

博士論文要旨

論文題目

FSI系イオン液体を応用したリチウムイオン電池及び次世代二次電池の開発
(Development of lithium ion batteries and next-generation rechargeable
batteries with ionic liquid-based electrolyte containing FSI anion)

横浜国立大学大学院

工学府

高橋卓矢

Takahashi Takuya

2021年9月

要旨

本研究の目的は、Bis(fluorosulfonyl)imide (以下、FSI)アニオンを有するイオン液体を用いたリチウムイオン電池及び次世代二次電池の開発を行うことである。イオン液体は、低揮発性・難燃性という特徴を有しており、二次電池の電解液として利用することによって安全性や信頼性を向上させることが期待されている。特に、FSI アニオンを有するイオン液体はリチウムイオン電池の様々な正極、負極において安定作動することが報告されている。本研究では、FSI系イオン液体を用いた二次電池を実用的なレベルまで向上させるために、電解液中のLi塩濃度、作動条件を最適化し、その性能の底上げが可能か検討を行なった。また本研究では高イオン伝導度且つ低粘度という特徴を持つ1-ethyl-3-methyl imidazolium(以下、EMIm)カチオンもしくはN-methyl-N-propyl pyrrolidinium(以下、MPPy)カチオンとFSIアニオンから構成されるイオン液体(EMImFSI)にLithium FSI(以下、LiFSI)を組み合わせたイオン液体電解液に焦点を当てた。

初めに、様々な市場で使用されているパウチ型構造のリチウムイオン電池に異なるLi塩濃度を含有したFSI系イオン液体電解液を適用し、電池性能の比較を行なった。本検討では、Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/Graphite(以下、NMC532/G)タイプのリチウムイオン電池を使用した。LiFSI/EMImFSI中のLi塩濃度が電池性能に及ぼす影響を確認し、最適なLi塩濃度を見出すとともにその影響のメカニズムについて電気化学的な解析を行なった。

次に、Li塩濃度を最適化したLiFSI/EMImFSI電解液を用いたリチウムイオン電池の急速充電性能の向上について作動環境の観点から検討を行なった。電池の構成としては近年注目されている高容量を発現するLi(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂(以下、NMC811)正極とGraphite+SiO₂負極を採用し、可逆容量として3.5 mAh/cm²程度の実用的なものとした。本検討の結果、イオン液体電解液を用いた高エネルギー型リチウムイオン電池はその作動温度を増加させることにより、急速充電性能を向上させることが可能であることを見出すだけでなく、充放電サイクル寿命についても実用的な結果を得ることが可能であった。作動条件を最適化することにより高エネルギー密度、急速充電性能、高安全性を満たす電池の開発に成功した。

最後に、次世代二次電池の正極材料として注目されている硫黄正極においてFSI系イオン液体電解液の適用検討を行なった。活性炭の細孔内に硫黄を充填した複合物の合成によって硫黄とリチウムの還元生成物であるリチウムポリスルフィドの電解液への溶出を抑制し、イオン液体電解液においても安定に充放電作動できることを見出した。高エネルギー密度な二次電池を作製するためにプレドープ処理を行なったシリコン負極と組み合わせたレアメタルフリー硫黄/シリコン二次電池を作製し、長期間の繰り返し充放電にも耐久性を有する次世代二次電池を構築することを見出した。また、合成した硫黄-活性炭複合体の充放電メカニズムについて電気化学的な解析を行い、更なる性能向上のための因子について検討を行なった。

本論文では上記で示したNMC532/Gのような従来型のリチウムイオン電池からNMC811/Graphite+SiO₂、S/Si-Liの二次電池にもイオン液体電解液を適用し、安定作動する次世代リチウムイオン電池及び二次電池を開発した。