

学位論文審査結果の概要

氏 名	劉 長林 (Liu Changlin、リュウ チョウリン)
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 本田 明弘
	副査 市村 雅一
	副査 久保田 健
論 文 題 目	Development of solid polymer electrolyte with excellent lithium dendrite suppression ability for all solid-state lithium metal batteries（デンドライト成長の抑制機能を有する全固体リチウム金属電池用高分子固体電解質の開発）
審査結果の概要（2,000 字以内）	
<p>再生可能エネルギー及び電気自動車の開発と普及に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池の重要性はますます増しており、全固体リチウム金属電池 (ASSLMB) は、難燃性、耐熱性および高エネルギー密度が達成できるため、最も有望な二次電池の一つとして期待されている。しかし、ASSLMB は充放電と共に負極表面にリチウムデンドライトが成長して、接触界面の劣化や電解質のイオン伝導率の低下などを引き起こし、実用化の阻害要因の一つとなっている。特に、リチウムデンドライトの成長は、電池のクーロン効率（CE）の低下に直接つながる固体電解質界面（SEI）の劣化および「死んだ Li」の連続的な形成の原因と考えられ、高い容量の保持と長いサイクル寿命は固体電解質（SSE）の優れたリチウムデンドライト抑制能力に左右されるため、許容できるイオン伝導率、広い電気化学的安定性ウィンドウ（ESW）、高機械的強度、および高負荷カソードの組み合わせによって、優れたリチウムデンドライト抑制能力を有する新しい SSE の開発は非常に重要である。</p> <p>本研究では、まず、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) を Li 塩として使用したポリ (エーテルブロックアミド) (PEBA) ベースの固体高分子電解質 (SPE) を創生した。開発した PEBA 2533-20% LiTFSI 固体電解質は、25℃で <math>3.0\times10^{-5}</math> S cm<sup>-1</sup> のイオン伝導率を示し、特に、豊富なアミド基の提供と TFSI アニオンの活性化、そして SEI 層のフッ化リチウム (LiF) 含有量の増加によって SEI のリチウムデンドライト抑制能力を大幅に強化したことを明らかにした。その結果、製造された固体 Li/PEBA 2533-20% LiTFSI/LiFePO<sub>4</sub> (面積容量: 0.15 mAh cm<sup>-2</sup>) 二次電池セルは、60℃において、0.5 C 充放電レートで 200 サイクルまで内部短路なく、最大容量 (127.5 mAh g<sup>-1</sup>) の 94% を維持し、約 1000 サイクルにわたっても安定に充放電特性を示しており、PEBA ベースの電解質で形成される LiF 濃縮 SEI 層がリチウムデンドライトの成長を抑制することによって、長い寿命の ASSLMB を実現した。</p> <p>次に、PEBA 2533 ベースの SPE のリチウムデンドライト抑制能力をさらに高めるために、酸化アルミ</p>	

ニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ナノ粒子を固体可塑剤として使用した結果、3wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を添加して得られた PEBA 2533-20wt% LiTFSI-3wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$  SPE のイオン伝導度は 25 °Cで  $3.57 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  を示し、この SPE を用いた Li 対称型バッテリーは、0.1  $\text{mA cm}^{-2}$  の電流密度で優れたサイクル安定性 (1000 時間) を示した。一方、全固体 Li/PEBA 2533-20% LiTFSI-3wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /LiFePO<sub>4</sub> (面積容量: 0.15  $\text{mAh cm}^{-2}$ ) 二次電池は、60 °Cにおいて、650 サイクル後も最大容量 ( $133.9 \text{ mAh g}^{-1}$  @0.1  $\text{mA cm}^{-2}$ ) の 94.9%を維持し、優れた CE(平均 99.84%)を示した。また、X 線光電子分光法 (XPS)によって、PEBA 2533 のポリアミド 12 (PA12) の自己凝集層 (SAL) が観察され、これが LiF 濃縮 SEI 層の堅牢性の促進に寄与すると確認された。さらに、SPE とカソード間の界面の接触異常はセル全体の電圧分極の原因であると考察した。一般に、Li 金属の堆積量が多いほど、体積効果が顕著となり、リチウムデンドライトの抑制が難しくなるが、PEBA 2533 ベースの SPE の優れたリチウムデンドライト抑制能力は、PEBA 2533 のポリマーマトリックスに関連していると明らかにした。

最後に、Li 塩として LiTFSIを使用した PEBA 4033 ベースの SPE も調製し、得られた PEBA 4033-40wt% LiTFSI SPE のイオン伝導率は 25 °Cで  $3.49 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  を達成した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子フィラーを含む SPE も調製され、高負荷 LiFePO<sub>4</sub> カソード ( $1.5 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) と組み合わせて ASSLMB に使用した。さらに、電池性能に対する溶媒蒸発温度の影響を調査した結果、高い溶媒蒸発温度ほど CE が高くなることを明らかにした。

以上を要約すると、本論文では世界で初めて PEBA を使用した固体高分子 SPE の開発に成功し、得られた知見は ASSLMB の早期実用化のための研究開発に大きく寄与するものと考えられる。したがって、本研究の成果は学位論文の基準を満たす内容を有するもので、合格に相当すると認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- (1) **Changlin Liu**, Yang He, Xiaowei An, Zhijun Wu, Xiaogang Hao, Qiang Zhao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Effect of nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on cycling performance of poly(ether block amide) based solid-state lithium metal batteries (固体リチウム金属電池用ポリ(エーテルブロックアミド)系固体 高分子電解質の創製), Resources Chemicals and Materials, 2 (2023) 167-176.
- (2) **Changlin Liu**, Yang He, Xiaowei An, Nutthaphak Kitiphatpiboon, Xiao Du, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, A poly(ether block amide) based solid polymer electrolyte for solid-state lithium metal batteries ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加によるポリ (エーテルブロックアミド) ベース固体リチウム 金属電池のサイクル特性の改善), Journal of Colloid & Interface Science, 630 (2023) 595-603.