

銀イオン伝導体を用いた 全固体電池の研究

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

辻 雄 希

銀イオン伝導体を用いた 全固体電池の研究



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

エネルギー変換化学講座

辻 雄希

三重大学大学院 工学研究科

目次

page

第1章 序論

1-1	背景	2
1-2	イオン伝導	2
1-3	銀イオン導電体	3
1-4	銀系電極活物質	5
1-5	銀系全固体二次電池の原理	8
1-6	銀系全固体二次電池の特性	9
1-7	研究目的	10

第2章 実験

2-1	電極活物質の合成	12
2-2	固体電解質の合成	12
2-3	電極合剤の作製方法	14
2-4	電池の構成	14
2-5	電池構成法の分類（ダイアグラム）	15
2-6	基本電池の用途と作製方法	16
2-7	充放電時の構造の説明	19
2-8	バインダーの種類とバインダー溶液の調整	24
2-9	バインダーの混合方法	24
2-10	3章で行った実験の目的と内容	26
2-11	各種測定装置説明	
2-11-1	X線回折測定	28
2-11-2	走査型電子顕微鏡（SEM）	30
2-11-3	サイクリックボルタンメトリー（CV）測定	31
2-11-4	充放電測定	34
2-11-5	インピーダンス測定	34
2-11-6	パルス電流測定	35

第3章 結果と考察

3-1 全固体電池の容量劣化要因と電池構成法の探索

3-1-1	全固体電池の成形上の利点と問題点	36
-------	------------------	----

3-1-2 電極活物質の合成	37
3-1-2 固体電解質の合成	38
3-1-4 銀負極セルの作製(PET 管セル)	40
3-1-5 銀負極セルの作製(簡易アルミセル)	41
3-1-6 1:2対称セルの作製(簡易アルミセル)	45
3-1-7 ホットメルト樹脂セルの作製	48
3-1-8 全固体リチウムイオン電池への応用	51

3-2 内部抵抗低減に向けての改善策

3-2-1 内部抵抗低減の必要性	54
3-2-2 クランプ使用ホットメルト型セル	55
3-2-3 プレス方法の検討	57
3-2-4 電極合剤成分比の検討	59
3-2-5 活物質のカーボンコーティング(ピレン処理)	61
3-2-6 電池活物質の合成方法の検討	
3-2-6-1 電池活物質の合成温度に関して	64
3-2-6-2 電池活物質の合成時間に関して	68
3-2-7 まとめ	72

3-3 シート電池の作製

3-3-1 全固体電池の実用化に向けて	73
3-3-2 バインダーの探索	74
3-3-3 バインダーの混合方法の探索	77
3-3-4 シート電池の作製	
3-3-4-1 湿式法によるシート電池の作製	83
3-3-4-2 乾式法によるシート電池の作製	87
3-3-5 まとめ	92

3-4 銀系全固体電池の積層化に対する作動信頼性の検証

3-4-1 積層化の必要性	93
3-4-2 積層化よりに生じる問題点	93
3-4-3 CV 測定による許容電位の推定	94
3-4-4 定電圧過充電試験による耐電圧効果	96
3-4-5 活物質の可逆反応領域に関して	97
3-4-6 5セル直列積層電池の作製	101
3-4-7 まとめ	103

3-5 電子機器動作用の直列積層銀系全固体電池の開発

3-5-1	直列積層電池の試作	104
3-5-2	10 セル直列積層電池の作製	104
3-5-3	単電池の放電電気量の改善策	
3-5-3-1	放電電流値の変化に伴う充放電容量の改善策	107
3-5-3-2	電極合剤比の変更による放電電気量の改善策	108
3-5-3-3	電池厚増加による放電電気量の改善策	109
3-5-3-4	正極・負極電極の重量比変更による放電電気量の改善策	110
3-5-4	10 セル直列積層電池の再作製	111
3-5-5	まとめ	113
総括		114
参考文献		117

付録

謝辞

第 1 章

序論

1章 序論

1-1 背景

近年、パーソナルコンピュータおよび携帯電話などのポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きくなってきている。特に、リチウムイオン二次電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつ大きなイオン化エネルギーを有することから、高エネルギー密度を得ることが出来る電池として各方面で盛んに研究が行われている。しかし、リチウムイオン二次電池は、電解質に可燃性有機液体を使用しているため、漏液や発火などの危険性を有しており、安全性の改善が求められている。

こうした問題を解決する方法として、可燃性有機電解液に代えて不燃性無機固体電解質を用いた全固体電池が挙げられる。全固体電池の構成要素はすべて固体であるため、電池の信頼性が向上するだけでなく、電池をより小型化および薄型化することが可能である。従って、リチウム二次電池においても、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

1-2 イオン伝導

イオン性結晶や共有結合性結晶中におけるイオンの移動度は非常に小さい。結晶の構成原子が各格子点に固定されており、格子欠陥を経由してわずかに移動するのみである。ただし、高温においては、原子は十分な熱エネルギーを持ち、欠陥の濃度が大きくなるので、イオンの移動による導電率が無視できなくなる。これとは対照的に、構成する陽イオンあるいは陰イオンが特定の格子点に固定されることなく、実質的には自由に結晶内を動き回る一群がある。これが固体電解質である。これらの物質はイオンが移動するのに都合のよいトンネルや層など特別な構造をもつことが多い。動き回る陽イオンあるいは陰イオンは結晶構造内に存在する格子欠陥を経由するため、イオン伝導度は格子欠陥濃度に依存する。

例えば、 AgCl の主要な欠陥は、陽イオンのフレンケル欠陥であり、銀イオンが格子間の隙間に侵入し、あとに銀イオンの空格子点を残す。ここで格子間銀イオンの方が銀イオンの空格子点より移動しやすいことが明らかとなっている。**Fig. 1-1** に格子間銀イオンが移動する二種類の機構を示した。①直接遷移機構では、格子間銀イオンが隣の空いているそれに移動する。②間接遷移機構では、正常な格子点にある銀イオンが空の4つの格子間間隔のいずれかに移動し、空いた格子点に格子間隔にいた銀イオンが入る。 AgCl では②の間接遷移機構が支配的に起こると実験的に結論されている。 AgI においても同様な遷移機構により、銀イオンが移動すると考えられる。

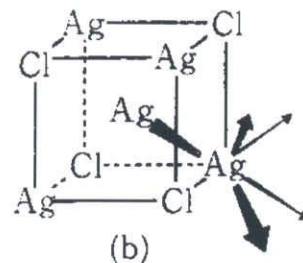
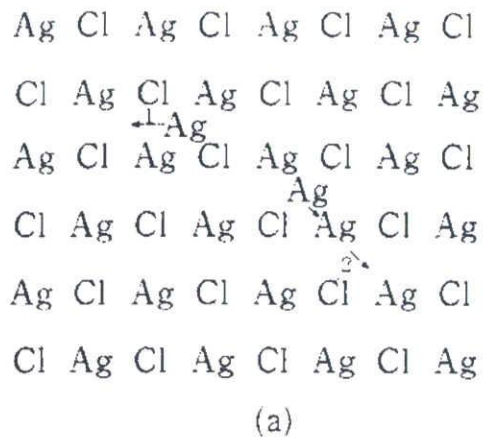


Fig. 1-1 Ag イオンの移動の様子

1-2 銀イオン導電体

銀イオン伝導体としては、ヨウ化銀:AgI がよく知られている。AgI は 146°C で相転移し、高温相である α -AgI が ~ 1 S/cm の高い導電率をもつ。 α -AgI の導電の活性化エネルギーは 0.05 eV と異常に小さい。温度の低下と共に相転移し、転移点以下ではウルツ鉱型構造の安定な β -AgI に、さらに低温ではセン亜鉛鉱型構造の γ -AgI に転移する。 α -AgI の I イオンは体心立法構造をとり、 Ag^+ イオンはその間の 4 配位と 3 配位位置の計 36 位置に統計的に分布している (**Fig. 1-2**)。4 配位の四面体は面を共有して連なり、3 配位の位置はそれらの AgI_4 四面体の各面の中心である。ヨウ化物イオンは実質的に固定しており、銀イオンがまるで液体のように各サイトを動き回ることができる。銀イオンとヨウ化物イオンは、かなりの共有結合性を持ち、小さい配位数の構造となる。AgCl や AgBr も高温ではかなりの導電率となるが、AgI ほど高い導電率は望めない。これは AgCl、AgBr の結晶構造が NaCl 型構造であることが関係している。

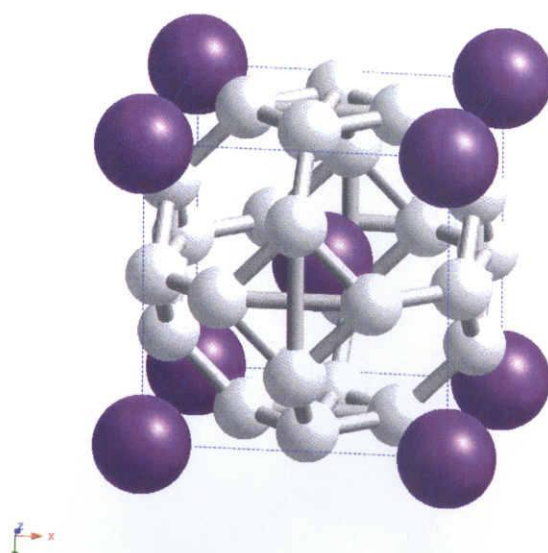


Fig. 1-2 AgI の結晶構造(12 d)

高い導電率を持つ α -AgI 構造を低温で安定化させようと、種々の陽イオンや陰イオンによる部分置換が試みられてきた。これまでに最も成功したのは、銀の一部をルビジウムで置換した RbAg_4I_5 である。この物質は常温で、0.25 S/cm という、現在知られている固体では最も高いイオン導電率を誇っている。その導電の活性化エネルギーは 0.07 eV であり、25°C での電子導電率は $\sim 10^{-9}$ S/cm と無視できるほど小さい。 RbAg_4I_5 の結晶構造は、 α -AgI と同一ではないが、面を共有した四面体がネットワークを作り、銀イオンが占めることの出来る多数の位置が連なっているなど主要な点では共通している。 AgI 、 RbAg_4I_5 のイオン導電率の比較を Fig. 1-3 に示した。

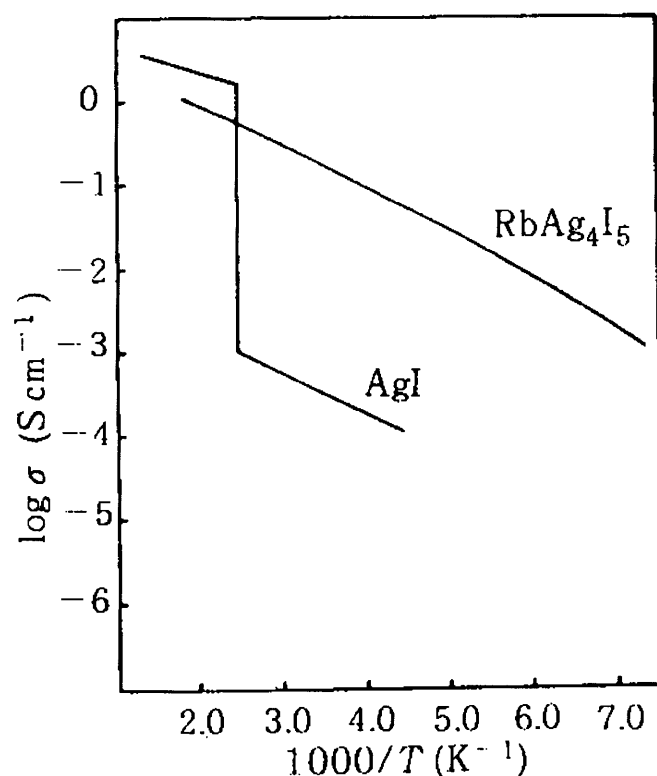


Fig. 1-3 AgI 、 RbAg_4I_5 のイオン導電率

α -AgI の不規則な構造を低温で安定化するために、大きいアルカリイオン、 NH_4^+ イオン、 NH_4^+ イオン類縁イオン、さらにある種の有機陽イオンなど、種々の陽イオン置換が有効である。例えば、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ 、 PyAg_5I_6 ($\text{Py}=(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$)、 $(\text{NH}_4)\text{Ag}_4\text{I}_5$ であり、25°C の導電率は 0.02 から 0.20 S/cm の範囲にある。

ヨウ化物イオンを他の陰イオンで部分置換することも可能であり、 Ag_3SI 、 $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ などは、高い導電率を実現した成功例である。中でも $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ のヨウ化物と酸化物の複合塩は安定温度範囲が広く、湿気やヨウ素蒸気が存在しても安定である。従って、これらのイオン導電体は、電池の固体電解質としての使用が可能である。

一方、AgIと酸化物： Ag_2XO_4 ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)の複合塩の導電率の研究がAldoらによってなされている[1]。彼らの報告によると、 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{XO}_4$ ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)系において、AgIの含有率が0.8である $4\text{AgI}-\text{AgWO}_4$ ($\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$)が 10^{-2} S/cm 以上の高いイオン伝導度を示すことが記されている(Fig. 1-3)。

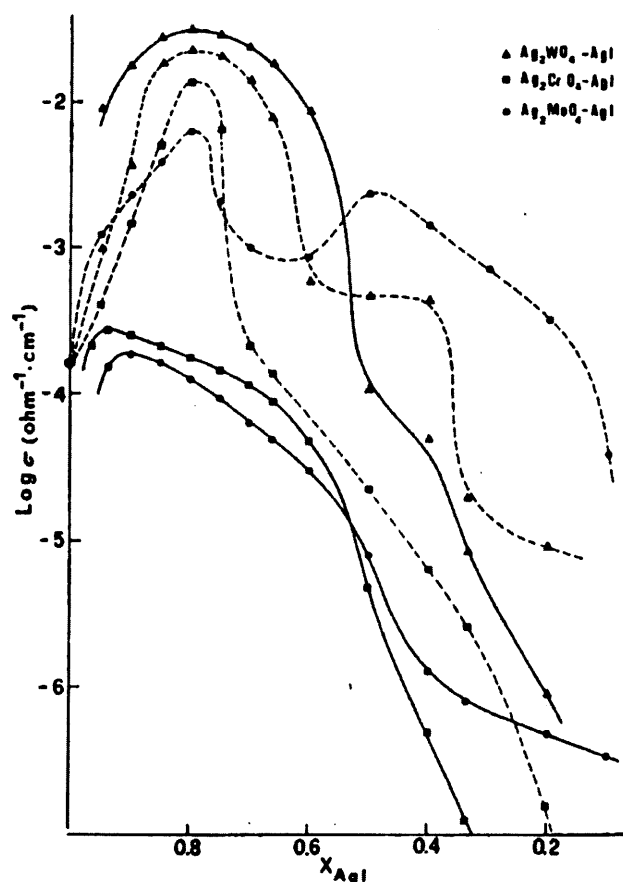


Fig. 1-3 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{XO}_4$ ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)系のイオン導電率

本研究では、常温においても 10^{-2} S/cm 以上の高いイオン伝導度を持ち、さらに耐湿性も備えた $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ を銀イオン導電性固体電解質として用いた。

1-3 銀系電極活物質

この銀イオン導電性固体電解質($\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$)に適した電極活物質として、銀バナジウムブロンズ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$)の使用が有効であることがTakadaらによって報告されている[2]。

銀バナジウムブロンズ ($\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$) の相図は Volkov らによって報告されている[3]。 V_2O_5 に Ag をインターカレートすることにより銀の組成の小さな領域から、 α 相、 β 相 ($x=0.29\sim0.42$)、 δ 相 ($x=0.67\sim0.80$) の結晶構造が存在する。また、Hardy らによると β 相領域は $x=0.29\sim0.41$ であり、 δ 相の組成範囲は $x=0.67\sim0.86$ であると報告されている[3]。

δ 相の銀バナジウムブロンズの結晶構造は、歪んだ VO_6 八面体が隅共有や稜共有により形成した二重のジグザグリボン状構造からなる層を構成し、その層間に Ag が入った形である (Fig. 1-4)。

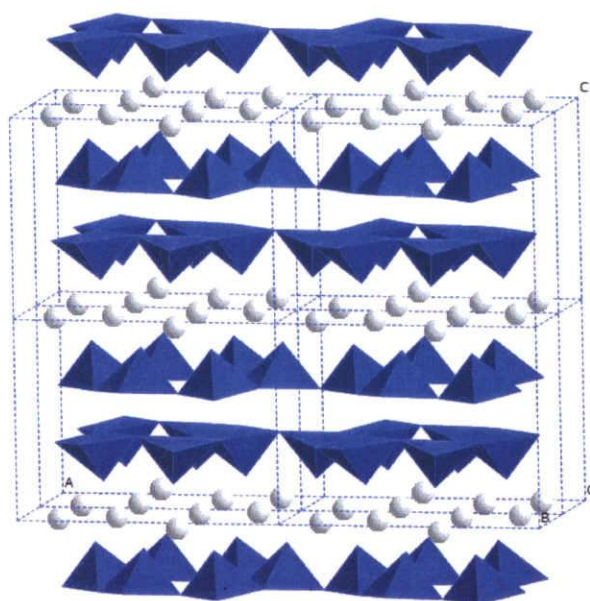
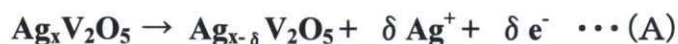
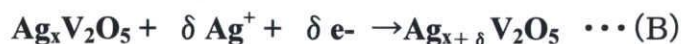


Fig. 1-4 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造

$\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の酸化反応は層間の銀がイオン化し、固体電解質中にデインターカレートしていく反応である。



逆に銀バナジウムブロンズにインターカレートしていく還元反応は、



である。

固体電解質として $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ を用い、 δ 相の銀バナジウムブロンズの電気化学反応

(銀イオンのインターカレーション、デインターカレーション反応)の可逆性を **Fig. 1-5** に示した。

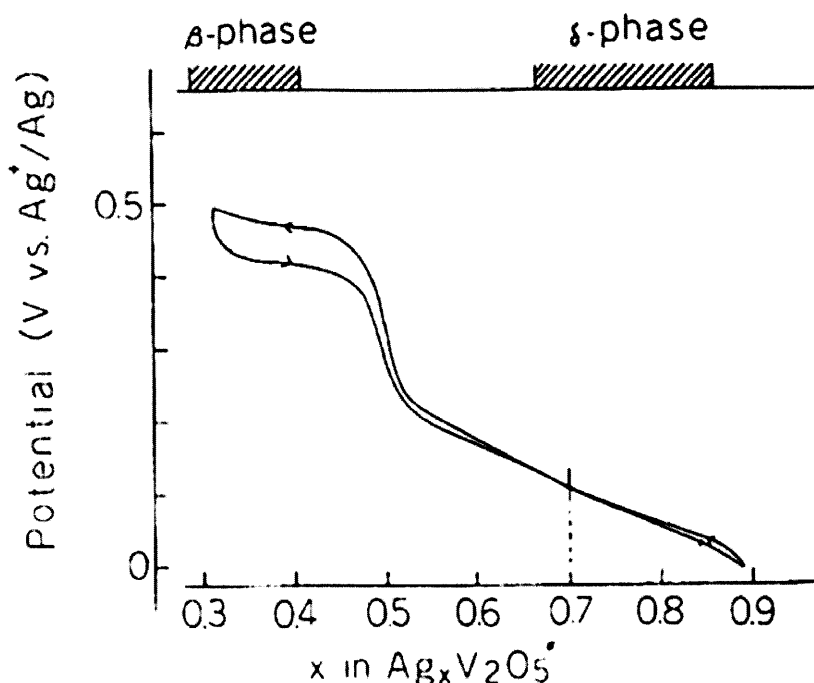


Fig. 1-5 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のサイクリッククロノポテンショグラム

銀バナジウムブロンズは酸化方向および還元方向に電流を通じた後、電流を反転すると、その電位曲線は電気化学反応にともなう電位の変化を示した後、 $x=0.7$ で元の電位に戻っており、可逆性に優れた電気化学反応を示す。**Fig. 1-5** で銀バナジウムブロンズの電位は、 $x=0.47$ 付近で急激に変化している。このような電位の急激な変化とそれに続く電位プラトーは、多くの層間化合物の電気化学反応でみられ、各々結晶の相転移と二相の共存状態に対応する。図中には従来より提唱されている銀バナジウムブロンズの各相の組成領域を示しているが、この電位曲線と各相の銀イオンの限界組成を考え合わせると、 $x=0.47$ 付近の急激な電位変化は、銀イオンのデインターカレーション反応に伴う $\delta \rightarrow \beta$ 相への相転移に対応し、 $0.47 < x < 0.90$ の組成範囲は δ 相ブロンズの不定比領域、450 mV 付近に現れる電位のプラトーは β 相と δ 相の二相共存状態に対応することになる。

δ 相ブロンズは(A)、(B)に示した酸化還元反応において可逆反応活性を示すのに対し、 β 相ブロンズは活性を示さないことが明らかになっている。従って δ 層の銀イオン組成領域より $x < 0.47$ の領域まで銀イオンをデインターカレートしていくことで $\delta \rightarrow \beta$ の相転移が生じるとすると、ブロンズはその組成領域では銀の酸化還元反応を生じない状態であることになる。しかし、 β 相領域を経て、電位を反転させても **Fig. 1-5** に

示したように可逆性を示している。従って、 δ 相ブロンズから電気化学的に銀イオンをデインターカレートした状態では、 β 相組成になっても β 相の結晶構造を取らず、従来知られていなかった結晶相への電気化学的に可逆的な転移を生ずる。この相の詳細については明らかになっていない。

1-4 銀系全固体二次電池の原理

電極材料としては、正極、負極共に、 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ を重量比で1:1に混合したもの(以下電極合剤と記す)を使用する。電極合剤 100 mg に 2.0 mAh の酸化電流を流した後、電流を反転したものと、電極合剤 200 mg に 2.0 mAh の還元電流を流した後、電流を反転した時のサイクリッククロノポテンショグラムを Fig. 1-6 に示した。

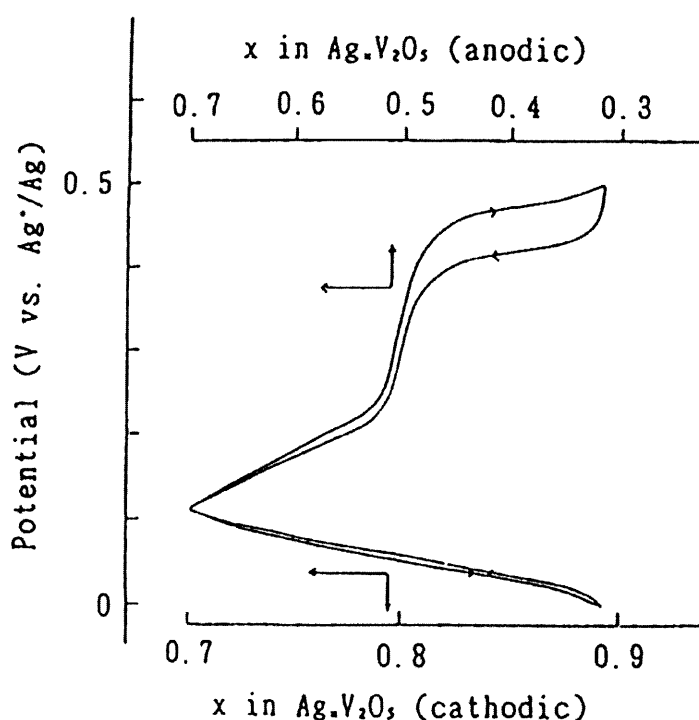


Fig. 1-6 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のサイクリッククロノポテンショグラム

正極と負極の活物質重量を等しくなるよう固体電池を作製するとき、充電時に $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の x 値は負極において 0.90 以上となり、銀の酸化還元電位に到達するため、金属銀の析出あるいはデンドライドが生成する。デンドライド生成は充放電容量劣化や短絡による電池破壊を起こす可能性が高く、避けるべき問題である。ところが、負極活物質重量を正極の二倍にすると、充電時に $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の x 値が正極においては 0.3~0.47、負極においては 0.81~0.90 の間で変化する。この時両極では銀のインターカレート、デインターカレート反応のみが起こり、金属銀の析出が起こらない。従って

この電池系は、電解質/電極界面やデンドライドの問題がなく、充放電サイクルに対して安定に動作することが可能である。

1-5 銀系全固体二次電池の特性

この様に作られる全固体二次電池は、大気中、高温においても安定に動作すること、常温において優れたサイクル特性を示すこと、高温において優れた自己放電特性を持つことが報告されている (Fig. 1-7、Fig. 1-8、Fig. 1-9) [4]。

