

## 学位論文審査結果の概要

氏名	XIE ZHENGKUN (シェ ジェンクン)
学位論文審査委員氏名	主査 阿布里提
	副査 官国清
	副査 笹川和彦
	副査 花田修賢
	副査 吉田暁弘
論文題目	Novel electrolyte formulations for lithium metal batteries (リチウム金属電池用新規電解質の開発)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>リチウムイオン二次電池(LIB)の用途拡大に伴って、高エネルギー密度化による性能向上とコスト低減が強く求められている。特に電気自動車に代表される移動体用途から厳しい要求仕様を求められ、高性能化のみならず安全性の向上も課題となっている。一方、リチウム金属を負極に使うリチウム金属電池(LMB)は、従来の LIB に比べて約 2 倍大きい理論容量を持ち、実用化されれば電池の長寿命化と軽量化が期待される。しかし、現状では、LMB を充放電させた際に負極上に形成される針状・樹枝状のデンドライトがセパレータを突き破り正負極間を短絡させる問題と、金属リチウムの熱暴走による安全性に関する致命的な欠点が存在し、商品化に向けた大きな障害となっている。これが解決できれば、「革新型電池」とも呼ばれる LMB の実用化に向けての大きな一歩となる。このような背景の下、本研究では、LMB の製造コスト低減と性能及び安全性向上の観点から、新規添加剤による機能性電解液の開発及び新規固体電解質材料の開発を行い、新たに開発された電解質を用いることによって、電極/電解質層の副反応による充放電効率の低下が顕著に改善された他、デンドライト析出も大幅に抑制し LMB の高性能化に成功した。その成果を以下の通り要約する。</p> <p>(1) 高分子量を持つポリエチレンオキシド「<math>-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-</math> (PEO)」とリチウム塩電解質「<math>(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}(\text{LiTFSI})</math>」を固体電解質のベースとし、これに少量のテトラブチルホスホニウム-2-ピリドン「<math>[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}](\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{TBPHP})</math>」イオン液体と酸化物系の無機固体電解質「<math>\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}(\text{LLZTO})</math>」を添加することによって、柔軟性がある準固体状態の新規電解質を創製している。この電解質では、TBPHP 中の陽イオン(TBP<sup>+</sup>)と 2-ピリドン中の陰イオン(HP<sup>-</sup>)が PEO の結晶成長を極度に抑制し、電解液中の Li<sup>+</sup>イオンの移動速度を大きくするとともに、TBPHP と LLZTO の協働作用によって電解質の性能改善をもたらすことを明らかにしている。また、密度汎関数理論(DFT)計算を用いてその電解質中の Li<sup>+</sup>イオンの伝導機構を明らかにする他、開発された電解質が 50°C で <math>9.39 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^1</math> と高いイオン導電率を示し、5V までの高電位領域で負極における Li 析出と剥離挙動が見られず、電気化学的な安定性も備えていることを明らかにしている。さらに、合成した電解質とリン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)正極を用いて試作した LMB の充放電サイクル試験を実</p>	

施した結果、温度 50°Cにおいて 0.2C の条件で 100 サイクル後も 150 mAh/g 以上の高い放電容量を示す他、サイクル寿命安定性及び熱的安定性にも優れていることから、電解質材料として有望であることを明らかにしている。

(2) 低温でも高いリチウムイオン導電性を示すポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン) (PVDF-HFP) -LLZTO で構成された柔軟かつ安定な複合ポリマー電解質 (CPE) の両面を PEO-LiTFSI ポリマースキン層で挟んだ、サンドイッチ構造を持つ新たな固体電解質を創製している。この PEO-LiTFSI ポリマースキン層は PVDF-HFP-LLZTO 複合ポリマー電解質のイオン導電率を向上させる他、電極/電解質層の接触を高めることも明らかにしている。また、このサンドイッチ構造電解質と  $\text{LiFePO}_4$  正極(容量  $1.5 \text{ mAh cm}^{-2}$ )で構成した全固体リチウム電池は、40°Cで 300 サイクル充放電後も 120.01 mAh/g 以上の高い放電容量を示し、優れた電気化学特性とサイクル安定性を実現している。さらに、このサンドイッチ構造型電解質は、 $\text{LiCoO}_2$  正極または  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極と構成した全固体リチウム電池においても、高電位領域において優れた出力特性とサイクル安定性を示し、リチウム系電解質に代わる安価な固体電解質として有望であることを明らかにしている。

(3) 市販電解液に少量の新規電解質添加剤 2-フルオロピリジン「C5H4FN (2-FP)」を添加することで化学的安定性と導電性が向上した高機能性電解質を開発し、LMB の高性能化を実現している。2% の 2-FP を添加した  $\text{LiPF}_6$  電解液と  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極を用いて組み立てた LMB は、電流密度  $0.75 \text{ mA/cm}^2$  において 300 サイクルを超えても 67.6%の電池容量を保持する他、そのクーロン効率も 99.89%に達している。また、この新規添加剤 2-FP はデンドライト成長を抑制することを明らかにしている。さらに 2-FP と LiTFSI の電解液と  $\text{LiFePO}_4$  正極を用いて組み立てた LMB の長期充放電試験評価を行った結果、電流密度  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  において優れたサイクル安定性を得ることに成功している。DFT 計算に基づく解析の結果、LiF と  $\text{Li}_3\text{N}$  の協働作用が負極界面の良質な SEI(電解質界面)形成に寄与することを明らかにし、2-FP は次世代 LMB 電解質添加剤として非常に有望であることを示している。

以上、本論文には、LMB の実用化課題である負極界面の劣化と安全性に関する課題解決に資する新規電解質添加剤及び固体電解質材料の開発に関する独創的な研究成果がまとめられている。本論文中の成果は、今後の LMB の早期実用化における基礎から応用にわたる有益な情報を提供するもので、学術及び技術の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学) の学位論文として合格と認められる。

学位論文の基礎となる参考論文

- ① **ZHENGKUN XIE**, Zhijun Wu, Xiaowei An, Akihiro Yoshida, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, *Journal of Membrane Science*, 586 (2019) 122-129.
- ② **ZHENGKUN XIE**, Zhijun Wu, Xiaowei An, Xiyan Yue, Xiaokaiti Pairuzha, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, *Journal of Membrane Science*, 596 (2020) 117739.
- ③ **ZHENGKUN XIE**, Zhijun Wu, Xiaowei An, Xiyan Yue, Akihiro Yoshida, Xiao Du, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, *Chemical Engineering Journal*, 393 (2020) 124789.