, Liu X, Huang S, Tang K, Dong S, Zhou X, Cui G 2018 *Chem. Sci.* **9** 3451.
36. Leroy S, Martinez H, Dedryvère R, Lemordant D, Gonbeau D 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4895.
37. Park J W, Park D H, Go S, Nam D-H, Oh J, Han Y-K, Lee H 2022 *Energy Storage Materials* **50** 75
38. Shui Z S 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1423.
39. Xu K, Lee U, Zhang S S, Jow T R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A2106.
40. Schedlbauer T, Rodehorst U C, Schreiner C, Gores H J, Winter M 2013 *Electrochim. Acta* **107** 26.
41. Wang Y, Xing L, Tang X, Li X, Li W, Li B, Huang W, Zhou H, Li X 2014 *RSC Adv.* **4** 33301.
42. Ha S-Y, Han J-G, Song Y-M, Chun M-J, Han S-I, Shin W-C, Choi N-S 2013 *Electrochim. Acta* **104** 170.
43. Aurbach D 2000 *J. Power Sources* **89** 206.
44. Imhof R, Novák P 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 1081.
45. Dedryvère R, Foix D, Franger S, Patoux S, Daniel L, Gonbeau D 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10999.

- 第 5 章 -

総括

現行の 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旨とする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

(Fig. 5-1 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。

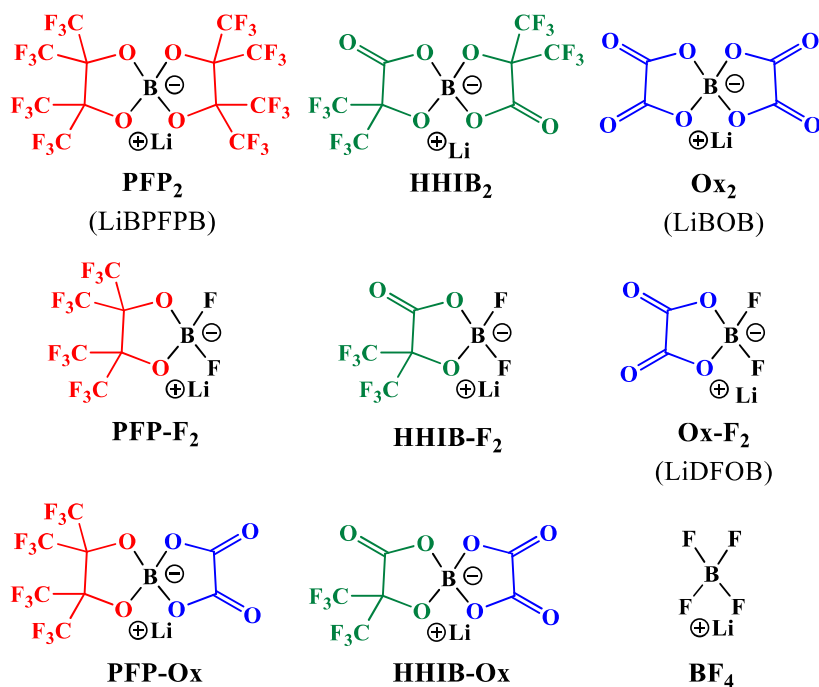


Figure 5-1. Lithium borates used for the tests.

第2章 新規含フッ素ホウ酸リチウム塩の開発

LIB 用の電解質用途を目的とした新規ホウ酸リチウム塩型化合物 (PFP-F₂, PFP-O_x, HHIB₂, HHIB-F₂, HHIB-O_x) の合成に成功した。安定性 (電気化学的安定性、熱安定性、加水分解耐性) とイオン伝導度、そして不働態被膜形成効果の有無を調査した結果、何れも酸化側の電位窓は BF₄ と同等である事が確認され、更に最低でも 140°C以上の高い熱安定性を有する事も確認できた。中でも CF₃ 基を含む HHIB 基を配位子とする HHIB₂ は 350°Cまでの最も優れた熱安定性を示した。また、CF₃ 基の導入により加水分解耐性も向上し、この HHIB₂ や PFP-F₂ は水溶液中での高い安定性を示した。そして、イオン伝導度に関しては、何れも LiBF₄ 以上の高い値を示し、特に HHIB-F₂ は LiBF₄ の約 2 倍の値を示した。このイオン伝導度の向上に関する CF₃ 基の寄与を調査した結果、¹¹B NMR、ラマン分光測定、及びイオニシテーターにより、置換した CF₃ 基の効果によってホウ素中心の電子密度が下がり、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大きく、CF₃ 基の数を増やして解離度を上げて、アニオンサイズの増大に伴う移動度の低下によって、イオン伝導度の大幅な向上には繋がらない事も明らかになった。最終的に、HHIB-F₂ が最も高いイオン伝導度を示したのは、1 分子の HHIB 基のホウ酸リチウム塩への組み込みが、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だと考えられる。

