

カーボネート系電解質のリチウムイオン伝導特性に関する研究

奥村, 壮文

<https://doi.org/10.15017/1866293>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 奥村 壮文

論 文 名 : カーボネート系電解質のリチウムイオン伝導特性に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

リチウムイオン電池(LIB)は、ハイブリッド電気自動車やプラグイン電気自動車など電動車両用電池として活発な研究開発が進められ、実用化が進んでいる。求められる性能は、エネルギー密度、入出力密度、寿命、安全性およびコストである。さらに、幅広い温度範囲でそれら性能を担保する必要があり、特に電動車両は -30°C ~ 50°C 程度の温度範囲での駆動が求められている。

本研究では、LIB用材料として電解質に注目した。電解質は、電池の入出力密度、寿命および安全性を支配するキーマテリアルである。高い入出力密度を示し、長寿命で安全なLIBを実現するためには、低温で高いリチウムイオン伝導性を示し、電気化学的安定性が高く、引火性の低い電解質が求められている。

LIB用電解質として、現状、 LiPF_6 などのリチウム塩とカーボネート系溶媒からなる液体電解質が広く用いられている。LIBの低温特性改善のため、凝固点の低い溶媒を適用する試みが一般的である。LIBに通常適用されるエチレンカーボネート(EC)は、比誘電率が高くリチウム塩解離の観点で好ましいが、室温を超える凝固点を有するため、比誘電率は低い凝固点が -60°C であるエチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート溶媒との多成分混合溶媒が通常用いられる。しかしながら、リチウム塩添加によるLIB低温特性への影響はほとんど検討されていない。また、副反応抑制に関しては、ビニレンカーボネート等の電解質添加剤が検討されているが、副反応の解明と、低温特性への影響推定および副反応抑制方法の開発が不十分である。副反応により形成される負極活物質表面の有機膜の低温特性を推定し、形成すべき有機膜の構造に反映する必要もある。安全性向上に対しては、不揮発性のポリマーとリチウム塩から構成されるポリマー電解質等が期待されている。しかしながら、ポリマー電解質は、液体電解質に比べリチウムイオン伝導性が低く、その改善が大きな課題である。そこで本研究では、カーボネート系液体電解質の低温域でのリチウムイオン伝導率向上と副反応抑制に向けて、液体電解質凝固点降下に対するリチウム塩の添加効果の解明と副反応機構の解明および副反応抑制添加剤の開発を目的とした。さらに、室温から低温での実効的なリチウムイオン伝導度の高い新規なポリマー電解質の開発を目的とした。

以下に、本論文の内容を要約して示す。

第一章には、本研究の背景と目的を記した。

第二章には、低温時の電解質中のイオン伝導挙動解析を主眼とし、カーボネート系液体電解質の低温時のイオン伝導挙動解析を記した。低温時の電解質中のイオン伝導改善には、従来知られている凝固点の低い溶媒の導入に加え、 LiPF_6 添加およびリチウムイオンの溶媒和に寄与しない自由溶媒としてのEC含有比の低い組成、即ちEC/ LiPF_6 モル比が4の化学量論に合致する液体電解質組成の選択が好ましいことがわかった。

第三章には、カーボネート系液体電解質と難黒鉛化炭素負極界面の初回充電時における副反応機

構の解明と副反応抑制技術の研究結果を記した。充電初期では炭素表面にてカーボネート溶媒分解及び脂肪族炭化水素膜が生成し、充電末期では、グラファイト層間へのリチウムインターカレーションと共に炭素内へのカーボネート溶媒の共挿入及び Li_2O 生成が起こり、炭素表面では Li 塩分解及び LiF が成長することがわかった。副反応の面方位依存性を確認するため、高配向熱分解黒鉛 (HOPG) を使い、グラファイトベール面とエッジ面におけるカーボネート系液体電解質の分解反応解析を行った。充電初期ではカーボネート溶媒分解反応が起こり、充電末期では、特にリチウム挿入面であるエッジ面でのアニオン分解反応に伴う LiF 成長が起こり、抵抗が顕著に上昇することがわかった。エッジ面でのアニオン分解抑制のため、ポリエチレンカーボネート (PEC) による HOPG 被覆の結果、抵抗上昇を最大 55% 抑制した。さらに、カーボネート系液体電解質へのジメタリルカーボネート (DMAC) 添加による負極表面への被膜形成を試みた。その結果、DMAC 添加により、負極表面被膜有機成分である脂肪族炭化水素の被覆量増加を確認し、架橋が進展している事が明らかとなった。これにより、負極被膜の耐熱性が向上し、LIB の 50°C 保存特性が改善された。

第四章には、高安全電解質としてのポリマー電解質高イオン伝導度化の研究結果を記した。イオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド (PEO) が良く知られている。PEO の配位子であるエーテル酸素よりドナー性の低い配位子であるカーボネートをポリマー骨格中に持つ PEC に着目し、これを検討した。イオン伝導度は電解質中の電荷輸送のキャリアであるイオン濃度が高いほど向上するため、PEC に対する電解質塩添加量を増やすことにより、これまで報告されている値を上回る 0.47 mS/cm を実現した。また PEO 系ポリマー電解質と比較し高いリチウムイオン輸率を示すことも分かった。さらに、実用化レベルの目安となるリチウムイオン伝導度 1 mS/cm を越えるポリマー電解質実現のため、可塑剤としてプロピレンカーボネート (PC) を添加した電解質を検討した。PC 含有量 13wt% の PEC 系ポリマー電解質の室温でのイオン伝導度は実用化レベルの 1.3 mS/cm を示した。

第五章では本論文を総括した。