

新規電解質構造体によるスーパーハイレートリチウムイオン電池の創製

＜御器谷科学技術財団研究開発助成＞

栗原英紀*

Creation of Super-High-Rate Lithium-ion Battery using the Novel Electrolyte Structure

KURIHARA Hideki*

抄録

本研究の意義は、新規電解質構造体によりリチウムイオン電池 (LiB) のハイレート化を達成することである。これにより、電気自動車のブレーキ時におけるエネルギー回生率の向上が可能となり、また、ドローン離陸時の電池負荷を低減して、電池の高寿命化が可能となる。本研究の特色は、この電解質媒体が電解液を充填した高反発性の三次元網目構造を有する発泡メラミン (MLM) を圧縮した構造であることにある。この構造により充放電に伴う電極の体積膨張・収縮に対して、追従が可能となり、電解液の不均一部 (液切れ) が抑制され、イオン移動抵抗が減少する。この結果、ハイレート化が可能となる。なお、MLM は防音材、洗浄用具として量産され、本セパレータはコスト低減が期待される。

キーワード：リチウムイオン電池，セパレータ，セルロース，発泡メラミン樹脂

1 はじめに

近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーの観点から電動モビリティの効率化が求められている。具体的には、自動車のブレーキエネルギーの回生率の向上やドローン用電池のサイクル特性の向上が挙げられる。このためには、従来の急速充放電を超える大電流での充放電が可能 (スーパーハイレート) 蓄電池が必要となる¹⁾³⁾。本研究は、電解液を充填した樹脂コートMLMを圧縮した新規電解質構造体により、これを達成するものである。この新規電解質構造体の①圧縮率、②樹脂の含浸量、③電解質の種類を最適化することによって、容量低下を抑制し (10C容量 / 0.2C容量 > 80%、かつ、容量維持率80% / 50サイクル)、LiBのスーパーハイレート対応を図るものである。

2 実験方法

2.1 圧縮率

黒鉛電極、MLM (厚さ: 2 mm)、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル (電極サイズ: 2 cm²、図1) に配置し、汎用電解液 (1M LiPF₆/EC-EMC (1:1)、EC: エチレンカーボネート、EMC: エチルメチルカーボネート) を添加して電池を作製した。セル内のバネを変えることにより圧縮率を制御した。サンプルとして a) 厚さ0.2 mm (圧縮率: 90%)、b) 0.09 mm (95.5%)、c) 0.06 mm (97%)、比較として、d) シート状セパレータを用いた。これらの電池セルを用いて、25°Cで充放電試験を行った。電流密度は 1.5 mAcm⁻² (1C)、3 mAcm⁻² (2C)、6 mAcm⁻² (4C)、12 mAcm⁻² (8C)



図1 電池評価セル。

に設定した。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2.2 樹脂含侵量

樹脂を含侵した MLM は、所定濃度に調整したポリビニルフッ化ビニリデン(PVdF) / N-メチルピロリドン溶液に MLM を浸漬して作製した。これを電池評価セルに配置し (図 2)、①圧縮率で最も高いレート特性を示した厚さ 0.09 mm (圧縮率 95.5%) となるパネを用いて圧縮した。このセルを用いて、25 °C で交流インピーダンス測定 (IMP) を行った。電圧は 20 mV、周波数 1 MHz から 200 mHz まで印加した。サンプルとして、a) PVdF 無添加、b) PVdF / MLM = 1.9 wt%、c) PVdF / MLM = 6.1 wt% を 95.5% 圧縮した物、比較として、d) 汎用シート状セパレータを用いた。

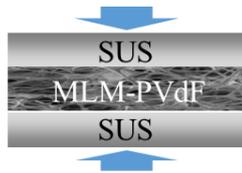


図2 IMP測定セル。

2.3 電解質の種類

黒鉛電極、MLM、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル (図 1) に配置し、アニオン種を変更した電解液 (1M LiPF₆ / EC-EMC (1 : 1) 等) を添加して電池を作製した。アニオン種としては a) ヘキサフルオロリン酸 (PF₆)、b) フルオロスルホニルイミド (FSI)、c) トリフルオロメタンスルホニルイミド (TFSI) を用いた。この電池セルを用いて、25 °C で充放電試験を行った。電流密度は 3 mAcm⁻² (2C) に設定した。

2.4 スーパーハイレート化

①圧縮率、②樹脂含有量、③電解質の種類の結果から、新規電解質構造体を作製した。0.1 wt% PVdF 溶液に MLM を浸漬して、MLM に PVdF を (PVdF / MLM = 1.9 wt%) を含侵した。さらに、1M LiFSI / EC-EMC (1 : 1) 電解液を添加して、電解質媒体を作製した。この電解質媒体、黒鉛電極、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル (図 1) に配置し、25 °C で充放電試験を行った。電流密度は 15 mAcm⁻² (10 C) に設定した。

3 結果及び考察

3.1 圧縮率

圧縮率を変えた MLM を用いたときの各放電電流密度での放電曲線 (レート特性) を図 3 に示す。厚さ 0.09 mm (圧縮率 95.5%) が最も高いレート特性を示し、シート状セパレータよりも高いレート特性が得られた。このときのパネ定数は一般的な LiB の評価で用いるものと同様であった。すなわち、従来の LiB と同様の押し圧で製造できることを示している。