第3章 新規含フッ素ホウ酸リチウム塩のチウムイオン二次電池電解質への応用

ー 4.3V 三元系遷移金属酸化物正極 ー

不働態被膜形成効果を有し、イオン伝導度が最も高い HHIB-F₂ と、不働態被膜形成効果を有し、イオン伝導度が LiBF₄ 以上且つ加水分解耐性に特に優れた PFP-F₂ に関して、LIB 用の電解質としての性能を検証した。1M の EC/EMC (体積比 1/2) 溶液を調製し、コイン型セルを用いて 60°Cでのサイクル試験性能を評価した結果、100 サイクル後の容量は HHIB-F₂ が LiBF₄ を大きく上回ったものの、PFP-F₂ に関しては連続的に容量が低下した。また、HHIB-F₂ のサイクル試験後の容量は優れるもののセルの抵抗が非常に大きく、共に課題の残る結果となった。その原因として還元耐性の不足が推測されたため、負極に強固な SEI を形成する添加剤である LiBOB を併用する事とした。1M の EC/EMC 溶液に対して 1wt.%の LiBOB を添加して同様のサイクル試験を行ったところ、LiBOB を添加しない場合に比べて、サイクル試験後は容量がそれぞれ PFP-F₂ で 66.7%、および HHIB-F₂ で 13.9%向上し、セルの抵抗はそれぞれ 3.9 および 27.5%にまで大幅に低減する事が判明した。サイクル試験後のセルから電極を回収し、負極と正極の容量をそれぞれ確認したところ、LiBOB 添加によるサイクル容量の向上は、副反応で失われる Li⁺の量が緩和されたためである事が明らかになった。また、サイクル試験後の正極と負極を別々に用いたセルにて EIS 測定を行ったところ、LiBOB の添加により正極側の抵抗値が大幅に改善されている

事が示唆された。更に、抵抗に大きな影響を与える電極上の堆積物を XPS にて解析した結果、LiBOB の添加により、PFP-F₂ や HHIB-F₂ の分解生成物である CF₃ 種の堆積が正負両電極で減少したことが判明した。この結果は、負極を起点としたクロストーク反応の存在を示唆しており、これを確認するため、LiBOB の SEI を予め形成させた負極を用いてサイクル試験を行ったところ、LiBOB 添加時と同様の傾向、すなわち、電解質 PFP-F₂ の還元分解が抑制される事により正極抵抗が大幅に減少し、同時にサイクル容量が向上する事が確認された。(同時に試験を行った、予め LiBOB の CEI を形成させた正極の効果は限定的であった。)そして、この結果により負極における還元分解生成物に起因する電気化学的クロストーク種が正極に拡散・堆積し、正極の抵抗を増加させた事が裏付けられた。

第 4 章 新規含フッ素ホウ酸リチウム塩のチウムイオン二次電池電解質への応用

ー 4.8V スピネルマンガン正極 ー

PFP-F₂、HHIB-F₂ の加水分解耐性 (正極の金属を溶出させる HF が発生しにくい) と、CF₃ 構造やホウ酸塩骨格由来の CEI 形成効果を期待して 4.3V に続いて 4.8V でのサイクル試験性能の評価を行った (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 は 4.3V の系と同様に優れた性能を発揮する事が明らかになった。LSV の結果より PFP-F₂ および HHIB-F₂ は 4.8 V においては本質的に酸化分解が進行すると考えられ、正極上に電解質の連続的な酸化分解を抑制する CEI が形成されたと推測できる。そこで XPS にて詳細を確認したところ、電解質由来の CF₃ や B-O 成分が正極上に確認された。PFP-F₂、HHIB-F₂ の正極上での酸化分解機構を推定するため、ホウ酸リチウム塩単体の XPS スペクトルと第一原理計算にて算出されたホウ酸リチウム塩中の各原子の結合距離を解析した結果、B-O、C-C 結合の開裂を伴った開環反応が進行し、その結果 3 配位ホウ酸エステルとヘキサフルオロアセトンが酸化分解物として生成する可能性がある事が判明した。次に、これらの酸化分解物によって形成される CEI の効果を、EC を含まない 1 M EMC 溶液 (4.5V 以上の電位での充放電では正極に EC による CEI が必須とされている) でのサイクル試験 (黒鉛負極/LNMO 正極) や、ハーフセル (Li 金属/LNMO 正極) での CV 測定によって確認したところ、PFP-F₂ や HHIB-F₂ を含む電解液は高電位での正極からの Li の脱離反応を安定化させている事が判明した。更には、PFP-F₂ や HHIB-F₂ の正極側での酸化分解物が負極に移動して SEI を形成し、その SEI が EC 無しでの黒鉛負極への Li の挿入脱離反応を安定化させる事も明らかにした。

