

## リチウム二次電池電解液の長命化に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2019-06-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 春名, 博史 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/00026677">http://hdl.handle.net/10297/00026677</a>

(課程博士・様式7) (Doctoral qualification by coursework, Form 7)

# 学位論文要旨

Abstract of Doctoral Thesis

専攻：光・ナノ物質機能専攻

氏名：春名博史

Course :

Name : Hiroshi Haruna

論文題目：リチウム二次電池電解液の長寿命化に関する研究

Title of Thesis : Study on Electrolytes for Longer Life Lithium Ion Batteries

論文要旨：

地球温暖化の抑制を目的に、自然エネルギーの有効利用や世界的に環境対応車の普及が求められており、二次電池システムへの要求が高まっている。種々の二次電池の中で、エネルギー密度や充放電効率に優れるリチウム二次電池が最も有望であるが、継時的に性能劣化するため長期的な寿命特性に課題がある。本論文では、リチウム二次電池を長寿命化するため、劣化要因の一つである電解液の分解機構に着目し、長寿命化指針を得ることを目的にした。以下に本論文の各章の構成の概要を述べる。

第1章には、本研究の背景、課題、目的を記した。経済発展、資源・エネルギーの確保、環境保全を同時に解決する手段として、自然エネルギーの有効活用や環境対応車向けに二次電池の活用が注目されている。種々の二次電池の中でも、小型・軽量化が可能なリチウム二次電池の材料構成および長寿命化の本研究の主題である長寿命化の必要性について述べた。

第2章では、太陽光や風力発電といった自然エネルギーの有効活用のため、8Ah級容量を持つLIBを作製し、長期サイクル試験に基づく寿命性能評価技術を構築した。構築した寿命評価技術によると、リチウム二次電池のサイクル充放電試験によるサイクル負荷と保存試験による劣化に加成性が成立つものと仮定し、外挿法により10年使用後の電池容量が初期の約60%であると推定された。また、自然エネルギーを有効活用する蓄電システムには単電池容量の増大が望まれるため、8Ah級とさらに大容量の100Ah級の大型電池を作製し、特性比較から大容量化の課題を抽出した。その結果、8Ah級よりも100Ah級の方が充放電による電池発熱が大きく寿命性能へ影響する懸念が示唆され、単電池容量の増大のた

めにさらなる長寿命化が課題であることが判った。

第 3 章では、汎用される長寿命電解液添加剤であるビニレンカーボネートを取上げ、電極被膜形成の反応解析に取り組んだ。その結果、ビニレンカーボネートは初回の充電過程での還元反応で負極との界面反応により一部が消費され、その後、電解液中に残留したビニレンカーボネートは酸化反応でさらに消費されることが判った。特に、正極側でビニレンカーボネートが酸化分解されると、高抵抗化し充放電効率の低下要因になる。従って、ビニレンカーボネートは長寿命添加剤として汎用されるが、正極側でも反応も考慮し最適添加量を選定する必要がある。

第 4 章では、リチウム二次電池を長寿命化するため、劣化要因である電解液の組成変化と電池特性の関連性に着目し、劣化が進行した電池の電解液の劣化解析に取り組んだ。

試作した 18650 型電池から電解液を抽出し、核磁気共鳴法によって、充放電サイクル試験前後での電解液成分の構造変化に着目して反応解析した。1000 回のサイクル試験によって、電池の放電容量および直流抵抗の増加が確認されるとともに、電解液溶媒のエステル基の交換反応が進行し、幾つかの変性物が生成していることが判った。この劣化電解液に含まれる変性物は、初期のカーボネート溶媒のエステル交換反応によって、初期には含まれない新たな鎖状カーボネートとそれらが高分子化した多量体が劣化成分として生成していることが判った。以上の結果から、このエステル交換反応が進行することで電解液溶媒が消費され、電解液の濃縮が進むとともに、電解液溶媒の量が減少することで多量体の電解液への溶解度が低下するために、電極表面に堆積することが劣化要因であると推定した。

第 5 章では、長電解液分解を抑制する方法として電解液添加剤に着目した。添加剤としてホウ酸エステルを選定し長寿命効果を評価した。ホウ酸エステルは電解質に用いた  $\text{LiPF}_6$  と反応し、その分解物が電解液添加剤として機能することで、LIB を長寿命化することが判った。特に、交流抵抗測定結果から、長期サイクル試験での電荷移動抵抗の上昇を抑制する効果が顕著であることが判った。また、ホウ酸エステルを電解液添加剤として用いると、第 4 章で示した電解液溶媒の分解反応を抑制していることが核磁気共鳴による溶液構造解析から判明した。作用機構解明には未だ不十分な点があるが、環状ホウ酸エステルは LIB の長寿命添加剤としてその一つの候補になることを実証した。

第 6 章では、本論文を総括した。