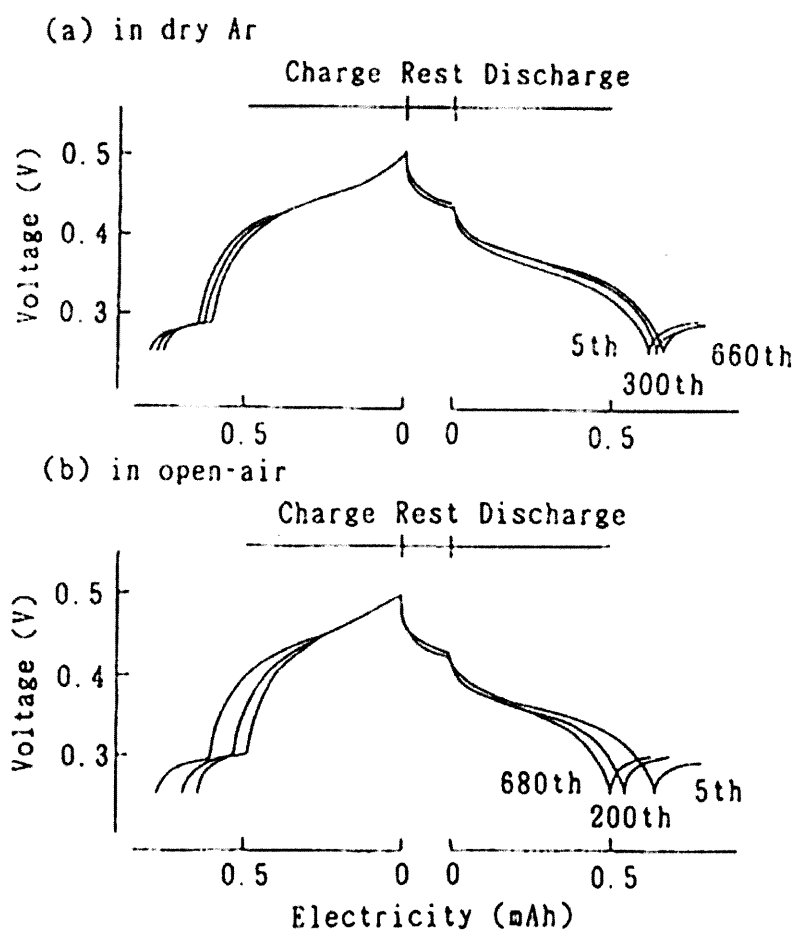


Fig. 1-7 20°Cにおいての、銀系全固体電池の充放電特性
(a):in dry Ar , (b):in open-air

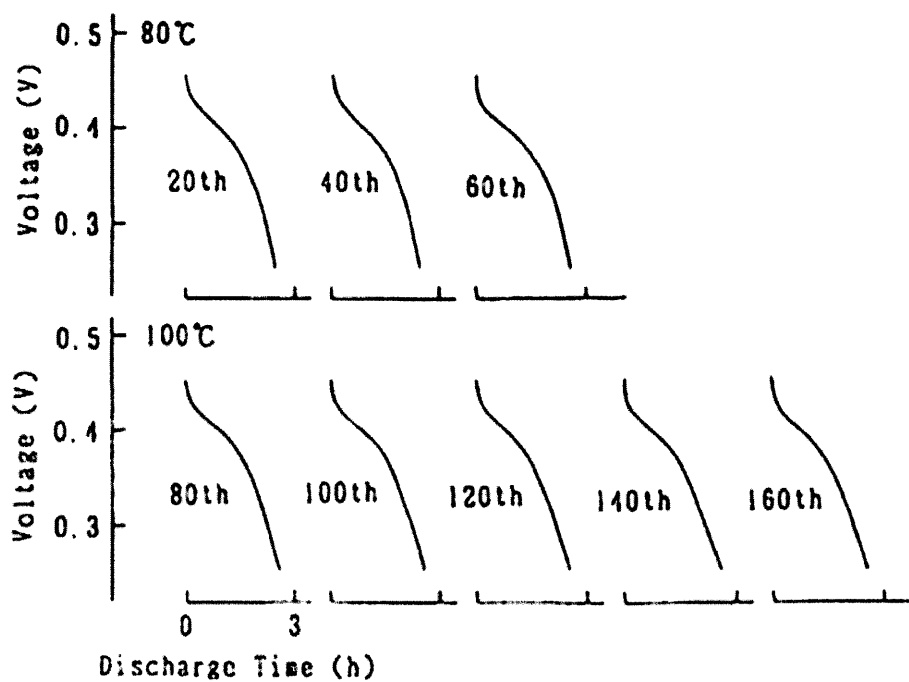


Fig. 1-8 銀系全固体電池のサイクル特性(大気中、80度、100度で測定)

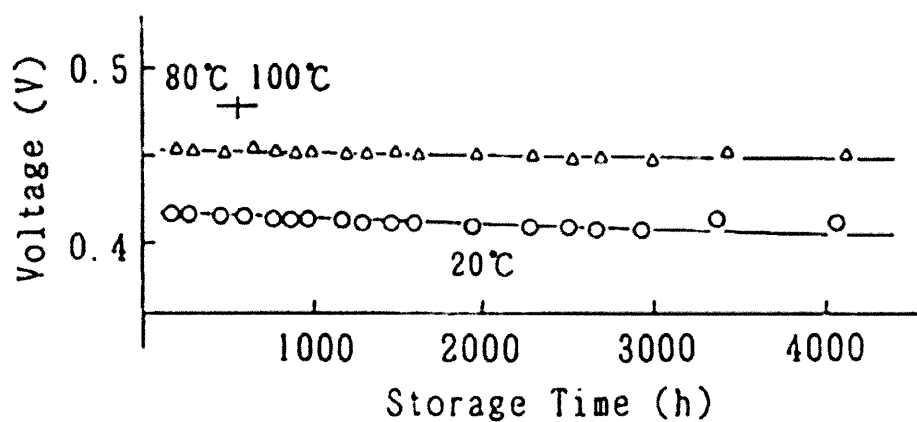


Fig. 1-9 20℃あるいは80-100℃における、銀系全固体電池の自己放電特性

1-6 研究目的

本研究では、銀イオン伝導体としてヨウ化タングステン酸銀 ($\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$)、電極活物質として銀バナジウムブロンズ ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) を用いた銀系全固体電池を使用し、全固体電池の容量劣化原因の探索を行うと共に、簡易的なセル構成の構築を目的とした。

また、銀系全固体電池に用いられる材料の基本特性を把握することにより、大電流放電や積層化の可能性を探ること。さらには、得られた知見を元に、固体電池の実用化を考慮した、シート電池や積層電池の作製を目指した。

3章の「結果と考察」では、3-1から3-5の五つの節に分けて報告する。各節での研究目的を簡単に示した。

- 3-1：固体電池のサイクル劣化要因について探索すると共に、電池材料のポテンシャルを十分に発揮できる簡易的なセル構成を考案すること
- 3-2：銀系固体電池の内部抵抗を減らし、電子伝導性を改善すること
- 3-3：銀系固体電池でシート電池を作製すること
- 3-4：銀系固体電池の積層に対して必要な活物質の許容領域を把握すること
- 3-5：実際に積層電池を作製し、10セル直列積層電池を作製すること

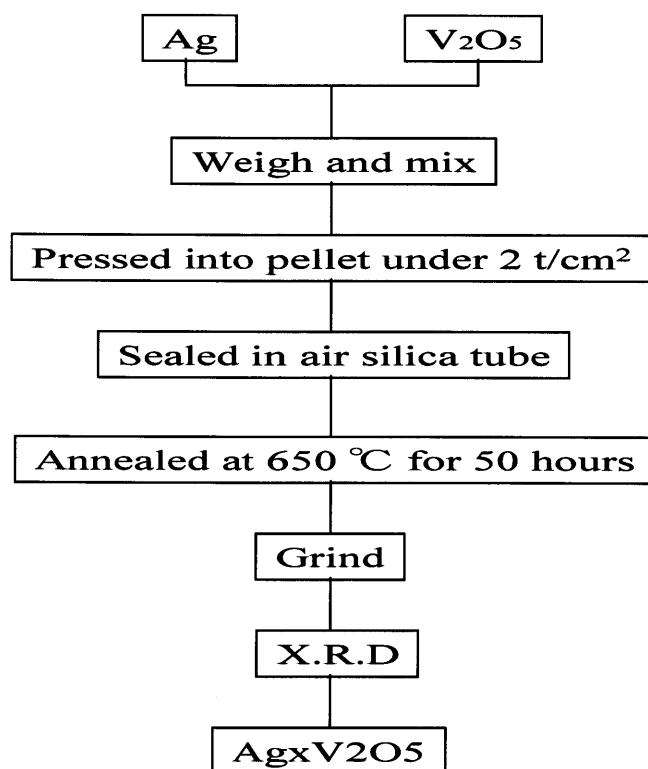
第2章

実験

2章 実験

2-1 電極活物質の合成

活物質: $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ は所定のモル比で混合した銀粉と五酸化バナジウム粉末を、 2 t/cm^2 の圧力でペレット状に成形し、これを石英管中に減圧封入し、air 雰囲気下で 650°C 、50 時間焼成した後 50°C/h で室温まで冷却し、粉砕することによって得た[7]。 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ の合成のフローチャートを Fig. 2-1 に示した。合成した試料の結晶構造は、 $\text{CuK } \alpha$ 線を用いたX線回折により確認を行った。

Fig. 2-1 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の合成方法

2-2 固体電解質の合成

固体電解質: $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ は、ヨウ化銀: AgI とタングステン酸銀: Ag_2WO_4 とを4:1のモル比で混合し、パイレックス管中で 400°C の真空焼成の後、粉砕することによって得た。なお、 Ag_2WO_4 は硝酸銀 AgNO_3 とタングステン酸ナトリウム Na_2WO_4 の水溶液から沈殿合成した[7]。合成した試料の結晶構造は、 $\text{CuK } \alpha$ 線を用いたX線回折により確認を行った。 Ag_2WO_4 の合成フローチャートを Fig. 2-2 に、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ の合成フローチャートを Fig. 2-3 に示した。

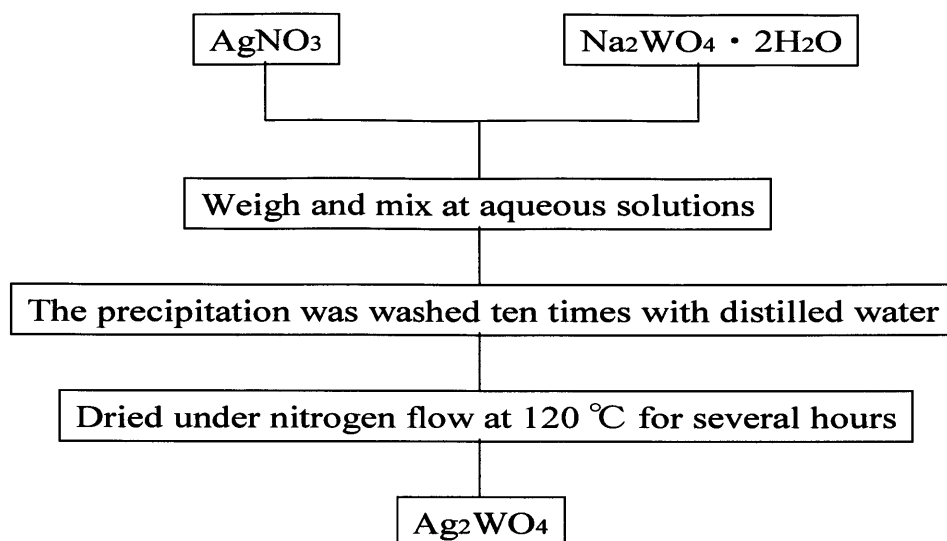


Fig. 2-2 Ag_2WO_4 の合成方法

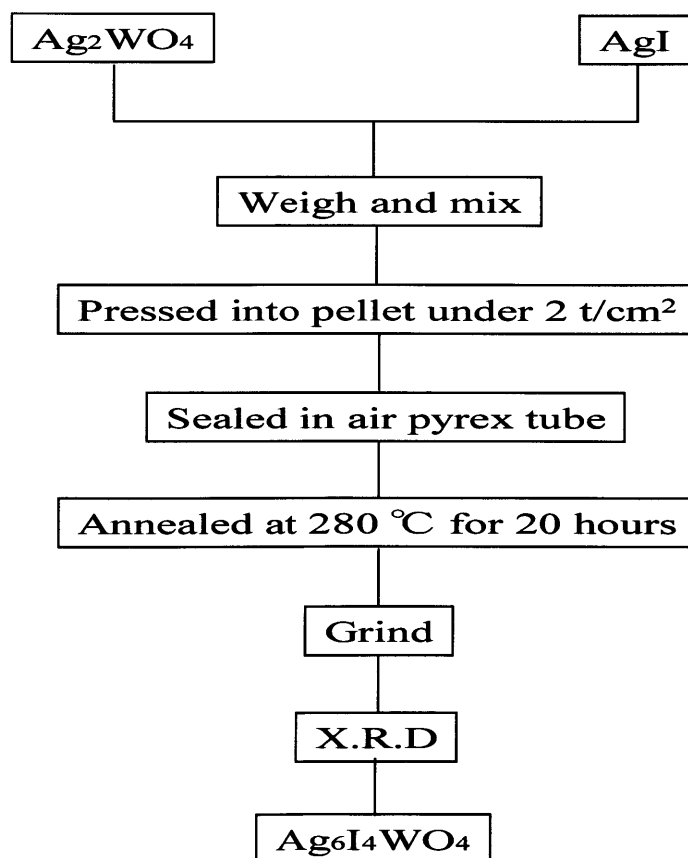


Fig. 2-3 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ の合成方法

2-3 電極合剤の作製方法

電極合剤は電極活物質と電解質を5:5の重量比で混合したものを用いた。混合方法には、混合の簡易性と均一性を持つ、ソフトボールミル混合を採用した。ソフトボールミル混合は、ボールミル容器にテフロン製ボールミルを、ボールにはアルミナ製ボール(10 mm Φ : 10個、5 mm Φ : 12個)を用い、76回転/min、2時間混合した(Fig. 2-4、Fig. 2-5)。



Fig. 2-4 ソフトボールミル混合に使用したテフロンボールミル容器とシリコーンリング

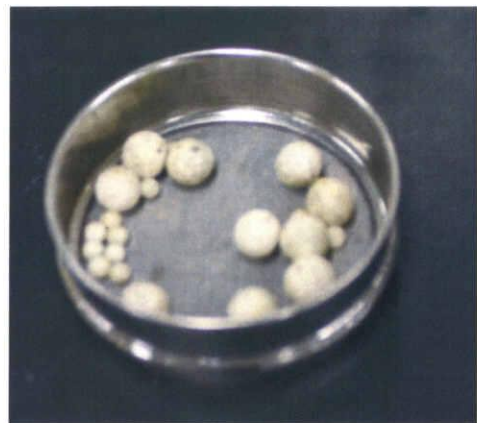


Fig. 2-5 ソフトボールミル混合に使用したアルミナボール

2-4 電池の構成

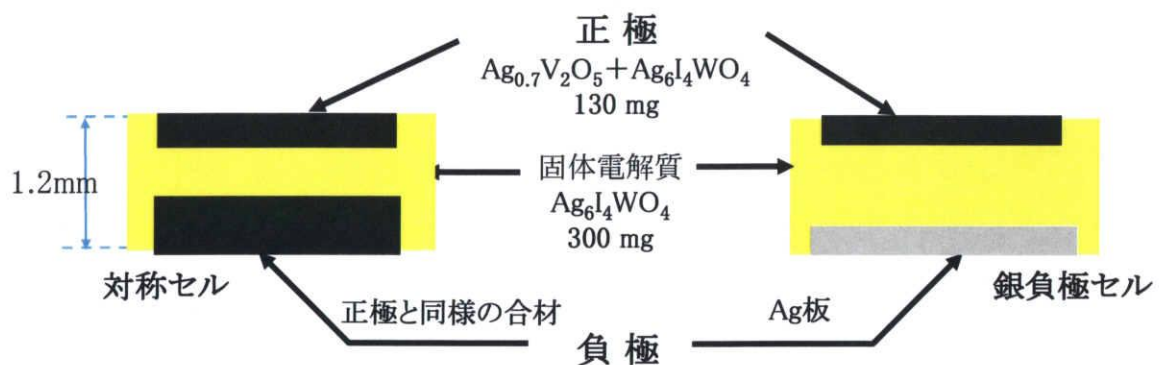


Fig. 2-6 本研究において主に作製した銀系全固体電池の基本電池構成

正極材料には、電極活物質($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$)と固体電解質($\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$)を5:5の重量比でソフトボールミル混合した電極合剤を用いた。電池としては、負極材料に正極と同様

の電極合剤を用いた対称セルと銀板を用いた銀負極セルの二種類を主に作製した。

中でも、10 mm Φ の電極ペレットを電解質層に埋め込み 12mm Φ とした電極埋め込みタイプの1:2対称セルを主に作製し研究を進めた。この1:2対称セルは正極合剤重量を130 mg、負極合剤重量を260 mg、電解質重量を300 mgと定め、充放電測定は、充放電電流密度を $137 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($100 \mu\text{A}$)とした定電流定電圧充放電測定を基本とした。

2-5 電池構成法の分類(ダイアグラム)

本研究を進めるに当たって作製した電池を①電池組成、②基本電池のタイプ、③集電体、④電池サイズ、⑤充放電時の構造に分類した。3章の「結果と考察」において報告する電池は全て以下の分類の内に所属する。3章の電池特性を示す **Fig** のキャプションには、①電池組成、②基本電池のタイプ、⑤充放電時の構造を示した。③集電体について特に表記がない時は、金属箔と金属メッシュを溶接した集電体を用いている。④電池サイズに関して特に表記がない時は、2-4で示した 12 mm Φ の電池を示す。各分類について以下にまとめた。

① 電池組成: **Fig. 2-6** に示したセル

- ・銀負極セル
- ・1:2対称セル
- ・1:1対称セル
- ・1:1.5対称セル

②基本電池のタイプ:①のセルの構成の作製方法

- A: 三層積層タイプ
- B: 電極埋め込みタイプ
- C: 乾式ペレットタイプ
- D: 湿式シートタイプ
- E: 乾式シートタイプ

③ 集電体: 電極とリード端子の通電を充分にするため、電極表面あるいは内部に挿入するもの

- ・金属箔
- ・金属メッシュ
- ・金属箔と金属メッシュを溶接により一体化した、通称金属メッシュ板

④電池サイズ: 電極・電解質ペレットの形状や電池厚

- ・電極 10 mm Φ / 電解質 10 mm Φ (10 mm Φ 金型)

- ・ 電極 10 mm Φ / 電解質 12 mm Φ (10 mm Φ 、12 mm Φ 金型)
- ・ 電極 14 \times 14 mm 角 / 電解質 15 \times 15 mm 角 (14 \times 14 mm 角金型、15 \times 15 mm 角金型)
- ・ 電極 6 \times 20 mm 角 / 電解質 6 \times 20 mm 角 (6 \times 20 mm 角金型)

⑤ 充放電時の構造: 充放電測定を行うために、基本電池を外装した時の構造

- PET管セル
- 簡易アルミセル
- ホットメルト樹脂セル
- ラミネートセル
- 積層電池用セル

2-6 基本電池の用途と作製方法

各基本電池の用途と作製方法を簡単に説明した。

A: 三層積層タイプ (Fig. 2-7)

PET管セルに使用される基本電池。PET管内で電池材料を積層させ加圧成形する。その後押し金型で加圧した状態で充放電測定を行う。成形後、管内からペレット電池を抜き出す際には、端面が擦れ、電解質側面に電極材料が付着し、短絡を起こす危険性がある。ペレット電池を抜き出した際は、紙ヤスリなどで端面を研磨し、直流抵抗を確認した後に使用する。

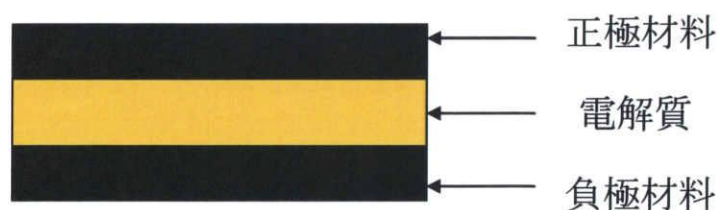


Fig. 2-7 ② 三層積層タイプの基本電池

B: 電極埋め込みタイプ (Fig. 2-8)

全固体電池の劣化要因や簡易セル構成探索を目的とし、作製した基本電池。本研究において、ペレット電池を作製する際には殆どこの基本電池で作製した。電極ペレ

ットが電解質層に埋め込まれた構造となっているため、成形後、管内からペレット電池を抜き出しても、電極部の擦れがなく短絡しない。中でも、10 mm Φ の電極ペレットを電解質層に埋め込み 12mm Φ とした1:2対称セルを主に作製し研究を進めた。簡易アルミセル、ホットメルト樹脂セルにおいてこの基本電池を使用した。

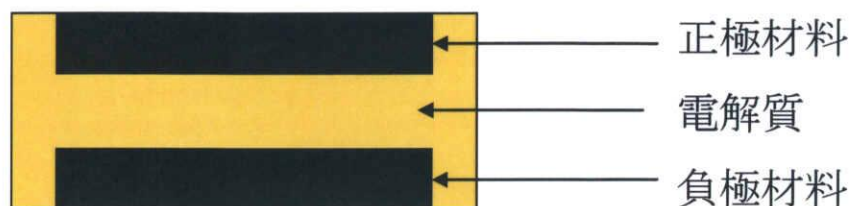


Fig. 2-8 ② 電極埋め込みタイプの基本電池

C: 乾式ペレットタイプ (Fig. 2-9)

バインダーの種類や濃度、混合方法を検討する際に作製した基本電池。バインダーを添加し、乾燥させた試料を用い、充放電特性の確認を行うために作製した。主に 10 mm Φ の電極を 12 mm Φ の電解質層に埋め込んだ基本電池を作製した。先に電解質ペレット層を作製した後、電極ペレットを両面に入れ、一体化するところに、電極埋め込み型とは違いがある。ミルサー粉碎を導入する前は、バインダー入り試料の粒子が荒かったためにこの作製方法に変更せざるを得なかったためである。

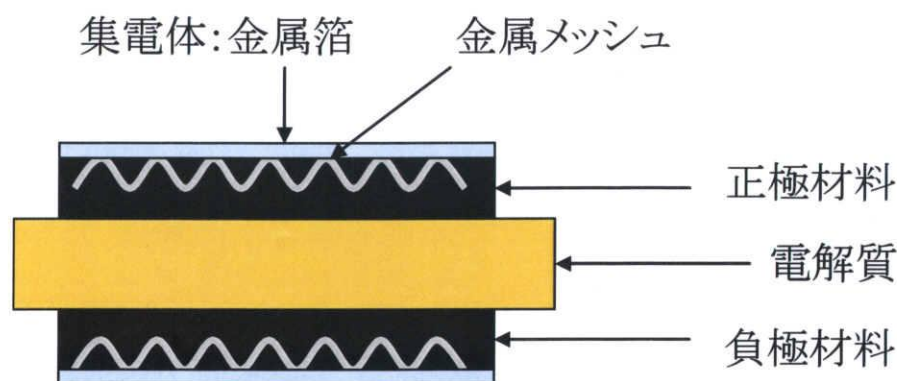


Fig. 2-9 ② 乾式ペレットタイプの基本電池

C:湿式シートタイプ (Fig. 2-10)

シート電池を作製する際に試みた方法の一つである、湿式法により作製する基本電池。電極・電解質に溶剤を加えスラリー化し、作製したいサイズのマスクや型により電極膜、電解質膜を作製する。真空乾燥により、充分溶剤を揮発させた後に、金型内に三層を積層し、加圧成形することにより基本電池を作製した。この際、電極埋め込みタイプと同様に、電解質膜は電極膜よりもひと回り大きくした。

