

全固体ポリマー電池における  
高速界面イオン移動

平成 18 年度

三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻

佐 治 俊 匡

# 全固体ポリマー電池における 高速界面イオン移動



平成十八年度

三重大学 大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

佐治 俊匡

# 目次

第一章 序論	...1
・1-1 二次電池に関する背景	...2
・1-2 電池の種類	...3
・1-3 リチウム二次電池	...4
・1-4 電池に求められる特性	...6
・1-5 正極	...7
・1-6 負極	...8
・1-7 リチウムイオン電池電解質	...9
・1-8 本研究の目的	...11
第二章 実験	
・2-1 リチウムリン酸鉄 (LiFePO <sub>4</sub> ) と炭素の複合物質の合成	...14
・2-2 X線回折測定	...15
・2-3 電極の作製	...17
2-3-1 キャスティング電極の作製	...17
2-3-2 混合塗布電極の作製	...18
2-3-3 PEO 含浸電極の作製	...19
・2-4 セルの作製	...21
2-4-1 コインタイプセルの作製	...21
2-4-2 ラミネートセルの作製	...21
・2-5 交流インピーダンス法	...22
2-5-1 原理	...22
2-5-2 薄膜化 PEO の電解質抵抗	...23
2-5-3 電解質抵抗と界面抵抗	...24
2-5-4 電解質抵抗と界面抵抗の分離	...24
第三章 結果と考察	...26
・3-1 LiFePO <sub>4</sub> の合成	...27
・3-2 薄膜化 PEO の電解質抵抗	...28
・3-3 電池特性の評価	...29
3-3-1 コインタイプセルの充放電測定	...29
3-3-2 ラミネートセルの充放電測定	...30
3-3-3 含浸電極の充放電測定	...32
3-3-4 全固体ポリマー電池の温度特性	...33

・3-4	インピーダンス測定における電池の内部抵抗	...33
・3-5	PEO の分子量による電解質抵抗と界面抵抗の変化	...35
・3-6	低分子化 PEO 含浸の充放電測定	...37
第四章 総括		...38
参考文献		...40

# 第一章 序論

### 1-1 二次電池の背景

近年の情報化社会の発達に伴い、携帯電話、ノートパソコンやPDA（携帯型情報端末）などの携帯型小型情報機器の需要が急増し、機器の小型化、軽量化、長時間連続使用などの高性能化の要求も日々強くなるばかりである。

これまで腕時計、携帯ラジオ、電卓、カメラなどの比較的消費電力の少ない電子機器に関しては、小さな電池で長時間の稼動が可能であるため、主に一次電池が使用されてきた。一次電池は乾電池、水銀電池、銀電池、アルカリ乾電池などがあり、それぞれに多くの改良が進められ、高エネルギー密度化、高出力化によってその高性能化が図られてきた。さらに、負極に金属リチウムを、正極にフッ化黒鉛を用いるリチウム一次電池が1973年に民生用リチウム電池として世界に先駆けて日本で初めて開発され、1975年には正極に二酸化マンガンを用いるリチウム電池が市販されるようになり、リチウム一次電池が大量に生産されるようになった。リチウム電池は他の電池に比べるとエネルギー密度が高いことが最大の特徴である。

高性能な製品を製造することは電気回路の設計や材質の改良などの面からでもできるが、電池に大電流や大容量を要する大型の製品には機器の重量と体積の多くの部分を電池が占めている現状を考えると、電池を小型化、軽量化、高エネルギー密度化、長寿命化することが機器の使い勝手をよくする根本的な方法であることは明らかである。

使い捨ての一次電池よりも、繰り返しの使用が可能である二次電池の研究が行われてきた。このような背景の下、鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池の高性能化と共に、新型二次電池が開発された。まず、負極に水素吸蔵合金、正極にニッケル/金属水素化物二次電池が開発され、さらに高容量のリチウムイオン電池が市販されるようになった。

また、今後はリチウム二次電池がEV（電気自動車）やエンジンとモーターを併用するハイブリッドカーに適用され、大幅な需要の伸びも予想される。最適に設計されたEVはガソリンエンジン車(軽自動車) に比べて原油1リットルあたりで走れる距離が3倍以上とエネルギー効率が良い。また、現在商用化されているハイブリッドカーはガソリンエンジン1500cc相当の出力を達成しながらガソリンの燃費は660ccの軽自動車並みになっている。それによって、ガソリン車よりも二酸化炭素や窒素酸化物などの大気汚染物質を大幅に減少させることができる。

これらの状況により、今後できるだけ安全で軽く、体積が小さく、サイクル特性がよい二次電池が求められており、リチウム二次電池の大型化の研究・開発が世界で競われている。

## 1-2 電池の種類

電池は大別すると化学電池と物理電池に分けられる。太陽エネルギーや原子力などの物理エネルギーを電気エネルギーに変換しているのが物理電池で、太陽電池がその代表的なものである。これに対し日常我々が使用しているのは化学電池であり、電池内で進行する化学エネルギーの電気エネルギーへの直接変換はカルノーサイクルの制約を受けず、熱機関に比べて理論的に高いエネルギー変換効率が期待される。化学電池は大きく以下の3種類に分類される。

1. 一次電池：いわゆる使い捨て電池
2. 二次電池：使用により電気エネルギーがなくなると、充電によってエネルギーを補って、再使用する電池。
3. 燃料電池：発電するための化学物質を連続的に供給することによって長時間の使用を可能にした大型電池。(燃料電池は一次電池の一種であるが通常、一次電池と呼ばれているものは発電時に外部から反応物をその内部に取り込まない為一次電池と燃料電池を機構上分類した)

一次電池には正極に酸化マンガン(IV)( $\text{MnO}_2$ )、負極に亜鉛(Zn)、電解液に塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )水溶液を用いたマンガン電池、電解液に塩化アンモニウムではなく水酸化カリウム( $\text{KOH}$ )水溶液を用いたアルカリ電池、酸化マンガン(IV)の代わりに酸化水銀(II)( $\text{HgO}$ )を用いた水銀電池、正極に酸化マンガン(IV)( $\text{MnO}_2$ )、負極に金属リチウム(Li)、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウム電池などがある。

二次電池には正極に酸化鉛(IV)( $\text{PbO}_2$ )、負極に鉛(Pb)、電解液に硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を用いた鉛蓄電池、正極にオキシ水酸化ニッケル( $\text{NiOOH}$ )、負極にカドミウム(Cd)、電解液に水酸化カリウム( $\text{KOH}$ )水溶液を用いたニッケル-カドミウム(Ni-Cd)電池、負極にカドミウムではなく水素吸蔵合金(主にパラジウム(Pd))を用いたニッケル水素(Ni-MH)電池、正極にコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、負極に炭素、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒を用いたリチウムイオン電池などがある。

二次電池の主流は、ニッケルカドミウム(Ni-Cd)電池からニッケル水素(Ni-MH)電池、リチウムイオン電池と、よりエネルギー密度が高いものに移り変わってきた。**Fig.1-2** は、一般的な二次電池のエネルギー密度比較を示したものである。

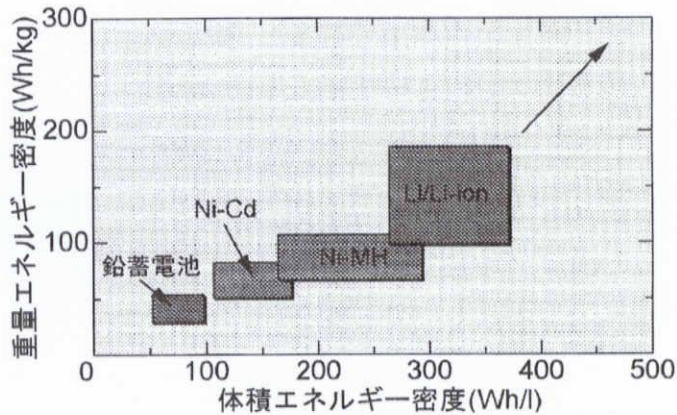


Fig.1-2 二次電池のエネルギー密度

### 1-3 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極に使用する代わりに充放電プロセスにおいてリチウムイオンをインターカレーションあるいはディインターカレーションできる炭素材料を用いた電池である。

正極活物質は、充放電時にリチウムイオンのディインターカレーション或いはインターカレーション可能なリチウム化金属酸化物をインターカレーション物質とするものである。充電時には正極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が電解質側に放出(ディインターカレーション)され、負極では電子が外部から移動し電解質側からリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が浸入する。放電時には正極では電子が外部から移動しリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が電解質側から浸入(インターカレーション)し、負極からは電子が外部へ移動しリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が電解質側に放出される。

常温で作動するリチウムイオン二次電池は、Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池に比べて以下の長所を有する。

1. エネルギー密度が高い
2. 高いセル電圧
3. 自己放電が少ない
4. 長期にわたる使用が可能

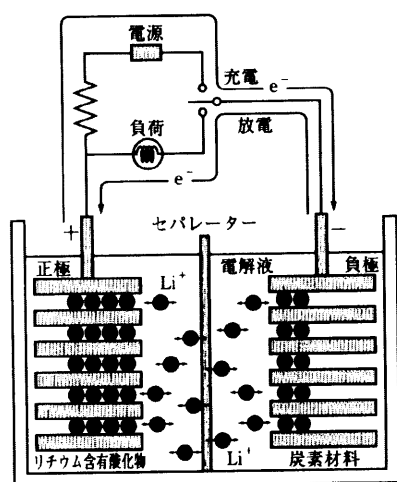
リチウムイオン二次電池がこれらの長所を有するのは、リチウムという物質が電池材料として優れた特性を持っているためである。すなわち、単体金属中最も軽い金属(原子量:6.94)であること、酸化還元反応が可逆な一電子反応であること、電気化学当量が最も小さいこと(0.26g/Ah)である。また比重も小さく、



