

添加物を用いたリチウムイオン二次電池の低温作動 特性の向上

永野, 裕己

<https://hdl.handle.net/2324/4496117>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 永野 裕己

論 文 名 : 添加物を用いたリチウムイオン二次電池の低温作動特性の向上

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、地球環境問題やエネルギー・資源問題解決のため、自動車の電動化(HEV、PHEV、EV)が拡大している。その中で、リチウムイオン電池は高いエネルギー密度や高寿命といった特徴から車載用バッテリーとして多く使用されている。一方、リチウムイオン電池は、低温において容量や入出力の大きな低下が引き起こり、これにより燃費の低下や CO₂排出量増加につながる。そのため、低温性能の高いリチウムイオン電池の開発が強く期待されている。

リチウムイオン電池の低温特性を高めるためには、(i)固体電解質膜(SEI)をコントロールし低温での SEI 中のリチウム伝導性を高めること、(ii)低温での電解液中のリチウムイオン伝導性を高めること、(iii)電極/電解液界面での電荷移動抵抗を小さくすることが有効であることが報告されている。そこで本研究ではリチウムイオン電池の低温特性を向上することを目的として、リチウムイオン電池の低温特性向上のための(1)新規電解液添加剤、(2)電解液溶媒、(3)正極活物質への元素添加に関する研究を行った。

本論文は、本論文は第 5 章までの構成とし、概要は以下の通りである。

第 1 章では、序論として、現在のリチウムイオン電池の現状を概観し、本研究の背景およびリチウムイオン電池の低温特性向上に関する従来の研究をまとめた。また、本研究の目的、意義を明確化した。

第 2 章では、SEI 形成によりリチウムイオン電池の低温特性を向上するため、新規フッ化物系添加剤(トリフルオロプロピルアセテート(TFPA))を検討するとともに、フッ化物系添加剤による低温特性向上メカニズムの解明を行った。まず、一般的なリチウムイオン電池に使用される 1mol dm^{-3} LiPF₆ EC:DEC= 3:7(vol%)電解液をベースに TFPA を添加することでセル抵抗の低減とサイクル特性の向上が可能であることを明らかにした。また、実験的および計算的解析により、TFPA 添加剤は初回充電時の還元分解により有機フッ化物を含む LiF を生成し SEI を形成すること、さらに、この SEI 形成により LiPF₆ の分解抑制と負極グラファイトの結晶構造の分解を抑制することを明らかにした。従来の報告では、フッ素系添加剤による低温特性向上のメカニズムは、添加剤による LiF の SEI 被膜の形成とされていたが、本研究において、LiF だけでなく添加剤の分解による有機フッ化物の生成が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第 3 章では、低温での電解液中のリチウムイオン伝導性を高めリチウムイオン電池の低温特性を向上させるため、新規電解液溶媒として低粘度エルテル溶媒を検討するとともに、SEI 形成用添加剤により耐久性の向上を検討した。まず初めに、低粘度エルテル溶媒を使用し、電解液粘度を低下させることで低温での Li イオン伝導度が向上し、セルの低温容量を大きくできることを明らかにした。また、エステル溶媒の中では酢酸プロピル (PA) が比較的高いサイクル特性を示すこと示した。一方、DFT 計算により、エステル溶媒はカーボネート溶媒に比べて HOMO エネルギーレベルが高

く、LUMO エネルギーレベルが低いため正極での酸化分解と負極還元分解が起こりやすくなることがわかった。さらに、電極表面分析および MD シミュレーションにより、PA 溶媒はカーボネート溶媒と比べて、初回の充電時に負極上でガス成分と有機成分を多く生成し、それにより厚い SEI 層が形成され、耐久性が低下していることがわかった。そこで、SEI 形成のための TFPA 添加剤を使用し、低温でのセル容量とサイクル耐久性を両立可能であることを見出した。

第 4 章では、正極の低温特性向上のため、正極への添加元素として Ti を検討するとともに活物質に Ti を添加することで低温特性が向上するメカニズムの解明を行った。Ti を添加した正極の分析を行った結果、添加した Ti は正極活物質表面でのコーティング層としての役割を果たすとともに、正極内部では格子サイトにドーピングされていることがわかった。表面においては Ti コーティングにより電解液の分解を抑制することで正極上への分解物堆積を抑制し、Li の移動抵抗の増加を防ぐことができることを明らかにした。また、抵抗増加の抑制により充放電時の過電圧を低減でき、エネルギー維持率(Wh 維持率)が向上することを明らかにした。活物質内部においては、ドーピングされた Ti によって Li の拡散係数の見かけの活性化エネルギーが低下し、拡散抵抗が低下することを明らかにした。

第 5 章では、上記の結果をまとめ、本研究の総括を行った。