

## 論文審査要旨

2023年2月26日

論文審査委員会

主査 関 志朗

副査 高羽 洋充

副査 阿相 英孝

論文題目 「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」

学位申請者 高橋 圭太郎（化学応用学専攻 BD20001）

高橋 圭太郎氏より提出のあった上記学位請求論文について、2023年2月18日（土）、16時より八王子校舎4号館201教室において、主査・副査（学外審査員 渡邊 正義 横浜国立大学特任教授）、及び43名の聴講者の出席のもと、上記学位申請論文の本審査会（公聴会）を実施した。

本論文は、高容量、低環境負荷、低コスト等の優位性が見込める革新蓄電池に着目し、課題克服に向けた電解質の設計・物性評価及び機能展開について取り纏めたものである。電解質の物性・性能は構成材料のカチオン、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。故に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とされる電解質性能の発現が見込める。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、物性評価による理解を通じた、高容量・低環境負荷蓄電池の実現に資する電解質設計の提案を最終的な目的とした内容である。

本論文は第一章から第六章で構成され、第一章では、地球環境問題から再生可能エネルギーの効率利用が望まれ、高性能な電力貯蔵用デバイスが必要とされる現状の中、要求される高い電池性能に応える革新二次電池の課題、及び実用化に必要な性質・機能を電解質の側面から整理した。電池の高容量化・低環境負荷特性が重要であり、寄与す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が重要であり、電解液の性質・機能を其々論述した。

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電池の高性能化を機能分担の概念より設計し、詳細な電解質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（ $\text{Li}_2\text{S}_n$ ）が電解液へ溶出し、急激な電池の

劣化を引き起こすため、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  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。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た。本章では高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液を製作し、熱的物性、粘度、密度を其々測定し、高 Li 塩 SIL と HFE 間の相互作用について評価し、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であることを示した。

第三章では、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  溶出の徹底的抑制を目的として、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 系高分子電解質は高柔軟性で薄膜化可能であり、 $\text{S}_8$  正極と固体/固体界面を形成することから物理的  $\text{Li}_2\text{S}_n$  拡散抑制が期待された。ゲル電解質は高イオン伝導性を示す一方、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  溶出による副反応が観測され、PEO 系高分子中では  $\text{Li}^+$  との競争的相互作用により SIL の溶媒和構造は崩れることが示唆された。一方、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  溶解抑制できる電解液としてスルホラン溶媒に高濃度 Li 塩を導入した濃厚電解液は、PEO 系高分子を導入しても  $\text{Li}_2\text{S}_n$  を溶解しないことも確認され、以上の考察から、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  を溶出しないゲル電解質の設計には 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する電解質設計が重要と考えられた。

第四章では、低環境負荷、低コストが期待される Na イオン電池に着目し、本電池系の電解質物性からの利点抽出を目的に Na 系/Li 系電解液の物性を総合的に比較評価した。Na・Li 系電解液は 6 種類の溶媒と Na 又は LiTFSa 塩を用いて  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の濃度に調製し、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調査された。 $D$  はパルス磁場勾配核磁気共鳴 (PFG-NMR) を用いて、電解質を構成するカチオン、アニオン、溶媒を其々独立して測定した。 $^{23}\text{Na}$  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、測定条件の最適化及び高性能 PFG プローブの導入により、 $^{23}\text{Na}$  核種の  $D$  測定を可能にした。併せて DFT 計算によるカチオン-溶媒の安定化エネルギーの算出、粘度 ( $\eta$ )、イオン伝導度 ( $\sigma$ ) と合わせて総合的に比較した。Li 系電解液より Na 系電解液の方が全ての核種で高い  $D$  値を示した。希薄電解液中では、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るが、溶媒和した溶媒を含めた  $\text{Na}^+$  のストークス半径 (拡散半径) は  $\text{Li}^+$  より小さいと考えられた。解離性評価のため、見かけの解離度を  $D$  及び  $\sigma$  を用いて算出し、概ね Na 系電解液の見かけの解離度が Li 系より高い値を示した。以上より、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、大容量化が期待される F シェトル電池 (FSB) の全固体化時の動作実証を目的とした高分子電解質設計を行った。一般の蓄電池系では陽イオンがキャリアとなるが、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 FSB に PEO 高

