

<論文要旨>

電解質の物性研究及び高容量・低環境負荷蓄電池への展開

高橋圭太郎

目次

第1章 序論

- 1-1 二次電池
- 1-2 Li イオン電池
- 1-3 電解質
- 1-4 革新蓄電池
- 1-5 革新蓄電池の電解質に求められる機能
- 1-6 本論文の目的及び論文構成

第2章 高性能 Li-S 電池の実用に向けた高組成溶媒和イオン液体とハイドロフルオロエーテルの物理化学的特性の調査

- 2-1 緒言
- 2-2 実験方法
- 2-3 結果および考察
- 2-4 まとめ
- 2-5 参考文献

第3章 溶媒和イオン液体/PEO系ポリマーからなるゲル電解質の特性評価及び Li-S 電池への適用

- 3-1 緒言
- 3-2 実験方法
- 3-3 結果および考察
- 3-4 まとめ
- 3-5 参考文献

第4章 Na系電解液における自己拡散係数計測および Li系電解液との総合的物性の比較評価

- 4-1 緒言
- 4-2 実験方法
- 4-3 結果および考察

- 4-4 まとめ
- 4-5 参考文献

第5章 F⁻導電性高分子電解質の創製及び全固体 F⁻シャトル電池への適用

- 5-1 緒言
- 5-2 実験方法
- 5-3 結果および考察
- 5-4 まとめ
- 5-5 参考文献

第6章 総括

研究業績

謝辞

要旨

本論文では、高容量、低環境負荷、低コスト等の優位性が見込まれる革新蓄電池として Li-S 電池、Na イオン電池、F⁻シャトル電池に着目し、これらの課題克服に向けた電解質の設計・物性評価及びその機能展開について、取りまとめた。特に電池の構成要素の一つである電解質に着目した。電解質の物性・性能はその構成材料であるカチオン、アニオン、溶媒分子、添加剤等の選択、其々の組み合わせにより決定される。そのため、これらの構成要素を最適化した電解質設計を行うことで、革新蓄電池系毎に必要なとされる電解質性能の発現が見込める。本論文では各革新蓄電池系への適用を目的に多様な電解質を創製し、その総合的物性評価による理解促進を通じた、高容量・低環境負荷蓄電池の実現に資する電解質設計を提案することを目的とした。

第一章では、地球環境問題への対策からエネルギーの効率利用が望まれ、高性能な電力貯蔵用のデバイスが必要とされる現状の中、社会的に要求される高い電池性能に応えうる革新二次電池の課題、及びその実用化に必要な性質・機能を電解質の側面から整理した。蓄電池を用いた電力利用が可能となれば、風力・太陽光発電等の再生可能エネルギーで課題となる電力供給の不安定さが解消される。また、更なる再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、電池の高容量化・低環境負荷特性が重要となるため、これらの課題解決に寄与できる革新蓄電

池として Li-S 電池、Na イオン電池、F-シャトル電池に注目した。各電池系の高性能化及び課題克服には、新規電解質の創製及び適用により達成できる可能性があり、これを可能とする電解液の性質・機能についてそれぞれ論述した。