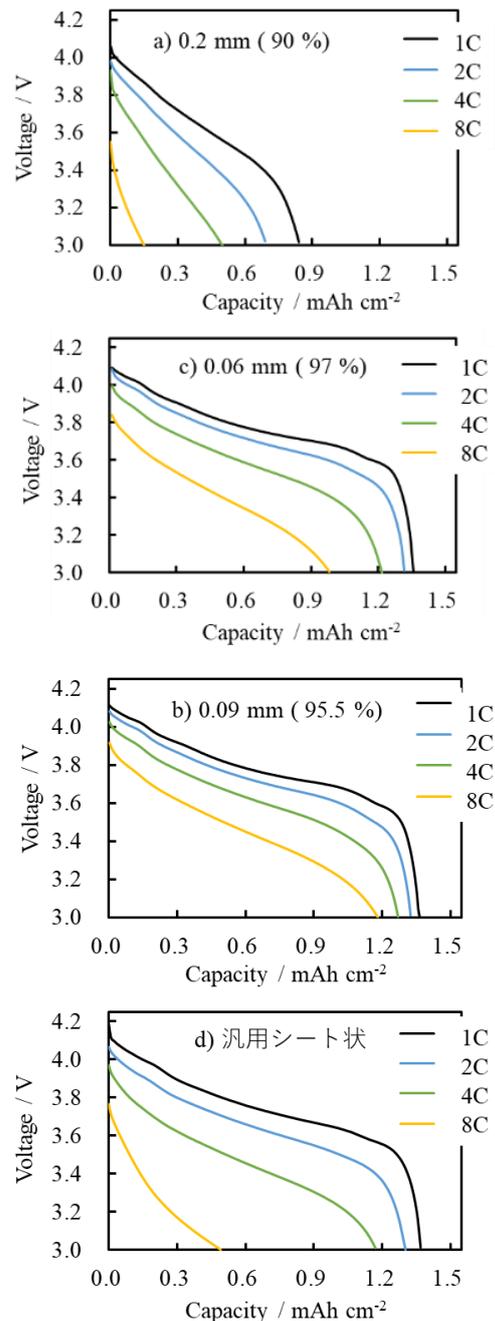


図3 MLMの圧縮率がLiBのレート特性に及ぼす影響。

3.2 樹脂含侵量

IMP 測定によるナイキストプロットを図4に示す。実数軸切片は、シート状セパレータを用いた場合よりも PVdF 添加 MLM を用いた場合の方が小さかった。これはシート状セパレータよりも MLM の方がリチウムイオンの移動抵抗が小さいことを示唆している。さらに、PVdF の添加量 1.9 wt% の場合が最も実数軸切片が小さかった。これは抵抗が最も小さいことを示唆している。

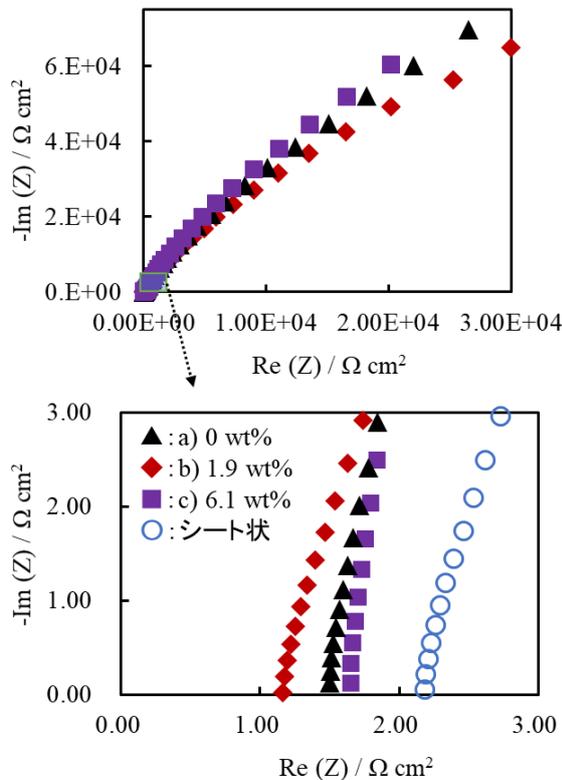


図4 PVdF添加量がIMPに及ぼす影響 (PVdF添加MLMのナイキストプロット)。

3.3 電解質の種類

各電解質を用いた場合における 50 サイクルまでの充放電曲線 (サイクル特性) を図5に示す。LiFSI、または、LiTFSI を用いた場合に、高い容量維持率が得られた。これは、FSI、TFSI の N- サイトと MLM の CN サイトの親和性により Li-FSI (Li-TFSI) の電離状態が安定するためではないかと推測している。