- 第6章 -

実験の部

6.1 含フッ素ホウ酸リチウム塩の合成

LiBF₄ (battery grade)、EMC (battery grade)、DMC (battery grade) はキシダ化学から、ペルフルオロピナコール (純度 98%以上)、Me₃SiCl (純度 98%以上)、トリエチルアミン (純度 98%以上) は東京化成工業から購入した。2-ヒドロキシ-3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブタン酸は文献¹⁾の手順に従って合成した。クロロホルム (超脱水)、ヘキサン (超脱水) は富士フイルム和光純薬から購入した。また、シュウ酸は富士フイルム和光純薬から購入したシュウ酸二水和物 (99%以上) を減圧下 90°Cで乾燥させる事により得た。なお、実験操作はすべて窒素雰囲気下 (露点 ≤ -50°C) で行った。

6.1.1 リチウムビス (ペルフルオロピナコラト) ボレート:PFP₂の合成

ペルフルオロピナコール(47.9 g, 143.5 mmol) と LiBF₄ (6.6 g, 70.0 mmol) を EMC 140.0 g に溶解させた。その後、53.2 g (294.0 mmol) の Me₃SiCl を EMC で希釈した溶液(60.0 wt%) を 5°Cで、10 分かけて滴下した。この反応液を窒素雰囲気下、50°Cで 17 日間攪拌させた。その後、EMC および未反応の Me₃SiCl を真空下 60°Cで除去した。濃縮後に得られたオイル状物質 (16.0 wt%の EMC 含有) を 53.4 g のクロロホルムに溶解させた。-10°Cで 1 日間の静置の後、析出した結晶を 0°Cで濾過し、目的物 31.8 g (41.2 wt%の EMC 含有) を得た。濾液にはまだ回収可能な量の目的物が含まれていたため、さらに濃縮とクロロホルム 17.9 g 添加、冷却による結晶析出操作を行い、追加で 11.7 g の目的物 (46.2 wt%の EMC 含有) を回収した。回収した全ての結晶を混合し、減圧下 70°Cで乾燥させた結果、PFP₂の EMC 付加体 38.1 g(49.9 mmol、10.8 wt%の EMC 含有、白色粉末)を得た。付加している EMC を除いた純度は 99%以上であり、収率は 71%であった。

¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ (referenced to CHCl₃) 112.54 (q, *J* = 237.6 Hz, CF₃), 83.5 (br, C(CF₃)₂); ¹¹B NMR (129 MHz, CD₃CN) δ (referenced to LiBF₄) 12.67 (s); ¹⁹F NMR (377 MHz, CD₃CN) δ (referenced to C₆F₆) 94.13 (t, *J* = 2.3 Hz, CF₃), 16.52 (s, BF); ⁷Li NMR (155 MHz, CD₃CN) δ (referenced to external LiBF₄ standard) 0.26 (s).

6.1.2 リチウムジフルオロ (ペルフルオロピナコラト) ボレート: PFP-F₂の合成

ペルフルオロピナコール(47.5 g, 142.3 mmol) と LiBF₄(13.1 g, 139.5 mmol)を EMC 140.0 g に溶解させた。その後、53.2 g (294.0 mmol) の Me₃SiCl を EMC で希釈した溶液(60.0 wt%)を 5°Cで、10 分かけて滴下した。この反応液を窒素雰囲気下、40°Cで 5 時間攪拌させ

た。その後、EMC および未反応の Me_3SiCl を真空下 40°C で除去した。濃縮後に得られたオイル状物質 (35.0 wt% の EMC 含有) をクロロホルム 20.0 g とヘキサン 10.0 g に溶解させた。その後、析出した LiBF_4 を濾過により溶液から除去し、更に残った濾液を真空引きして、クロロホルムとヘキサンを除去した。得られたオイル (31.0 wt% の EMC 含有) を最小量のクロロホルム (約 8 g) に溶解させ、このクロロホルム溶液に 136.0 g のヘキサンを加えた。 10°C で 2 日間精置させた後、析出した結晶を 0°C で濾過し、更に減圧下 40°C で乾燥させた。 40°C で加熱すると結晶は融解し、冷却すると固化した。最終目的物は 74.3 g の EMC 付加体 (126.5 mmol、34.0 wt% の EMC 含有、白色固体) として得られました。付加している EMC を除いた純度 99% 以上であり、収率は 91% であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 112.74 (q, $J = 238.1$ Hz, CF_3), 83.9 (br, $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 6.41 (t); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 94.08 (t, $J = 3.0$ Hz, CF_3), 16.62 (s, BF); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.24 (s). HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^-$ calcd. for $\text{C}_6\text{BF}_{14}\text{O}_2$, 380.9773; found: 380.9768.

