HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Flammability study on electrolyte components in lithium-ion batteries using a wick combustion method [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	郭, 峰
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13786号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75898
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Feng_Guo_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　郭 峰

審査担当者　主　査　教　授　藤田 修
副　査　教　授　永田 晴紀
副　査　教　授　小川 英之
副　査　准教授　橋本 望

学位論文題名

Flammability study on electrolyte components in lithium-ion batteries using a wick combustion method
(灯芯燃焼法を用いたリチウムイオン電池用電解液成分の燃焼性に関する研究)

リチウムイオン電池 (LIB:Lithium Ion Battery) はその蓄電密度の大きさから、多くの領域で利用が拡大している。LIB の利用に関し課題の一つとなっているのが火災安全性の向上である。これは、LIB に用いられている電解液が可燃性の有機溶媒を含んでおり、電池内部で異常が発生した場合この電解液が燃焼するためである。LIB の火災を抑制する方法として、有機溶媒に燃焼性を抑制する化学物質を加えることが提案されている。例えば、有機リン系化合物 (OPC: Organophosphorus Compound) を微量添加する方法が知られている。しかし、実際には OPC を溶媒に添加すると LIB の寿命や充放電性能が影響を受けるため、この添加量は最小に留めることが望ましい。したがって、OPC 添加による燃焼の抑制効果を確保したうえでその添加量を最小限に留める必要があるが、ここで問題となるのが、LIB に用いられるような有機溶媒に OPC を添加した場合の燃焼性変化を定量的に評価する適切な方法が存在していなかったことである。そこで本論文では、この燃焼性を定量化する手法として灯芯 (Wick) 型の燃焼装置を利用することを提案し、この灯芯火炎の周囲の酸素濃度を徐々に低下させ、火炎が維持できる最低の酸素濃度 (LOC:Limiting Oxygen Concentration) を求める手法 (Wick-LOC 法) を提案した。この手法は、固体材料の燃焼性を決める試験法 (ISO4589-2) で規定されている手法を参考にしたものであるが、液体燃料に適用したのは初めての例である。本論文の著者は、この手法が液体燃料の燃焼性定量化に有力な方法であることを丁寧な検証実験により確認したうえで、実際にこの手法を用いて種々の LIB 有機溶媒の燃焼限界値を求め、さらに、これらの物質に OPC を添加することの効果を評価することに初めて成功した。さらに、本手法の有効性を保証する背景となる灯芯型火炎の安定機構について検討を加え、OPC の添加量が多い場合に火炎の安定機構が灯芯後流側で維持される Wake flame と灯芯側面で火炎が維持される Full flame の 2 つのモードが存在することを明らかにしている。また、実際の電解液には電解質であるリチウム塩が混合していることから、その混合が電解液の燃焼性に及ぼす影響についても明らかにしている。以下に各章の概要をまとめる。

第 1 章は、序論であり研究の背景、目的および先行研究の例などをまとめている。

第 2 章は、実験装置および実験方法についてまとめている。とくに、本研究において開発された Wick-LOC 法の装置について詳細に記述している。

第 3 章は、本研究で提案された Wick-LOC 法の妥当性について検討している。例えば、LOC の値

に及ぼす灯芯の長さや燃焼経過時間、周囲流速の影響などを調べており、とくに当初懸念された蒸溜効果による蒸発前の液体燃料の組成変化による影響は無視できるレベルであることを示している。さらに Wick-LOC 法を LIB で使用される可能性のある種々の有機溶媒に適用し、それぞれの燃焼限界の定量化を行った。さらに、これらの有機溶媒に燃焼抑制剤である OPC を添加しその添加量と LOC の関係性を初めて取得するとともに、その関係性が表れる機構について反応論的立場から考察を行っている。

第 4 章は、Wick-LOC 法の有効性を議論するうえでの基礎的な背景となる灯芯火炎の安定性に関する議論を行っている。灯芯火炎には基本的に 2 つのモード、すなわち灯芯後流に火炎が維持される Wake flame および火炎が灯芯全体を包み込む Full flame が現れる。通常、周囲に強制流が存在する場合は Wake flame の方が安定性が高く、Wake flame により LOC が定義されるが、OPC を添加していくとこれが一定値を超えた時点で Full flame の方が安定性の高くなることを示した。ただし、有機溶媒の燃焼性を定量化する上では、一貫して Wake flame に基づく LOC の値を用いることを推奨している。

第 5 章は、有機溶媒に LIB で使用される可能性のある種々のリチウム塩 ($LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, 等) が混合された場合の燃焼性への影響を調べている。このなかで、$LiPF_6$ はリン元素が成分に含まれておりこれが気相の燃焼を抑制するが、他のリチウム塩はこのような効果が現れないことを示した。一方で、リチウム塩は継続して燃焼させると灯芯表面に LiF が堆積することを見いだしこれが固相表面からの燃料蒸気発生を物理的に抑制する効果を有していることを示しており、新たな火災抑制原理になり得ることを示した。

第 6 章は結論であり、本論文の成果をまとめているほか、今後の研究課題についても言及している。

以上のように、本論文では、リチウムイオン電池電解液の燃焼性を定量的に評価する手法を新たに開発するとともに、その燃焼限界値が決定される機構や、種々の燃焼抑制剤およびリチウム塩混合の影響を明らかにしており、この成果は火災安全工学および燃焼工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。