軟らかく、非水系溶媒の電解質に対して安定であること、資源的に豊富なため低コストかつそのイオンは環境適応性があることなどである。特にリチウム系電池負極の持つエネルギー密度の高さは、電池の長寿命化、軽量化を可能にする点で注目されている。リチウム金属は、標準酸化還元電位が最も低いため、動作電圧の高い電池、すなわち高いエネルギーの電池を得ることが可能である。よってリチウム二次電池は従来の二次電池に比べて大幅な大容量化が可能であり、携帯機器用等だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用としても期待されている。

しかし、このような長所を有する一方で以下のような欠点も併せ持つ。

### 1) サイクル寿命



リチウムイオン二次電池の動作原理を Fig.1-3-1 に示す。リチウムイオン電池とは、正極、負極、電解質、セパレーターで構成され、正極に  $\text{LiCoO}_2$ 、負極にカーボンのような  $\text{Li}^+$  を層間にインターカレート、ディインターカレート出来る層状化合物を用い、充電時にはリチウムイオンが正極から負極へ、放電時には負極から正極へとリチウムイオンが層間を移動することにより電池として働く単純な電池反応から成り立っている

Fig.1-3-1 Li イオン二次電池の構造

それと同時に様々な副反応も生じている。これらは、いずれもサイクル寿命を低下させる要因となる。

1. リチウム極上での電解液の反応
2. 正極活物質の充放電に伴う劣化
3. 正極上での電解液の反応

## 2)安全性への不安

活性の高い部分に集中して  
Liが析出しやすい

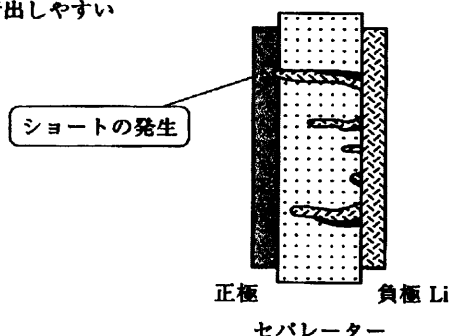


Fig.1-3-2 デンドライト結晶の生成

反応活性度が非常に大きくショート状態になると急激なエネルギー放出が起こり、発火などの可能性が増す。また、デンドライト析出物は折れて脱落しやすいため、容量劣化(サイクル劣化につながる)をもたらすと同時に、セパレータを突き破って正極側に到達し、内部ショートの原因にもなる。

負極炭素や金属リチウムは、放電時にはイオンとなって電解液中に溶出し、充電の際に再析出するという反応を繰り返すが、充電時のリチウムの析出形態が安全性と深く関わってくるのが分かっている。再析出するリチウムはもとの平滑な箔に戻るのではなく樹枝上ないしは針状の結晶(デンドライト)(Fig.1-3-2)や微細な粒子状結晶として析出する。このような結晶は、表面積が大きいため反

## 1-4 電池に求められる特性

リチウムイオン二次電池として次のような条件が要求される。

## 1. 高いエネルギー密度

電池性能の重要な尺度の一つとしてエネルギー密度という数値が使われる。電池の持つエネルギー(放電容量(Ah)と電池電圧(V)を掛けた値、単位はWh)を電池重量または電池体積で割った数字で示し、前者を重量エネルギー密度、後者を体積エネルギー密度と呼ぶ。通常、それぞれの値を重量1kg、体積1dm<sup>3</sup>当たりの数値に換算し、Wh/kg、Wh/dm<sup>3</sup>で表している。同じエネルギー(Wh)を有する電池を比較すると、体積エネルギー密度が大きい電池ほど小型化でき、重量エネルギー密度が大きければ軽い電池となる。

## 2. 出力特性(負荷特性)が良い

小さい電池で大きなパワーが得られる。容量の大きな電池は消費電力の大きな機器に用いられる。電池の起電力が大きいと大きな出力を得やすい。又、半導体の駆動が単一の電池で行えるような高電圧が望ましい。また大きな出力を取り出しても電池の電圧があまり下がらないことが望ましい。出力の逆

に充電することを考えると、実用の点から言えば短時間で充電できることが望ましい。すなわち、充電受入能が高いことが望まれる。

### 3. 温度特性が良い

出来るだけ広い温度範囲にわたって、エネルギー密度や出力特性の変動が少ないことが望ましい。

### 4. 寿命が長い

一次電池については、保存中の自己放電量が少ないことを意味し、二次電池については、充放電サイクル寿命が長いことと自己放電量が少ないことを意味する。

### 5. 安全である

### 6. 経済性が優れている

上記の要請を全て満たした理想的な二次電池を実現することは困難である。電池の用途に応じてその特性を強調した二次電池の開発が目指されている。電池の特性とそれに影響する因子を念頭において、高性能二次電池の電池構成材料に望まれる性質を持った材料の開発を進め、さらに、電池の形状を含めたそのアセンブリ技術の高度化が望まれている。

## 1-5 正極

現在市販されているリチウムイオン電池には、正極活物質として主にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が使われている。 $\text{LiCoO}_2$  はリチウム金属負極に対し、約 4V の高電位を示し、電解液が分解する可能性があるためなかなか注目を浴びなかったが、合成が容易であり、カーボン材料がリチウムを挿入し負極材料として期待できることが判明してから、リチウムイオン二次電池として携帯電話やノート型パソコンの電源として実用化されている。

しかし、Co は地球上での存在量が少ないため、この電極材料は高価になる。そこで現在はコバルトをニッケルやマンガンで置き換えた  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極材料として使う試みがなされている。しかし、 $\text{LiNiO}_2$  はエネルギー容量は大きいですがコバルトより 2 価に還元されやすく高温焼成の際原料であるリチウム塩の揮発によるリチウム欠損を起し、その空サイトにニッケルイオンが混入し非化学量論組成になる傾向が強いためサイクル特性が良くないという欠点がある。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は放電容量の点で他の 2 つの物質にくらべてかなり下回

る。そこで現在、鉄を中心金属とした高性能な正極活物質が期待され、研究されている。

また、リチウム二次電池の電圧及び容量は、正極活物質によりほぼ決まってくる。すなわち、電池の大まかな性質が正極活物質に左右されると言える。正極活物質に望まれる特性としては、以下のようなものがある。

1. 活物質表面での電気化学反応が早いこと
2. 活物質表面に生じる反応生成物が速やかに電極表面から脱離、逸散すること
3. 電子伝導性が高いこと
4. 電解液との反応性が小さいこと
5. 電解液に溶解しないこと
6. 高い電位を持つこと（酸化力が強いこと、結晶構造からリチウムが抜けやすいこと）
7. 長期間にわたって安定であること
8. 低コストで資源的に豊富である
9. 人体に安全、無害なこと

リチウム二次電池という電池システムの開発のために、数多くの物質が、正極材料として検討されてきたが、ホスト構造からリチウムが出入りするインターカレーション酸化物がその主流を占めるようになった。現在市販されているリチウム二次電池は、インターカレーション化合物である  $\text{LiCoO}_2$  を正極に用い、負極にもやはりリチウムイオンをインターカレーションする炭素材料を用いている。

## 1-6 負極

負極活物質として理想的な材料は金属リチウムである。この電池では金属リチウムからリチウム原子がイオンとなって溶出したり、イオンが金属に析出することによって充放電が行われる。その理論容量は  $3861\text{mAh}^{-1}$  と、現在主流のグラファイトの約 10 倍となる。そして最も低い電位を持つ物質なので、電池に用いると高い電位を発生させることができる。

金属リチウムを二次電池用負極に使用した場合、安全性の問題と可逆性の問題が解決する方法がなく、現在では一次電池として用いられるのみである。

そこで、現在市販されているリチウムイオン電池には、金属リチウムの代替材料として主にグラファイトやハードカーボン（難黒鉛化カーボン）、コークスなどの炭素材料が用いられている。理論容量は、 $372\text{mAhg}^{-1}$ 、平均電圧は $0.4\text{V}$ 、(vs. $\text{Li}/\text{Li}^{+1}$ )である。カーボンやグラファイトは層状構造をとっており、リチウムイオンは充電時に層間に挿入され（ディインターカレーション）、放電時に脱離する（インターカレーション）。

これ以外の新規負極材料として $\text{LiC}_5$ 、 $\text{LiC}_4$ ( $600\sim 800\text{mAhg}^{-1}$ )、シリコン合金（同 $750\text{mAhg}^{-1}$ ）、酸化スズ（同 $900\sim 1000\text{mAhg}^{-1}$ ）、などがある。しかし、これらの材料は炭素材料を含めてリチウムが析出する可能性がある。

### 1-7 リチウムイオン電池電解質

リチウムイオン電池には、リチウムイオンを輸送するための電解質が不可欠である。優れた電池性能を得るには適切な電解質設計の基準を確立しておく必要がある。電池の電解質が備えるべき性質としては、以下のようなものがある。

1. リチウムイオン導電率が高い。
2. 広い電位範囲において安定 電気化学的に安定な電位範囲(電位窓)が広い
3. 広い温度範囲において安定 熱的(化学的)に安定である
4. 活物質や電極集電体など電池内の他の材料と化学反応しない
5. 毒性が無く安全である

水分はリチウムと激しく反応してしまうため、通常は非水系有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液が多く用いられる。

溶媒は高い電位を発生する正極と、低い電位を持つ負極の両方の環境で安定でなければならない。また、リチウム塩を溶解してイオン伝導性を与えることと電極材料と反応しないようにするため、非プロトン性で極性を持ち高誘電率と低粘度性とイオンとの適度な溶媒和能力を有する必要がある。これらの条件を満たすものとして、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメトキシエタン（DME）が用いられている。しかし、単一の溶媒を用いると上記の条件を満たさないので、数種類の溶媒を混合して用いることが多い。

電解質塩は、有機溶媒中で容易にイオン解離し、高いイオン移動性をもつために、ハロゲンをのぞく、1価の陰イオンからなる塩が望ましい。今のところは、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ ) などが主に用いられる。