第二章では、高容量、低環境負荷、低コスト等の利点が期待される Li-S 電池の高性能化に寄与できる電解質を機能分担の概念より設計し、電解質内の相互作用を調査することを目的として、詳細な物性評価を実施した。Li-S 電池は、充放電反応中に硫黄正極の反応中間体である多硫化リチウム (Li_2S_n : $n=2-8$) が電解液へ容易に溶出し、急激な電池の劣化を引き起こし、深刻な課題となっている。この課題解決に向け、 Li_2S_n の溶出抑制と高速イオン輸送の両立が期待できる高 Li 塩溶媒和イオン液体 (SIL) と低粘性希釈溶媒 (HFE : ハイドロフルオロエーテル) の混合電解液に着目した。SIL は低分子のエーテル分子であるグライム系溶媒と弱ルイス塩基性のアニオンを有する Li 塩を等モル比で混合することで、グライム系溶媒と Li^+ が強く溶媒和し、安定な錯カチオンを形成する。これにより、 Li_2S_n 溶出の抑制が可能となり、Li-S 電池への適用が提案されている。しかし、充放電中の電極近傍において、SIL の組成及び溶媒和構造が局所的に崩れる懸念があり、これを防ぐため、高 Li 塩組成の SIL が提案された。一方で、電解液の高濃度化は粘性と電池の内部抵抗を高めるため、低粘性希釈溶媒による電解液の低粘性化が必要とされる。また、この希釈溶媒には SIL の溶媒和構造を崩さず、電解液の粘性のみを低減させる材料種が求められ、SIL とのマイクロ相分離が報告されている HFE に着目した。本章では高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液を作製し、熱的物性、粘度、密度を其々測定することにより、高 Li 塩 SIL と HFE 間の相互作用について評価した。SIL と HFE の混合電解液は熱的物性から、SIL/HFE 間の相互作用が弱いことが示され、高 Li 塩 SIL への HFE 希釈は少量であっても著しく粘性が低下することが確認された。また過剰密度の概念より、高 Li 塩 SIL/HFE 間では反発する相互作用が示され、高 Li 塩 SIL の溶媒和構造を維持しつつ、粘性低減が可能であると示唆された。これにより、高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液は化学的に強固な電解液構造と粘度低減を両立でき、Li-S 電池の高性能化に有用な電解質設計として示された。

第三章では、Li-S 電池の高性能化のため、課題となる Li_2S_n の電解液への溶出を徹底的に抑制することを目的として、 Li_2S_n 難溶性電解液である SIL に対し、ポリエチレンオキサイド (PEO) 系高分子電解質を導入したゲル電解質を提案した。PEO 系高分子電解質は柔軟性が高く、薄膜が可能な電解質であり、また S_8 正極と固体/固体界面を形成することから物理的な Li_2S_n の溶出抑制が期待できる。したがって、SIL と PEO 系高分子を組み合わせることで化学的・物理的に Li_2S_n の溶出抑制ができる電解質設計として期待された。ゲル電解質は PEO 系高分子に対し、SIL を 80wt% の高組成まで導入しても力学的強度が確保された。また、ゲル電解質は SIL 組成に伴い、イオン伝導度が高くなり、PEO 系高分子 : SIL が 2 : 8 の時、303 K で約 1.0×10^{-3} の高いイオン伝導度を確認した。PEO 系高分子内で SIL は電解質の微視

的粘性を低減させ、PEO系高分子の運動性を向上させることが示唆された。ゲル電解質は高いイオン伝導度を示した一方で、ゲル電解質を用いて作製したLi-S電池では、 Li_2S_n の溶出による副反応が観測され、PEO系高分子中ではSILの溶媒和構造は崩れることが示唆された。SILとPEO系高分子は Li^+ と競争的に相互作用するため、これによりSILの構造が崩れたと考えられた。また、 Li_2S_n の溶解抑制できる電解液としてスルホラン溶媒に高濃度のLi塩を導入することで作製される濃厚電解液は、PEO系高分子を導入しても Li_2S_n を溶解しないことも確認されている。以上の考察から、 Li_2S_n を溶出しないゲル電解質を設計するためにはSILの安定構造を維持できる高分子骨格の選択、または遊離溶媒の生成を徹底的に抑制できる電解質設計が重要であると考えられた。

第四章では、低環境負荷、低コストでの電池作製が期待されるNaイオン電池に着目し、この電池系の利点を電解質の物性面から抽出することを目的にNa系電解液とLi系電解液の物性を総合的に比較評価した。本実験でのNa・Li系電解液は6種類の溶媒とNaTFSAまたはLiTFSA塩を用いて、 1.0 mol kg^{-1} の濃度で調製された。Na系電解液とLi系電解液の物性比較は自己拡散係数(D)を軸とし、基礎的物性と合わせて総合的に実施された。本実験での D はパルス磁場勾配核磁気共鳴(PFG-NMR)測定を用いて、電解質を構成するカチオン、アニオン、溶媒をそれぞれ独立して測定した。これまで ^{23}Na 核種は核種固有の性質から、PFG-NMRを用いた自己拡散係数測定は難しいとされてきたが、これを測定条件の最適化及び高性能PFGプローブの導入により、 ^{23}Na 核種の D 測定を可能した。また併せて、DFT計算によるカチオン-溶媒の安定化エネルギー(E_{form})の算出、粘度(η)、イオン伝導度(σ)の物性を取得し、Li系電解液と総合的に比較した。