3.4 スーパーハイレート化

新規電解質媒体、及び、比較としてシート状セパレータを用いた10Cスーパーハイレート充放電

曲線 (スーパーハイレート評価) を図6に示す。シート状セパレータでは容量が著しく低下した。それに対して、新規電解質媒体では高い容量維持率 (98%/50サイクル) が得られた。目標としていた50サイクル容量維持率80%を大きく超える結果となった。ただし、もう1つの目標である10C容量/0.2C容量 > 80%は達成できなかった。これは、正負極性能・電池構成条件に起因する可能性もあると考えられる。

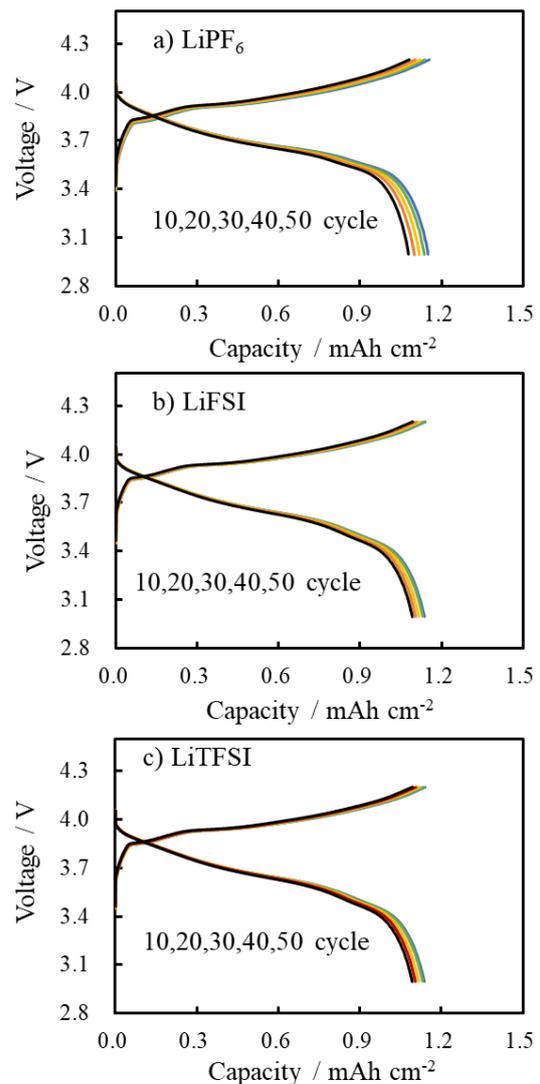


図5 各電解質がLiBのサイクル特性に及ぼす影響。

参考文献

- 1) B Yuan, K Wen, D Chen, Y Liu, Y Dong etc., “Composite Separators for Robust High Rate Lithium Ion Batteries”, *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2101420 (2021).
- 2) A Valverde, R Goncalves, MM Silva etc., “Metal–Organic Framework Based PVDF Separators for High Rate Cycling Lithium-Ion Batteries”, *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 11907-11919 (2020).
- 3) C Zhang, L Shen, J Shen, F Liu, G Chen etc., “Anion-Sorbent Composite Separators for High-Rate Lithium-Ion Batteries”, *Advan. Mater.*, 31, 1808338 (2019).

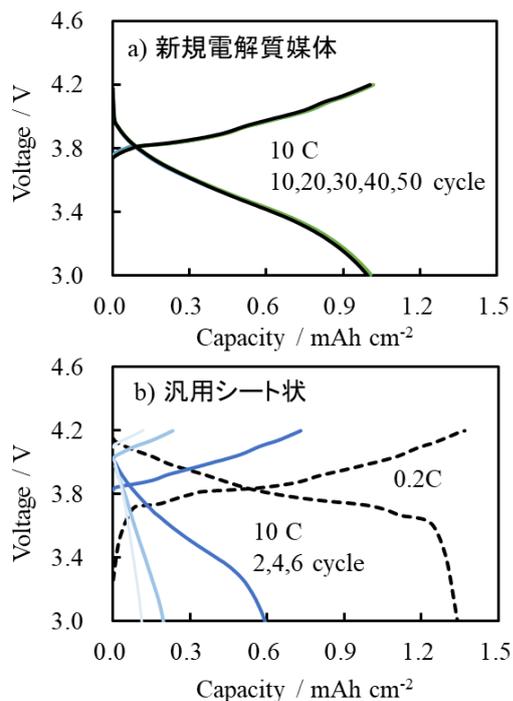


図6 新規電解質構造体を用いたLiBのスーパーハイレート評価.

4 まとめ

本研究開発に係るMLMからなる新規電解質構造は、①圧縮、②樹脂含侵量、③電解質を最適化することにより、Liイオン移動抵抗が低減され（IMP測定）、スーパーハイレート（10C）でも高い容量維持率（98 % / 50サイクル）が得られた。これは申請時に予測していた「新規電解質媒体（3次元網構造）では、ハイレートに伴う体積膨張収縮に対して柔軟に対応して、液切れや接触不良部分が抑制される」を裏付けることが示唆され、この新規構造のセパレータがスーパーハイレートを可能にする可能性が見出された。ただし、10 C容量 / 0.2C容量 > 80%が達成できなかった。今後の課題とする。

謝辞

本研究は「御器谷科学技術財団研究開発助成」の研究助成を受けて、実施することができました。深く感謝申し上げます。