今までに市販されてきたリチウム二次電池の電解質としては主として前記のような有機酸エステル類からなる混合溶媒を用いた電解液が用いられてきた。低粘度エーテルは一般に沸点が低く、容易に揮発するため、電池ケースが破損した場合の漏液および電池温度の上昇による揮発ガスの漏れが生じ、引火の危険性がある。これに対して、高分子固体電解質を適用すると、漏液はさけられ、また揮発性ガスが発生せず、発火しにくくなる。またゲル電解質においても、高誘電率溶媒のみを用いることで、引火ガスの発生を抑えられると考えられている。さらに、固体状の電解質を用いているため、脱離微粒子の液中での対流による移動はなくなり、長期保存においても自己放電率が減少すると考えられる。また、正極や負極にはポリマー電解質を混合させて作製されることが考えられるため、塗布法による正極、電解質、負極の積層が可能になると考えられる。また、塗布法を用いることで、従来よりも簡単に大きな面積の電池の作成が容易になると予想される。さらに、正極、電解質、負極のすべてが柔軟性を有することで、曲げることが可能なリチウム電池が実現すると期待できる。

## 1-8 本研究の目的

電池の構成材料のうち、正極活物質、負極活物質、電解質の少なくとも一つに高分子を用いたものはポリマー電池と呼ぶことができる。このうち、電解質材料にポリマーが用いられ、それが固体もしくはゲル状であるものがポリマー電解質である。ポリマー電解質に用いられる高分子材料としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニリデンフロリド (PVdF)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリ塩化ビニル (PVC) や、これらを用いてドラフト重合させた PEO-PMMA、PVdF-ポリヘキサフルオロプロピレン (PHFP)、などが報告され、一部は実用化されている。

固体高分子電解質は前記のポリマーを固体溶媒として用い、これに、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、あるいはイミド系リチウム塩 $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ などを溶解させたものであり、導電率は室温でゲル高分子電解質に比べると  $\text{Scm}^{-1}$  単位で二桁以上低くなるので電池の電解質として一般的には  $60\sim 90^\circ\text{C}$  程度の温度で使用される。ゲル高分子電解質と比較すると実用化は遅れているが、電解質組成が比較的単純である点がリチウム金属電極ともうまく適合できる長所となる。

近年、リチウムイオン電池の発火事故が相次いでいる。Sony 製の電池でも発火事故が起こり、2006 年 10 月 24 日に開いた記者会見によると、「事故原因として、製造工程でセル内の特定部位に Ni 微粒子が混入し電解液に溶け出してセパレータを挟んだ負極側で固体化する。この部位にリチウムイオンが付着するとリチウム金属が析出し、セパレータを貫通することによって正極と負極の間に短絡経路が形成され、短絡電流が流れて発熱・発火に至った。」との説明があった。発熱・発火が起こると、現在主に正極材料に使われている  $\text{LiCoO}_2$  に問題がでてくると考えられる。 $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造は層状であり、加熱によって結晶構造が崩れて酸素が発生する。発生した酸素によって可燃物質である電解液が燃焼し、さらに過熱が進んで結晶構造が壊れ酸素が発生する「熱暴走」という連鎖反応を起こす危険性がある。

このような発火事故の危険を回避する手段として、正極材料には、結晶構造が強固である材料 ( $\text{LiFePO}_4$  は  $400^\circ\text{C}$  の高温下でも酸素を放出しない) を、電解質に固体電解質 (漏液が無く、揮発ガスが発生しない。リチウムデンドライトの抑制効果がある) を使用することで解決できると考えられる。しかし、前述したように固体高分子電解質を使用した電池の作動温度は  $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$  と高く、実用化に至るのは困難である。

## 第一章 序論

本研究では、強固な結晶構造であるオリビン構造を有する  $\text{LiFePO}_4$  が PVC 熱分解炭素と複合化することで良好な電池特性を示した (rf: 平成十七年度卒業論文 丸山 高正) ことから正極活物質に用い、固体高分子を電解質膜に起用した全固体ポリマー電池を試作し、電池の内部抵抗を低減させることによって、室温での実働が可能である安全面を重視したリチウムイオン二次電池の実現を目的に実験を行うものとする。



# 第二章 実験

特別な断りが無い限り実験操作は常温常圧下の空気中で行ったものとする。

## 2-1 リチウムリン酸鉄 ( $\text{LiFePO}_4$ ) と炭素の複合物質の合成

$2\text{C-LiFePO}_4$  の合成手順フローチャートを Fig.2-1 に示す。出発物質として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [ナカライテスク株式会社]、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ナカライテスク株式会社]、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [Aldrich] を化学量論比で合計 5.0g になるように秤量した。また熱分解炭素となる PVC [Aldrich] を 10wt% 加え、メノウ乳鉢にて約 15 分間混合した後、ペレット状に加圧形成して不活性雰囲気下  $350^\circ\text{C}$  にて 6 時間焼成 (仮焼) した。仮焼した試料をメノウ乳鉢で粉碎したものを一次物質とする。一次物質 : PVC = 80 : 20 (wt%) となるように秤量し、混合・加圧形成した後、不活性雰囲気下  $700^\circ\text{C}$  で 16 時間本焼を行った。この 2C は炭素材料を用いて 2 回合成したことを意味している。X 線回折測定により、得られた試料の同定を行った。

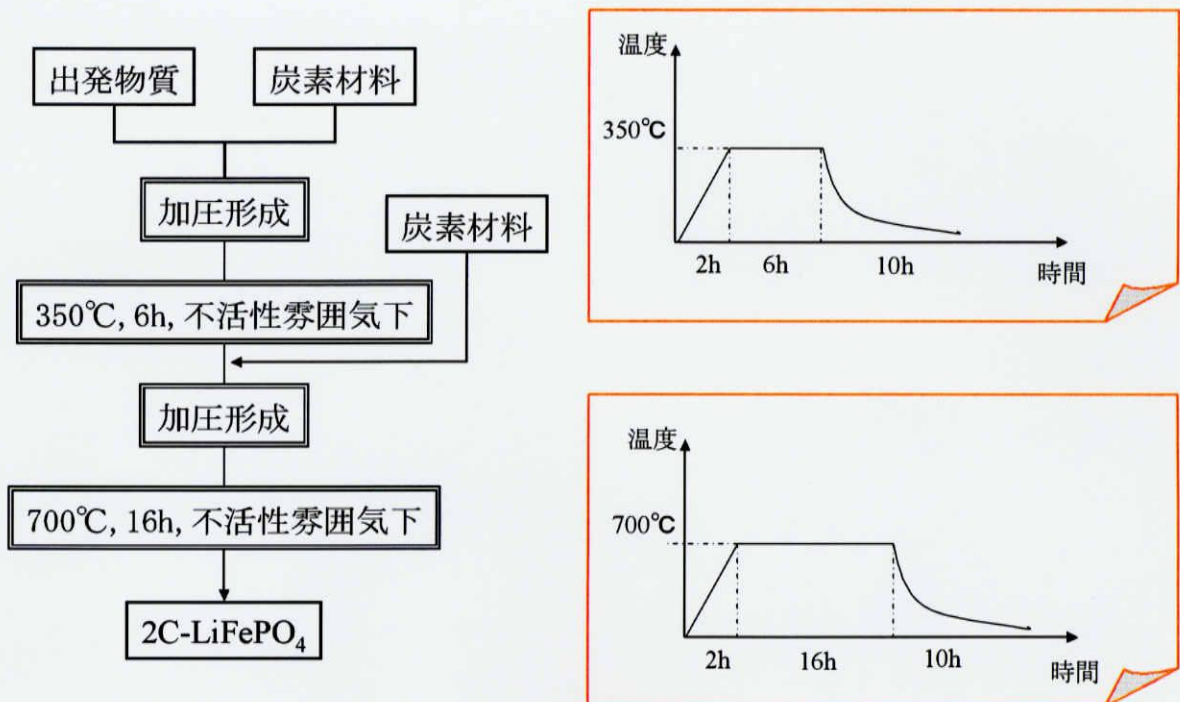


Fig.2-1  $2\text{C-LiFePO}_4$  の合成フローチャート

## 2-2 X線回折測定

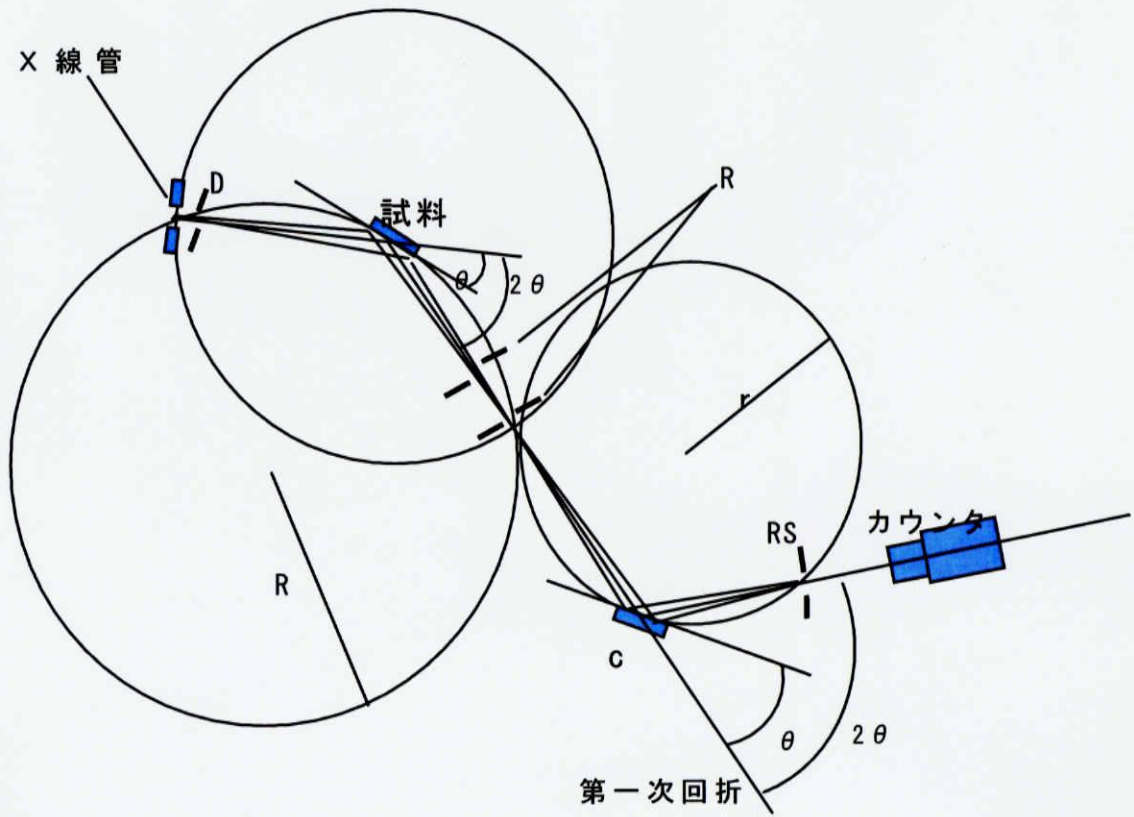
X線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の状態を解明する手段として非常に有用な方法であり、本研究においても合成した試料の同定を行うためにX線回折測定を行った。