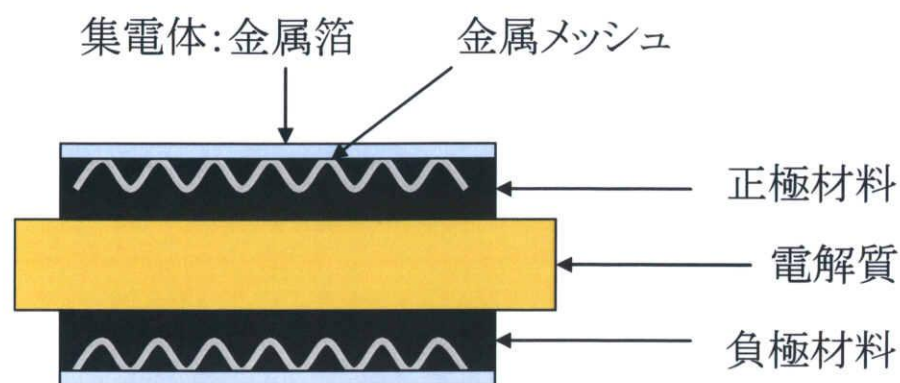


Fig. 2-10 ② 湿式シートタイプの基本電池

E:乾式シートタイプ (Fig. 2-11)

シート電池を作製する際に試みた方法の一つである、乾式法により作製する基本電池。電極シートは、離型紙上に均したバインダー入り電極合剤上に導電性メッシュを置き、これらをローラー加圧することによって得た。電解質シートは、絶縁性メッシュを用い、同様にローラー加圧により作製した。作製した電極・電解質シートは適当な寸法に切断した。金型内に三層を積層し、加圧成形することにより基本電池を作製した。この際、電極埋め込みタイプと同様に、電解質膜は電極膜よりもひと回り大きくした。

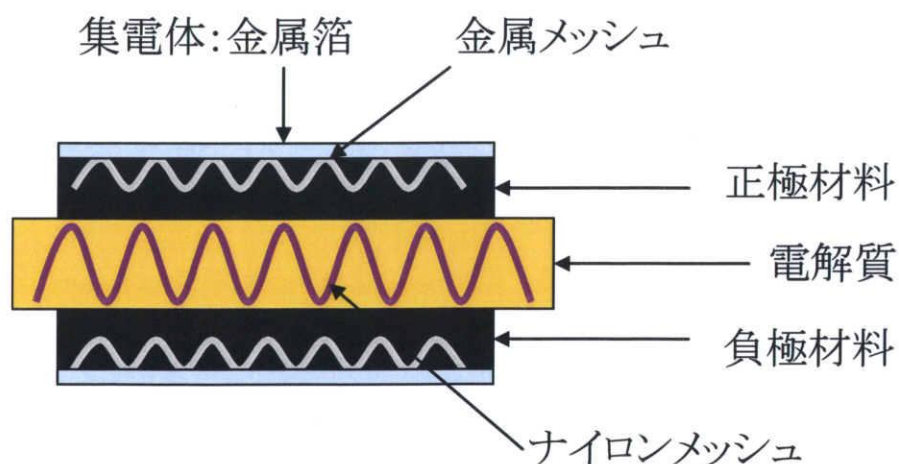


Fig. 2-11 ② 乾式シートタイプの基本電池

2-7 充放電時の構造の説明

○PET 管セル(Fig. 2-14)

PET 管内に充填された三層積層タイプの基本電池に上下から押し金型を差込んだものを、電気化学測定用セルに挿入、六角ネジを締め加圧した状態で充放電測定を行う。ペレット電池は加圧された状態充放電測定されることとなり、粉末材料を用いた固体電池が優れた充放電特性を発揮する。一般的に固体電池の充放電測定はこの PET 管セルにおいて行い、汎用セルとして知られている。作製方法はシンプルであるため、再現性が高く、電池材料特性を見るには都合がいい。本研究では、CV測定、銀負極セルの充放電測定をこの PET 管セルにより行った。そして、この PET 管セルと同等の充放電特性の得られる簡易的な電池構成の探索を行った。



Fig. 2-12 ⑤ PET 管と押し金型の写真



Fig. 2-13 ⑤ PET 管セルの写真

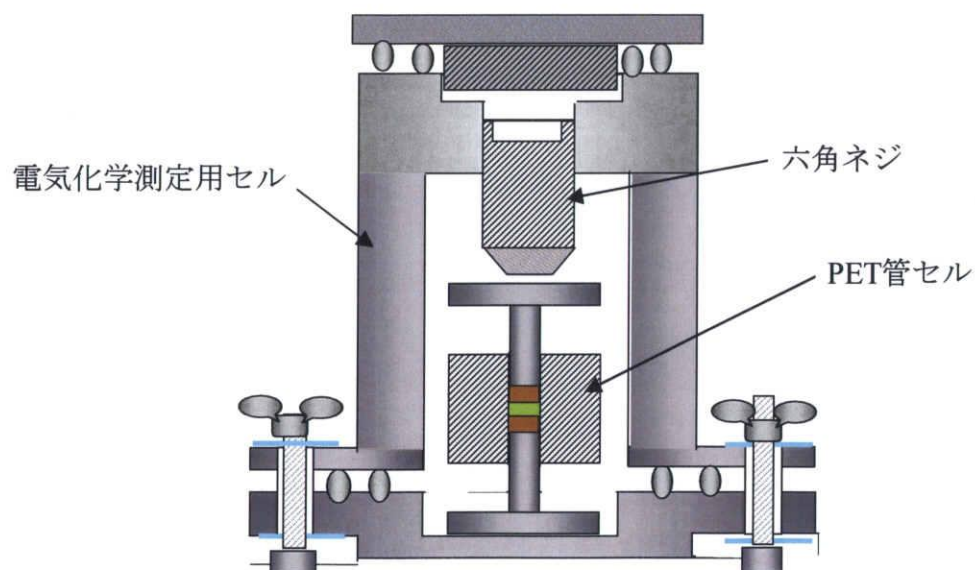


Fig. 2-14 ⑤ PET 管セルの構造

○:簡易アルミセル(Fig. 2-17)

金型内で加圧成形して出来たペレット電池を抜き出し、簡易アルミ容器の中に挿入し、六角ネジで軽く締めた状態で充放電測定を行う。主に 12 mm Φ の電極埋め込みタイプの電池を簡易アルミセルに仕上げた。この時集電体にはステンレス板をも用いた。簡易アルミ容器の周囲は、空気中の水分を遮断するため、絶縁性テープでシーリングした。様々な電池を作製し、この簡易アルミセルとし充放電測定を行うことにより、充放電容量劣化の要因を探索した。



Fig. 2-15 簡易アルミセル容器の写真



Fig. 2-16 簡易アルミセルの写真

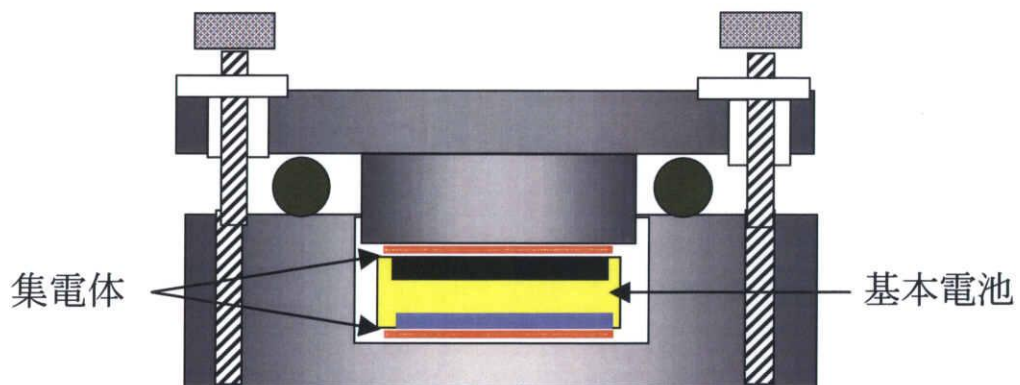


Fig. 2-17 ⑤ 簡易アルミセルの構造

は:ホットメルト樹脂セル(**Fig. 2-20**)

PET 管セル、簡易アルミセルの充放電特性や測定後の電池観察などによって得られた知見を元に、容量劣化要因を考察し、その結果作製した電池構成がこのホットメルト樹脂セルである。基本電池の集電体にリード端子を半田付けし、**Fig.2-13**に示した熱可塑性樹脂(ホットメルト)によりペレット電池を溶封し、完成させた。この電池構成は、ペレット電池に圧力を付加していないにも関わらず、優れた充放電挙動を示す。



Fig. 2-18 ホットメルト樹脂の写真



Fig. 2-19 ホットメルト樹脂セルの写真

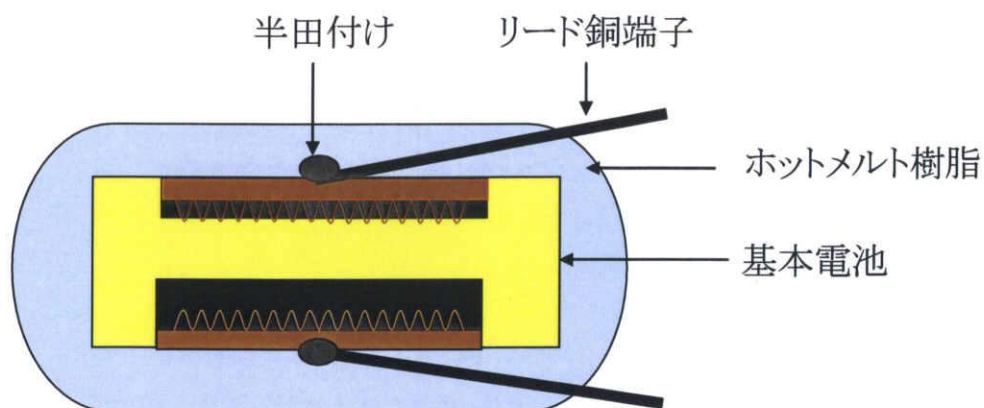


Fig. 2-20 ⑤ PET 管セルの構造

は:ラミネートセル(**Fig. 2-23**)

シート電池は、ラミネートセルとして仕上げた。シート電池は厚みが薄いため、ホットメルト樹脂セル過程で必要となる半田付け、溶融ホットメルトによる加熱を避けたためである。ラミネートセルは **Fig. 2-19** の比較的低温で接着できるパウチフィルムを使用した。集電は導電性銅テープまたはリード端子を直接洗濯バサミで接着する方法を取った。



Fig. 2-21 ラミネートセルに使用したパウチフィルム

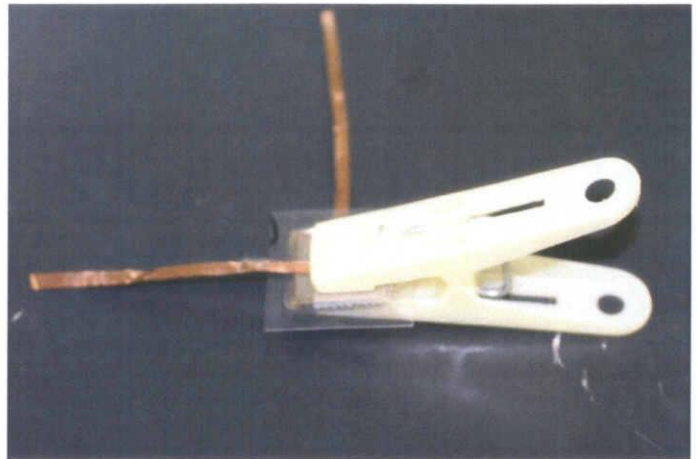


Fig. 2-22 ラミネートセルの写真

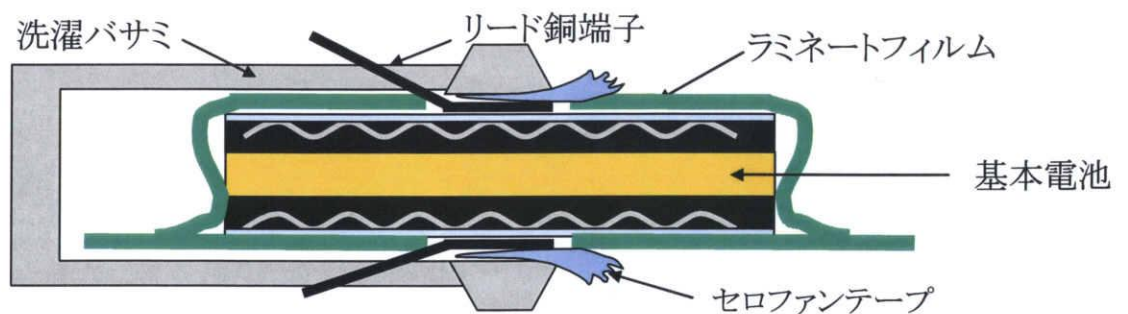


Fig. 2-23 ⑤ ラミネートセルの構造

に：積層電池用セル (Fig. 2-25)

基本電池をホットメルト樹脂により溶封した直後、ラミネートフィルムに挟み、形を整え完成させた。電子機器作動用に作製した 10 セル直列積層電池はこの電池構成に仕上げた。また 6×20 mm サイズの単電池の充放電測定を行う際にもこの方法を採用した。ホットメルト樹脂セルやシートセルにおいて使用した技術の集大成とも言えるべき電池構成である。積層電池用セルの写真を Fig. 2-24 に、その構造図を Fig. 2-25 に示した。



Fig. 2-24 ⑤ ラミネートセルの写真

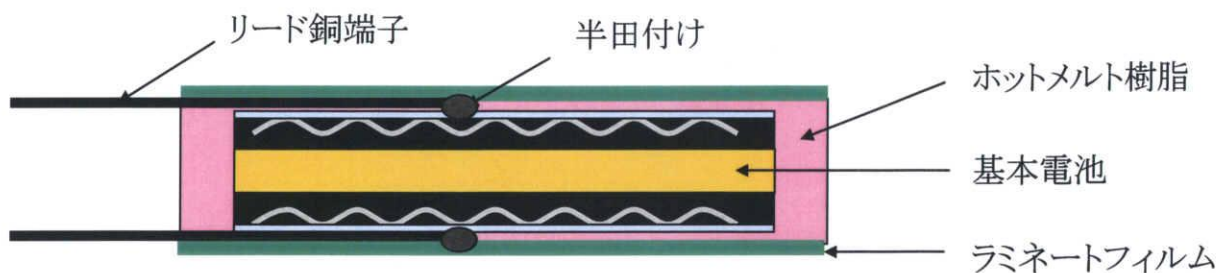


Fig. 2-25 ⑤ 積層電池用セルの構造

2-8 バインダーの種類とバインダー溶液の調整

シート電池を作製する際に必要となるバインダーには、過去に JSR 社が同じ銀系固体電池の研究において使用していたバインダーを用いた。バインダーは SBS、SEBS、BMI を 4:15.36:7.6 の重量比で混合したものを使用した。バインダー溶液は、この重量比で計量した 53.92 mg のバインダーを 100 ml のトルエン溶剤に加え、超音波洗浄器に約1時間浸すことにより溶解させ、作製した。

2-9 バインダーの混合方法

まず、電解質にバインダーを添加する方法について記す。例として、電解質重量に対して、2 %重量のバインダーを添加する時の方法について **Fig.2-26** 示した。初めに、目的とするバインダー重量(2 %)の 4 倍のバインダー重量(8 %)が含まれる様に、トルエン溶液を電解質に添加する。バインダー重量とは、SBS、SEBS、BMI の合計重量を指す。トルエンはドライヤーを使うなどして揮発させ、その後充分乾燥させる。

次に作製した 8 %バインダー入り電解質と同重量のバインダー無添加電解質を混合し、ミルサーで粉砕し、4 %バインダー入り電解質とする。再び作製した 4 %バインダー入り電解質と同重量のバインダー無添加電解質を混合し、ミルサーで粉砕し、2 %バインダー入り電解質を作製する。最後のミルサー粉砕後には、150 メッシュのフルイに通し、完成とした。

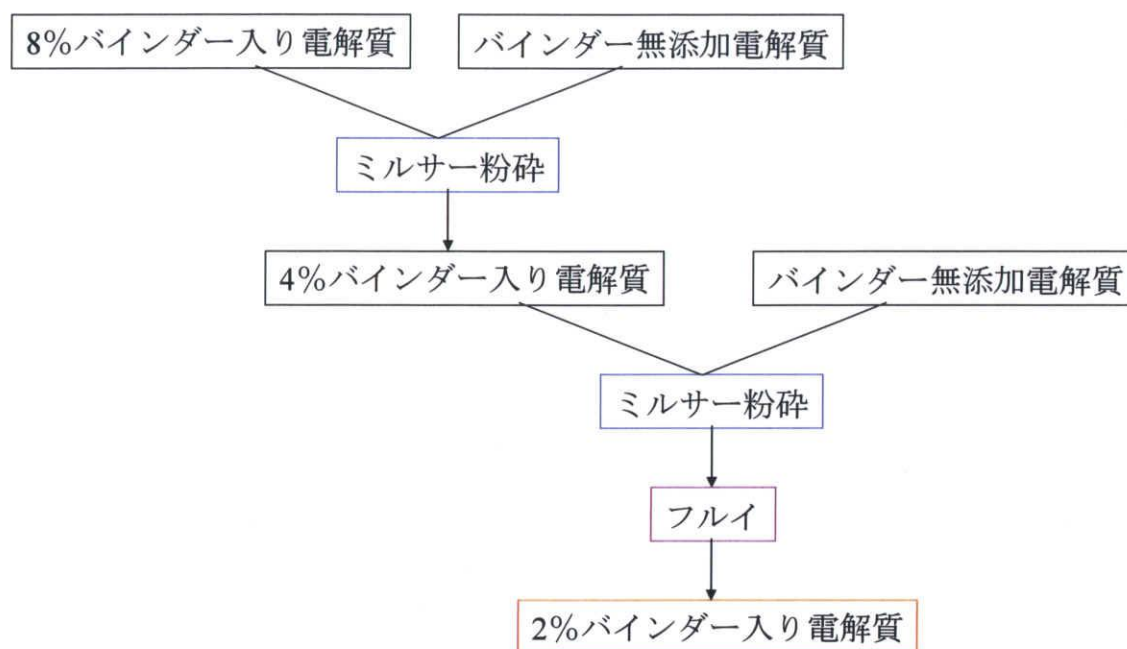


Fig. 2-26 2 %バインダー入り電解質の作製方法

次に、電極活物質にバインダーを添加する方法について記す。例えば電極活物質重量に対して、2%重量のバインダーを添加する時の方法を **Fig.2-27** 示した。**Fig. 2-26** のバインダー入り電解質の際と同様に、4%バインダー入り電解質を作製する。作製した4%バインダー入り電解質と同重量のバインダー無添加電極活物質を混合する。混合は、電極合剤を作製する時と同じく、ソフトボールミル混合を行った。ソフトボールミル混合後、150 メッシュのフルイに通し、完成とした。

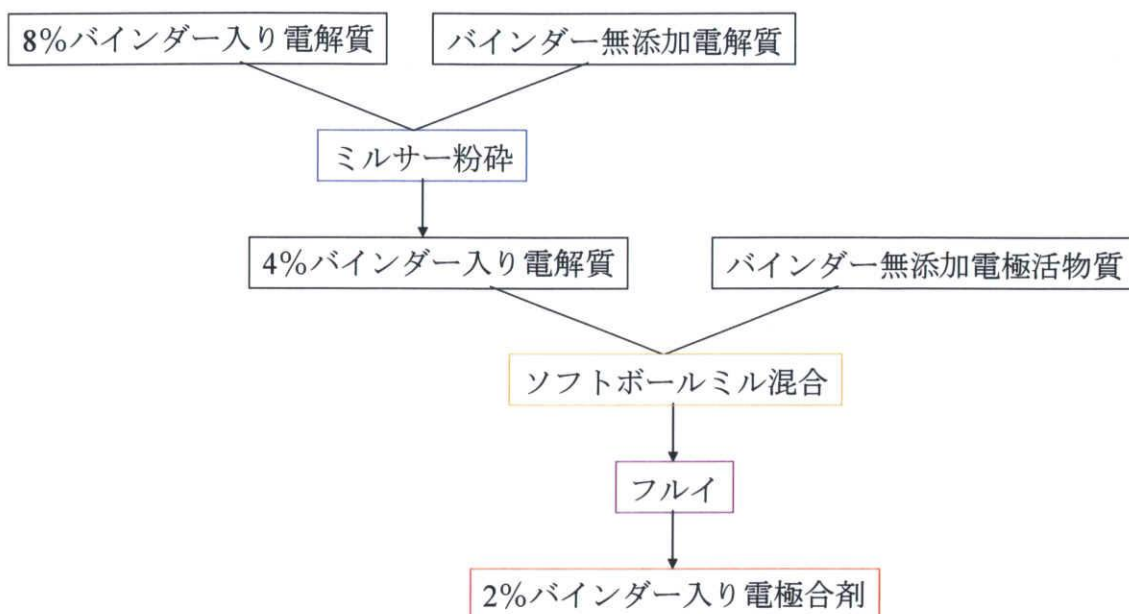


Fig. 2-27 2%バインダー入り電解質の作製方法

なお、バインダー入り試料の粉砕に用いたミルサーは、**Fig.2-28** に示したお茶っ葉擦り器を応用した。また、150 メッシュのフルイの写真を **Fig. 2-29** に示した。



Fig. 2-28 バインダー入り試料の粉砕に用いたミルサー



Fig. 2-29 150 メッシュのフルイ

2-10 3章で行った実験の目的と内容

3章の「結果と考察」では、3-1から3-5の五つの節に分けて報告する。各節での実験目的と実験内容を箇条書きにより簡単に示した。

3-1:「全固体電池の容量劣化要因と電池構成法の検索」

(目的): 固体電池のサイクル劣化要因について探索すると共に、電池材料のポテンシャルを十分に発揮できる簡易的なセル構成を考案すること

(実験内容)

- ・ 銀負極セルを三層積層タイプで作製し、PET 管セルで充放電測定
- ・ Inを負極に用いた電池を三層積層タイプで作製し、PET 管セルで充放電測定
- ・ 銀負極セルを電極埋め込みタイプで作製し、簡易アルミセルで充放電測定
- ・ 銀デンドライドの SEM 観察
- ・ 1:2対称セルを三層積層タイプで作製し、簡易アルミセルで充放電測定
- ・ 1:2対称セルを電極埋め込みタイプで作製し、簡易アルミセルで充放電測定
- ・ 周囲をテフロンリングで補強した1:2対称セルを電極埋め込みタイプで作製し、簡易アルミセルで充放電測定
- ・ 1:2対称セルを電極埋め込みタイプで作製し、ホットメルト樹脂セルで充放電測定
- ・ リチウム系全固体二次電池を電極埋め込みタイプで作製し、ホットメルト樹脂セルで充放電測定

3-2:「内部抵抗低減に向けての改善策」

(目的): 銀系固体電池の内部抵抗を減らし、電子伝導性を改善すること

(実験内容)

- ・ 1:2対称セルを電極埋め込みタイプで作製した、ホットメルト樹脂セルのパルス電流測定
- ・ クランプにより加圧を行ったときのホットメルト樹脂セルの変化
- ・ シンタリングプレス法で作成した1:2対称セルの充放電測定とパルス電流試験
- ・ ウォータープレス法で作成した1:2対称セルの充放電測定
- ・ 電極合剤の混合比検討
- ・ ピレン処理による活物質の電子伝導性向上の可能性
- ・ 活物質の合成条件の検討(焼成温度に関する検討)
 - 各試料の結晶状態をX線回折測定により比較
 - 各試料を CV 測定により比較
 - 各試料を SEM 観察により比較

- 各試料を用い作製し、電池の充放電挙動を比較
- ・ 活物質の合成条件の検討(焼成時間に関する検討)
 - 各試料の結晶状態をX線回折測定により比較
 - 各試料を CV 測定により比較
 - 各試料を SEM 観察により比較
 - 各試料を用い作製し、電池の充放電挙動を比較

3-3:「シート電池の作製」

(目的):銀系固体電池でシート電池を作製すること

(実験内容)

- ・ バインダーの混合方法の検討
- ・ シート電池の作製
 - 基本電池を湿式薄型タイプにより作製
 - 基本電池を乾式ペレット加圧タイプにより作製
 - 基本電池を乾式ローラー加圧タイプにより作製

3-4:「銀系全固体電池の積層化に対する作動信頼の検証」

(目的):銀系固体電池の積層に対して必要な活物質の許容領域を把握すること

(実験内容)

- ・ 銀負極セル、電解質単独の CV 測定より、許容電位範囲の推定
- ・ 定電圧過充電試験
- ・ 過充電試験を行ったセルを充放電測定
- ・ 5 セル直列積層電池の作製

3-5:「電子機器動作用の直列積層銀系全固体電池の開発」

(目的):実際に積層電池を作製し、10 セル直列積層電池を作製すること

(実験内容)

