

電解液の高濃度化によるデュアルカーボン電池の高エネルギー密度化に関する研究

三好, 誠治

<https://hdl.handle.net/2324/1807125>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 三好 誠治

論 文 名 : 電解液の高濃度化によるデュアルカーボン電池の高エネルギー密度化に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、携帯機器の小型軽量化や駆動時間延長に加え、地球環境問題やエネルギー・資源問題解決のため、二次電池の高性能化が求められている。その中で、正極にアニオンのインターカレーション反応を利用したデュアルカーボン電池は、高電圧作動が可能なことに加え、高安全で資源制約のない、安価な電池として期待されている。一方で、デュアルカーボン電池のエネルギー密度は電解液中の支持塩濃度に依存するため、リチウムイオン電池よりも電解液の濃度を高める必要がある。そこで、本研究では、高濃度電解液の適用によるデュアルカーボン電池の高容量化を検討した。また、出力密度に影響する正極グラファイト内の PF_6^- の拡散性およびインターカレーションする電荷移動機構についても検討した。

第1章では、序論として、本研究の背景、及び二次電池に関する従来の研究についてまとめると共に、本研究の目的、位置づけ及び意義を明確にした。

第2章では、デュアルカーボン電池の高エネルギー密度化を実現すべく、電解液の高濃度化による高容量化について検討した。一般的なリチウムイオン電池に使用される電解液 1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC}=1/2)$ をベースに LiPF_6 を高濃度化した。その結果、溶解量がほぼ飽和する 3.9M の高濃度電解液においても正極グラファイトへの PF_6^- のインターカレーション反応は起こるものの、容量は低下することがわかった。これは、高濃度化に伴って粘度が高くなり、電解液中のイオンの拡散性が低下するためと推定された。そこで、EC/DMC 溶媒の組成を検討し、低誘電率で低粘度な溶媒である DMC の混合割合を増やすことが容量向上に有効なことを見出した。負極グラファイトへの Li^+ のインターカレーション反応においても、正極の場合と同様に DMC の混合割合の増加に伴って容量が向上し、電解液の低粘度化が有効なことがわかった。しかしながら、正極では DMC のみを溶媒として用いた場合、濃度を変えても同等の容量が得られたのに対して、負極では高濃度化すると容量が低下した。この正極と負極の容量特性の違いを検討するため、 LiPF_6 を DMC に溶解させた電解液を解析した。高濃度化すると電解液中の溶媒和していないフリーな DMC が減少することが確認され、更に濃度を高めていくと Li^+ の溶媒和数が少なくなることが示唆された。この溶媒和数が少なくなった状態においては、DMC から Li^+ への電荷移動が増加し、強固な結合が形成されることが示唆された。また、 PF_6^- の拡散係数は、 LiPF_6 濃度に依らず、 Li^+ よりも大きかった。これらの解析結果から、 PF_6^- は電解液中で溶媒和していないので、移動速度に優れ、高濃度化しても高い容量が得られるが、 Li^+ は脱溶媒和に必要なエネルギーが高濃度電解液では大きくなるため容量が小さくなると考えられた。これらの検討結果に基づいて、3.1M $\text{LiPF}_6(\text{DMC})$ 電解液を使用した

デュアルカーボン電池を構築し、エネルギー密度で 170 Wh/L を達成できることを示した。このデュアルカーボン電池のサイクル特性の向上には、負極への Li プレドープ処理が有効なことを示した。また、高濃度電解液は、高電圧下における耐分解性が向上すると共に、高温域での作動を可能にするという特長も有していることを示した。

第 3 章では、デュアルカーボン電池の出力密度に影響する正極グラファイト内における PF₆⁻の拡散性について検討した。GITT 法と EIS 法で求めた拡散係数はほぼ同等で、その値は、市販のリチウムイオン電池の正極活物質と比べても十分に高いことを示した。PF₆⁻の拡散は、グラファイト内で生ずる現象であることを考慮すると、拡散係数は電解液の濃度に依存していないと考えられた。DFT 計算により、グラファイト内における PF₆⁻の拡散について検討した。PF₆⁻が挿入された状態の電子密度の解析から、グラフェンを構成する炭素原子 (C) と PF₆⁻との間に共有結合は殆ど存在しないことが示唆された。また、PF₆⁻がグラファイトの層間内を移動する際のエネルギーは、<110>方向よりも<100>方向のほうが小さく、<100>方向に移動し易いことがわかった。EIS 法、および DFT より求めた PF₆⁻がグラファイトの層間を移動する際の活性化エネルギーは、PF₆⁻分子の大きさを考慮すると、十分に小さいものであった。これらの結果から、PF₆⁻はグラファイト内において、Li と同様に高速にできるため、デュアルカーボン電池は優れた出力密度を実現することができると考えられる。

第 4 章では、PF₆⁻のインターカレーションに伴う電子授受を炭素と PF₆⁻から解析した。NMR から PF₆⁻の電子状態は P はほとんど変化なく、電気化学的な相互作用は F に主に認められた。ほぼ同様な結果が XPS および Raman 分光法でも確認できた。DFT 計算から挿入により PF₆⁻は溶液中よりエネルギー的に大きく安定化し、インタカレートしやすいことが分かった。またインタカレートした構造はやや傾いた構造が安定であり、XRD との結果ともよく一致した。電子移動は F の 2P から C の 2P 軌道に生じ、F が部分的に酸化することで 5V vs.Li/Li⁺という高い電位の発現が行われることを明らかにした。

第 5 章では本研究で得られた知見をまとめるとともに、今後の展望を述べた。