X線回折装置の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

- 1) X線発生装置 (X-ray generator) :  
X線管球、高圧電源および制御回路からなる。
- 2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :  
回折角  $2\theta$  を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。
- 3) 計数記録回路 (electronic circuit panel) :  
計数管、計数回路、記録計などからなる。
- 4) 制御・演算回路 (control / data processing unit) :  
測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造の図を次ページの Fig. に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通過して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリットRS、平行スリット、散乱スリットを通過して計数管に到達する。

本研究での試料の同定は、理学電気株式会社製の「ロータレックスRU-200B」回転対陰極形強力X線装置(最大出力12kW、60kV-200mA)を使用して行った。X線源には、湾曲結晶(グラファイト(0002)224R)モノクロメーターにより単色化したCuK $\alpha$ 線を使用した。管電圧40kV、管電流150mAで作動させ、 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ の範囲にてスキャンスピード $10^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅 $0.03^\circ$ にて行った。測定した回折強度のデータは(株)リガク製RINT-2000システムによりピークサーチ等のデータ処理を行った。



- $\theta_1$  : 試料の回転角  
 $\theta_2$  : 結晶の回転角  
 $R'$  : 第一次フォーカスサークルの半径  
 $r$  : 第二次フォーカスサークルの半径  
 DS : ゴニオメータ ダイバージェント スリット  
 RS : ゴニオメータ レシービング スリット  
 $RS_M$  : モノクロメータ レシービング スリット  
 C : 湾曲単結晶 (単結晶グラファイト)

Fig. 2-2 粉末X線回折原理図

## 2-3 電極の作成

従来の有機電解液を用いたリチウム電池系においては、正極および負極は活物質、導電剤、バインダーを混練したものが用いられてきた。これらの正極及び負極合剤の空隙にはセパレータより電解液が浸透し、合剤内のイオン輸送を担っており、すべての活物質が電解液と接触している。これに対し、ポリマー電解質を正極あるいは負極と接触させた場合には、有機溶媒分子の正極、負極への移動はおこらない。このため正極、負極は活物質、導電剤、バインダーに加えてイオン導電体を混ぜて作成する必要がある。本実験では  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質に用いた電極で実験を行い、ポリエチレンオキサライド(PEO)とリチウムイミド塩( $\text{LiTFSI} : \text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )を混ぜたものを電解質及びイオン導電体として用いた。本実験では電極として扱い易いキャスト電極と塗布電極で電池特性の検討を行った。

2-3-1 2C- $\text{LiFePO}_4$ ・AB・PEO 混合キャスト電極

電極材料の電池特性を評価する場合、一般的に結着剤を用いて加圧形成したペレット電極や、塗布電極が用いられる。しかしながら、本実験で用いる PEO には予め LiTFSI を分散させておく必要があるため、そのためには一度溶媒に溶解させる必要があるため、PEO への LiTFSI の分散と電極作製を同時に行える方法として、キャスト法を用いて電極を作製した。

本項で扱う LiTFSI は水と反応しやすいため、減圧乾燥以外の作業はアルゴンドライボックス中で行った。

Fig.2-3-1 に実験操作のフローチャートを示す。2-1 で示した

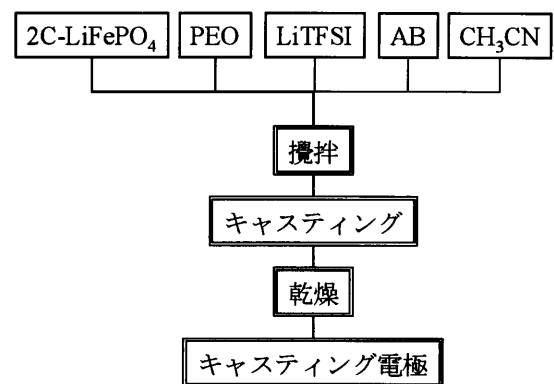


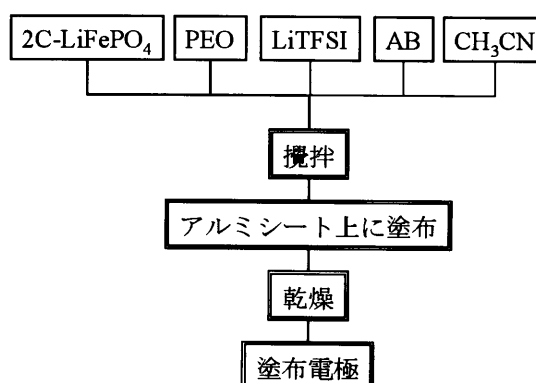
Fig.2-3-1 キャスティング電極合成フローチャート

2C-LiFePO<sub>4</sub>を52wt%、PEO(M<sub>n</sub>=600,000,Aldrich製)28wt%、LiTFSI(フルカ製)10wt%、アセチレンブラック10wt%を合計5.0gとなるように50mlバイアル瓶に量り取り、そこへアセトニトリル(40ml程度)を加えて密封し、スターラーを用いて溶解、及び均一に分散するよう12時間以上攪拌した。これを直径13cmのテフロンシャーレに移し、アルゴンドライボックス内で12時間以上自然乾燥させた後、90℃で3時間減圧乾燥を行いキャスト膜とした。作製した膜を12mmのポンチで切り取り、秤量して電極膜とした。

### 2-3-2 2C-LiFePO<sub>4</sub>・AB・PEO混合塗布電極

作製したキャスト膜は機械的強度が低いため、切り取る際に破損することがあり、芯材の上に塗布する塗布電極により改善を試みた。また、電極表面における粒子の堆積具合を均一にする効果や、キャスト膜より薄い膜を形成できるため、電極の膜厚による電池特性への影響を低減させること

ができると考えられる。**Fig.2-3-2**に実験操作フローチャートを示す。**2-3-1**に示したキャスト法と同様にして作製した混合溶液をアルミシート上に均一になるよう塗布した後、アルゴンドライボックス内で12時間以上自然乾燥させた後、90℃で3時間減圧乾燥した。コインタイプセルには12mmのポンチ切り取り、秤量した電極を、ラミネートタイプセルには2×2cmに切り取り、秤量した電極を用いた。



**Fig.2-3-2** 混合塗布電極合成フローチャート

## 2-3-3 PEO 含浸電極の作成

2C-LiFePO<sub>4</sub> を 85wt%、PVdF 溶液(PVdF を NMP に溶かし 10wt%としたもの作成方法は別途記載)を 15wt%バイアルに量り取り、攪拌してスラリー状にしたものをアルミシートに薄く塗布した後、90℃で 30 分乾燥させた。これを 2.2×5cm に切り取り、正極として使用する 1.5×1.5cm を残して塗布膜を削り取った。内部短絡の危険性を低減するためには電極表面が平滑であることが望ましいため、ステンレス板に挟み適当な圧力でプレスし、これを 120℃で 1 時間減圧乾燥した。次に、含浸のために、予め調製しておいた PEO/CH<sub>3</sub>CN 溶液(PEO と LiTFSI を Li:O=1:18 となるように CH<sub>3</sub>CN に分散させた溶液 詳細は別途記載)をドライボックス中にて 2×2cm の型を載せた電極上に滴下し、電極内細孔に PEO 電解質を含浸させた。(図 2-3-3 参照) この滴量を調整することで含浸及び PEO 電解質を積層した電極を作製できる。この行程においても溶媒を用いるため、120℃で 3 時間減圧乾燥を行った。この電極は電解質膜を積層していることから、含浸させる PEO 溶液の濃度と量によって電解質膜厚に影響を及ぼすため、溶液を規定する必要がある。