- ・ 6×20 mm 角セルの作製
- ・ 6×20 mm 角セルを単電池とした 10 セル直列電池の作製
- ・ 6×20 mm 角セルの放電電流の変化
- ・ 6×20 mm 角セルの電池厚(電極重量)の変化
- ・ 6×20 mm 角セルの合剤混合比の変化
- ・ 6×20 mm 角セルを単電池とした 10 セル直列電池の再作製

2-11 各種測定装置説明

本研究を主に使用した実験装置についてその原理と測定条件を示した。

2-11-1 X線回折測定

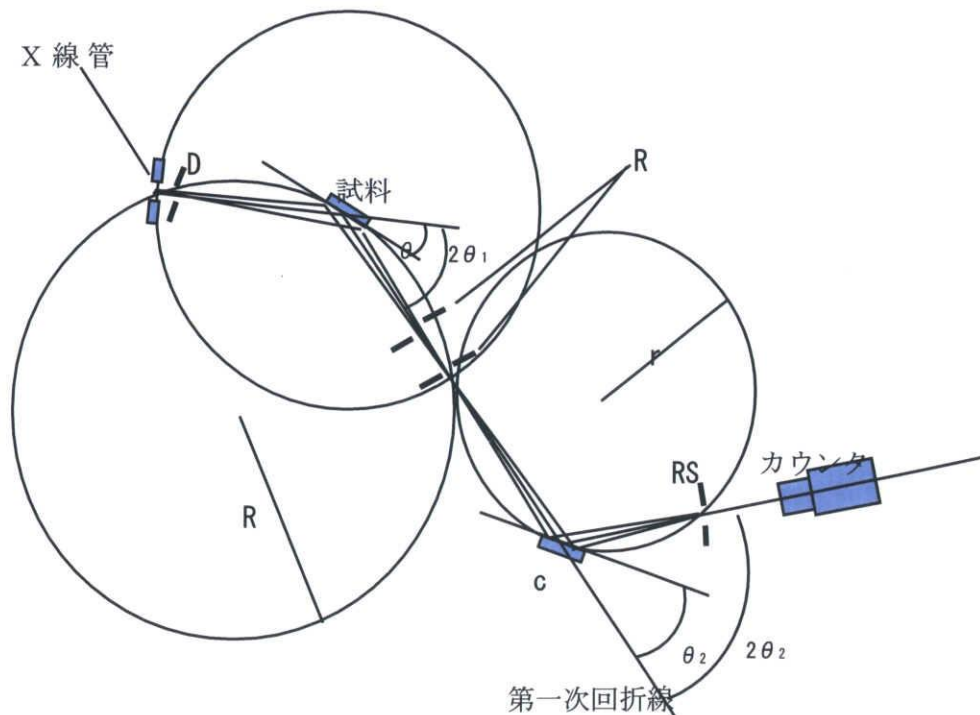
X 線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の状態を解明する手段として非常に有用な方法であり、本研究においても試料の同定や、結晶構造の変化を見るために X 線回折測定を行った。

X 線回折装置の構成は大きく分類して次のような 4 つの部分から成る。

- 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 2θ 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。

X 線回折測定装置の基本構造の図を **Fig. 2-30** 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して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料に当たる。そして、試料で反射された回折 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、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究では、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) (**Fig. 2-31**) 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 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。測定にはガラス製の試料ホルダーを用い、管電圧 40 kV、管電流 150 mA で作動させ、ステップスキャンで $2\theta=10\sim60^\circ$ の範囲にてスキンスピード 1~5 sec/step、サンプリング幅 0.03° にて行った。



θ_1 : 試料の回転角

θ_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

Fig. 2-30 粉末 X 線回折原理図



Fig. 2-31 X 線回折装置

理学電気株式会社製「ロータレックス RU-200B」回転対陰極形強力 X 線装置

2-11-2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

合成し得られた粉末試料粒径および充放電後のセル観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。SEM の基本構造を Fig. 2-32 に示す。電子銃から放出された電子線はレンズによって絞られ走査コイルによって試料表面上を走査する。走査によって生成した反射電子を電子検出器で受け電子信号によって CRT 上に像を映し出す。像のコントラストは主として試料表面の幾何学的構造による散乱二次電子の量による。今回のサンプルは試料台に両面テープで固定し、金を蒸着させ観察を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) は(株)日立製作所制作走査型電子顕微鏡 S-2300(SEM:Scanning Electron Microscope:8)を用いた (Fig. 2-33)。

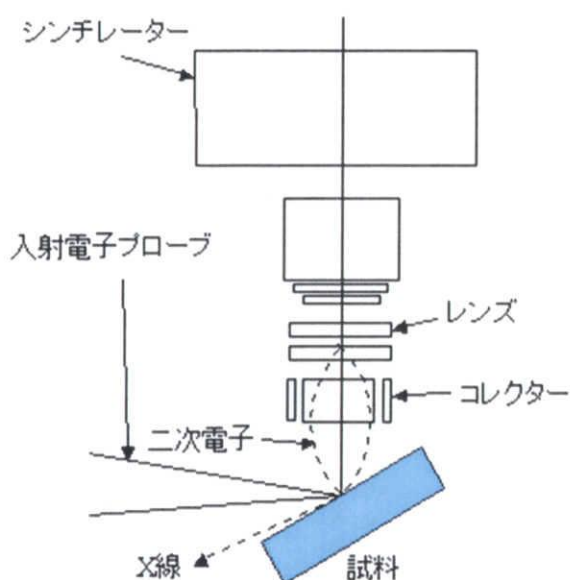


Fig. 2-32 走査型電子顕微鏡 (SEM) 原理図



Fig. 2-33 走査型電子顕微鏡 (SEM)

(株)日立製作所制作走査型電子顕微鏡 S-2300(SEM:Scanning Electron Microscope:8)

2-11-3 サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

作用電極の電位を時間とともに一定速度でゆっくり変化させれば、そのとき得られる電流－時間曲線はそのまま電流－電位曲線に対応する。このようにして電流－電位曲線を測定する方法は、一般には、ボルタンメトリー(voltammetry)とよばれる。物質によって反応する電位が異なるので電位からは反応物の定性分析が、電流からは濃度に依存するため定量分析に利用できる。このように、ボルタンメトリーによって比較的簡単に物質の定性分析や定量分析を行うことが出来る。また、この測定は電極反応の解析にも大変有用である。

時間に比例して電位を変化させ、その時に流れる電流を電位－電流曲線として記録する方法を電位走査法(potential sweep method)というが、繰り返して電位走査する場合はサイクリックボルタンメトリー(CV)と呼ばれる。これは、反応の起こる電位、反応の速さ、反応生成物の反応性など、電極表面で起こっている反応を定性的に把握することもできる最も手っ取り早い方法の一つであり、電気化学分野のみならず無機化学、分析化学、生化学、高分子化学など様々な分野でよく利用される。

原理

今、 $R \rightleftharpoons O + ne^-$ で表される単純な可逆系の電極反応の場合を考えてみると、得られる電流－電位曲線(サイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)という)を **Fig. 2-34** に示す。電流ピークが生じるのは、過電圧の増大に伴って反応量が減少して電流が小さくなる効果によると説明される。すなわち、電位をアノード側に走査すると、過電圧の増大につれて R の酸化速度は増大し電流は大きくなる。電流の増大は電極表面における R の減少をもたらし、ついには 0 となり、電流は拡散支配となる。電位を比較的速い一定速度で走査するので、拡散層の厚さは一定とはならず、アノード分極の増大につれて大きくなる。その為、拡散層における反応物の濃度勾配が小さくなり、単位時間当たりに反応物が電極表面に補給される量が少なくなる。この結果、電流は小さくなる。また、電位走査をカソード方向に反転した後、カソード過電圧が増大すると、還元電流ピークが現れる。これはアノード走査中に電極近傍で生成した酸化体が還元されるためである。

この様な可逆系においては、25℃でのピーク電流 (peak current) i_p 、ピーク電位 (peak potential) E_p (アノードピーク電位 E_{pa} 、カソードピーク電位 E_{pc}) および波電位 (half-peak potential、ピーク電流の半分の値を与える電位をいう) $E_{p/2}$ はそれぞれ次のような式で表される。

$$i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

$$E_p = E_{1/2} \pm 1.109RT/nF = E_{1/2} \pm 0.0285/n \quad (+:E_{pa}, -:E_{pc})$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2RT/nF = 0.0565/n$$

ここで、 $E_{1/2}$ はポーラログラム (polarogram) における半波電位 (half-wave potential) である。単位は i_p (A)、 A (cm^2)、 D (cm^2/s)、 c (mol/dm^3)、 v (V/s)、 E_p 、 E_{pa} 、 E_{pc} 、 $E_{1/2}$ (V) である。

これに対して、 $R \rightarrow O + ne^-$ で表される不可逆系の電極反応の場合には 25°C で次式となる。

$$\begin{aligned} i_p &= 299n(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} cv^{1/2} \\ E_p &= E_{1/2} \pm (RT/\alpha n_a F) \{0.780 + \ln(D^{1/2}/\bar{k}^0) + 1/2 \ln(\alpha n_a F v / RT)\} \\ &\quad (+:E_{pa}, -:E_{pc}) \\ |E_p - E_{p/2}| &= 1.857RT/\alpha n_a F = 0.0477/\alpha n_a \end{aligned}$$

ここで α は移動係数、 n_a 律速段階で移動する電子数であり、 \bar{k}^0 は電位に無関係な速度定数 (標準速度定数) である。

なお、サイクリックボルタンメトリーにおいては、電極反応の可逆性は電位走査速度 v の大きさによって変わり、 v が大きい場合に不可逆であっても、 v を小さくすると可逆の場合に近づいてくる。可逆性の目安としては、 25°C において $D_R = D_O = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $\gamma_R = \gamma_O = 1$ および $\alpha = 0.5$ のとき、 v (V/s) と \bar{k}^0 (cm/s) の大小によって、次のように与えられている。

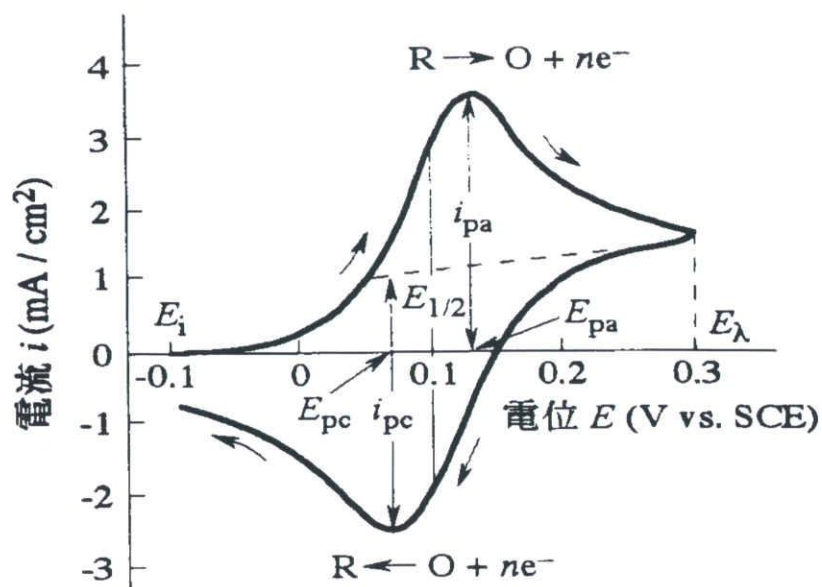
$$\begin{aligned} \text{可逆(reversible)系} &: \bar{k}^0 > 0.3(nv)^{1/2} \text{ のとき} \\ \text{準可逆(quasi-reversible)系} &: 0.3(nv)^{1/2} > \bar{k}^0 > 2 \times 10^{-5}(nv)^{1/2} \text{ のとき} \\ \text{不可逆(irreversible)系} &: \bar{k}^0 < 2 \times 10^{-5}(nv)^{1/2} \text{ のとき} \end{aligned}$$

一般に、サイクリックボルタモグラムの解釈するには分極の加減、電位走査速度の加減、攪拌の有無、濃度変化などが役立つ。例えば、分極の増大につれていつまでも電流が増大するのは、溶媒や支持電解質の分解、電極の溶解などが考えられる。溶媒の分解ならば電極から気泡の発生がみられることが多く、また、電極 M の溶解ならば、



の平衡電位の近傍から電流が立ち上がるのが普通である。水素原子の吸着や薄い酸化物層形成の場合には、ピークの面積から求めた電気量がほぼ一定であり、ピークの面積は電位走査速度にだいたい比例する。さらに、電解液を攪拌することによって、攪拌の影響を受けにくい被膜の形成などと、攪拌の影響が大きい溶液からの反応物の補給とを区別できる。

装置は英国 Solartron 社製 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1287 を使用した (Fig. 2-35)。



E_i :初期電位 E_λ :反転電位

Fig. 2-34 可逆な電極反応 $R \rightleftharpoons O + ne^-$ に対するサイクリックボルタモグラム



Fig. 2-35 本研究において CV 測定・インピーダンス測定・パルス電流試験を行った装置
英国 Solartron 社製 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1287

2-11-4 充放電測定

作製した電池は、充放電測定を行うことにより、電池特性の把握を行った。充電測定方法としては、一定の電流を流し充電する定電流充電と、電圧を一定に保持させるような電流を流し充電する定電圧充電の二種類がある。

今回は、これら二種類の充電条件を組み合わせた、定電流・定電圧充放電 (CC-CV) 測定を行った。最大 Cut-off 電圧まで定電流測定を行い、その後電流値が $30\sim40\ \mu\text{A}$ になるまで定電圧充電を行った。定電圧測定を行うことで電池の分極を抑制し、その後の放電容量やサイクル特性の向上に繋がる。

本研究で作製した電池は、電極面積に対し、 $137\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度による定電流充放電を主に行った。

充放電測定装置には、NAGANO 製の充放電測定装置を使用した。



Fig. 2-36 NAGANO 製充放電装置



Fig. 2-37 TOYO 製充放電装置

2-11-5 インピーダンス測定

電極反応を議論するにあたり、その界面で起こっている反応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、直流で測定すると得られる抵抗の値は脱溶媒和、インターカレート、内部拡散の成分全てを含んでしまう。一方、交流法では電圧を印加したときの各抵抗成分の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ようになる。

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。得られた円弧において、原点に最も近い側は周波数が大きく、原点から遠ざかる程周波数が小さくなる。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。（コールコール・プロット）

装置は英国 Solartron 社 IMPEDANCE / GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 を使用した（Fig. 2-35）。

2-11-6 パルス電流測定

充電された電池に大きなパルス電流を流し、その時の電圧の変動を見ることにより、電池素子の内部抵抗を見るための方法である。

パルス電流測定は、「5 mA (6.75mA/cm²) のパルス電流掃引時間：2 秒間、その後、電流停止時間：8 秒間」を 1 セットとし、このセットを 100 回繰り返し行った。

装置は英国 Solartron 社 IMPEDANCE / GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 を使用した（Fig. 2-35）。

第 3 章

結果と考察

3-1 全固体電池の容量劣化要因と電池構成法の探索

3-1-1 全固体電池の成形上の利点と問題点

集電体、電池活物質、固体電解質をそれぞれスパッタリング法などにより成膜し作製した薄膜型全固体電池は、優れたサイクル特性を示すことが報告されている。例えば、Jones らの報告[5]にもあるように、一万サイクルの充放電を繰り返してもほとんど放電容量の低下は見られていない(**Fig. 3-1-1**)。しかしながら、このような薄膜電池では電極の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以下であるため、充放電容量が小さく、大容量化は困難である。

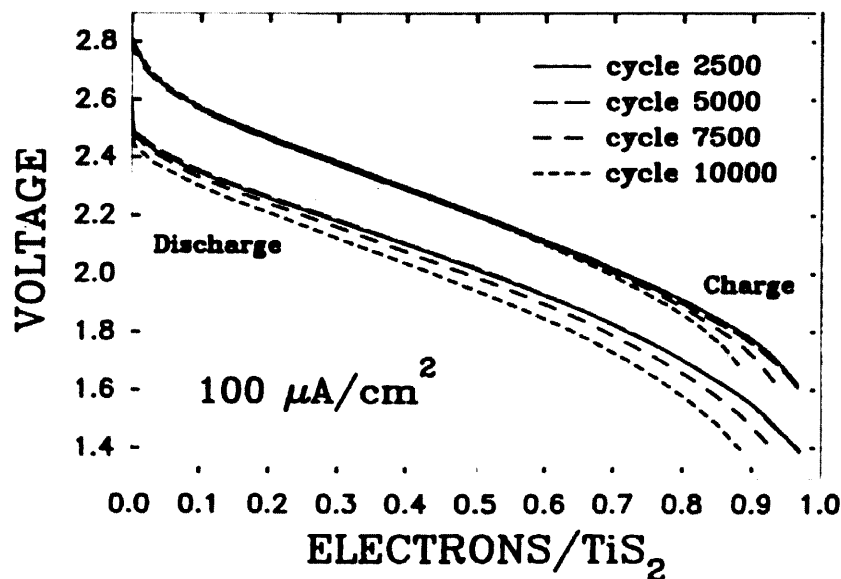


Fig. 3-1-1 スパッタリングにより形成した薄膜電池の充放電サイクル特性

S.D.Jones, J.R.Akridge, S.S.I. 86-88 (1996)1291-1294

充放電容量を増やすために固体電極活物質粉末・固体電解質粉末を混合し圧縮成形して電極を作製する場合には、作製したペレット電池の周囲や縦方向に圧力を付加しなければ、電池性能が大きく低下する。よって全固体電池の充放電は、絶縁性樹脂で作られた円筒容器内に、電池材料を充填させ、ステンレス金型を差込み、圧力を加えた状態で行う必要がある。このため、現在の全固体電池は電池作製のための加工性に乏しく、実用化、工業化のために必要となるコストが大きくなる。

Fig. 3-1-2 は $\text{LiCoO}_2 / \text{glassSE}(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4) / \text{In}$ の電池構成で電解質、電極活物質を粉体成形し作製した全固体リチウム二次電池の充放電サイクル特性である[6]。100 %深度で充放電を繰り返した時には、10 サイクル後の放電容量は初期容量の $1/3$ 程度に劣化していることが分かる。従って、全固体二次電池を実用化させるためには、充放電サイクルに伴う容量劣化要因の究明と対策が急務である。

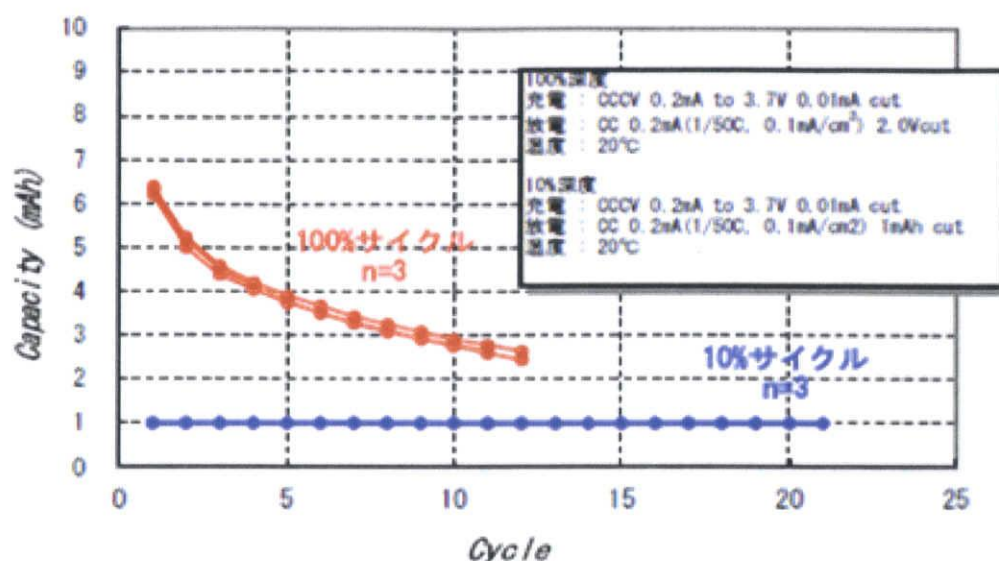
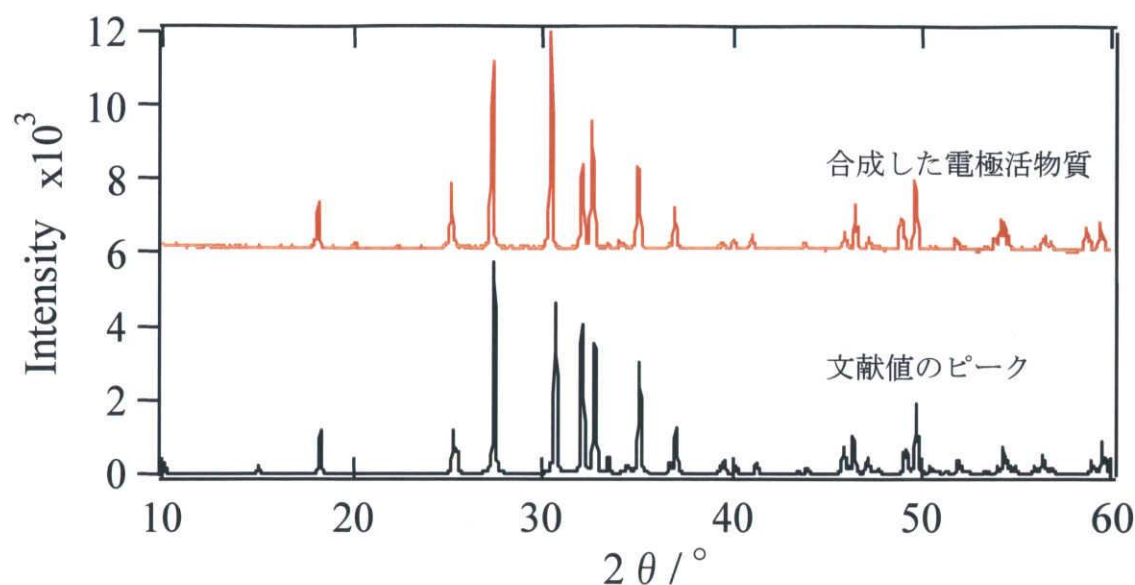


Fig. 3-1-2 粉体成形し作製した全固体リチウム二次電池のサイクル特性
($\text{LiCoO}_2 / \text{glassSE}(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4) / \text{In}$) のサイクル特性

本章では、粉末電池材料を用いた全固体電池において問題となっている、充放電時のサイクル劣化の要因を探索することを目的とした。我々は空気中で安定な銀系全固体電池に着目した。空気中でも扱いが可能である銀系全固体電池であれば、様々な電池構成で電池を作製し、電池性能を調べ、測定後のセルの様子を観察することが可能である。充放電劣化要因を探索することで、加圧型セル (PET 管セル) と同等の電池特性を発揮できる簡易的なセル構成を見つけることも目的とした。

3-1-2 電極活物質の合成

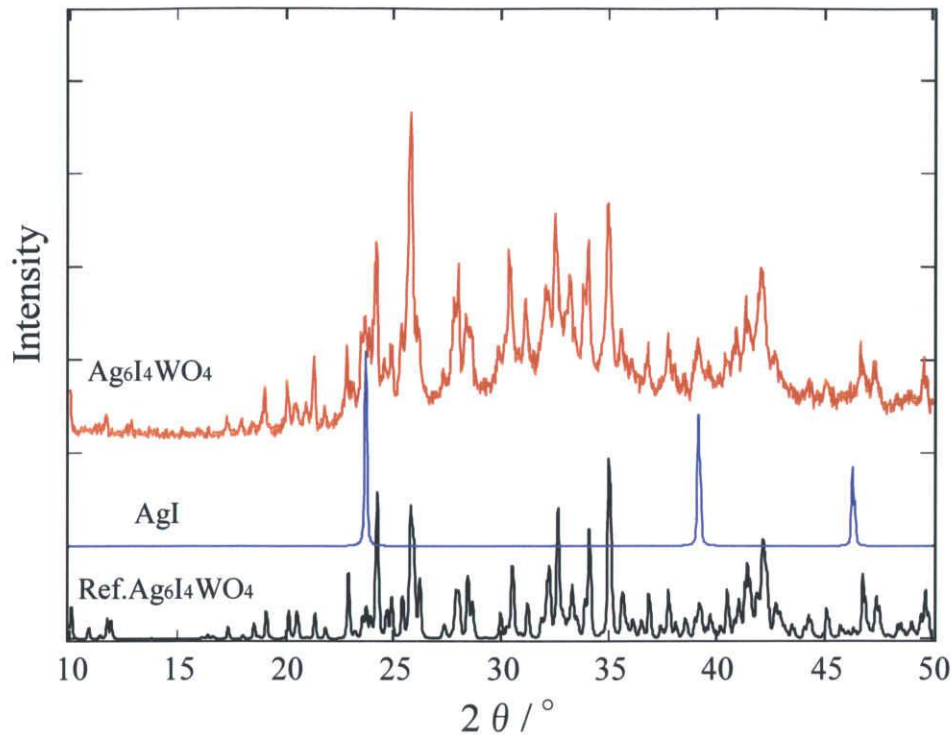
電極活物質: $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ は銀粉と五酸化バナジウム粉末をモル比で 7:10 となるように秤量、混合し、 2 t/cm^2 の圧力でペレット状に成形した。これを石英管中に減圧封入し、Air 雰囲気下で 650°C 、50 時間焼成したあと、 50°C/h で室温まで冷却し、粉碎することによって得た。作製した試料は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折測定により確認を行った。その測定結果を Fig. 3-1-3 に示す。不純物のピークはなく、目的とする $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ が合成できている。