電解液中のカチオン、アニオン、溶媒のそれぞれの D の比較において、Li系電解液よりNa系電解液の方が高い値を示した。一般に希薄電解液中において、カチオンは複数の溶媒と溶媒和した状態で拡散することが知られており、比較的高いNa系電解液の D が高いことから、溶媒和した溶媒を含めた Na^+ のストークス半径(拡散半径)が Li^+ ストークス半径より小さいことが考えられる。このストークス半径をNa、Li系で比較するため、ストークス-アインシュタインの式より、ストークス半径に対応する溶媒基準のイオンの拡散半径 R を算出した。 Na^+ の R は常に Li^+ より小さい値を示し、 Na^+ のストークス半径が Li^+ より小さくなることを実験的に確認した。また、DFT法により計算された $-E_{\text{form}}$ はNa系電解液がLi系よりも常に小さく、また $-E_{\text{form}}$ が低いほど、カチオン輸率が向上する傾向が確認された。また、全ての電解液でNa系はLi系より低い η と高い σ が観測された。電解質の解離性評価のため、見かけの解離度を D 及び σ によって算出し、Na系・Li系電解液で比較すると、概ねNa系電解液の見かけの解離度がLi系より高いことが確認された。以上のNa系電解液とLi系電解液を総合的な物性比較により、イオン輸送の観点からNa系電解液はLi系より優れることが示唆された。

第五章では、現存の Li イオン電池と比べ、大容量化が期待される F-シャトル電池 (FSB) に F-伝導高分子固体電解質を適用した高分子型全固体 FSB の動作実証を目的に、その電解質設計を行った。一般的な蓄電池系ではカチオンがキャリアイオンとなるが、FSB では F⁻ が伝導するため、新たな電解質設計が必要とされる。本研究ではこの FSB に PEO 高分子固体電解質の適用を提案した。PEO 系高分子固体電解質は、その特徴として高いアニオン輸率と安全性を有することが知られ、F-伝導性電解質として期待される。また、F-伝導高分子固体電解質の作製には電解質塩に金属フッ化物塩が用いられる。この金属フッ化物塩は固有の高い格子エンタルピーから解離性が低く、一般的な電解液に難溶性であるため、F⁻ を選択的にトラップできるアニオンアクセプター (AA) を添加して解離性を向上させる必要がある。したがって、F-伝導高分子固体電解質を PEO 系高分子、金属フッ化物塩 (NaF、LiF)、AA から創製した。作製した F-伝導高分子固体電解質は塩解離性、AA の選定を熱的、電気化学特性より評価し、最終的に高分子型全固体 FSB の動作実証を行った。熱的物性及びイオン伝導性から AA の添加は、NaF の解離の促進する効果が確認された。この F-伝導高分子固体電解質は AC インピーダンス法によって F⁻ 輸率が測定され、0.8[-]の非常に高い値が確認された。イオン伝導度、F⁻ 輸率から実効的な F-伝導度を求めた結果、金属フッ化物塩の解離度が F-伝導高分子固体電解質の実効的な F⁻ イオン伝導度に直接影響することが確認された。並行して AA 種の選定を行い、イオン伝導度、電気化学安定性の観点から FSB の電解質に導入する AA として 2,4,6-トリフェニルボロキシンが適すると考えられた。この AA と PEO 系高分子、NaF から構成された F-伝導高分子固体電解質を高分子型全固体 FSB に適用すると明確な充放電作動挙動が示された。高分子型全固体 FSB の動作は未だ報告されておらず、本研究で FSB に適用した F-伝導高分子固体電解質は有用な設計指針であることが示された。

以上から、電解質の物性及び相互作用の理解により、高容量・低環境負荷の革新蓄電池系の実用化に資する有用な電解質設計が見出された。