6.1.3 リチウム (ペルフルオロピナコラト) (オキサラト) ボレート: PFP-Ox の合成

ペルフルオロピナコール (48.9 g, 146.5 mmol) と合成したリチウムジフルオロ (オキサラト) ボレート (20.1 g, 139.5 mmol) を EMC 140.0 g に溶解させた。その後、55.6 g (306.9 mmol) の Me_3SiCl を EMC で希釈した溶液 (60.0 wt%) を 5°C で、10 分かけて滴下した。この反応液を窒素雰囲気下、 50°C で 12 時間攪拌させた。その後、EMC および未反応の Me_3SiCl を真空下 40°C で除去した。濃縮後に得られたオイル状物質 (37.5 wt% の EMC 含有) を 95.0 g のクロロホルムに溶解させ、析出したビス (オキサラト) ホウ酸リチウムを濾過により除去した。この濾液を真空下 40°C で濃縮した。得られたオイル (18.9 wt% の EMC 含有) を 3520.0 g のクロロホルムに溶解させ、 25°C で 12 時間精置させた後、析出物を濾過にて回収した。回収した粉末をオイルポンプでの真空下、 40°C で溶媒を除去した。最終的に、目的物を EMC 付加体として 58.6 g (117.0 mmol、12.6 wt% の EMC 含有、白色粉末) 得た。付加している EMC を除いた純度は 99% 以上であり、収率は 84% であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 142.72 (s, C=O), 112.18 (q, $J = 237.4$ Hz, CF_3), 84.04 (br, $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 10.69 (s); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 94.16 (s, CF_3); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.17 (s). HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^-$ calcd. for $\text{C}_8\text{BF}_{12}\text{O}_6$, 430.9602; found: 430.9581.

6.1.4 リチウムビス (2-ヒドロキシ-3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト)

ボレート: HHIB₂ の合成

2-ヒドロキシ-3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブタン酸 (30.4 g, 143.5 mmol) と LiBF_4 (6.6 g, 70.0 mmol) を EMC 140.0 g に溶解させた。次に、53.2 g (294.0 mmol) の Me_3SiCl を EMC で希釈した溶液 (60.0 wt%) を 5°C で、10 分かけて滴下した。この反応液を窒素雰囲気下、 25°C で 24 時間攪拌させた。その後、EMC および未反応の Me_3SiCl を真空下 60°C で除去した。濃縮後に得られたオイル状物質 (28.0 wt% の EMC 含有) を 421.0 g のクロロ

ホルムに溶解させた。25°Cで12時間の静置の後、析出した目的物を濾過し、溶媒をオイルポンプ使用での真空下、60°Cで除去した。最終的に、目的物を EMC 付加体として 26.3 g (55.5 mmol、7.6 wt%の EMC 含有、白色粉末)得た。付加している EMC を除いた純度は 99%以上であり、収率は 79%であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 146.33 (s, C=O), 111.79 (q, J = 232.2 Hz, CF_3), 79.09 (sep, J = 25.4 Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 11.42 (s); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 88.17 (dq, J = 93.9 Hz, J = 8.7 Hz CF_3); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.26 (s). HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^-$ calcd. for $\text{C}_8\text{BF}_{12}\text{O}_6$, 430.9602; found: 430.9586.

6.1.5 リチウムジフルオロ (2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト)

ポレート: HHIB-F₂の合成

2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブタン酸(30.2 g, 142.3 mmol)と LiBF_4 (13.1 g, 139.5 mmol)を EMC 140.0 g に溶解させた。次に、53.1 g (293.0 mmol) の Me_3SiCl を EMC で希釈した溶液 (60.0 wt%) 5°Cで、10分かけて滴下した。この反応液を窒素雰囲気下、25°Cで10時間攪拌させた後、未反応の Me_3SiCl を真空下 25°Cで除去した。トリエチルアミン (0.23 g, 2.1 mmol) を加えて 25°Cで10時間攪拌させ、残留原料である 2-ヒドロキシ-3,3,3',3',3',3'-ヘキサフルオロイソブタン酸を中和させた。その後、EMC を真空下 40°Cで除去した。濃縮後に得られたオイル状物質 (34.0 wt%の EMC 含有) を 1405.0 g のクロロホルムに溶解させた。

25°Cで12時間静置させた後、析出した目的物を濾過し、続いてオイルポンプでの真空下、40°Cで溶媒を除去した。最終的に、目的物を 24.5 g (92.2 mmol、白色粉末)得た。純度は 99%以上であり、収率は 66%であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 147.32 (s, C=O), 112.05 (q, J = 232.5 Hz, CF_3), 79.13 (sep, J = 25.0 Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 5.74 (s); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 88.11 (s, CF_3), 15.38 (s, BF); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.19 (s). HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^-$ calcd. for $\text{C}_4\text{BF}_8\text{O}_3$, 258.9818; found: 258.9811.