Fig. 3-1-3 電極活物質 ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) の X.R.D

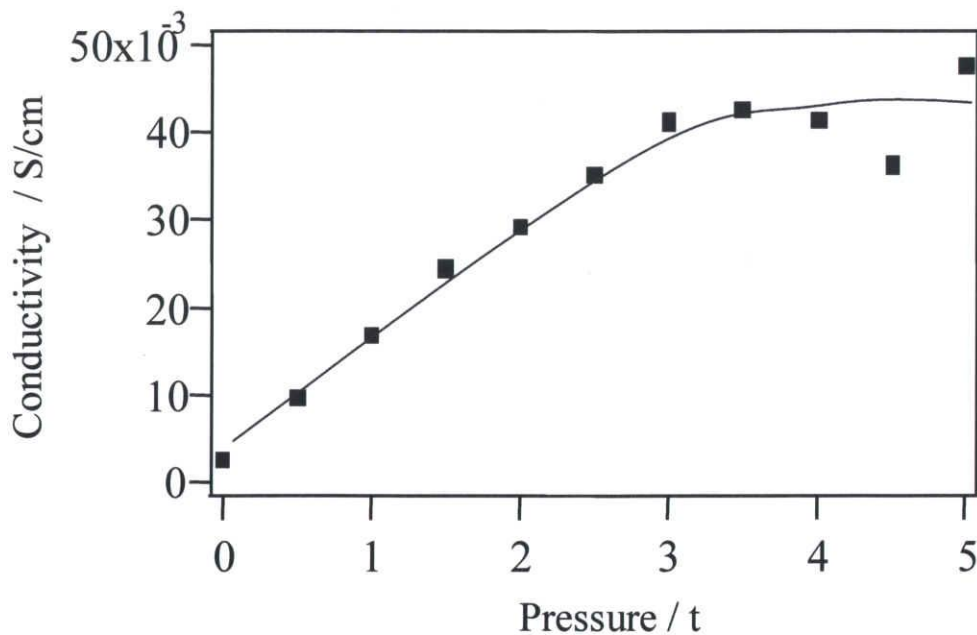
3-1-3 固体電解質の合成

電極固体電解質: $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ は、ヨウ化銀: AgI とタングステン酸銀: Ag_2WO_4 とを 4:1 のモル比で混合し、パイレックスガラス管中で 400°C の真空焼成の後、粉砕することによって得た。なお、 Ag_2WO_4 は硝酸銀: AgI とタングステン酸ナトリウム: Na_2WO_4 の水溶液より沈殿合成して得た。作製した試料は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折測定により確認を行った。その結果を Fig. 3-1-4 に示す。 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ は明確なピークを示さず、アモルファスである可能性がある。合成した $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ のピークには、未反応の AgI のピークが含まれていることが確認できた。

そこで、イオン伝導度を測定することにより、過去の文献との比較と、充放電測定を行うことにより、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ のイオン伝導体としての使用可能性について検討を行った。

Fig. 3-1-4 固体電解質 ($\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$) の X.R.D

プレス圧の変化に伴う電解質のイオン伝導度を Fig. 3-1-5 に示した。イオン伝導度は PET 管 に電解質 100 mg を 0.5 t プレスにより加圧成形し、電解質にプレス機により圧力を付加した状態でインピーダンス測定を行うことにより求めた。3 t まではイオン伝導度が比例的に上昇し、それ以降平坦化した。平坦化した際のイオン伝導度は Fig. 1-3 の Aldo らの報告にある $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と高いイオン伝導度を示した。

Fig. 3-1-5 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ のイオン伝導度のプレス圧依存性

なお、**Fig. 3-1-5** の結果より、電池を一体化する際には、イオン伝導度が平坦化したと思われる 4 t のプレス圧において行うこととした。

3-1-4 銀負極セルの作製(PET 管セル)

この電極活物質、電解質を用い全固体電池の作製を行った。まずは序論の **Fig. 1-5** のサイクリッククロノポテンショグラムと同様のセル構成において、充放電が可能であることを確認すると同時に、銀板の負極活物質としての使用可能性について調べた。

基本電池は **Fig. 3-1-6** に示した様に三層積層タイプとした。正極材料には電極活物質： $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ と電解質： $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ が重量比で 5:5 となるように混合した電極合剤を 130 mg 用い、電解質には 300 mg を用い、負極には 9 mm Φ の銀板を用いた。充放電測定は、基本電池を PET 管内に埋め込み、電気化学測定用セルに挿入した加圧型セル(PET 管セル)を作製した(**Fig. 3-1-7**)。このセルの充放電サイクル挙動を **Fig. 3-1-8** に示した。

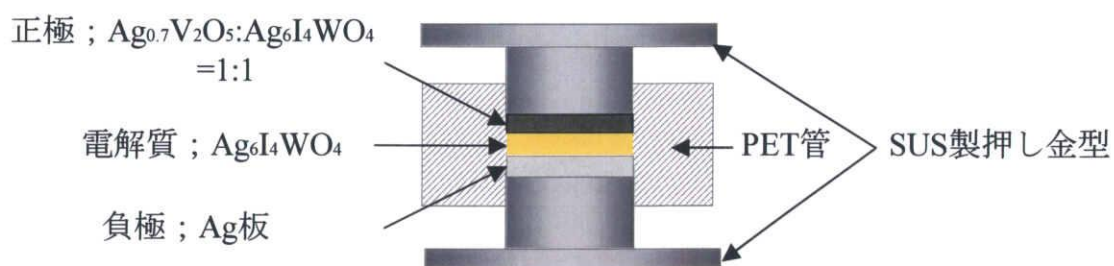


Fig. 3-1-6 PET 管内に積層させた三層積層タイプの銀負極セル

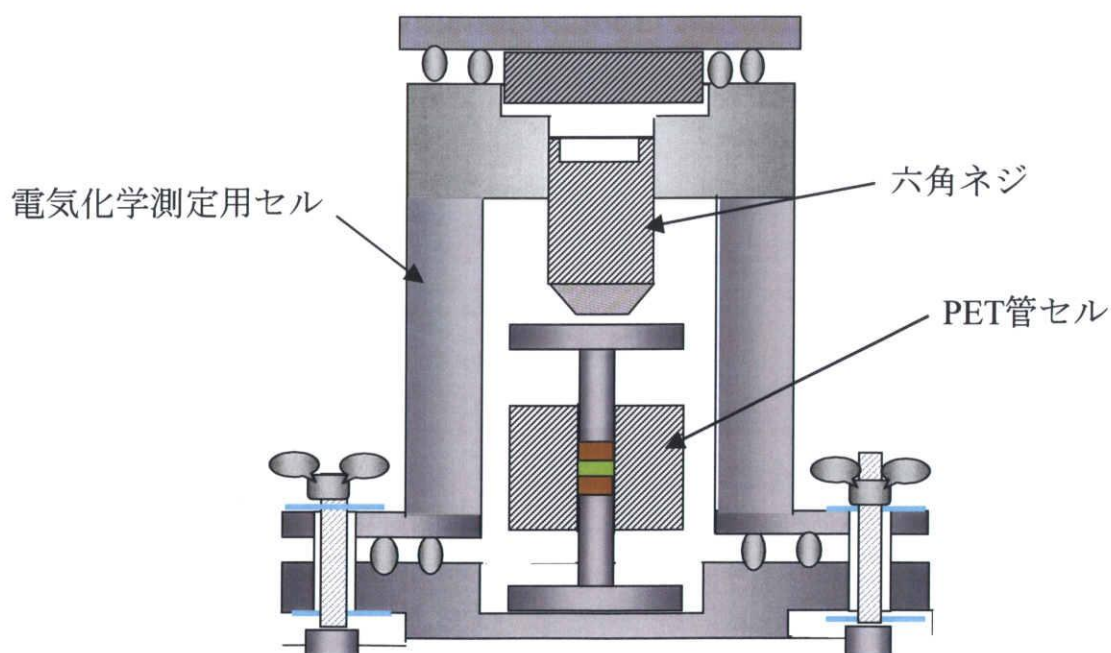


Fig. 3-1-7 電気化学測定用セルに PET 管を封入(PET 管セル)

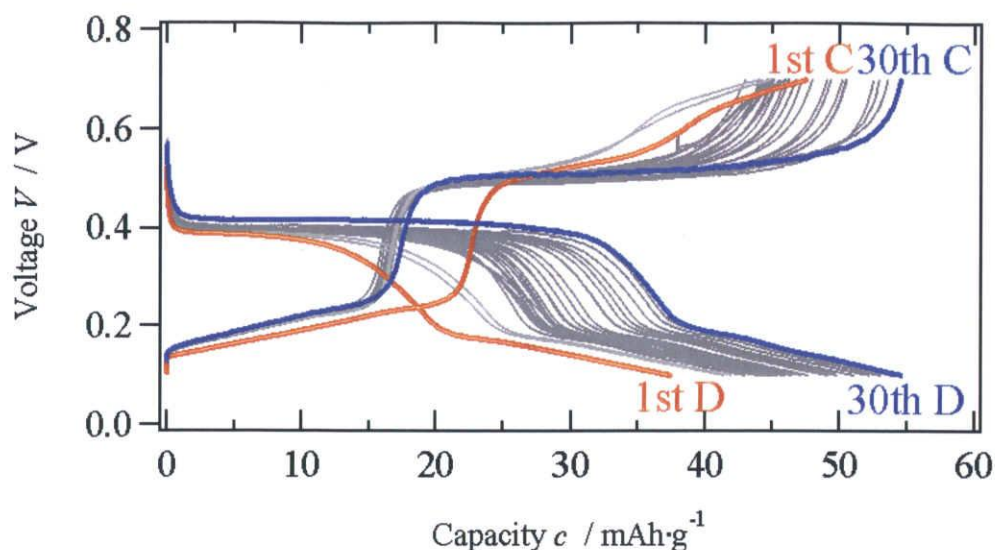


Fig. 3-1-8 PET 管内で銀板を負極電極とした電池の充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.10-0.70 V、充放電電流; 100 μ A

銀負極セル、三層積層タイプ、PET 管セル

この電池は、充放電サイクルが進むにつれ、放電容量が大幅に増加している。これは充放電を繰り返すことで、活物質内や活物質表面における銀の伝導パス経路が構築され、次第に電子伝導性が向上したためと考えられる。また、充放電に伴い、銀板の表面において銀が析出・溶解を繰り返すことにより、銀板表面が粗くなり、銀電極の表面積が増加し、単位面積に流れる電流密度が減少したためとも考えられる。

ところで、このセルのように負極に銀板を使用することで考えられる問題として、負極側の電極/電解質界面での針状結晶(デンドライト)析出の問題があった。デンドライトとは、電極反応により負極側電解質表面に析出する金属の針状結晶のことである。このデンドライトが成長すると、有効活物質量が減少し容量劣化に繋がるだけでなく、電解質を貫通し短絡を起こす危険性がある。しかし、今回作製した銀負極電池においては、デンドライトの析出は見られず、良好に充放電を繰り返すことが明らかになった。以上より、負極活物質として、金属銀を用いた銀の可逆電気化学反応($\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$)も可能であることが分かった。

3-1-5 銀負極セルの作製(簡易アルミセル)

次に、金属ペレット内で加圧成形したペレット電池を金型から抜き出し、簡易的なアルミ容器の中に封入した電池構成において、その電池性能を調べることにした。基本電池としては、**Fig. 3-1-9** に示した両電極を電解質内に埋め込んだ電極埋め込みタイプを中心に調べた。電極埋め込みタイプは三層積層タイプと違い、金型から抜き出す

際に、短絡する危険性が少ないというメリットがある。作製した電池素子は、**Fig. 3-1-10**に示した簡易アルミセル内に封入し(簡易アルミセル)、充放電測定を行った。

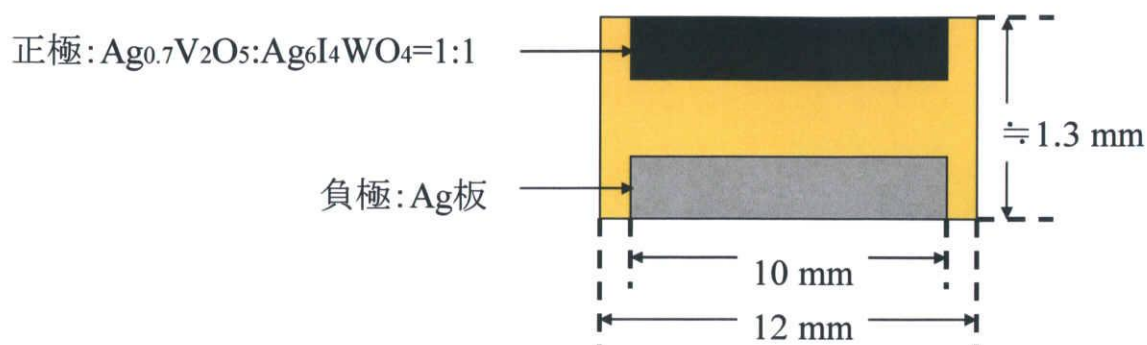


Fig. 3-1-9 電極埋め込みタイプの銀負極セル

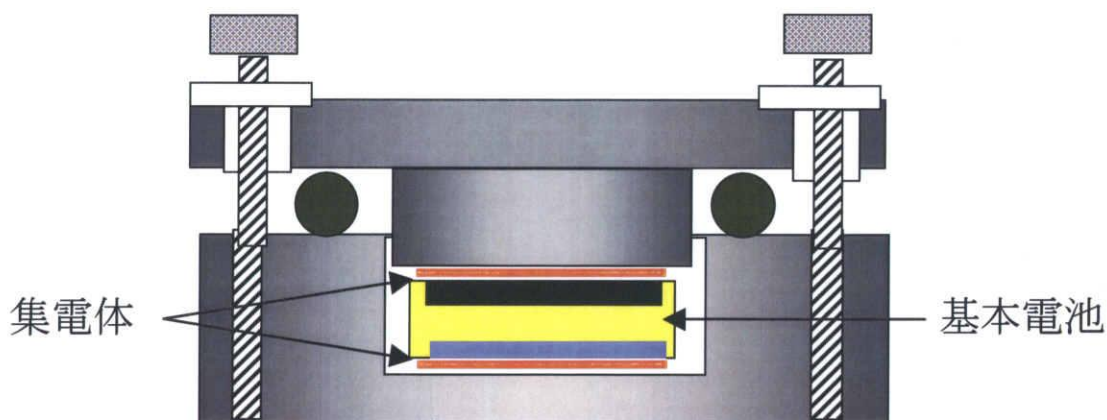


Fig. 3-1-10 簡易アルミセル

この正極層を電解質層内へ埋め込んだ型のペレット電池は、数サイクル後の充電後に、短絡を起こした。電解質端面を SEM により観察したところ、**Fig. 3-1-11**に示したように、銀の針状結晶(デンドライト)の析出が認められた。この針状結晶の析出は、負極である銀ディスクと電解質の接触部位の周辺に著しく発生していた。一方、銀ディスクと電解質との接触界面での発生はあまり観察されなかった。

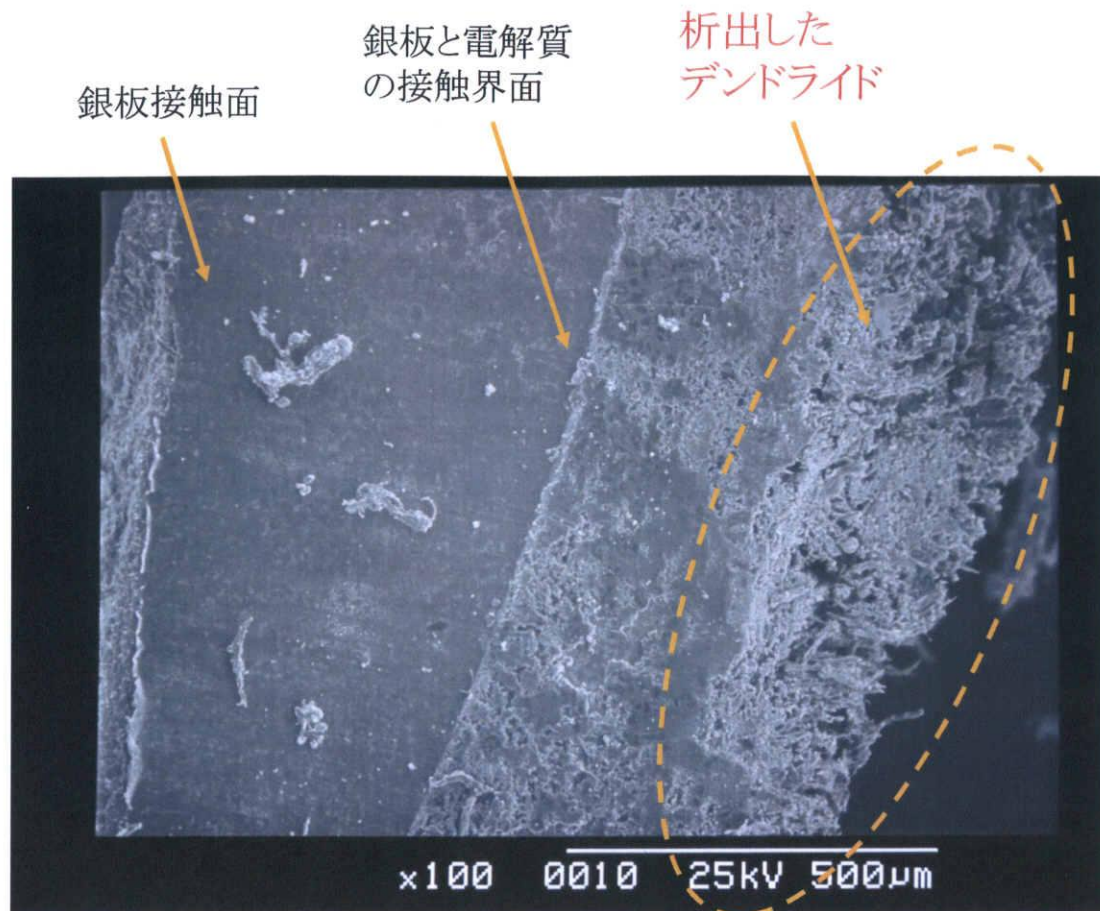


Fig. 3-1-11 銀負極セルの負極側端面へのデンドライトの発生の様子

この原因の一つとして、負極集電体表面における電流印加の偏りが挙げられる。一般的に、金属析出反応においては、電流は導体の周囲に局部的に流れるため、金属析出は電流分布の強い周囲に集中して起こる現象(エッジ効果)が発生する。集電体周囲への電流集中から、銀と電解質接触界面でなく、電池素子周囲にデンドライトが特に析出したものと考えられる。

また、ペレット電池周囲の粒子状態が影響しているとも考えられる。電解質ペレットを電池作成時と同じプレス圧で作製し、その表面と断面を光学顕微鏡により観察を行った。Fig. 3-1-12 に電解質ペレットの表面写真、断面写真、端面写真を示した。

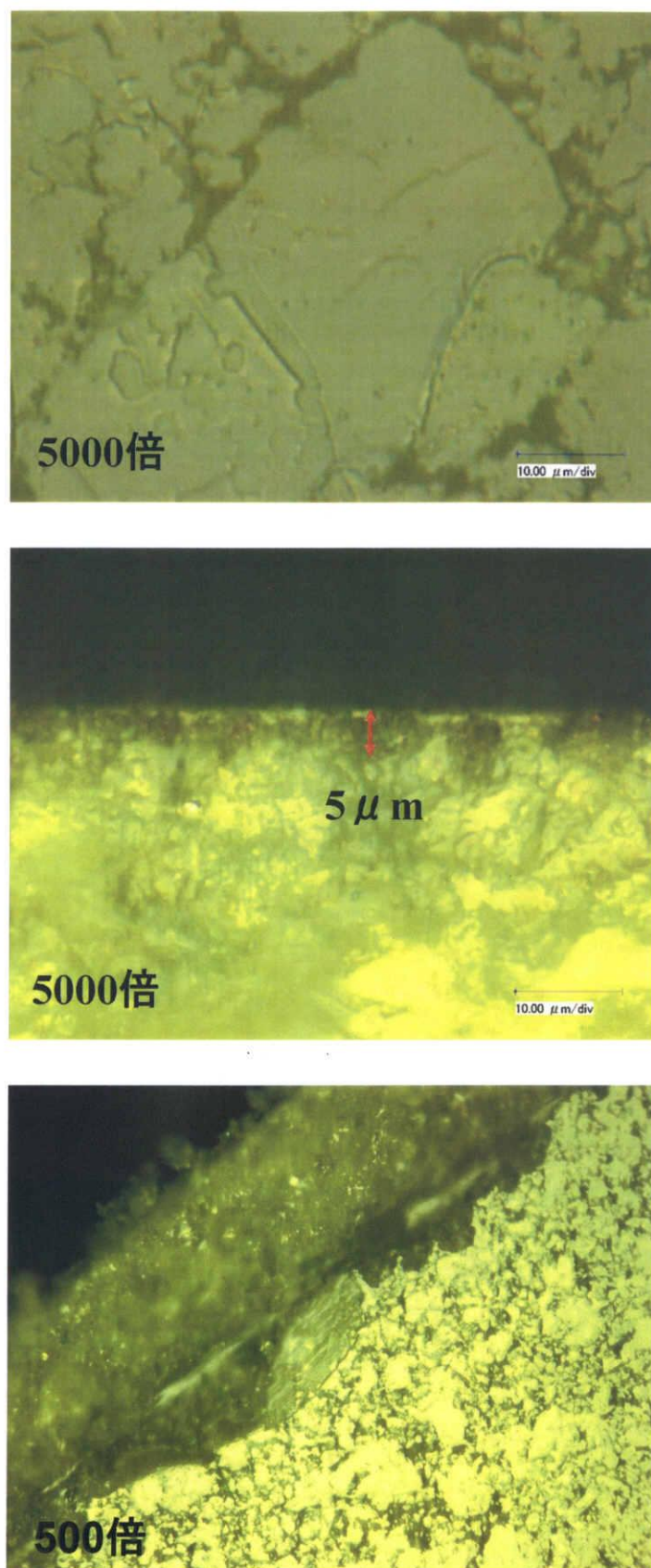


Fig. 3-1-12 光学顕微鏡により撮影した電解質ペレットの写真
表面写真(上)、断面写真(中)、端面写真(下)

表面写真からは、金属ペレットの傷が見られる以外は、表面は粒子同士の界面粒界が見られないバルクの状態になっていることが分かる。また、断面写真からは、ペレット内部のほとんどが粒界の見られる状態であることが分かる。端面写真からは、ペレット周囲にはこの粒界と思われる部分が表面中央部より多く見られることが確認できた。ペレットの周囲に粒界が多く見られるのは、金属金型から抜いた際の圧力の解放により、ペレットの中心から外側にかけて力が発散し、伸びが生じたためと考えられる。

以上より、デンドライトが周囲に局部的に発生した原因としては、電流集中の起こりやすいペレット電池の周囲に、比較的多くの粒界が存在したためと現段階では推察された。一方、**Fig. 3-1-7** の PET 管セルにおいてデンドライトが発生しなかったのは、基本電池の周囲が PET 管の側面と接触して力を受けているため、周囲においても薄いバルクの層を形成している可能性があることや、充放電時の活物質の伸び縮みに伴う粒界の成長が抑制されたためと考えられる。

このデンドライトの生成を防ぐため、負極にも正極と同じ電極合剤を用い1:2の対称セルを作製した。

3-1-6 1:2対称セルの作製(簡易アルミセル)

