

## 蓄電デバイスの高性能化 －ハイレートリチウムイオン電池の開発－

栗原英紀\*

### Improved Performance of Energy Storage Devices － Development of High-Rate Lithium-Ion Batteries －

KURIHARA Hideki\*

#### 抄録

フッ化マグネシウム被膜とメラミン樹脂発泡体セパレータを用いることにより、リチウムイオン電池のハイレート化を検討した。メラミン樹脂発泡体セパレータの圧縮率および電解液中のフッ化マグネシウムおよびエチレンカーボネートの濃度を最適化することにより、充電レート 10 C または放電レート 20 C において、初期容量が 0.5 C 容量の 80 % であり、かつ、容量維持率が 50 回で 90 % の目標を達成した。

キーワード：リチウムイオン電池，レート性能，フッ化マグネシウム，メラミン樹脂発泡体

#### 1 はじめに

近年、カーボンニュートラル (CN) の観点から、モビリティの電動化が進行し、蓄電デバイス、特に最もエネルギー密度の高いリチウムイオン電池 (LiB) の需要が急激に高まっている。CN を達成するためには、電動化とともに効率化が求められている。具体的には、ブレーキ回生エネルギーの利用性向上、ドローン等小型モビリティの活用などが挙げられる。この利用性を向上するためには、現状の蓄電池よりも大電流での充放電、すなわちハイレート化が必要となる。

LiB をハイレート動作させるには、負極に形成される被膜 (SEI) の最適化とセパレータのイオン透過性が重要となる<sup>1) 6)</sup>。我々は、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) 被膜とメラミン樹脂発泡体 (MLM) セパレータを用いることにより、LiB が高速に動作する可能性を見出した。本研究では、これらを用いて、LiB を構成し、そのハイレート性能を検証した。具体的には、10C 充電または 20C 放電において、初期容量が 0.5C 容量の 80% で容量維持率が

90%/50 回を目標とした。ここで、10C とは、1/10 時間でのフル充電またはフル放電を表す。

#### 2 実験方法

##### 2.1 セパレータ (電池構造) の最適化

ハイレートに対応するためには、電極全面が反応、すなわち、充放電に伴い電極が体積膨張しても液切れを抑制する必要がある (図 1)。このため、電池構造を調整することにより MLM の圧縮を最適化した。LiB は、負極に黒鉛電極 (3.6 mAh cm<sup>-2</sup>, Miclab 製)、正極にコバルト酸リチウム電極 (3.0 mAh cm<sup>-2</sup>, Miclab 製)、電解液に汎用 LiB 電解液 (1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC : 33 vol%)、キシダ化学製)、セパレータに MLM (厚さ : 2 mm, BASF 製) を治具セル (16 mmΦ、EC フロンティア製) に配置して構成した。ここで、EC はエチレンカーボネート、DMC はジメチルカーボネートを表す。MLM の圧縮は治具セルを構成するパネを変えることにより調整した。

\* 電気・電子技術・プロジェクト担当

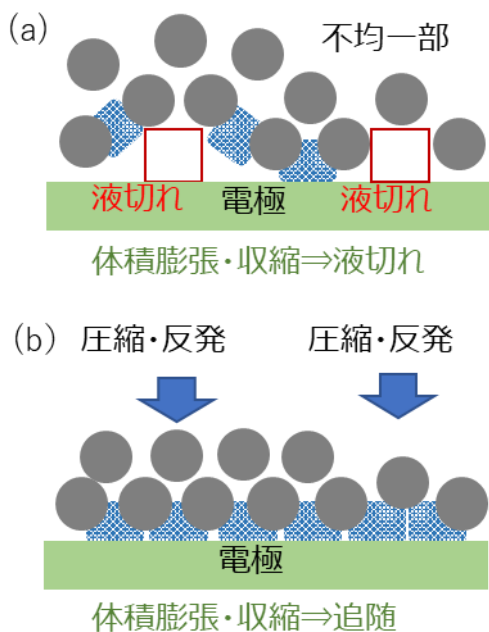


図1 一般セパレータ (a)と MLM セパレータ (b) の電池構造

## 2.2 被膜（電解液）の最適化

ハイレートに対応するためには、被膜を最適化する必要がある。 $MgF_2$ はLiB電解液に溶解する少ない金属塩の1つであり、電解液から導入することができる。被膜の最適化は電解液中の $MgF_2$ および被膜形成成分であるECの添加量を最適化することにより行った。LiBは、2.1と同様の正負極およびセパレータを用い、2.1で最適化したMLMの圧縮率（最適の治具用バネ）で構成した。電解液は任意の濃度となるよう $MgF_2$ およびECを加えた1.0 M  $LiPF_6$ /DMC溶液を用いた。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 セパレータ（電池構造）の最適化