作製した含浸溶液はグローブボックス内で作成し、作成方法を次に示す。

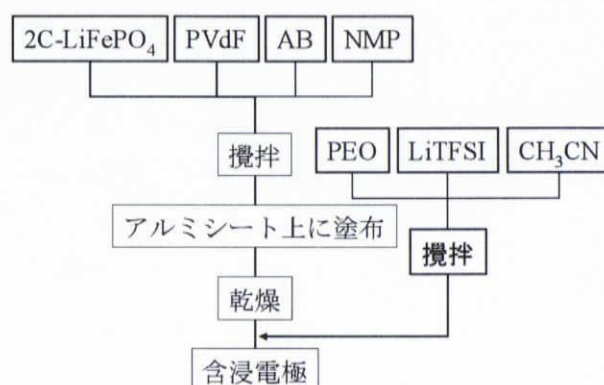


Fig.2-3-3 混合塗布電極合成フローチャート

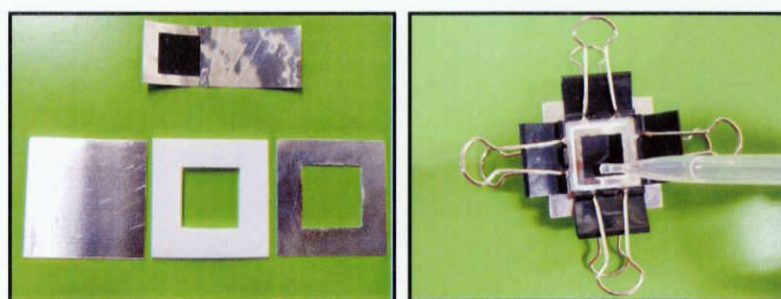


図2-3-3

1. PEO( $n=600,000$ )を 1.38g、LiTFSI を 0.5g 秤量し、アセトニトリル 50ml 中にて 12 時間以上攪拌することによって作製した。
2. polyethylene glycol dimethyl ether ( $M_n=500$ ) を 0.552g、PEO( $M_n=600,000$ ) 0.828g を重量比で 4:6 となるように秤量し、LiTFSI 0.5g をアセトニトリル 50ml 中にて 1.と同様に攪拌し作製した。
3. PEO( $M_n=5,000,000$ )を 1.38g、LiTFSI を 0.5g 秤量し、アセトニトリル 50ml 中にて 1.と同様に攪拌し作製した。

\* PVdF 溶液の調製

N-メチルピロリドン (NMP) を適当なバイアル瓶に量り取り、10wt%となるように秤量した PVdF 粉末を加え、ロボミックスを用いて 2500rpm で 20 分攪拌を行い均一に溶解させた後、1 日静置することで調製した。(見かけじょう溶けたように見え、若干黄色を帯びた透明で粘性のある液体となる。)



## 2-4 セルの作製

## 2-4-1 コインタイプセルの作製

コインタイプセルは作製手順が決められており、人為的な誤差が出にくいことが特徴である。本実験においても充放電試験を行うためにコインタイプセルを用いた。電池はコインタイプセル CR2025 を用いて、2-3-1 及び 2-3-2 で作製したキャスティング電極及び塗布電極を正極とし、電解質に 2-5-2 で示す PEO 電解質薄膜、負極にリチウム金属、Ni 多孔体スペーサーを用い作製した。模式図を Fig.2-4-1 に示す。

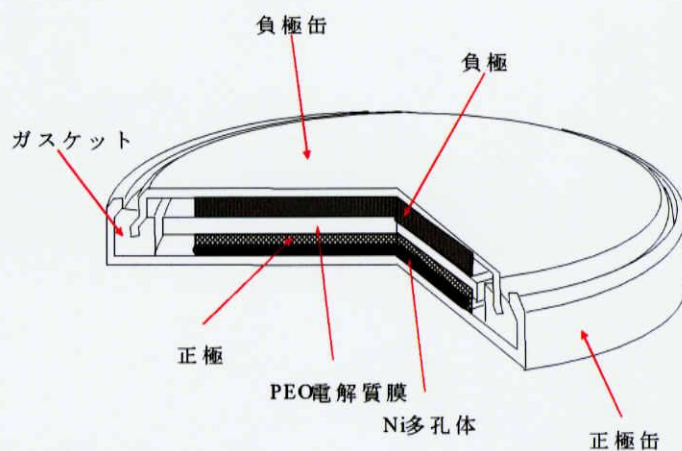


Fig.2-4-1 コインタイプセルの構造

## 2-4-2 ラミネートセルの作成

ラミネートセルは電池の構成圧を外部からある程度調節することができ、セルの大きさを自由に換えられることから電極を自由に設計できることが特徴である。電池の内部は、正極、負極、電解質膜、集電体を用い、ガラス板で挟むことで構成され、アルミラミネートフィルムに封入し作製した。模式図を Fig.2-4-2 に示す。尚、測定時はラミネートの外からクリップで挟み、セルの構成圧を得ている。

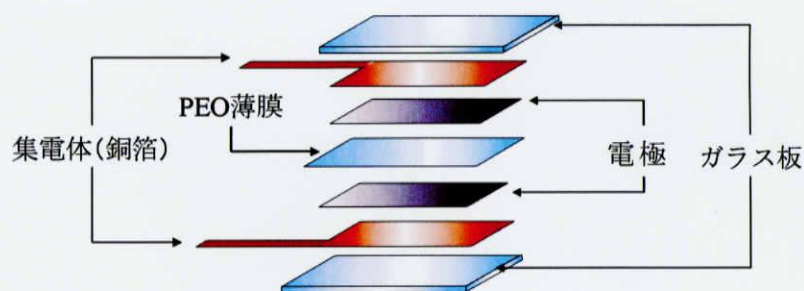


Fig.2-4-2 ラミネートセルの構造

## 2-5 交流インピーダンス法

## 2-5-1 原理

電池の内部抵抗の情報を得る手段として、電極反応の抵抗（インピーダンス）を測定することは非常に有効な方法である。

この測定を行うにあたり、イオン導電率を直流で測定すると、得られた抵抗は、電解質抵抗、界面抵抗、電極内拡散などの様々な抵抗成分と同時に測定することになってしまう。

一方、交流法（インピーダンス法）では各抵抗成分における緩和時間の違いを利用し、交流周波数  $f$  を変化させることで各抵抗成分の値を分離することができる。

試料に対して、ある時刻  $t=0$  に電圧を印加したとする。電子導電体の場合、瞬間的に  $t=0$  でオームの法則で表される電流が流れはじめるが、電子に比べ数千～数万倍重いイオンは電流が流れはじめるまでにある程度時間を必要とする。この時間を緩和時間  $\tau$  と定義する。電解質抵抗、界面抵抗、電極内拡散抵抗それぞれの抵抗成分での緩和時間は異なるため、 $t=0$  に印加した電圧に対して、それぞれの緩和時間分だけ遅れて電流値（抵抗成分）が応答する。このような電流値の時間依存性を記録することによって各抵抗成分の分離が可能である。交流法は、周波数を変化させながらインピーダンス  $Z^*(=Z'+iZ'')$  を測定することで緩和時間の異なるさまざまな抵抗成分を分離できる。試料に高周波電場を印加した場合、緩和時間の小さい成分は電場の変化に応答できるが、緩和時間の大きい成分は電流が流れる前に逆の電場が印加されるため交流電場の変化に追随することができず、結果として緩和時間の小さい抵抗成分のみを抽出できる。

インピーダンス  $Z (=Z'+jZ'')$  の実数成分  $Z'$  を横軸に、虚数成分  $Z''$  を縦軸にとると、一つあるいはいくつかの円弧が得られる。円弧の原点に最も近い側の周波数が高く、周波数が小さくなると原点から遠ざかる。電解質のオーム抵抗、反応、拡散などの情報は、虚数軸（電流成分）と実数軸（抵抗成分）の直交座標を使うと、円弧あるいは直線になる。円弧が実数軸をきる二つの交点の距離

(弦) が電解質のオーム抵抗あるいは反応抵抗であり、縦軸の頂点からは容量成分が得られる。(Cole-Cole プロット)

### 2-5-2 薄膜化ポリエチレンオキサイド(PEO) の電解質抵抗の測定

本実験では東陽テクニカ社製 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 と ELECTROCHEMICAL INTERFACE SI1287 を使用し、交流インピーダンス法で測定を行った。抵抗値を分析するためには、面積を規定する必要があるため、電池の構成には電極の面積を規定しやすいラミネートタイプセルを用いた。ラミネートタイプセルの構成は、内部には予め集電体として作成した銅箔を、作用極及び対極には金属リチウム(2 cm×5 cm)を用い、測定する電解質はクレハエラストマー社により製造された PEO 電解質薄膜を使用し、ガラス板で挟んでアルミラミネートフィルムに封入した。使用した PEO 電解質薄膜はアルコック EP-10X(Ethylene Oxide(EO)と Propylene Oxide(PO)の共重合体 EO : PO=9 : 1)にリチウムイミド塩を Li : O=1 : 18 になるように混合したものをフィルム上に電子線架橋している。

PEO の膜厚は 16 $\mu\text{m}$ 、32 $\mu\text{m}$ 、薄膜化による機械的強度の低下に伴う短絡の危険性を低減できると考えられる BaTiO<sub>3</sub> 粉末を添加した 31 $\mu\text{m}$  の 3 種について測定を行い検討した。

室温程度から融点以下での抵抗値の測定を行いたいため、測定は 20 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$  の範囲で行い、熱等による膜厚の変化が懸念されるため、最も PEO の反応性の高い 50 $^{\circ}\text{C}$  から測定を行った。測定中にセル内部の温度一定にする必要があるため 50 $^{\circ}\text{C}$  で 30 分間のエージングを行った後、交流インピーダンス測定を行った。50 $^{\circ}\text{C}$  での測定後、10 分間で 40 $^{\circ}\text{C}$  まで降温しさらに 10 分間のエージングをし、交流インピーダンス測定を行った。以下 30 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$  についても同様の測定を行い、再現性を得るために昇温過程でも各温度の測定を行った。

## 2-5-3 電解質抵抗と界面抵抗

固体高分子電解質を使用した全固体電池を室温で機能させるためには、セルの内部にある抵抗成分を低減させることが有効である。本研究では今まで、ポリエチレンオキサイドを薄膜化させることで電解質抵抗を低減させることに注目してきたが、電池の内部にある抵抗成分として、電解質抵抗、電極-電解質間の界面抵抗、電極内拡散抵抗が考えられる。この中で、電極材料には電解液系において良好な電池特性が得られる 2C-LiFePO<sub>4</sub> を用いているため、電極内拡散抵抗は無視できる程小さいと考えられる。従って、電解質抵抗と電極-電解質界面抵抗に着目し、分析を行った。