1:2対称セルの基本電池は、まず三層積層タイプとした。集電体としては銅箔を用いた。電池素子は簡易アルミ容器内に封入した、簡易アルミセルを作製し、充放電測定を行った。その時の充放電測定挙動を **Fig. 3-1-13** に示す。

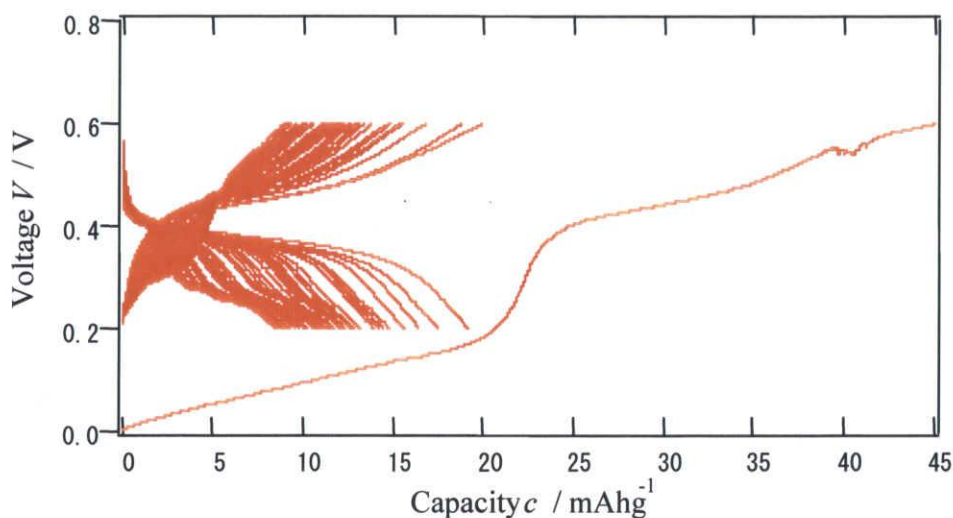


Fig. 3-1-13 簡易アルミセルを用い作製した1:2対称セルの充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.20-0.60 V、充放電電流; 100 μ A

1:2対称セル、三層積層タイプ、簡易アルミセル

三層積層タイプの基本電池は、最終加圧成形後ペレットから取り出す時に、どうし

でも電解質側面に電極活物質が付着し、短絡する電池が多く見られた。**Fig. 3-1-13** の挙動からは、充放電容量が少なく、サイクル劣化も著しい結果となった。

次に同じ基本電池を電極埋め込みタイプに変更し、1:2対称セルを作製した。集電体にはステンレス板を用いた。これは集電体に銅箔を用い充放電を行った際、正極表面の電解質部分から黒色物質が発生し、電池の破損を招いたためである。この黒色物質は、正極活物質 / 電解質 / 銅の局部セルが原因で発生したヨウ化物であると思われる。銅とヨウ化物との反応を防ぐため、反応性の少ないステンレス板を集電体と用いた結果この課題を克服した。このセルの充放電挙動を **Fig. 3-1-14** に示す。

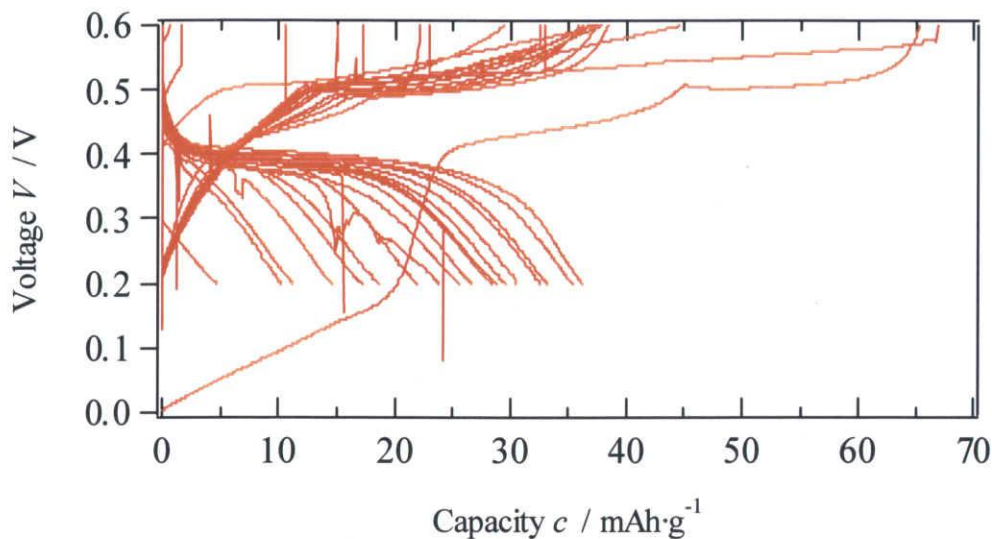


Fig. 3-1-14 簡易アルミセルを用い作製した電池の充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.20-0.60 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、簡易アルミセル

電極埋め込みタイプの電池では、三層積層タイプよりも充放電容量の増加が見られた。充電時においては、0.5 V 付近から新たな電位の停滞領域に入る様子が認められている。これは、負極活物質へ挿入できる分の全ての銀が移動したことに相当し、この地点から活物質への銀の挿入反応は金属銀の析出反応に転換したために生じた現象であると思われる。しかし、放電容量はサイクルの進行と共に劣化する電池がこの他にも多く存在した。サイクル劣化の見られた電池を観察したところ、共通に見られた現象がペレット電池周辺部の崩れであった。これは、充放電の際に生じる活物質の体積膨張収縮により、周辺部から中央部に向けて暫時崩壊が進むことで、有効電極合剤の喪失や短絡につながると判断された。

この問題の対策として、様々な電池構造を検討した。その一つとしてペレット周辺を塩化ビニル管やテフロンリングで補強することにより、充放電サイクル特性を改善する

事が出来た。

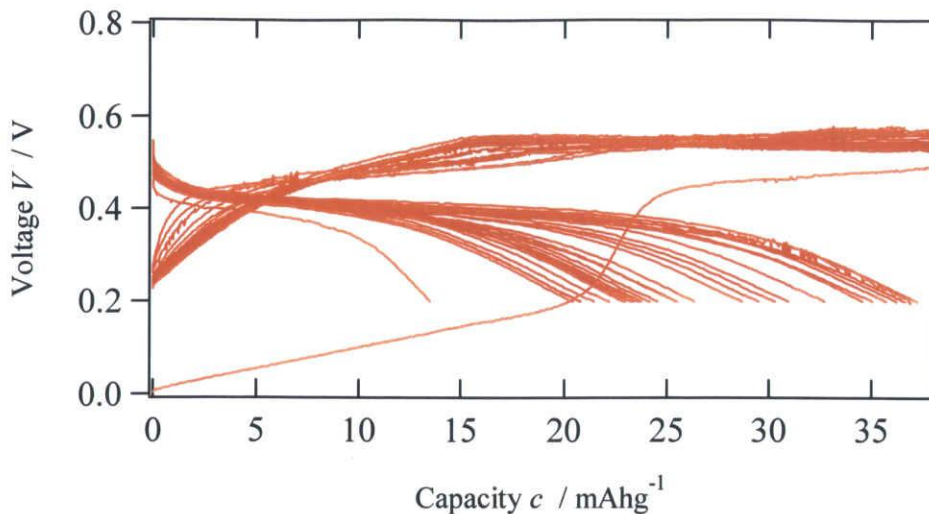


Fig. 3-1-15 テフロンリングで周囲を補強した電池の充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.20-0.60 V、充電電流; 100 μ A、放電電流; 300 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、簡易アルミセル

テフロンリングの導入前と充放電特性を比べると、電池容量・サイクル特性は改善されているが、電池素子周辺部位の補強は完全でなく、充放電に伴う容量劣化を十分に防ぐことはできなかった。

これまでの様々なセルを作製し、その充放電特性を明らかにすることにより得られた結果から充放電サイクル劣化メカニズムについて考察する。まず、負極に Ag を用いた簡易アルミセルにおいて、電池素子周囲には Ag デンドライト発生が極端に生じていた。このことから、電池の充放電時において、電池内の電極周辺へ電流集中が起これ、その結果、局部的に Ag デンドライトの発生が引き起こされたと考えた。この電流集中によるデンドライトの発生は、銀負極を用いた電池において頻繁に発生した問題であるが、全固体二次電池の充放電では、電極周辺への電流集中の問題は、どのような電池構造においても問題になる。この問題を改善するためには電極内で効率よく電流を分散させる必要がある。また簡易アルミセルで充放電測定を行った際に共通して周囲の崩れが確認された。これは、充放電時に生じる電極活物質の体積膨張収縮が原因であると考えられる。電池を長期に渡り充放電させるためには、この電池周囲の崩れを防ぐことが重要である。

そこで、対策として電極内に金属エキスパンドマイクロメッシュ(桂田グレイチング製)を埋め込むことで、電極活物質への導通を促進し、電流集中を緩和させることを試みた。また電池周囲の崩れを防ぐ対策としては、電池素子周辺部を熱可塑性樹脂(ホットメルト)で溶封した電池構造を考案した(ホットメルト樹脂セル)。

3-1-7 ホットメルト樹脂セルの作製

ホットメルトとは、●●と●●を主成分とする熱可塑性樹脂であり、主に園芸用として使用されるホットボンドの商品名である。ホットメルト樹脂セルの構造をFig. 3-1-16に示した。さらに、その製作過程をFig. 3-1-17に示した。

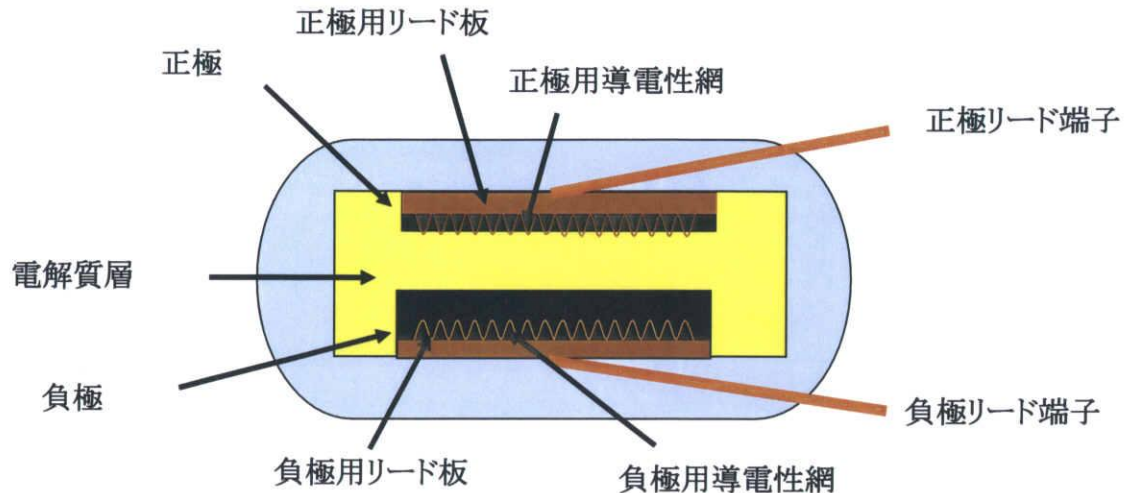


Fig. 3-1-16 ホットメルト樹脂セルの電池構成図

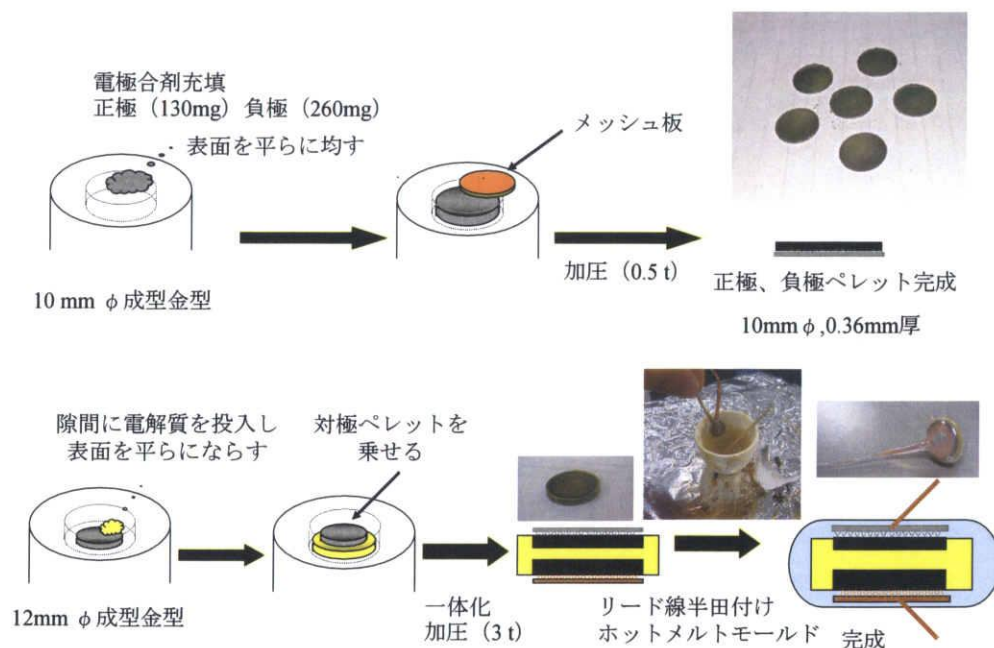


Fig. 3-1-17 ホットメルト樹脂セルの製作の流れ

このホットメルト樹脂セルで、電極埋め込みタイプの1:2対称セルを作製し、充放電

測定を行った。その充放電特性を **Fig. 3-1-18** に、そのサイクル特性を **Fig. 3-1-19** に示した。

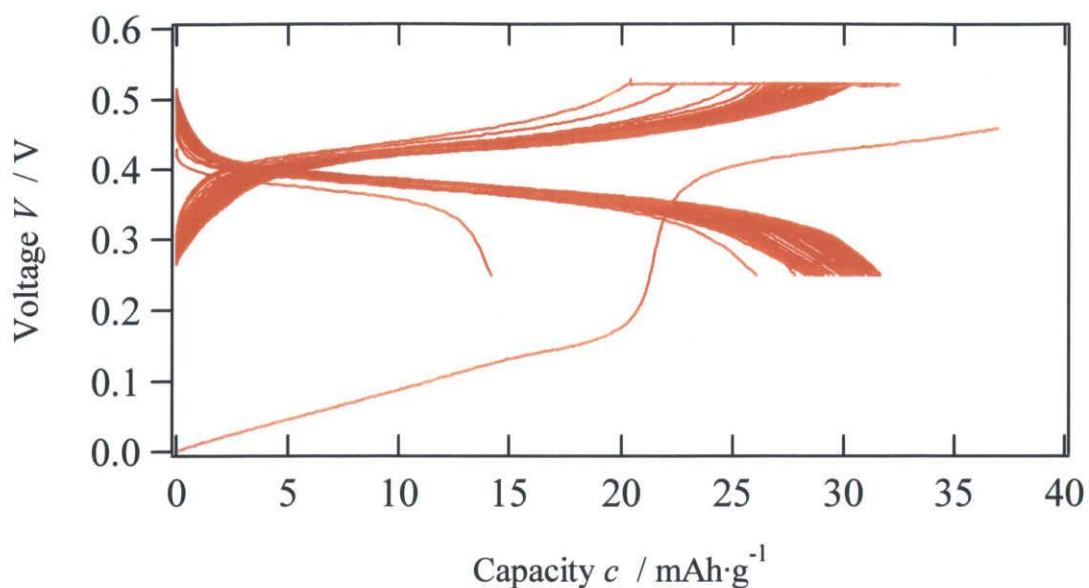


Fig. 3-1-18 ホットメルト樹脂で溶封した電池の充放電特性
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A
1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

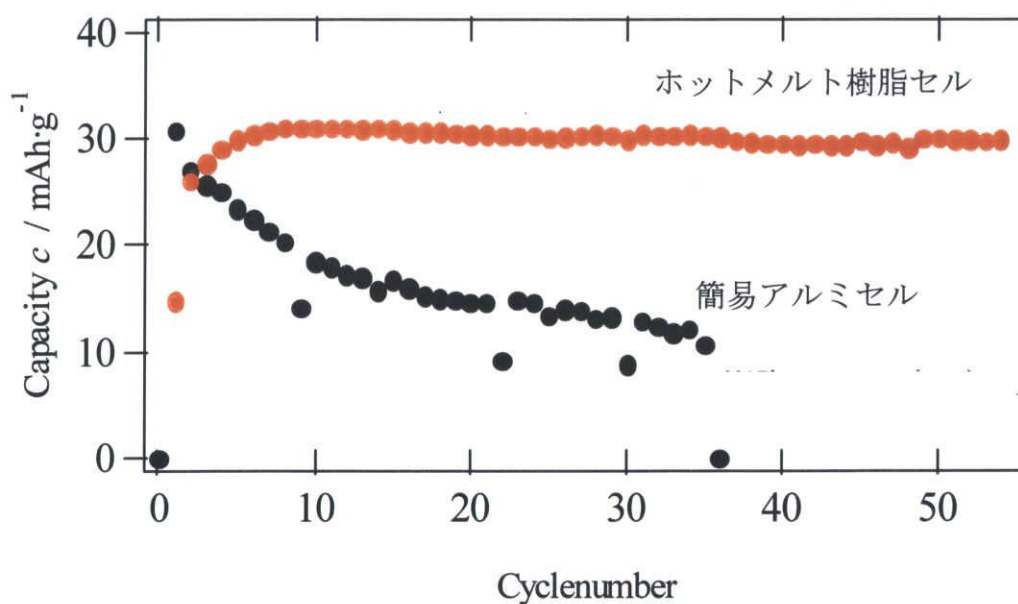


Fig. 3-1-19 ホットメルト樹脂セルと簡易アルミセルの充放電サイクル特性の比較

ホットメルト樹脂セルの充放電挙動より、得られた放電容量、充放電サイクル特性共

に十分に電極活物質のポテンシャルを引き出しており、これまで緊迫した加圧型の PET 管セル形状でしか引き出すことが出来なかった充放電特性が得られた。

また、1:2 対称セルをホットメルト樹脂セルで作製し、放電電流を 3 倍の $300\ \mu\text{A}$ に変更し充放電測定を行った。この時の充放電挙動を **Fig. 3-1-20** に、サイクル特性を **Fig. 3-1-21** に示した。

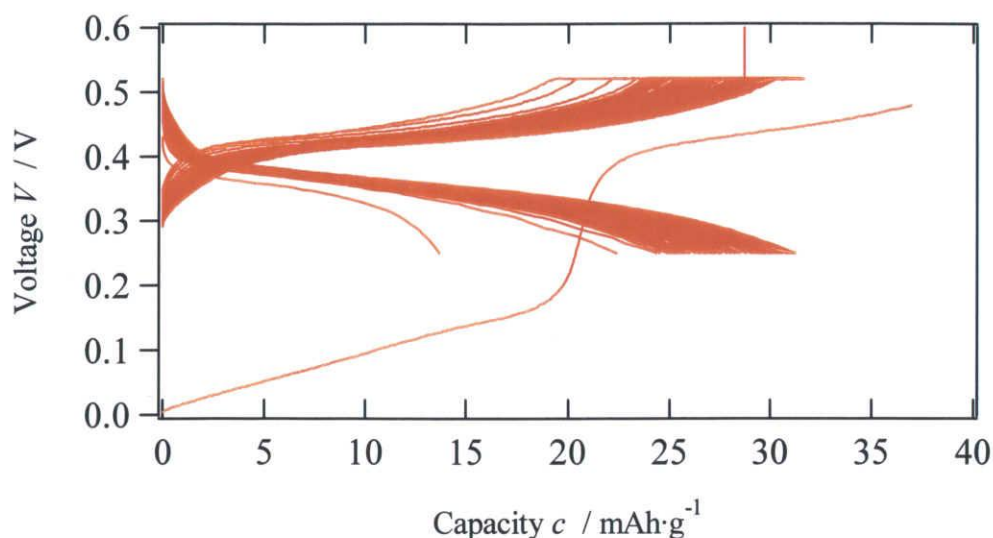


Fig. 3-1-20 放電電流値を $300\ \mu\text{A}$ とした時のホットメルト樹脂セルの充放電特性
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充電電流; $100\ \mu\text{A}$ 、放電電流; $300\ \mu\text{A}$
1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

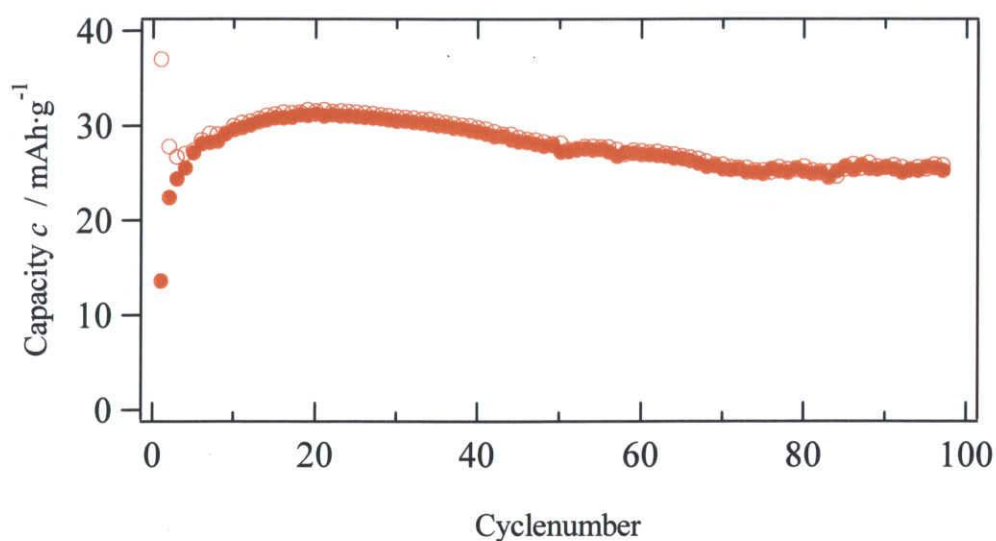


Fig. 3-1-21 放電電流値を $300\ \mu\text{A}$ とした時のホットメルト樹脂セルのサイクル特性

放電電流が $300\ \mu\text{A}$ であるにも関わらず、 $25\ \text{mAh/g}$ 以上の放電容量を維持しており、

そのサイクル特性は 100 サイクル後も良好に作動することが明らかになった。

ホットメルト樹脂セルは、金属製のエキスパンドマイクロメッシュが電極内に埋め込まれているため、充放電時における電極内での電流の分散が平均化され、電極活物質の電気化学反応が効率良く行われたと考えられる。また、電極活物質がメッシュ内に充填されることにより、充放電時に生じる体積膨張収縮が抑制される構造となっている。ホットメルト樹脂セルは、基本電池の外封に関して、ホットメルト樹脂で溶封した単純な構成であり、特筆すべきは、電池素子には外部圧力が全く加わっていないことである。従って、高エネルギー密度化を目指す実用電池の使用条件に近い構造であることや、サイクルを重ねても電極素子周辺部の破壊は抑制され、放電容量の劣化が抑制されていること、さらには全体として電池構成の薄型化が可能という点で大きな進歩と言える。このホットメルト樹脂セルを基本とすることで、薄型化へのベース構成として十分満足のいく全固体二次電池の作製が可能となった。

3-1-8 全固体リチウムイオン電池への応用

銀系全固体電池で電池構成法を探索した結果、電極内に導電性メッシュを導入し、熱可塑性樹脂で基本電池を溶封した、ホットメルト樹脂セルが従来の加圧型の PET 管セルと同等の電池特性を発揮することが分かった。そこで、このホットメルト樹脂セル構造により全固体リチウムイオン電池の作製を試みた。電池構成材料には、Fig. 3-1-2 と同様の電極材料を用いた。電池材料の調整、電池作製は以下の通りに行った。

(電池材料の調整)

- 電解質: ガラス系リチウムイオン伝導体 ($\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$) ; 200 mg
ジルコニアボールミルにより、240 rpm、30 min 粉碎
- 正極: LiCoO_2 : $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4 = 7 : 3$; 50 mg
 LiCoO_2 はあらかじめ 700°C、4 時間で脱水焼成したものを使用した
混合はジルコニアボールミルにより、240 rpm、20 min
- 負極: In 箔 (60~70 μm 厚)
9 mm Φ のサイズに打ち抜いておき、同サイズ集電体に貼り付けておく
- 集電体: 9 mm Φ サイズのニッケル箔とニッケルエキスパンドメッシュを溶接した金属メッシュ板