用いたバネの種類とMLMの状態を表1に示した。また、各バネを用いた時の放電曲線を図2に示した。これは0.5Cで充電後、任意のレートで放電した結果を表している。バネ2を用いた場合、ハイレートにおける容量が最も高かった。なお、バネ4を用いた場合は、動作しなかった。この結果から、最適の押し圧は、バネ2 ( $1.5 \text{ kgf cm}^{-2}$ )を用いた場合で、一般的なLiBと同程度の押し圧であった。また、このときのMLMの圧縮率は95.5%

であった。

表1 バネの種類とMLMの状態

MLM: 2 mm	厚さ / mm	圧縮率 / %	空隙率 / %
バネ1	0.2	90	83
バネ2	0.09	95.5	63
バネ3	0.06	97	45
バネ4	0.04	98	17

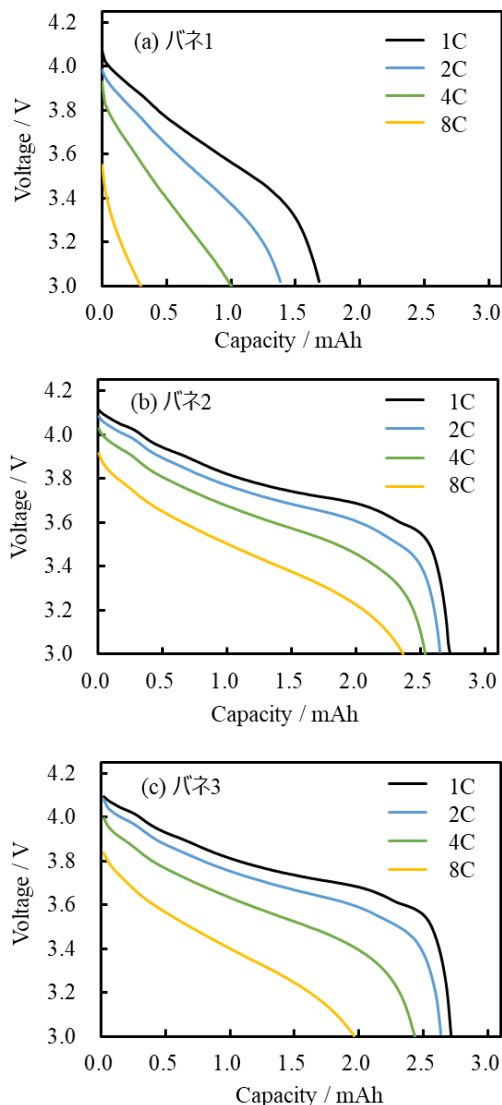


図2 MLMセパレータを用いたLiBの放電曲線、(a)バネ1、(b)バネ2、(c)バネ3。

### 3.2 被膜（電解液）の最適化

1.0 M  $LiPF_6$ /DMC溶液に9 vol%のEC、および、0.6 wt%の $MgF_2$ を添加した電解液、MLMセパレータ（厚さ：2 mm）並びに2.1で最適化したバネ2を用いて構成したLiBの充放電曲線およびサイ

クル特性を図3に示した。比較として、33 vol%のEC添加電解液、多孔質シートセパレータを用いた一般的な構成のLiBの充放電曲線を併せて示した。本研究に係るLiBの構成(1)と一般的な構成(2)を比較すると、本研究に係る構成とすることによりレート特性が著しく向上する結果が得られた。充電10Cまたは放電20Cにおいて、初期容量が0.5C容量の80%で容量維持率が90%/50回の目標を達成することができた。