## 2-5-4 電解質抵抗と界面抵抗の分離

交流インピーダンス法によって Cole-Cole プロットは Fig.2-5-4 のような半円成分が抵抗値として 1 つ、あるいは複数個得られる。本実験では 2 つ以上の抵抗成分が得られ、交流の周波数により反応速度の速い電解質抵抗成分が  $R_1$  として得られ、2 つめの抵抗成分  $R_2$  は電極-電解質界面抵抗として得られることが経験的にわかっている。尚、電極内拡散抵抗は  $R_3$  以降に表れる。

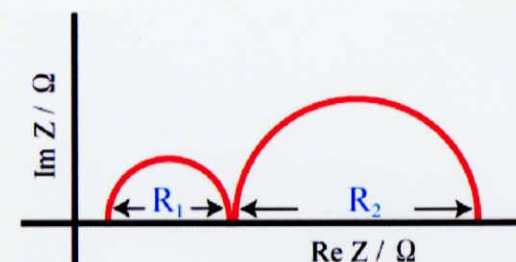


Fig.2-5-4 インピーダンススペクトルのイメージ図

そこで、3-3-3 よりサイクル性が安定して測定できた含浸電極を中心モデルに、Li/PEO/Li、2C-LiFePO<sub>4</sub>/PEO/ 2C-LiFePO<sub>4</sub> のような対称セルをラミネートセルで作成し、電解質抵抗と界面抵抗の分析を行った。作用極および対極に Li と LiFePO<sub>4</sub> の二種を用いたのは、それぞれの界面抵抗を分析するためである。LiFePO<sub>4</sub>/PEO/LiFePO<sub>4</sub> の対称セルは、2-3-3 に示した含浸電極（含浸溶液 1~3）を二枚電極部分が重なるように張り合わせ、ガラス板で挟みラミネートフィルムに封入することで測定用セルとした。Li/PEO/Li 対称セルは、電解質膜を 2-3-3 で示した含浸溶液 1~3

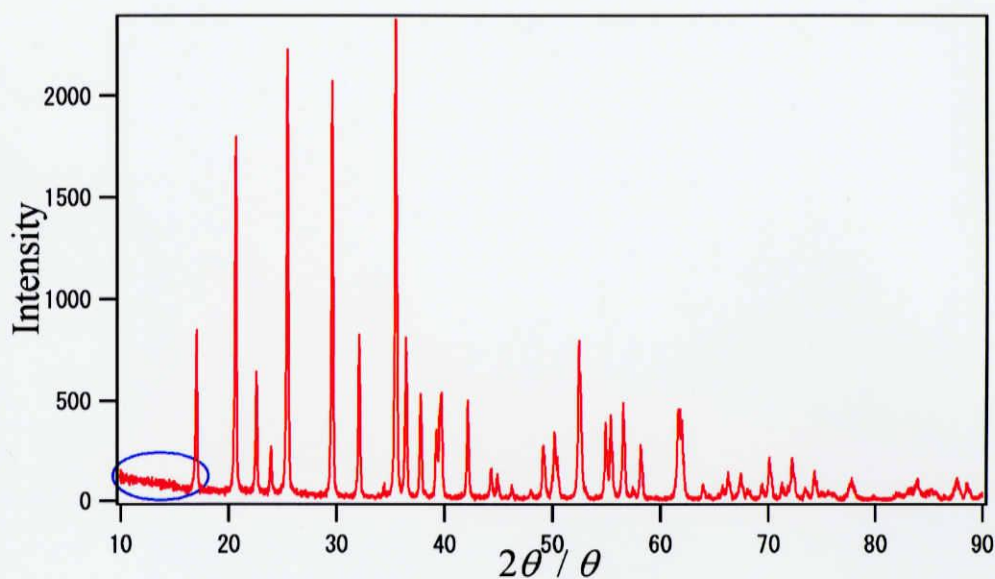
## 第二章 実験

をキャストし乾燥させたものを用い、金属 Li を  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$  に切り取った物を電極としてガラス板で挟み、ラミネートフィルム内に封入して測定用セルとした。

# 第三章 結果と考察

3-1 2C-LiFePO<sub>4</sub>の合成

2C-LiFePO<sub>4</sub>の合成は実験項 2-1 に従った。合成した試料を同定するために X 線回折測定を行い、得られた XRD スペクトルを Fig.3-1 に示す。図中の○で囲んだ 10~18° にかけてのブロードなピークはアモルファス炭素に対応しており、これは PVC の熱分解炭素によるものである。得られたピークは LiFePO<sub>4</sub> 固有のピーク位置と強度比を示しており、出発物質や副生成物等のピークは確認されなかったため、目的とする 2C-LiFePO<sub>4</sub>はうまく合成され他と考えられる。

Fig.3-1 2C-LiFePO<sub>4</sub>の XRD スペクトル

### 3-2 薄膜化ポリエチレンオキサイド(PEO)の電解質抵抗

本実験は PEO を固体高分子電解質に用いた全固体ポリマー電池を室温で動作させることが目的である。PEO は融点である 60°C 付近を境に導電率が悪くなることが知られている。具体的には、60°C と 50°C では導電率で一桁程度変わってくる。一般的に電池の電解質抵抗として絶対値で数 Ω 程度が望ましい。一方、PEO 電解質の 30°C における導電率が  $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}^2$  であることから、膜厚を 30 μm 程度に薄膜化すると予想される値は 10 Ω 程度となることから薄膜化は効果的であると考えられる。そこで実際に薄膜化した PEO 電解質の抵抗値を調べ、融点以下で電池特性を評価するためのセルが作製可能か判断した。本実験では実験項 2-5-2 に示した薄膜化した PEO 電解質の電解質抵抗の膜厚及び温度変化による影響を交流インピーダンス法を用いて測定した。Fig.3-2 に異なる膜厚と各温度における電解質抵抗の絶対値を示す。

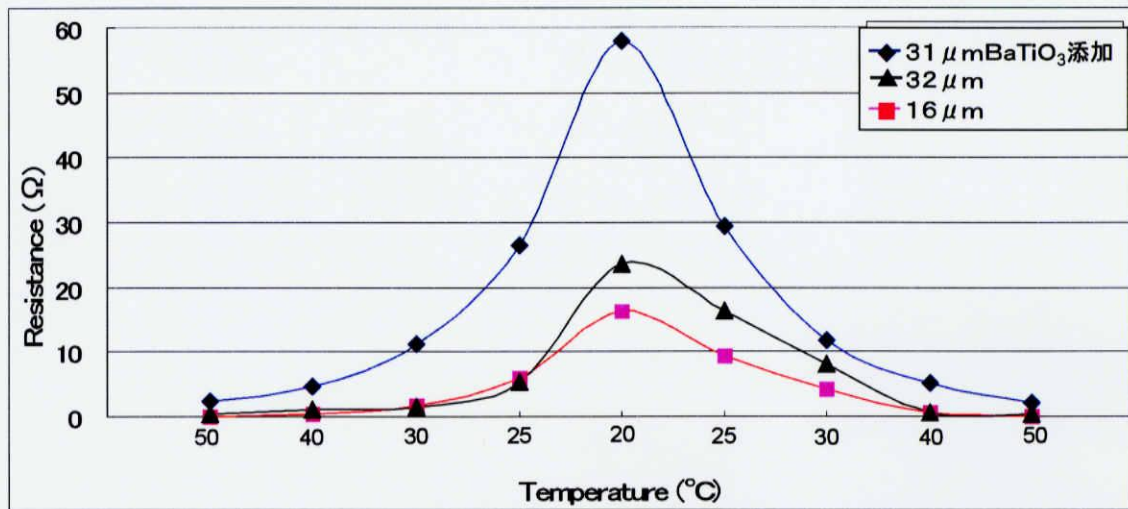


Fig.3-2 異なる温度と膜厚による電解質抵抗値の変化

縦軸には電解質抵抗の絶対値を、横軸には測定温度（測定による時間経過）をプロットしている。PEO は温度が低くなるにつれて電解質抵抗が大きくなることが知られている。本測定では、再現性をグラフとして視覚化するために便宜上各測定温度の間を滑らかな曲線として結んだ。BaTiO<sub>3</sub> を添加した PEO 薄膜（グラフ中◆）と 32 μm（グラフ中▲）の PEO 薄膜に注目すると、膜厚が同等であるのに対し、BaTiO<sub>3</sub> 粉末を添加したものは抵抗値が大幅に大きくなること示されている。PEO 電解質にセラミックスの粉末を混合する例は多く報告されているが、この場合電解質膜が本実験に比べてはるかに



厚い。このため、複数のイオンの輸送経路が同時に機能していると推測でき、叙述した結果は薄膜化による影響であると考えられる。また、異なる膜厚の PEO 薄膜に注目すると、膜厚と抵抗値の間には比例関係が成り立っていないことが示されている。特に 25℃以下では膜厚による影響が少ないことがわかった。以上のことから、機械的強度と電解質抵抗値を考慮して、膜厚 32 $\mu\text{m}$  の PEO 電解質を用いて電池特性を得る事にした。

## 3-3 電池特性の評価

### 3-3-1 コインタイプセルの充放電測定

3-2 の結果を受けて、キャスト電極 (2-3-1) 及び、塗布電極 (2-3-2) で示した電極を正極に用い、2-4-1 に示したコインタイプセルを作製し、充放電測定器(株式会社ナガノ製 BTS-2004W)を用いて定電流充放電測定を行った。

測定条件は電流密度 1/20C (1C は理論的に充電または放電反応が 1 時間で終了することを意味する。1/20 の場合反応に要する時間は 20 倍となる)、カットオフ電圧 2.5-4.1V、測定温度 50℃で行った。また、電池の温度を安定させるために 2 時間のエージングを行っている。

定電流試験を行った結果、全ての電池はエージング中及び、1 サイクル目の充電で充電曲線にノイズが観測され短絡した。この原因は、充放電反応に起因しているとは考えにくく、薄膜化した PEO 電解質がコインタイプセルの大きな構成圧によって、突き破られたためだと考えられる。この問題は機械的強度を向上させることで改善されると推測されるため、以下に示す 1~3 の実験を行ったが、短絡を回避することができなかった。