(電池作製)

- ①作業は全てアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。
- ②10 mm Φ の正極ペレットを作製。プレス圧は 1 t。
- ③12mm Φ の電解質ペレットに電極ペレット、In が埋め込まれる様に作製。最終プレス圧は 4 t。
- ④集電体にリード銅端子を半田付けし、ホットメルト樹脂モールドする。
- ⑤リード線を通したデシケーター内にセルを入れ、リード端子を接続する。
- ⑥グローブボックスから取り出し、充放電測定を行う。

完成したホットメルト樹脂セルをアルゴン雰囲気下で測定した際のサイクル特性挙動を Fig. 3-1-22 に示した。銀系電池ほどではないが、樹脂モールドなしのセルと比べると劣化は改善されていることが分かる。

この後、ホットメルト樹脂セルをステンレス容器やアルミ缶内に封入し、ホットメルトの強度を上げることにより、充放電特性が改善されることも分かった。これは、リチウム系電池に用いた活物質の伸び縮みを抑制し、電気的接触を保持するために必要な力がホットメルトのみでは不足したためと考えられる。以上より、電池構成、電極・電解質重量、樹脂の硬度などを改善することにより、ホットメルト樹脂セルがリチウム系全固体二次電池にも応用できる可能性は充分にある。

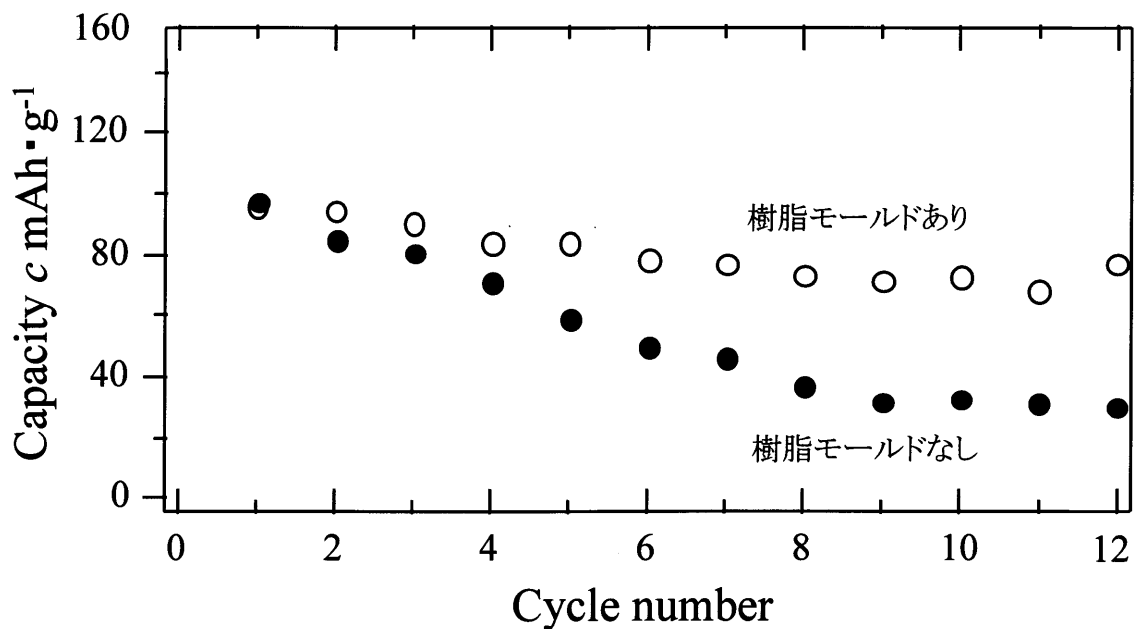


Fig. 3-1-22 ホットメルト樹脂で溶封したリチウム固体電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 2.0-4.9 V、充放電電流; 100 μ A

LiCoO₂ / Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄ / In 系セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

3-1-9 まとめ

固体粉末材料を用いた全固体電池のサイクル劣化メカニズムの究明を、銀系固体電池を用い、様々なセル構成で電池を作製することによって行ってきた。得られた実験結果により、我々はペレット電池のサイクル劣化要因として以下の見解に達した。

まず、電流密度の高いペレット周囲において、充放電の進行と共に電解質・電極活物質粒子の接触が弱められ、粒界状態の割合が高まる。銀板を負極活物質とした際にデンドライトが生じたのも、この粒界の生成が原因であると考えている。粒界の生成により、粒子同士の接触の弱まったペレット端面を起点とし、ペレット中央部に向けてセルが暫時崩壊したため、充放電劣化に繋がったものと考えた。これらの問題に対して、我々は、電極内の通電を均一化させる目的、さらに電極活物質の体積膨張収縮を抑制させる目的として、導電性メッシュの導入を試みた。さらに、ペレット周囲の崩壊を抑制する目的として、熱可塑性樹脂であるホットメルト樹脂によりモールドした電池構成(ホットメルト樹脂セル)を試みた。この結果、ホットメルト樹脂セルは、無加圧状態にも関わらず、充放電容量、サイクル特性ともに非常に優れた特性を示した。このセル構成は、リチウム系固体電池においてもサイクル特性改善の傾向を示した。この技術を基本とすることで、薄膜固体電池よりも容量を増加させた粉末固体電池の実用電池に繋がると考えている。

3-2 内部抵抗低減に向けての改善策

3-2-1 内部抵抗低減の必要性

3-1で報告したホットメルト樹脂セルで作製した1:2対称セルを用いてパルス電流試験を行った。パルス電流試験は、電池の内部抵抗を把握するための試験であり、大電流放電時の電池の耐久性を見るための試験である。具体的には、充放電を数サイクル繰り返した後、直径 12 mm Φ の電池素子(電極直径 10 mm Φ)に対し、「5 mA の電流 (6.35 mA/cm^2):2 秒間 \rightarrow 休止:8 秒間」を1セットとして、これを100セット繰り返す測定である。パルス測定に使用したホットメルト樹脂セルの充放電特性を **Fig. 3-2-1** に、パルス電流試験の結果を **Fig. 3-2-2** に示した。

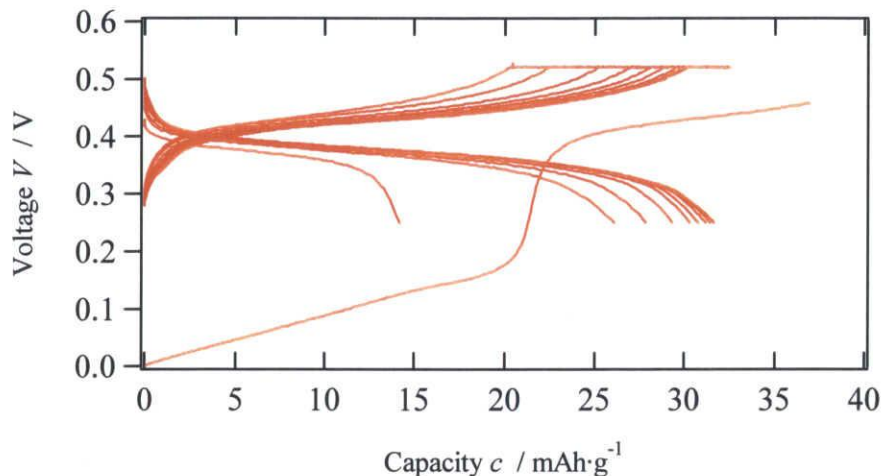


Fig. 3-2-1 パルス測定に使用したホットメルト樹脂セルの充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μA

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

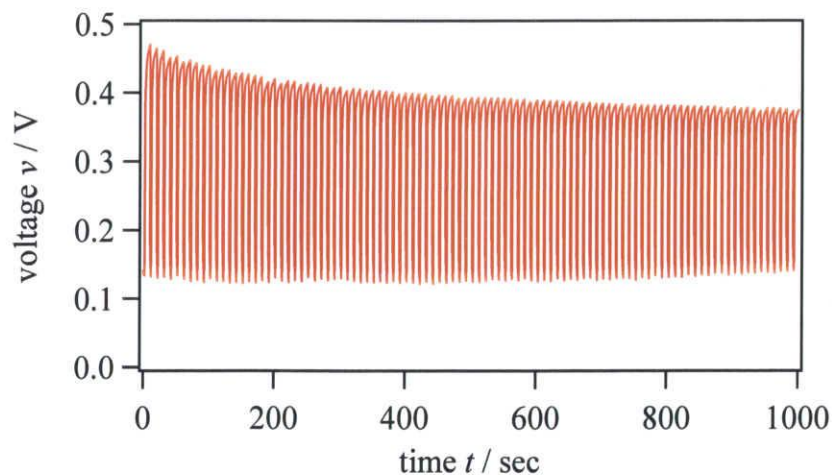


Fig. 3-2-2 ホットメルト樹脂セルのパルス測定結果

6.35 mA/cm²の大電流を流したときの電位 (IR) 降下を初期電圧の 1/3 以下に留めることが目標であったが、電位降下は 0.3 V 以上と大きかった。ホットメルト樹脂セルは、要望された大電流を取り出すには、内部抵抗が大きいために、これを改善する必要がある。

本章では、電池内部抵抗を改善するために、主に電池作製工程の改善や電極活物質のカーボン修飾、電極活物質の合成条件の再検討を行った。

3-2-2 クランプ使用ホットメルト型セル

一般的に固体電池において、電極/電解質インターフェイスや電極活物質粒子同士の接触性を高めることは、電子伝導性・イオン導電性の向上により、電池内部抵抗の改善に繋がることが知られている。この接触性を維持する目的で、ペレット電池に圧力を付加させる PET 管セルが汎用セルとして用いられている。3-1 で報告したホットメルト樹脂セルはペレット電池への圧力付加なしに PET 管セルと同等の電気化学特性を発揮したが、パルス特性では改善の余地が見られた。ホットメルト樹脂セルのパルス特性が劣る原因がペレット電池の面方向の圧力に起因するものかを確認するため、クランプによる圧力付加を行ったセルを作製した。クランプによる加圧が、ないセルとあるセルの概略図を Fig. 3-2-3 に、充放電特性の比較を Fig. 3-2-4 に、パルス測定結果の比較を Fig. 3-2-5 に、AC インピーダンス測定の比較を Fig. 3-2-6 に示した。

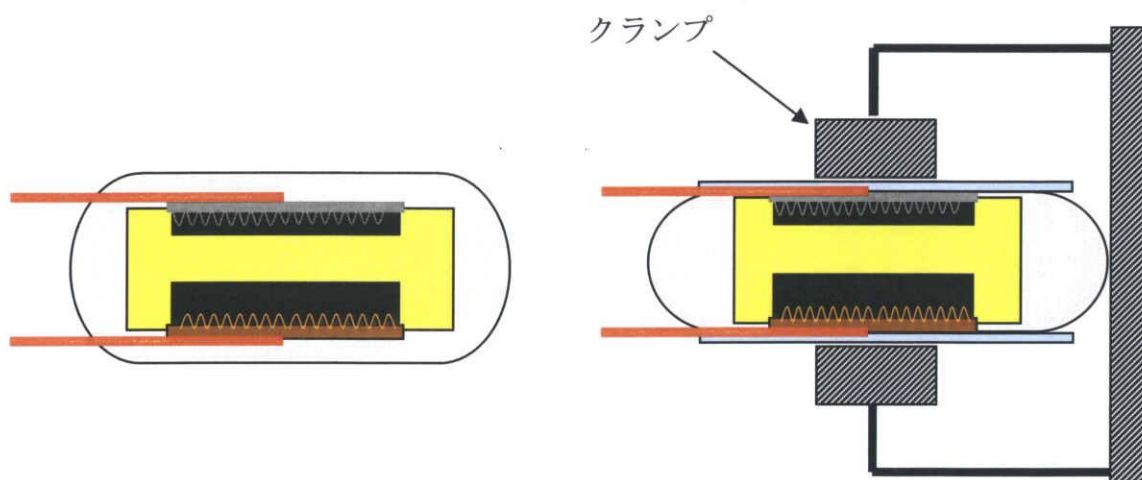


Fig. 3-2-3 ホットメルト樹脂セル(左)とクランプ加圧したホットメルト樹脂セル(右)の概略図

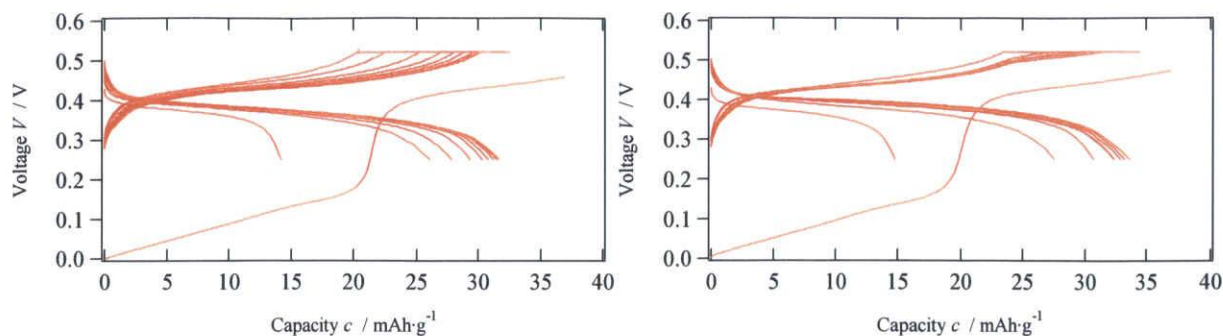


Fig. 3-2-4 ホットメル樹脂セル(左)とクランプ加圧したホットメル樹脂セル(右)の
充放電挙動の比較

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメル樹脂セル

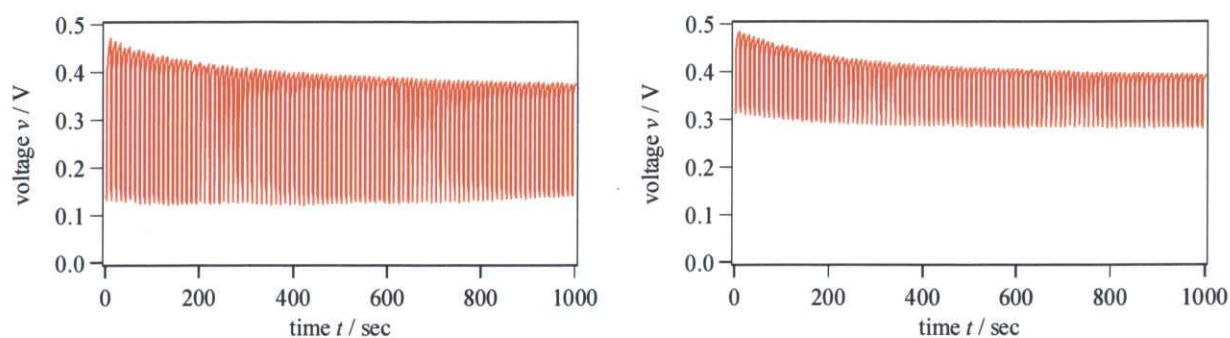


Fig. 3-2-5 ホットメル樹脂セル(左)とクランプ加圧したホットメル樹脂セル(右)の
パルス電流挙動の比較

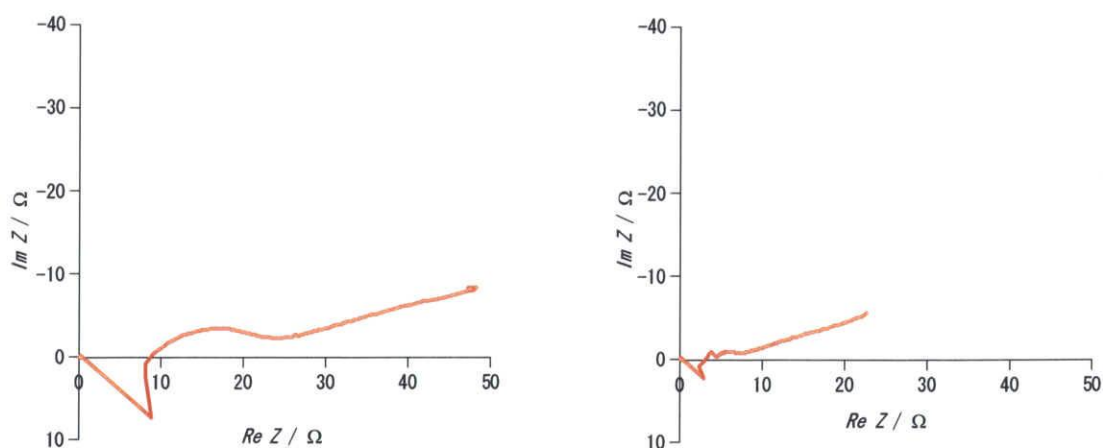


Fig. 3-2-6 ホットメル樹脂セル(左)とクランプ加圧したホットメル樹脂セル(右)の
AC インピーダンス測定挙動の比較

クランプによりペレット電池を加圧することにより、放電容量が増加し、充放電特性が向上していることが分かる。パルス電流を加えた際の電圧挙動は、クランプ加圧したホットメルト樹脂セルでは、放電による電圧降下を半分程度に抑えることができた。パルス電流測定における両セルの電圧降下の差は、AC インピーダンス測定によって得られたセルの内部インピーダンス差に相当し、電極/電解質インターフェイスでの界面抵抗がこの電位降下の主な原因となっていることが分かる。このことから、内部インピーダンスの改善は、ペレット電池に加わる外的圧力に大きく関わっていることが分かった。

次に、この外的圧力を付加した状況に匹敵する電池を、無加圧状態で作製することを大きな目標とした。そこでプレス方法や電極活物質の電子伝導性の改善を図った。

3-2-3 プレス方法の検討

①シンタリングプレス

最終加圧成形を約 100℃に加熱した 12 mm Φ ペレット内で行い、電極埋め込みタイプの 1:2 対称セルを作製した。最終加圧成形時に熱を加えることによって、電極同士、電極/電解質界面の接合性の向上を狙った実験である。作製した基本電池は、ホットメルト樹脂セルとした。このセルの充放電測定結果を Fig. 3-2-7 に、数サイクル後のパルス電流試験の結果を Fig. 3-2-8 に示した。

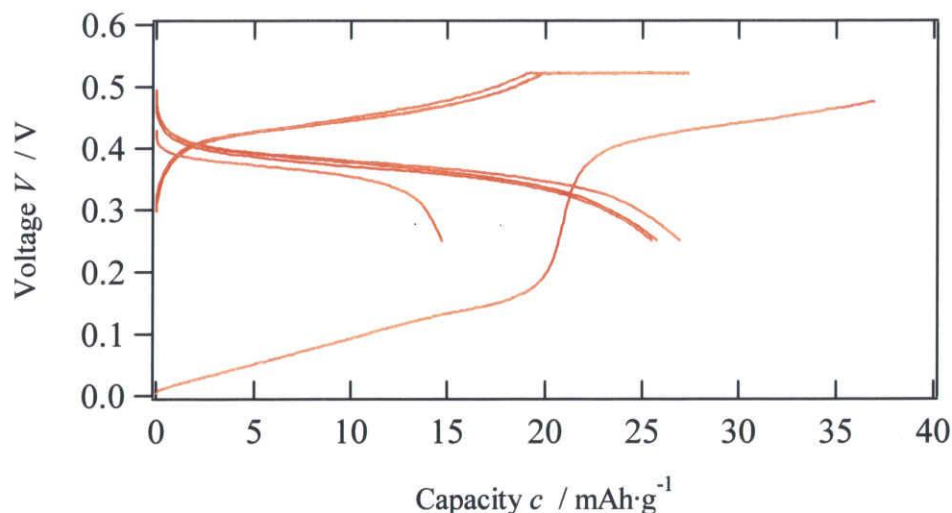


Fig. 3-2-7 シンタリングプレス成形で作製した電池の充放電特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

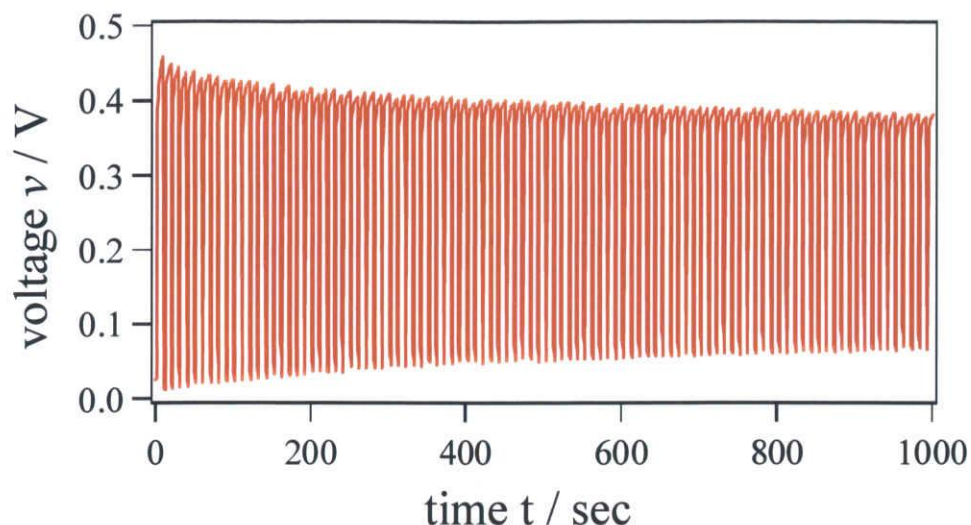


Fig. 3-2-8 シンタリングプレス成形で作製した電池のパルス電流挙動

充放電測定結果には標準プレス時の電池特性と大きな違いは見られなかった。一方パルス電流試験に関しては、電位降下が 0.4 V と大きく、内部抵抗の改善は見られなかった。

②ウォータープレス

4 t で一体化成形した後、最終加圧として 200 MPa の水圧を加え、電極埋め込みタイプの 1:2 対称セルを作製した。水圧による等方位的な圧力で加圧されるウォータープレスでは、PET 管セル内のペレット電池と似た状況を作るのではと考え、電極活物質同士、電極/電解質界面の接合性の向上を狙った。作製した基本電池は、ホットメルト樹脂セルとした。このセルの充放電測定結果を **Fig. 3-2-9** に示した。

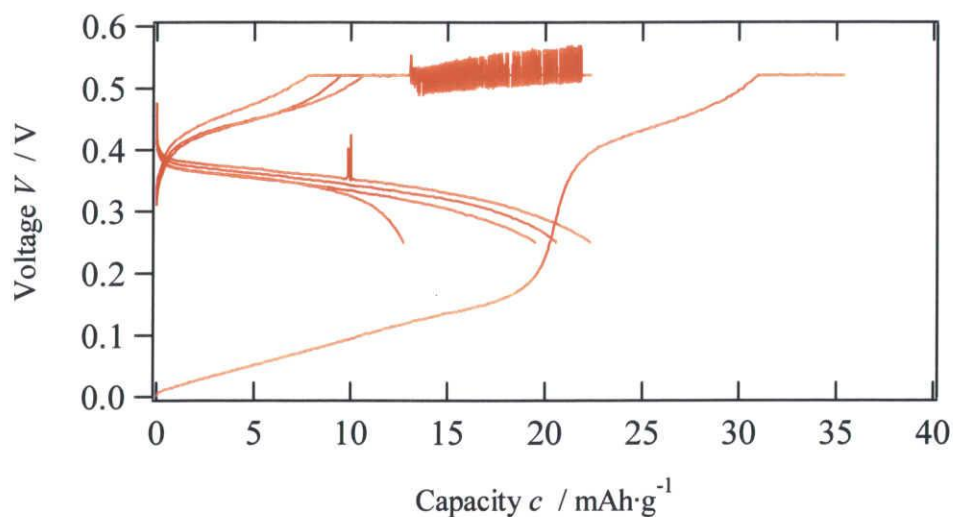


Fig. 3-2-9 ウォータープレス成形で作製した電池の充放電挙動
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A
1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

この電池は、IR による放電電位の低下が大きく、放電容量の劣化が見られた。数サイクル後には電圧・電流の振動現象が見られ、電池自体が崩壊した可能性が高く、パルス電流試験・AC インピーダンス測定は行わなかった。

今回試したプレス条件では、電池特性は改善できなかった。しかし、プレス条件を変えることにより、電池特性が変化していることを考えると、プレス方法により電極/電解質界面や活物質粒子同士の接触性が変化したと考えられる。従って、電池特性の改善されるプレス方法が存在する可能性は十分にあると考えられる。

