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			
論文調査委員	主査	九州大学	教授	石原達己
	副査	九州大学	教授	岡田重人
	副査	九州大学	教授	田中敬二

論文審査の結果の要旨

電気自動車などの移動媒体の主なエネルギー源として、Liイオン二次電池が広く用いられている。Liイオン二次電池は、室温付近ではエネルギー密度が大きく、繰り返し特性、出力特性に優れたものの、温度の低下とともに、性能が大きく低下することが、電気自動車等への応用において課題となっている。とくに零下では、繰り返し特性と出力特性の低下が著しく、自動車等への応用において課題となっている。そこで、Liイオン電池の電気自動車等への応用において、低温での作動特性の向上が要望されている。

本論文はLiイオン電池の低温での作動特性の向上を目的としたもので、電解液、添加物、正極活物質と電池の各構成材料について、詳細な検討を行っており、その主な成果は以下のとおりである。

(1) 低温特性向上に有効と報告されているフッ化物系添加剤の知見に基づいて、トリフルオロプロピルアセテート(TFPA)の添加が、低温作動特性の向上に有効であることを見出している。このようなTFPAの添加物効果を明らかにするために、負極表面に生成する被膜の組成分析を、X線光電子分光法(XPS)を中心に種々の実験的な手法および分子動力学に基づいた理論計算を用いて行い、従来から言われていたLiFを中心とする成分が負極表面を覆うという現象とは異なり、伝導性の高いフッ素有機分子被膜の生成が、TFPA添加による低温特性の向上に重要な役割を果たすことを明らかにしている。

(2) 一般的なリチウムイオン電池で使用される $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=3:7(vol%)というカーボネート系の電解液に対して、新規電解液溶媒として低粘度エーテル溶媒である酢酸プロピル(PA)、プロパン酸プロピル(PP)、プロピオン酸エチル(EP)を用いることにより電解液粘度を小さくし、低温におけるリチウムイオン伝導度の向上を検討している。エーテル含有電解液では繰り返し充放電特性が低いことが課題であったが、新たに見出したTFPAを添加することで繰り返し充放電の特性が向上できることを示し、PAが低温作動性に優れた電解液になることを示している。

(3) LiCoO_2 正極活物質へTiを添加することで低温特性の向上を検討している。また、インピーダンス測定や表面分析(XPS、HAXPES)、Liイオン拡散定数の測定等により、Tiを添加することで低温でのLiの移動速度が向上し、正極特性が向上することを見出している。表面分析から添加したTiは正極材料である LiCoO_2 の表面近傍に存在し、正極上での電解液の分解の抑制に有効に作用していることを明らかにしている。最終的に明らかにしたTFPAを添加したPA系電解液とTi添加 LiCoO_2 正極を用いたLiイオン電池が、 -30°C では、従来のLiイオン電池に比

べ、はるかに優れた充放電特性を示し、明らかにした成果の有用性を示している。

以上、要するに本論文は、Liイオン電池の低温作動特性の向上を目的に、電解液及び正極材料などの電池構成材料について、検討したものであり、TFPAという有機フッ素系添加剤を用いることで、エネルギー密度を落とすことなく、零度以下の低温でもLiイオン電池が作動できることを示しており、電気化学の分野で寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認められる。

最終試験

この論文について、論文調査委員会は令和3年8月16日13時からリモートにより、永野裕己氏および論文調査委員全員の出席により、公開による論文調査および最終試験を実施した。本論文に関して調査委員から、1) TFPAに注目した理由、経緯 2) 分子動力学計算から電解質分解の平衡点の存在の予想、3) 最高占有電子軌道と最低非占有電子軌道から予想される電位窓の妥当性、4) 電極表面被膜分析における分析法の違いの解釈などについて質問があったが、いずれも著者の説明により、理解が得られた。また、公聴会においても多数の出席者があり、多くの質問が寄せられたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。

以上の結果により、著者は最終試験に合格したものと認める。