6.1.6 リチウム (2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブチラト) (オキサラト)

ポレート: HHIB-O_xの合成

2-ヒドロキシ-3,3,3,3',3',3'-ヘキサフルオロイソブタン酸 (31.1 g, 146.5 mmol) と、予め合成したリチウムジフルオロ (オキサラト) ポレート (20.1 g, 139.5 mmol) を EMC 140.0 g に溶解させた。次に、55.6 g (306.9 mmol) の Me_3SiCl を EMC で希釈した溶液 (60.0 wt%) を 5°Cで、10分かけて滴下した。その後、混合物を 25°Cで24時間攪拌させた。EMC および未反応の Me_3SiCl を真空下、40°Cで除去した後、濃縮後に得られたオイル状物質 (30.2 wt%の EMC 含有) を 441.7 g のクロロホルムに溶解させた。析出したビス (オキサラト) ホウ酸リチウムおよびジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウムを溶液から濾過により除去した後、濾液を真空下、40°Cで濃縮した。得られたオイル (18.6 wt%の EMC 含有) を 518.4 g の脱水クロロホルムに溶解させた。25°Cで12時間静置させた後、析出した

目的物を濾過し、続いてオイルポンプでの真空下、40 °Cで溶媒を除去した。最終的に、目的物を EMC 付加体として 15.4 g (42.5 mmol、12.9 wt%の EMC 含有、白色粉末)得た。付加している EMC を除いた純度は 99%以上であり、収率は 30%であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 146.07 (s, C=O), 142.27 (s, C=O), 111.61 (q, $J = 232.2$ Hz, CF_3), 79.12 (sep, $J = 25.5$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 10.05 (s); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 88.15 (s, CF_3); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.25 (s). HRMS-ESI (m/z): $[\text{M}]^-$ calcd. for $\text{C}_6\text{BF}_6\text{O}_7$, 308.9647; found: 380.9641.

6.1.7 リチウムジフルオロ (オキサラト) ボレート: $\text{O}_x\text{-F}_2$ の合成

シュウ酸 (12.8 g, 142.3 mmol) と LiBF_4 (13.1 g, 139.5 mmol) を DMC 140.0g に懸濁させた。次に、53.1 g (293.0 mmol) の Me_3SiCl を DMC で希釈した溶液 (60.0 wt%) を 5°C で、10 分かけて滴下した。その後、混合物を 25°C で 24 時間攪拌させた。DMC および未反応の Me_3SiCl を真空下、40°C で除去した後、濃縮後に得られた溶液 (60.8 wt% の DMC 含有) を 5°C に冷却し、12 時間攪拌した。析出した結晶を濾過にて回収し、オイルポンプでの真空下、90°C で溶媒を除去した。最終的に、目的物を 17.1 g (118.9 mmol, 白色粉末) 得た。純度は 99%以上であり、収率は 85%であった。

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 143.00 (s, C=O); ^{11}B NMR (129 MHz, CD_3CN) δ 4.35 (s); ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ 10.31 (s, BF); ^7Li NMR (155 MHz, CD_3CN) δ 0.08 (s).

6.2 第 2 章の実験

6.2.1 合成したホウ酸リチウム塩の同定

^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F NMR は、日本電子製 JNM-ECZ400S を用いて、重水素化アセトニトリル (CD_3CN) 中、室温で測定した。精密質量分析 (HRMS) は、LTQ Orbitrap Discovery 質量分析計 (Thermo Fisher Scientific 社) を使用して、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) モードで測定した。

6.2.2 示差熱重量分析 (TG-DTA)

リガク製 Thermo plus TG8120 を用いて窒素雰囲気下にて、10 mg の試料を 10°C min^{-1} の昇温速度にて測定した。

6.2.3 サイクリックボルタメトリー (CV)、リニアスイープボルタメトリー (LSV)

電気化学分析装置 (ALS-604E、BAS 社製) を用いて、スキャン速度 5 mV s^{-1} にて測定した。作用極にはグラッシーカーボン (BAS 社製) 又は Al 箔 (UACJ 箔社、厚さ 20 μm)、対極および参照極には金属リチウムを用いた。

6.2.4 イオン伝導度測定

セル付き電気伝導度計 (ES-51/3552-10D、HORIBA 社製) を用いて 30°C で測定した。セル定数は、塩化カリウム標準液 (1,413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、竹村電器製作所製) を用いて使用前に校正した。