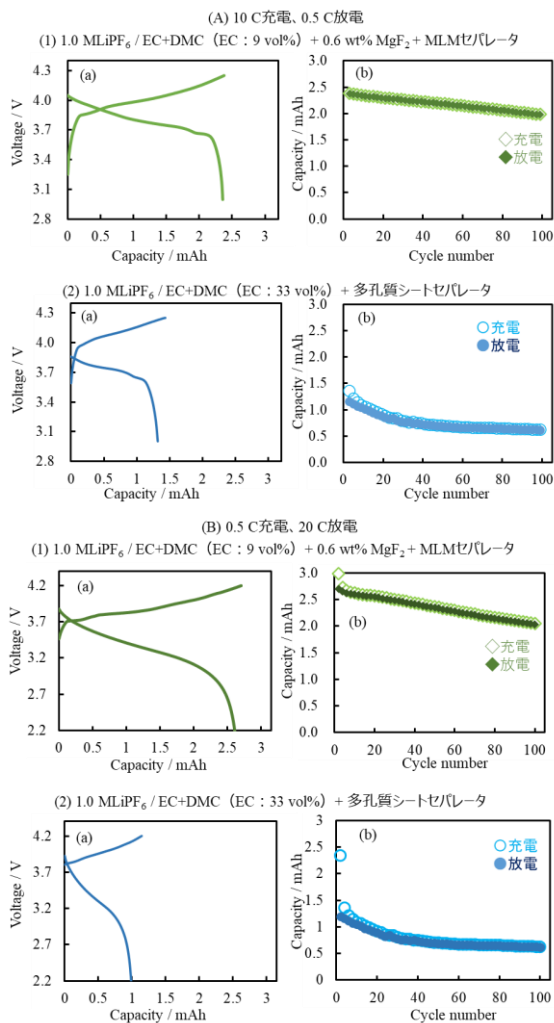
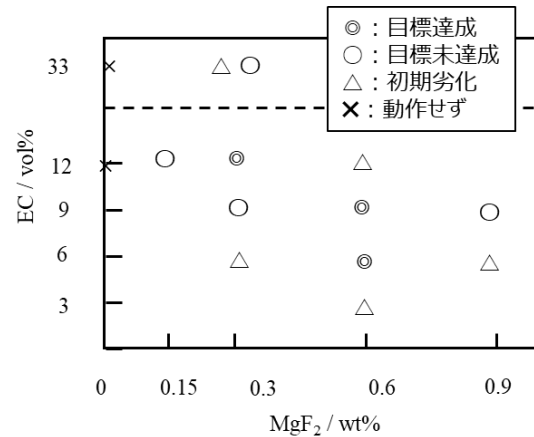


図3 LiBの充放電曲線(a)とサイクル特性(b) ;  
 レート：10C充電、0.5C放電(A)、  
 0.5C充電、20C放電(B)  
 電解液およびセパレータ：1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC：9 vol%) + 0.6 wt% MgF<sub>2</sub> + MLM セパレータ (1)、  
 1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (EC：33 vol%) + 多孔質シートセパレータ (2)

この目標を達成したMgF<sub>2</sub>およびECの濃度範囲を図4に示す。この結果から、MgF<sub>2</sub>およびEC濃度を適切に調整することによりハイレート対応



応できることが明らかとなった。

図4 MgF<sub>2</sub>およびEC濃度と目標達成範囲の関係

#### 4 まとめ

MgF<sub>2</sub>被膜とMLMセパレータを用いることにより、LiBのハイレート化を検証した。

##### (1) セパレータ(電池構造)の最適化

MLMセパレータの圧縮率を最適化すること(押し圧：1.5 kgf/cm<sup>2</sup>)により、LiBのレート特性が向上する結果が得られた。

##### (2) 被膜(電解液)の最適化

MgF<sub>2</sub>およびEC濃度を適切に調整することにより、LiBのレート特性が向上する結果が得られた。

##### (3) MLMセパレータの圧縮率および電解液中のMgF<sub>2</sub>およびEC濃度を最適化することにより、充電10Cまたは放電20Cにおいて、初期容量が0.5C容量の80%で容量維持率が90%/50回の目標を達成することができた。

#### 参考文献

- 1) W. S. Vincent Lee, X. Huang, T. L. Tan, and J. M. Xue, "Low Li<sup>+</sup> Insertion Barrier Carbon for High Energy Efficient Lithium-ion Capacitor", *ACS Appl. Mat. Int.*, vol. 10 no.2, pp. 1690-1700 (2018).
- 2) Ali Eftekhari, "Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities", *ACS Sus. Chem. Eng.*, vol. 5,

no. 4, pp. 2799-2816 (2017).

- 3) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2016-15280.
- 4) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2016-149211.
- 5) 住友金属鉱山, “電解液へのタングステン塩添加による SEI の最適化”, 特開 2016-225096.
- 6) トヨタ自動車, “初期電圧制御による SEI の最適化”, 特開 2021-34292.