1. 電解質薄膜を 2 枚重ねることにより機械的強度を向上させた。
2. BaTiO<sub>3</sub> 粉末を添加し、機械的強度を向上させた PEO 薄膜を使用した。
3. Ni 多孔体の表面に凹凸が多いため、正極を保護する目的で正極と Ni 多孔体の間に銅箔を挟んだ。

以上のことから、コインタイプセルでは構成圧が大きいため、薄膜化 PEO では試験が不可能であると判断されたため、以降の試験セルはコインタイプセルから構成圧を調節できるラミネートタイプセルへ変更した。

### 3-3-2 ラミネートタイプセルの充放電測定

3-3-1 より、PEO 薄膜電解質を用いて電池特性を評価できると考えられるラミネートタイプセル (2-4-2) で試験を行った。3-3-1 の改善を行ったセルであるため、セルの構成と電極の形以外を同条件で試験した。得られた充放電スペクトルを Fig.3-3-2a に、サイクル性を Fig.3-3-2b に示す。

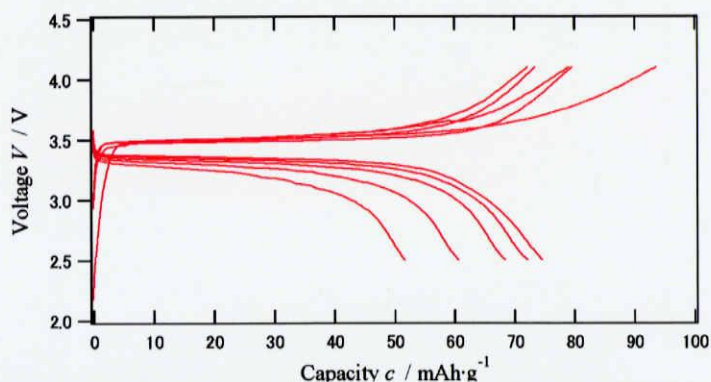


Fig.3-3-2a 混合塗布膜を用いたラミネートセルの充放電スペクトル

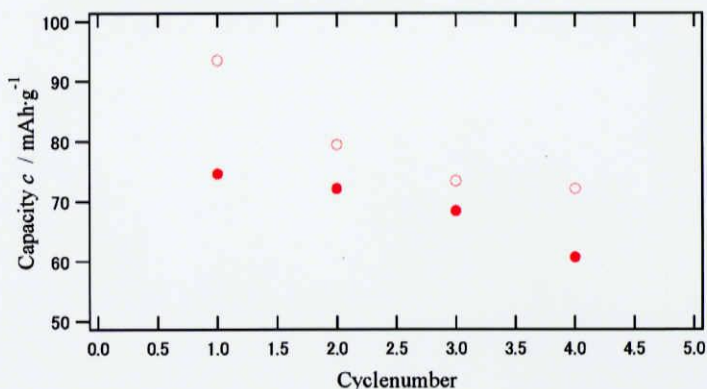


Fig.3-3-2b 混合塗布膜を用いたラミネートセルのサイクル特性

試験したセルは、5 サイクルした後、充電反応中に短絡した。このように短絡してしまった原因の一つに電極表面の凹凸が薄膜化 PEO を突き破り短絡したことが考えられる。塗布電極には PEO が含まれるため融点以上の熱で圧力をかけて電極表面を平滑にする改善を試みたが、同様の結果に終わった。また、通常は電解液系において同条件で試験したセルにおいて容量は 140mAh/g 程度得られる。これと比較すると、容量が得られておらずサイクルに伴う容量劣化も目立つ。これは活物質間で電子導電パスが確保されないために、充放電反応に使われる活物質が一部分のみ使用され、正電極に大き

な電流密度の電流が流れることが正電極の劣化につながり短絡したものと考えられる。

このことから、混合塗布電極中では PEO の中で活物質が孤立し、活物質間での導電パスが一部しか構築されていないと考えられるため、電極には予め電子導電パスを構築する必要がある。そして、電解液系と同様にバインダーに PVdF を用いて塗布をすることで電子伝導パスを構築した電極の空隙に PEO を含浸させる含浸法で試験を行うことにした。

## 3-3-3 含浸電極の充放電測定

電池の構成はラミネートタイプセルを用い、正極及び電解質に **2-3-3** (含  
で示した含浸電極 (含浸溶液 1) を用いた。短絡の危険を回避するために含  
浸の際にできた PEO のバリを芯剤のアルミシートごと切り落としている。  
負極にはリチウム金属を、負極側の集電体に銅箔を用い、ガラス板で挟んだ  
ものをアルミラミネートフィルムに封入した。測定条件は電流密度  $1/20C$ 、  
カットオフ電圧  $2.5-4.1V$  で定電流充放電試験を行った。充放電結果を  
**Fig.3-3-3a** に、サイクル特性結果を **Fig.3-3-3b** に示す。

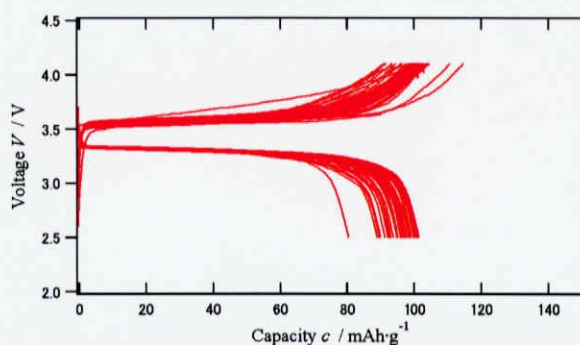


Fig.3-3-3a 含浸電極 充放電特性

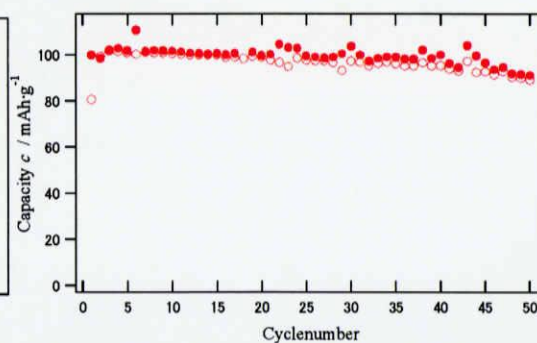


Fig.3-3-3b 含浸電極 サイクル特性

**Fig.3-3-3a** は縦軸に電位、横軸に容量をプロットしており、融点以下である  $50^{\circ}C$  で良好な電池特性を得ることに成功し、目的である室温で作動する全固体ポリマー電池へ踏み出すことができた。電位のプラトーは約  $3.5V$  であり、電解液を用いた電池特性と同等である **Fig.3-3-3b** は縦軸に容量を(充電容量は●で、放電容量は○で示す)横軸にサイクル数をプロットしている。容量は  $100mAh/g$  を得ており、50 サイクル後においても初回充電容量の 92% 程度を維持しており、サイクルに伴う容量劣化が極端に小さくなった。構成圧の小さいラミネートタイプセルを構成したことで短絡の危険性を低減し、電極の構成では導電パスをあらかじめ確保したことがサイクル性の向上に関わっていると考えられる。容量は電解液系と比較して約 75% とやや劣るが、融点以下では、電解液と比較して導電率の低い固体高分子電解質を使用しているためだと考えられる。

### 3-3-4 全固体ポリマー電池の温度依存性

3-3-3 で良好な電池特性が得られたため、3-2 に示した PEO 電解質薄膜の温度による電解質抵抗の変化より、温度依存性を測定することによって電解質抵抗の変化が電池に及ぼす影響を議論できる。このことから、3-3-3 で試験を行った電池と同様のセルを製作し、温度依存性を測定した。

温度依存性は、同一のセルで試験を行うため、サイクルに伴う容量劣化が目立たなかった電流密度 1/20C において、30℃から 50℃まで 10℃ずつ測定を行った。測定は 50℃から行き、これは温度が低くなると容量劣化が進行す

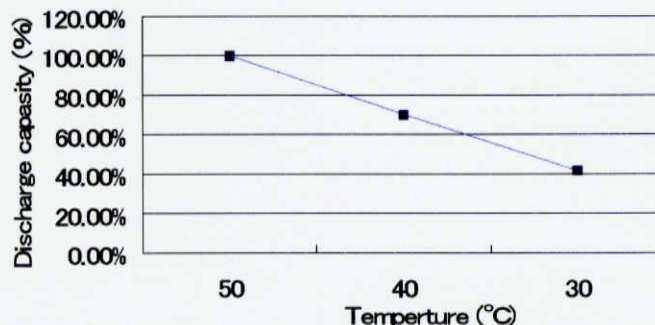


Fig.3-3-4 PEO (Mn=600,000) 含浸電極 温度特性

ることが知られているため、電極の負担が少ない 50℃から行っている。得られた結果を Fig.3-3-4 に示す。実際に製品に電池を使用する際、電池内部では放電反応が起こるため、縦軸に放電容量 (50℃を 100%としたときの百分率) を、横軸に温度をプロットした。

3-2 より、50℃と 40℃では電解質抵抗の値が大きく変化していないことが示されているが、Fig.3-3-4 からは 40℃では放電容量が約 70%に低下していることが示されている。このことから、電解質抵抗以外の要因が電池の内部抵抗に大きく関わっていることが考えられる。

### 3-4 インピーダンス測定による電池の内部抵抗

3-3-4 で示唆された電池の内部抵抗を調べるにあたって、交流インピーダンス法を用いて電池の抵抗成分を測定すると、周波数によって電解質抵抗、界面抵抗、電極内拡散に分離することができるため、有効な手段である。そこで、インピーダンス測定法を用いて、電解質抵抗と界面抵抗の分析を行った。

得られた Cole-Cole プロットの例として、25℃のものを Fig.3-4 に示す。2-5-4 に示したように電解質抵抗と界面抵抗を分離すると、 $R_1 \ll R_2$  であった。これ