分子固体電解質の適用を提案した。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が、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を選択的に捕捉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た。PEO系高分子、金属フッ化物塩（NaF、LiF）、AAを用いてこれを作製し、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。AA種の選定からは、2,4,6-トリフェニルボロキシンが適すると判断し、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全固体FSBに適用し、明確な充放電作動を確認した。高分子型全固体FSBの動作例は存在せず、FSBに適したF伝導高分子固体電解質に有用な設計指針を示した。

第六章によって総括がなされ、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。本知見は多様な蓄電池用電解質の物性を物理化学的に解析し、各材料の持つ効果を学術的に説明できるようにできた学術的観点からはもとより、大容量あるいは高安全な新規蓄電池系の設計にも有益等、工学的立場からも非常に寄与の大きな研究といえる。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として十分な価値があり、合格と判断できる。

以上

# 高橋圭太郎氏 博士学位論文 学外審査委員所見

横浜国立大学先端科学高等研究院

渡邊 正義



本論文は、次世代二次電池として期待される革新蓄電池の電解質材料についての研究を纏めた内容である。

第一章では、本研究の背景と目的を述べている。本研究で取り上げた革新蓄電池である Li-S 電池、Na イオン電池、F シャトル電池を紹介するとともに、各電池系の高性能化及び課題克服に必要な新規電解質の必要特性について述べている。

第二章は、低コスト、資源制約がなく高性能かつ安全な次世代蓄電池として期待される Li-S 電池電解質に関する内容である。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 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ) が電解液へ溶出し、急激な電池の劣化を引き起こすことが最大の問題とされている。これまでに、グライム類とリチウム塩を用いた溶媒和イオン液体、さらにこれを無配位性溶媒(HFE)で希釈した電解液が、 $\text{Li}_2\text{S}_n$  の溶出を抑制することが報告されている。本章では、グライム類に対するリチウム塩のモル比を 1 以上にしたりチウム塩過剰溶媒和イオン液体およびその HFE 希釈物の物性を明らかにし、リチウム塩過剰が  $\text{Li}_2\text{S}_n$  の溶出をさらに抑制すると同時に、HFE 希釈により粘度低下も図れることを述べている。

第三章では、二章で検討した溶媒和イオン液体をポリエチレンオキサイド (PEO) 系高分子でゲル化した電解質を創製し、さらなる  $\text{Li}_2\text{S}_n$  溶出の抑制を図っている。しかし、溶媒和イオン液体を構成するグライムと PEO の基本骨格が同じであるために、配位子交換が起き、有利したグライムが  $\text{Li}_2\text{S}_n$  溶解を引き起こしてしまう事が判明した。Li<sup>+</sup>イオン回りの配位構造設計の重要性が示された。

第四章では、Na イオン電池に必要な Na<sup>+</sup>イオン伝導性電解液の基本物性を、Li<sup>+</sup>イオン伝導性電解液と比較しながら明らかにしている。特に、測定困難とされる Na<sup>+</sup>イオンの自己拡散係数を PFG-NMR を用いて測定することにより、イオン伝導性をキャリア生成過程と移動過程に分離することに成功している。これから求まる拡散係数、見掛けの解離とも Na<sup>+</sup>イオン伝導性電解液の方が高く、より優れた輸送特性が期待されることを示した。

第五章は、F シャトル電池に必要な、F イオン伝導性電解液に関する内容である。フッ化物塩は一般に有機溶媒に溶解・解離し難いため、ルイス塩基である F イオンとの相互作用が期待される、ルイス酸 (三価ホウ酸エステル) を加えてこの解決を図っている。一方この相互作用が強いと、F を放出する充放電反応が起こり難くなると予想されるが、実験結果もその傾向を示し、将来の課題として残った。

以上のように、本論文は、革新蓄電池である Li-S 電池、Na イオン電池、F シャトル電池に必要な電解質の特性に関する、広範な内容である。扱っている範囲が広いと、博士論文として少し纏まりのない感はあるが、蓄積された知見は重要であり、博士 (工学) に値する内容と判断する。