6.2.5 ラマン分光測定

514.5nm のアルゴンレーザーを搭載したレニショー社製装置 (inVia Raman microscope WiRE5) を用いて測定した。

6.2.6 自己拡散係数測定

PGSE NMR は、日本電子製 JNM-ECZ400S を使用した。アニオン、リチウム、および溶媒の拡散係数は、それぞれ ^{19}F 、 ^7Li 、および ^1H NMR を用いて 30°C で測定した。勾配パルス間隔 (Δ) は 50 ms、最大磁場勾配 (g) は 0.3 T m^{-1} とした。測定用のサンプルは SIGEMI 社から購入したチューブ (BMS-005J) に封入した。リチウムビス (オキサラト) ボレートアニオンの測定では ^{11}B NMR を使用したが、上記条件ではエコー信号が減衰せず、自己拡散係数が得られなかった。そこで、ビス (オキサラト) ボレートアニオンのみ日本電子製 JNM-ECA400 を使用し、 $\Delta = 25$ ms、 $g = 12.0$ T m^{-1} にて測定した。

6.2.7 粘度測定

レオメーター MCR102 (アントンパール社製) を使用し、使用前に標準校正液 (JS2.5、JS10、日本グリース製) を用いて校正を行った。

6.2.8 HOMO/LUMO 計算

最高被占有分子軌道 (HOMO) および最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギーレベルは、Gaussian 09 プログラムを使用し、6-31Gdp を基底とする B3LYP 関数を用いた密度汎関数理論 (DFT) にて算出した。

6.3 第3章の実験

6.3.1 コイン型セルの組み立てと電池試験

電池グレードの EC、EMC、 LiBF_4 、および VC は、キシダ化学から、LiBOB はアルベマール社 (純度 > 99%) 購入した。電解液はリチウム塩 (PFP- F_2 、HHIB- F_2 、および LiBF_4) を EC/EMC (体積比 1/2) 溶媒と混合して 1.0 M の電解液を調製した。また、そこに 1 wt.% の LiBOB を添加した電解液も併せて準備した。NMC111 正極合材は 90.2 wt% の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111) 活物質 (MX-6、Umicore 社)、3.8 wt% の導電性カーボン (HS-100; デンカ工業)、6.0 wt% の PVDF バインダー (L#7208、クレハ) を混合して作

製した。黒鉛負極合材は 90.0 wt.%の黒鉛 (MAG-D、日立化成) と 10.0 wt.%の PVDF バインダー (L#9130、クレハ) を混合して作製した。リチウム金属負極には、本庄金属社から購入した厚さ 0.1 mm の圧延リチウム箔を使用した。集電体には、UACJ 箔社製の Cu 箔 (厚さ 10 μm 、A1085) および Al 箔 (厚さ 20 μm) を用いた。セルロースセパレーター (TF40-30) は、日本高度紙工業から購入した。正極および負極の活物質担持量は、それぞれ 12.2 および 6.7 mg cm^{-2} とした。NMC111 正極 ($d=10.0$ mm)、黒鉛負極 ($d=12.0$ mm)、セパレーター ($d=16.0$ mm)、そして電解液 40 μL を使用して黒鉛/NMC111 2032 型コインセルを組み立てた。リチウムハーフセルの場合は、作用極に黒鉛負極、又は NMC111 正極を使用し、対極/参照極には直径 13.0 mm の金属リチウム箔を使用した。上記コイン型セルはアルゴン雰囲気グローブボックス (露点 $\leq -50^{\circ}\text{C}$) 内で組み立てた。

NMC111 正極と黒鉛負極のリチウムハーフセルでの容量 (0.05 C) はそれぞれ 1.6、2.7 mAh であり、電流値は正極のこの容量に基づいて設定した。予備充放電では、 25°C で 4.3 V まで 0.2 C (0.32 mA) の定電流で充電した後、4.3 V 定電圧で 0.05 C の電流値に到達するまで充電を行った。(定電流/定電圧モード)、1 時間放置した後、 25°C で 3.0 V まで定電流モード (0.2 C) で放電した。この工程を初充放電工程 (pre-charge/discharge) とした。サイクル試験 (100 サイクル) は 60°C にて 3 C (4.86 mA) の定電流モードで 4.3 V まで充電し、続いて 0.05 C の電流値に到達するまで定電圧モードで充電を行った。充電完了後、 60°C を保ったまま 1 分間静止させた後、 60°C にて 3 C の定電流モードで 3.0 V まで放電した。そしてこの操作を 100 回繰り返した。

6.3.2 電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定

サイクル試験開始前 (初充放電後) とサイクル試験後 (100 サイクル後) に、BAS 社製 ALS-660C 電気化学分析装置を使用して EIS の測定を行った。測定は満充電状態 (SOC) 100%にて (測定前に 0.2 C の CC-CV モードにて 4.3 V まで充電、測定後に 0.2 C で 3.0 V まで放電)、振幅 10 mV、周波数範囲 100 kHz \sim 10 mHz、 25°C の条件で行った。