より、本実験においても界面抵抗を制御することが有効であると考えられる。

この界面抵抗を低減する方法として、分子量を低下させると電極-電解質界面の親和性が向上し界面抵抗に影響を与えると考え、分子量を変えた PEO で試験を行った。

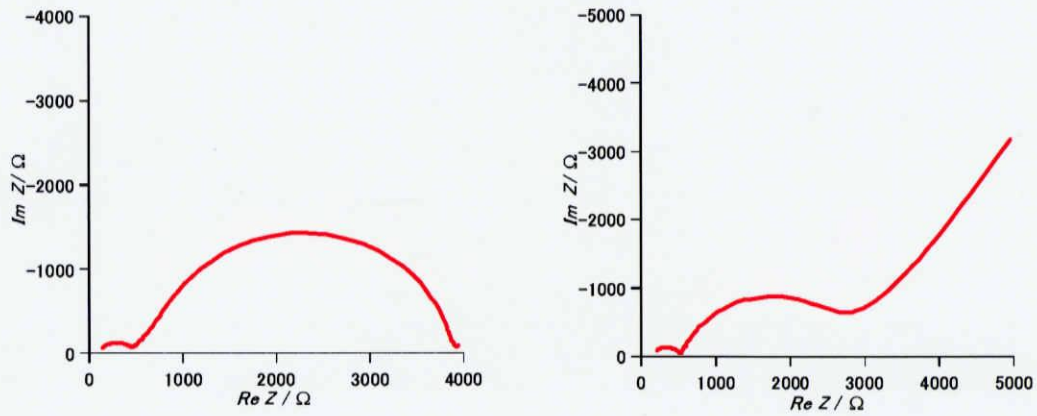


Fig.3-4 インピーダンススペクトルの例

### 3-5 PEO の分子量による電解質抵抗と界面抵抗の変化

2-3-3 で示した含浸電極（含浸溶液 1～3）を電極及び電解質膜に用いて、インピーダンス試験用の対称セルで試験を行った。

得られた Cole-Cole プロットを電解質抵抗と界面抵抗に分離し、次ページに抵抗値を **Table.3-5-a1**～**3-5-c2** として示す。

界面には厚みの概念がないため使用した電解質の膜厚による影響がないと考えられる。よって、得られた界面抵抗は絶対値として比較することが可能である。一方、電解質抵抗は膜厚により変化するため、単純に抵抗値の絶対値で比較することはできない。それぞれの **Table** の対リチウム電極に注目すると、低分子量を用いた PEO（含浸溶液 2.）において界面抵抗を低減することができた。これは低分子化で熱的運動性が向上することによって、電極・電解質界面におけるイオン移動を容易にしているためだと考えられる。しかし、対含浸電極に注目すると、低分子を混合させると界面抵抗が増加している。これは、PEO を低分子化すると電極細孔内に含浸されないことが、溶媒が揮発する際に空間をつくってしまうためだと考えた。

**PEO [Mn=600,000]**

**Table.3-5-a1** 対 Li 金属電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	36.2	107.7	351.7	672.8	1303.1	700.1	377.5	118.0	37.6
界面抵抗(Ω)	206.3	579.7	1758.7	3220.2	6079.1	3220.2	1882.0	634.1	232.5

**Table.3-5-a2** 対含浸電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	12.0	67.4	264.7	506.4	1009.8	508.2	265.0	72.9	11.7
界面抵抗(Ω)	736.9	1110.9	1889.5	2583.5	3608.6	2564.6	1820.7	1017.0	640.7

**PEO [Mn500 : Mn600,000=4 : 6]**

**Table.3-5-b1** 対 Li 金属電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	18.6	52.4	158.7	272.9	474.3	286.3	165.4	55.4	18.4
界面抵抗(Ω)	117.1	286.5	785.4	1370.0	2449.2	1418.6	825.1	299.6	118.4

**Table.3-5-b2** 対含浸電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	23.3	77.5	245.9	454.7	831.7	491.5	264.9	82.9	24.4
界面抵抗(Ω)	2394.3	4258.1	5445.5	5576.3	6555.9	6197.0	5770.9	4681.4	2677.2

**PEO [Mn=5,000,000]**

**Table.3-5-c1** 対 Li 金属電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	120.5	386.7	1315.9	2556.4	5182.9	2703.7	1419.4	419.2	119.2
界面抵抗(Ω)	330.2	947.5	2953.8	5508.3	10569	5726.8	3096.5	1001.6	331.34

**Table.3-5-c2** 対含浸電極の電解質抵抗と界面抵抗

温度(°C)	50	40	30	25	20	25	30	40	50
電解質抵抗(Ω)	765.0	2251.9	7798.9	15248	31726	16629	8408.0	2541.0	770.0
界面抵抗(Ω)	12212	13216	17803	24929	46107	27015	21988	22914	18919



## 3-6 低分子化 PEO 含浸の充放電測定

3-5 より、低分子化をした PEO 含浸電極（含浸溶液 2）は金属リチウム界面抵抗が小さいため、3-3-3 に示した電池よりも良好な電池特性を得られることが期待される。

実際に、含浸電極（含浸溶液 2）を用いてラミネートセルを製作し、測定温度 40°C、電流密度 1/20C、カットオフ電位 2.5-4.1V で定電流充放電測定を行った。得られた充放電スペクトルを Fig.3-6 に示す。

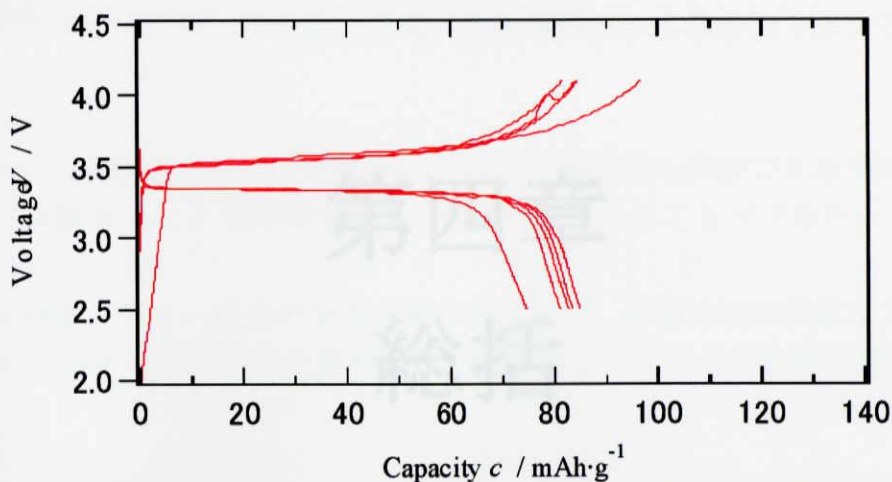


Fig.3-6 PEO (Mn500 : Mn600,000=4 : 6) 含浸電極の充放電スペクトル

Fig.3-3-3a と Fig.3-3-4 を用いことで、Fig.3-6 と比較が行える。分子量 60 万の PEO 含浸電極を 3-6 と同条件で充放電測定を行うと。得られる電気容量は、約 70mAh/g となる。一方、含浸溶液 2 で作製した含浸電極では電気容量 80mAh/g が得られ、PEO の低分子化は全固体ポリマー電池に有効であるといえる。

# 第四章 総括

## 参考文献

本実験では、室温作動の全固体ポリマー電池の作製を目標に、電極や電解質の構成及び、セル構成の検討を行ってきた。

LiFePO<sub>4</sub> とカーボンの複合物質を用いた全固体ポリマー電池の試験で次のことがわかった。

- 1. 電極の合成には、予め電子導電パスを構築できる含浸法で行うことが有効であることがわかった。
- 2. セルの構成においては外部からでんセル構成圧を調整できるラミネートセルで試験することで再現性のある電池特性をえることができた。
- 3. 全固体ポリマー電池の室温作動の実用化は、界面抵抗を低減できたポリエチレンオキサイドの分子量が大きく関わっていることがわかった。

4. 山田 浩平, 三重大学卒業論文 (平成 13 年度)
5. C.C.Liang, *J.Electrochem.Soc.*, 120 (1973) 1289
6. ウェスト固体化学入門 A.R.West 著 武田保雄ほか 訳 講談社
7. J.E.Weston and B.C.H.Steele, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 75
8. F.Croce and B.Serasati, *J.Power Sources*, 43 (1993) 9
9. M.C.Borghini, M.Mastrogustino, S.Panichi, and B.Serasati, *J.Electrochem.Soc* 142 (1995) 2118
10. F.Capasso, F.Croce, and B.Serasati, *U.S.Pat.* 5,576,776 (1997)
11. H.Y.Sun, Y.Takeita, N.Imanishi, O.Yamazaki, H. Ito, *J.Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2462

# 参考文献

1. 丸山 高正、三重大学卒業論文（平成 13 年度）
3. 花井 一真、三重大学修士論文（平成 16 年度）
4. 第 3 版電池便覧、電池便覧編集委員会 編 編集代表 松田好晴 竹原善一郎 丸善株式会社
5. リチウムイオン二次電池第二版 芳尾真幸 小沢昭弥 編 日刊工業新聞社
6. ウェスト固体化学入門 A.R.West 著 武田保雄ほか 訳 講談社
7. F.Croce , G.B. Appetecchi , L.Persi , B.Scrosati , Nature 394 (1998) 456
8. C.C.Liang , J.Electrochem.Soc. , 120 (1973) 1289
9. J.E.Weston and B.C.H.Steele , Solid State Ionics . 7 (1982) 75
10. F.Croce and B.Scrosati , J.Power Sources , 43 (1993) 9
11. M.C.Borghimi , M.Mastragostino , S.Passerini , and B.Scrosati , J.Electrochem.Soc 142 (1995) 2118
12. F.Capuano , F.Croce , and B.Scrosati , U.S.Pat. 5 576 (1996) 115
13. H.Y.Sun , Y.Takeda , N.Imanishi , O.Yamamoto , H.-J.Sohn , J.Electrochem. Soc. 147 (2000) 2462