6.3.3 サイクリックボルタメトリー (CV) 測定

CV データは、BAS 社製電気化学アナライザー ALS-604E を使用し、 25°C で走査速度 1 mV s^{-1} にて採取した。測定には、黒鉛または NMC111 を作用電極とするリチウム金属ハーフセルを用いた。

6.3.4 サイクル試験後のセルからの電極回収と利用

サイクル試験後の EIS 測定後、セルを 0.2 C で 3.0 V まで放電し (25°C)、アルゴン充填グローブボックス内で分解した (露点 $\leq -50^{\circ}\text{C}$)。解体したセルから回収した電極を 1 mL の EMC に 30 分間浸漬させて (2 回)、付着した塩や溶媒を除去した後、 25°C で 2 時間真空乾

燥させた。そしてこの電極を用いて、再構成セルの組み立て（新品対極と組み合わせたセル）、リチウム金属ハーフセルの作成や、XPS 測定を行った。

6.3.5 X線光電子分光法 (XPS) 測定

ULVAC-PHI 社製の PHI 5000 VersaProbe II を使用し、超高真空下で Al K α 線 (1486.6 eV) を用いて測定した。電極試料は Ar で満たされたグローブボックスから XPS チャンバーへ専用の搬送容器を使って移し、大気への曝露を完全に防止した。全ての測定で電荷中和機を使用し、284.3 eV の黒鉛ピークを横軸であるエネルギースケール調整の基準として用いた。得られたスペクトルは Multipack ソフトウェア(v.9.6.0.15)にて解析し、Shirley バックグラウンド補正後にガウス-ローレンシアン (80:20) 曲線を用いて波形分離を行った。

6.4 第4章の実験

6.4.1 コイン型セルの組み立てと電池試験

合材正極は LNMO (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, SEI 株式会社) 90.2 wt%、導電助剤 (HS-100 : デンカ) 3.8wt%、VGCF (昭和電工、日本) 3.1 wt%、そして PVDF バインダー (L#7208 : クレハ) 6.0 wt%を混合して調整した。合材負極は黒鉛 (MAG-D、日立化成) 90.0 wt%と PVDF バインダー (L#9130, クレハ) 10.0 wt% を混合して調整した。集電体には UACJ 製箔社製の Cu 箔 (厚さ 10 μm , A1085) と Al 箔 (厚さ 20 μm) を用いた。セルロースセパレーター (TF40-30、厚さ 20 μm) は日本高度紙工業から購入した。リチウム金属負極には、本城金属から購入した 0.1 mm 厚の圧延リチウム箔を使用した。正極または負極合材を集電体上に塗布後、乾燥とプレスを行ったところ、正極および負極の塗布はそれぞれ 14.4 および 6.7 mg cm^{-2} であった。また、プレス後の正極および負極の電極密度は、それぞれ 2.5 および 3.0 g cm^{-3} であった。電池試験には正極 (直径=10.0 mm)、負極 (直径=12.0mm)、セパレーター (直径=16.0mm) および選択した電解液 (40 μL) を含む黒鉛/LNMO 2032 型コイン電池を Ar 充填グローブボックス (露点 \leq -50 $^{\circ}\text{C}$) で組み立てて使用した。LNMO 正極と黒鉛負極のリチウムハーフセルでの容量 (0.05 C) はそれぞれ 1.6 と 2.7 mAh であり、電流値は正極のこの容量に基づいて設定した。組み立てた黒鉛/LNMO セルをエレクトロフィールド社製の充放電装置に取り付け、25 $^{\circ}\text{C}$ で 4.8 V まで 0.2 C (0.270 mA) の定電流で充電させた後、電圧をそのまま維持し、電流値が 0.05 C (0.068 mA) に到達した時点で充電を終了させた。(CC-CV モード) その後、1 時間の休止を挟んでから、0.2 C の定電流モード (CC) にて 3.0 V まで 25 $^{\circ}\text{C}$ で放電させた。この工程を初充放電工程 (pre-charge/discharge) とした。サイクル試験 (100 サイクル) は 60 $^{\circ}\text{C}$ にて 3 C (4.86 mA) の定電流モードで 4.8 V まで充電し、続いて 0.05 C の電流値に到達するまで定電圧モードで充電を行った。充電完了後、60 $^{\circ}\text{C}$ を保ったまま 1 分間静止させた後、60 $^{\circ}\text{C}$ にて 3 C の定電流モードで 3.0 V まで放電した。そしてこの操作を 100 回繰り返した。

6.4.2 電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定

サイクル試験開始前（初充放電後）とサイクル試験後（100 サイクル後）に、BAS 社製 ALS-660C 電気化学分析装置を使用して EIS の測定を行った。測定は満充電状態（SOC）100%にて（測定前に 0.2 C の CC-CV モードにて 4.8 V まで充電、測定後に 0.2 C で 3.0 V まで放電）、振幅 10 mV、周波数範囲 100 kHz～10 mHz、25°Cの条件で行った。

6.4.3 サイクリックボルタメトリー (CV) 測定

CV データは、BAS 社製電気化学アナライザーALS-604E を使用し、25°Cで走査速度 1 mV s⁻¹にて採取した。測定には、黒鉛負極またはLNMO 正極を作用電極とするリチウム金属ハーフセルを用いた。

6.3.4 サイクル試験後のセルからの電極回収と利用

サイクル試験後の EIS 測定後、セルを 0.2 C で 3.0 V まで放電し（25°C）、アルゴン充填グローブボックス内で分解した（露点≦-50°C）。解体したセルから回収した電極を 1mL の EMC に 30 分間浸漬させて（2 回）、付着した塩や溶媒を除去した後、25°Cで 2 時間真空乾燥させた。そしてこの電極を用いてリチウム金属ハーフセルの作製、XPS 測定、そして SEM や EDX 測定を行った。また、このリチウム金属ハーフセルを用いて、0.05 C（0.07 mA）で充放電を行い、正極と負極の容量の確認を行った。

対称セルの作成は、SOC100%の状態セルを解体し、回収した正極は電極と、負極は負極と組み合わせて行った。そして作成後に EIS 測定を行った（振幅 10 mV、周波数範囲 100 kHz～10 mHz、25°C）。この対称セルでの EIS 測定は、セルの解体から EIS 測定までを 30 分以内で完了させた。

6.4.5 X 線光電子分光法 (XPS) 測定

ULVAC-PHI 社製の PHI5000 VersaProbeII を使用し、超高真空下で Al K α 線（1486.6 eV）を用いて測定した。電極試料は Ar で満たされたグローブボックスから XPS チャンバーへ専用の搬送容器を使って移し、大気への曝露を完全に防止した。全ての測定で電荷中和機を使用し、284.3 eV の黒鉛ピークを横軸であるエネルギースケール調整の基準として用いた。得られたスペクトルは Multipack ソフトウェア(v.9.6.0.15)にて解析し、Shirley バックグラウンド補正後にガウス-ローレンシアン（80:20）曲線を用いて波形分離を行った。

6.4.6 走査型電子顕微鏡 (SEM) /エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 測定

SEM および EDX 測定は日立ハイテック社製の SU8010 を用いて、加速電圧 5 kV（SEM）または 15 kV（EDX）で実施した。また、これらの測定時に電極試料が空気と接触しないように専用の搬送容器を用いた。

6.5 参考文献

1. Mo H, et al. 2001 e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.

謝辞

本研究を進めるにあたって終始懇切なるご指導を賜りました山口大学創成科学研究科 堤宏守教授、並びに大阪大学産業科学研究所 片山祐准教授に心より深く感謝いたします。また、本論文の審査において数々の有益なご助言を賜りました山口大学創成科学研究科 藤井健太教授、西形孝司教授、喜多條鮎子准教授、川本拓治准教授に心よりお礼申し上げます。

また、本研究を開始するきっかけを与えて頂きましたセントラル硝子株式会社 毛利勇 常務、並びに多大なるご支援とご配慮を賜りましたセントラル硝子株式会社 石井章央 常務、辻岡章一 常務、成塚智 所長、山中一広 所長に感謝申し上げます。そして、数々の電気化学的評価全般のご指導、ご助言を頂き、またデータの採取に協力頂いたセントラル硝子株式会社 森克将様、部坂勇人様、河端渉様、寺田良介様、江崎亮太様、山内美幸様、床本純一様、井村航様、米原清佳様、河原圭様に心より感謝致します。

最後に、長きにわたり応援し、温かく見守ってくれた妻啓子、長女沙英、長男弘晃に心から感謝します。本当にありがとうございました。

公表論文

- (1) Properties of Trifluoromethylated Lithium Borates for Lithium-Ion Battery Electrolytes
Mikihiro Takahashi, Shouichi Tsujioka, Wataru Kawabata, Ryansu Sai, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama
J. Phys. Energy **2023**, 5, 014003

- (2) Effect of cross-talk on the performance of lithium-ion batteries with lithium mono-chelated borate electrolytes
Mikihiro Takahashi, Hayato Hesaka, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama
RSC Adv. **2023**, 13, 25948.

- (3) 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
Mikihiro Takahashi, Katsumasa Mori, Yu Katayama and Hiromori Tsutsumi
ChemElectroChem **2024**, e202300663.