3-2-4 電極合剤成分比の検討

電極合剤は過去に報告されている作製方法で行っていた。即ち、電極活物質と電解質の重量比を5:5とした。しかし、5:5の混合比において、充放電中のイオン移動度が電荷移動度に対して律速になっていなければ、電極活物質の重量比を増やせば、電子伝導性が高まる筈である。そこで、電極活物質、電解質の重量比を、5:5、6:4、7:3と電極活物質の比率を高めた電極合剤を作製した。電極合剤重量は正極:130 mg、負極:260 mg とし、電極埋め込みタイプのホットメルト樹脂セルを作製し、充放電測定を行った。この様に作製した電池の充放電挙動で、合剤比5:5のセルを **Fig. 3-2-10** に、合剤比6:4のセルを **Fig. 3-2-11** に、合剤比7:3のセルを **Fig. 3-2-12** に示した。

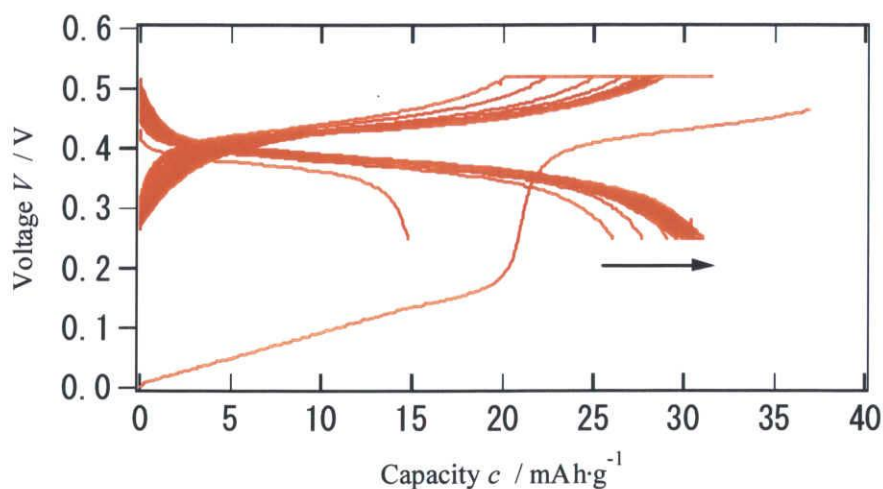


Fig. 3-2-10 電極合剤組成を活物質:電解質=5:5とした電池の充放電挙動

測定条件;充放電電圧範囲;0.25-0.52 V、充放電電流;100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

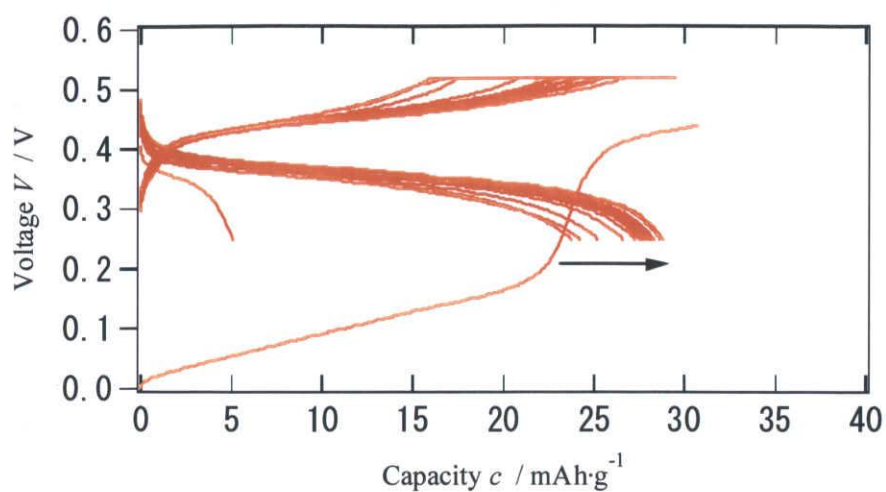


Fig. 3-2-11 電極合剤組成を活物質:電解質=6:4とした電池の充放電挙動

測定条件;充放電電圧範囲;0.25-0.52 V、充放電電流;100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

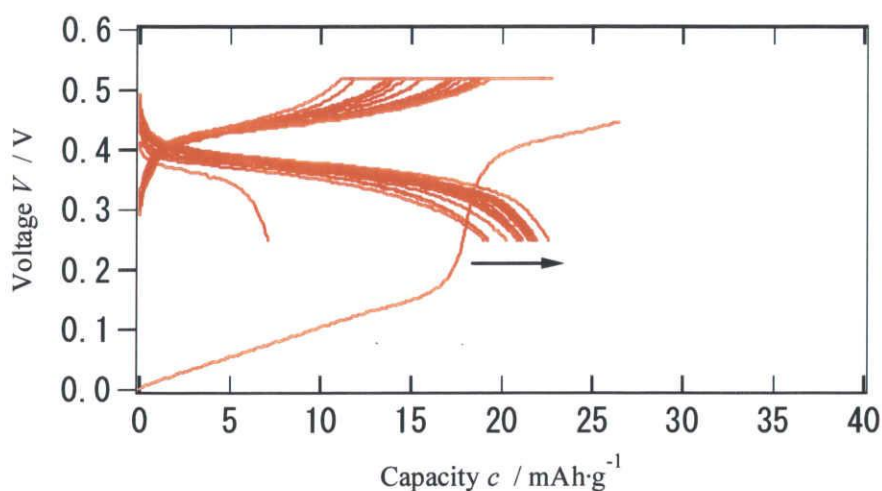


Fig. 3-2-12 電極合剤組成を活物質:電解質=7:3とした電池の充放電挙動

測定条件;充放電電圧範囲;0.25-0.52 V、充放電電流;100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

電極活物質の混合比が増えるほど、放電容量が減少していることが分かる。従って、5:5の混合比で作製した電極合剤は、イオンの移動度が律速状態であり、電荷移動とイオン移動のバランスが取れていたことが分かる。電解質の重量比を多くした電極合剤についても同様の実験を行う必要がある。しかし、電極合剤中の活物質量の減少は、電池から取り出すことのできる体積当たりの電気量の減少を意味するため、あまり好ましくない。

3-2-5 活物質のカーボンコーティング(ピレン処理)

電極活物電池の充放電レートを上げるためには電極内部において、集電体金属と電極活物質との電子的接合を十分にし、且つ銀イオンの伝導通路をできるだけ多く確保する必要がある。これによって、電池内部抵抗を低くすることが出来る。通常、リチウムイオン二次電池には、電極内部の電子伝導性を改善するために、アセチレンブラックや VGF 等の導電性カーボンを添加する。しかし、この銀系固体電池においては、ペレットの成形性を損なうと同時に、電極活物質と集電体への接合性を悪化させ、好ましい結果を与えないことが過去の実験によって明らかとなっている。

そこで、この銀系電池の電子伝導性を改善する方法として、単なるカーボンの電極合剤への添加ではなく、電極活物質 ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) 表面の電子伝導性を向上させるための工夫が必要であると考えた。ここでは電極活物質の表面に予めピレンを付着させ、それを熱分解することでカーボン修飾コートする方法を検討した。

ピレンは揮発性が高く、低温で気化し、さらに粘性が低いことから、今回電極活物質を修飾する炭素材料として選定した。

・ピレン処理の方法

電極活物質:5 g にピレンとの結着を上げるためにエタノールを数滴下し、乳鉢粉砕したピレン:500 mg を入れる。Ar 雰囲気下で 600°C 、1 時間焼成し、その後室温まで自然冷却した。ピレン処理では焼成中の Ar 流量が重要であり、流量が多いと高温領域で熱分解したカーボンが除去されてしまう。ピレン処理を行った電極活物質を用い、電極活物質:電解質:ピレン=50:50:5 組成の電極合剤を作製した。この電極合剤を用い、電極埋め込みタイプの簡易アルミセルを作製し、充放電測定を行った。この電池の充放電挙動を Fig. 3-2-13 に、ピレン処理をしない電池を Fig. 3-2-14 に示す。

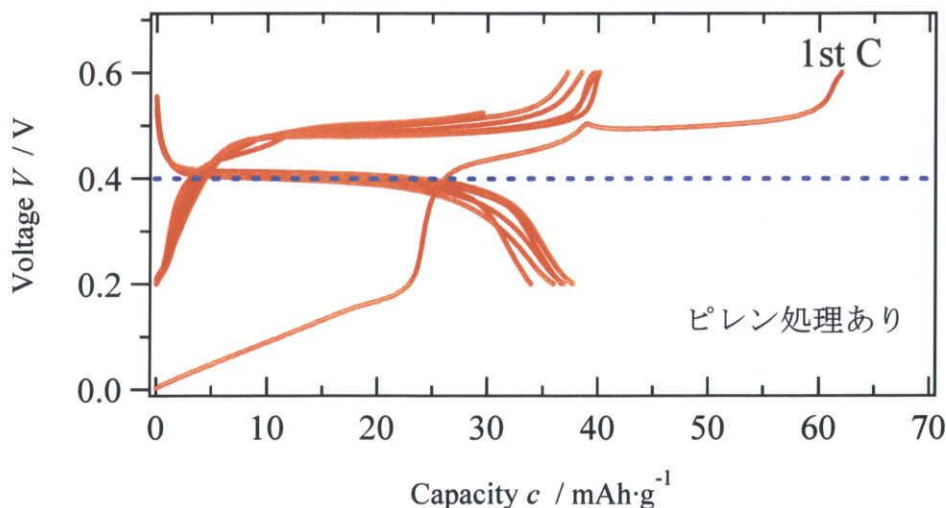


Fig. 3-2-13 ピレン処理を行い作製した電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; $0.25\text{--}0.52\text{ V}$ 、充放電電流; $100\text{ }\mu\text{A}$

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

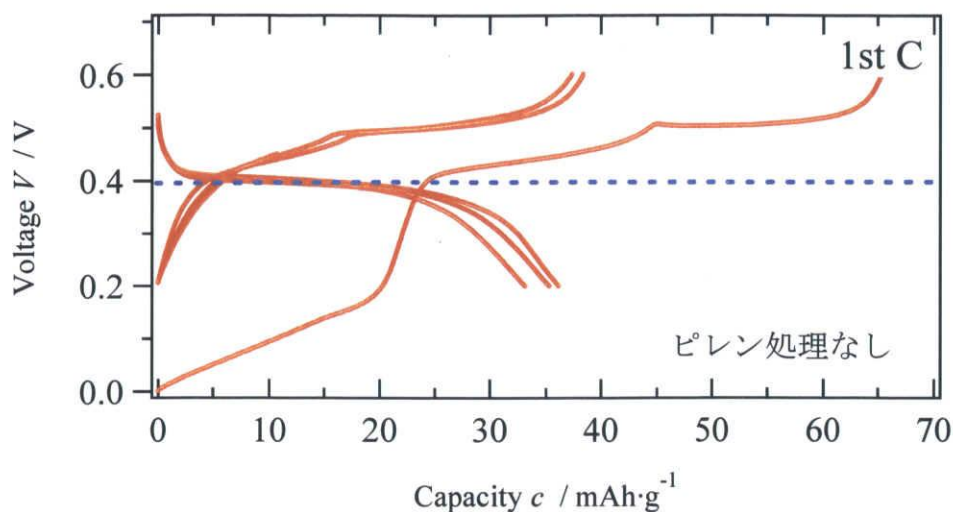


Fig. 3-2-14 ピレン処理を行わず作製した電池の充放電特性の挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.20-0.60 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、簡易アルミセル

充放電挙動を比較すると、ピレン処理を行った電池の方が 0.4 V の放電プラトーが平坦化されているように見られた。このプラトーの平坦化は、内部抵抗の改善に伴う IR ドロップの減少と考えることができ、ピレン処理によるカーボンコーティングは効果があると思われた。しかし、ピレン処理後に電気炉内に残っていた灰白色の粉末は、焼成時にガスによって吹き飛んだピレンであり、実際には活物質にほとんど添加されていないのではないかと考えられた。

そこで、Ar ガス流量を極微量に調整し、再度ピレン処理を行った。すると、焼成後にピレンと思われた灰白色の粉末は確認されず、活物質の色が深緑色に変色していたため、うまくピレン処理ができたものと思われた。このピレン処理を行った電極活物質を用い、電極合剤を調整し、電極埋め込みタイプのホットメルト樹脂セルを作製した。このセルの充放電特性を **Fig. 3-2-15** に示した。

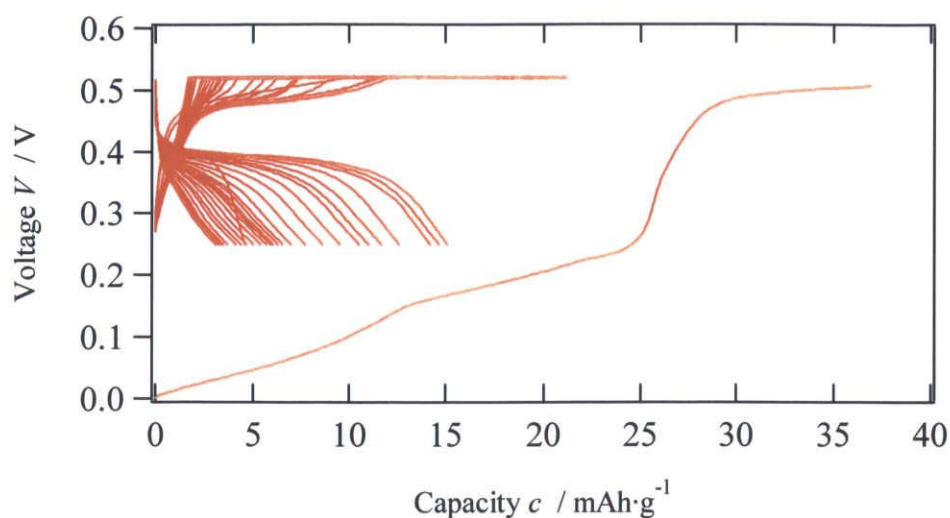


Fig. 3-2-15 Ar 流量を減らし、ピレン処理を行った電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

この電池の特長として、1:2対称セルにおいて充電時に現れるプラトー電位が、0.5 V と通常よりも高い電位で現れた。また、サイクル劣化が激しく、十サイクル後には約 5 mAh/g まで劣化する結果となった。この電池のパルス電流測定を **Fig. 3-2-16** に示した。

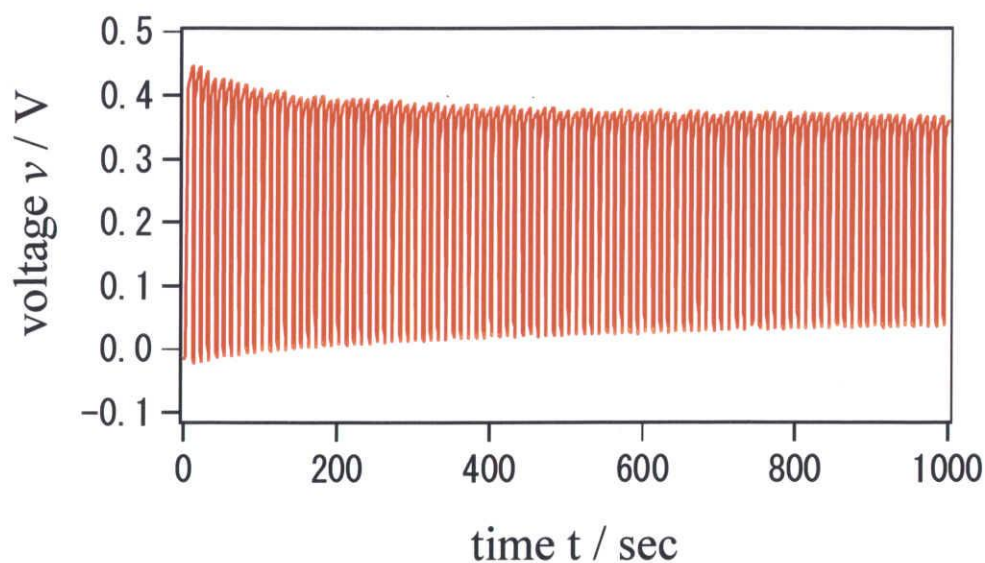


Fig. 3-2-16 Ar 流量を減らし、ピレン処理を行った電池のパルス電流挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

Fig. 3-2-16 のパルス電流挙動からは、この電池がピレン処理前と比べ、内部抵抗が改善されず、逆に増大したことが分かった。これは、添加したピレンの重量が多すぎたために、活物質のイオン伝導パスをカーボンが塞いでしまったためと考えている。

今後、活物質に混合するピレンの重量を減らし、合成方法を再検討する必要がある。

3-2-6 電池活物質の合成方法の検討

3-2-6-1 電池活物質の合成温度に関して

焼成温度を 580℃、650℃とし、Air 雰囲気下でそれぞれ 50 時間焼成することで電極活物質 ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) を合成した。電極活物質を従来報告されている温度 (650℃) よりも低温で合成することにより、活物質粒子の結晶成長を抑制することを狙った。粒系の小さな活物質粒子同士を結着させることで、活物質の表面積が増やし、電子伝導性が向上するのではないかと考えた。

合成した電極活物質の結晶性、粒子状態に関しては、X 線回折測定、SEM 観察により確認を行った。活物質の電気化学的性質に関しては、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、充放電測定によって検討した。

まず X 線回折測定の結果を **Fig. 3-2-17** に示した。

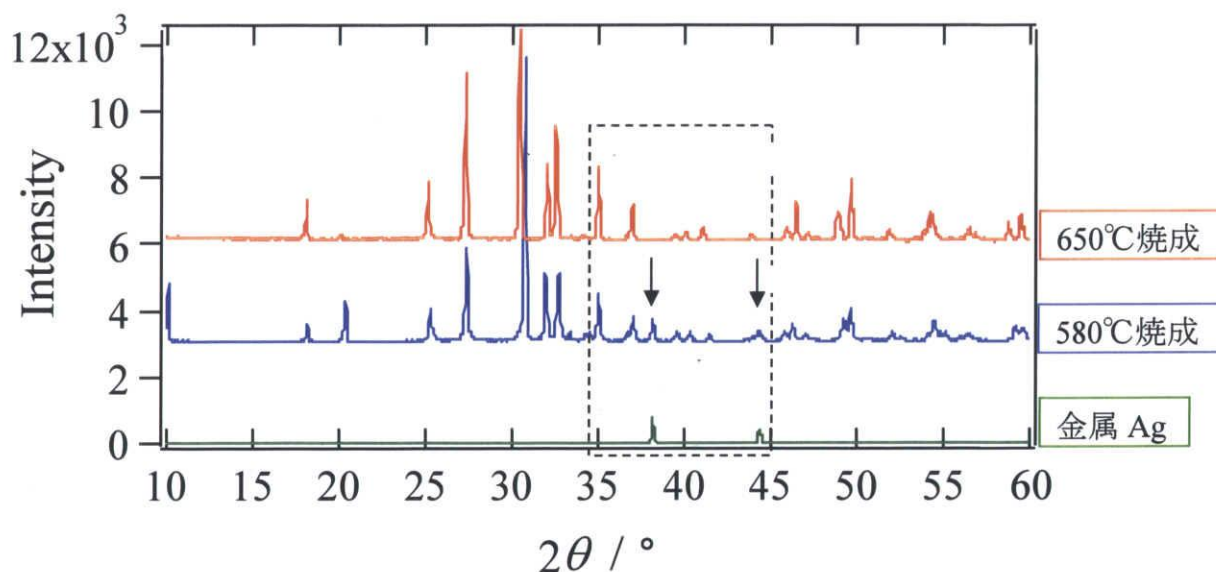


Fig. 3-2-17 焼成温度を変化させた電極活物質 ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) の X.R.D 結果

580℃で焼成した電極活物質には矢印で示した位置に金属銀のピークが確認され

た。これは、焼成温度が低いために五酸化バナジウムと反応できなかった未反応の銀が残っていることを示している。従って、目的とする活物質 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ の生成量が少なくなっているか、 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の x 値が 0.7 に満たないバナジウム酸銀が合成されたと考えられる。

また Fig. 3-2-17 の 20° 付近に不純物のピークが見られるが、このピークは 650°C 焼成においてもわずかに見られることから、銀あるいはバナジウムの酸化物であると考えている。さら 30° 付近に見られるピークのみが高角度側にシフトしていることも確認される。従って、 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造に変化が見られたものと考えられる。

次に SEM 写真を Fig. 3-2-18、Fig. 3-2-19 において比較した。

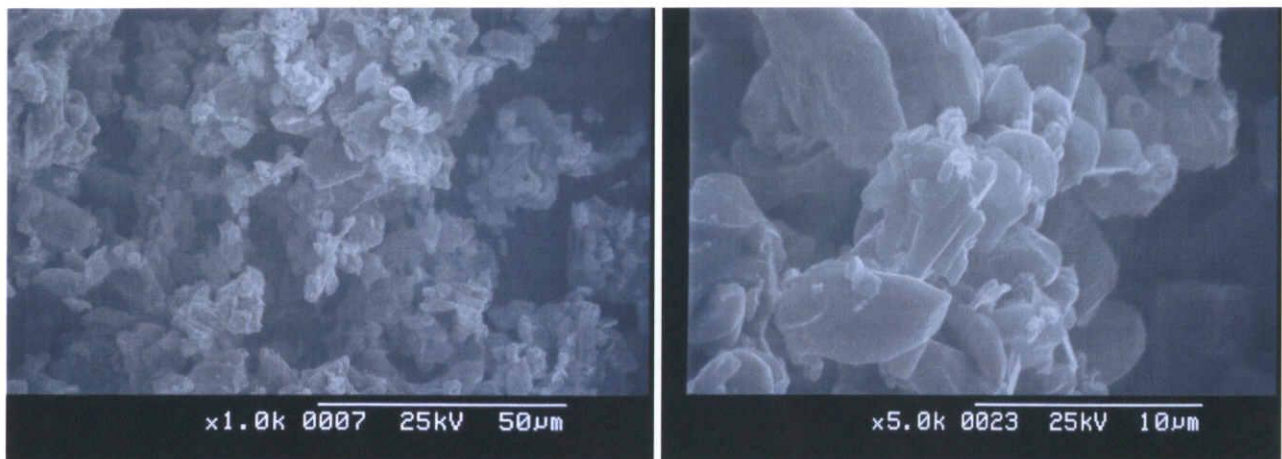


Fig. 3-2-18 580°C 、50 h 焼成の電極活物質の SEM 写真(写真左:1000 倍、写真右:5000 倍)

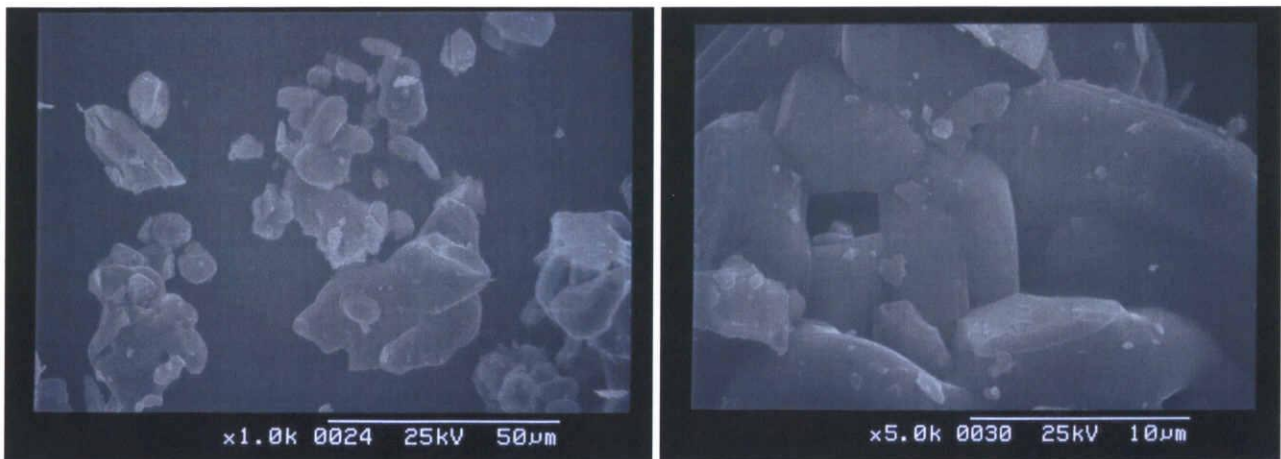


Fig. 3-2-19 650°C 、50 h 焼成の電極活物質の SEM 写真(写真左:1000 倍、写真右:5000 倍)

650°C 焼成では表面が溶融した状態であるのに対し、 580°C 焼成では表面がゴツゴ

ツしており、粒系の差が大きいことが分かる。全体的に 580℃焼成により合成した活物質粒子は粒系が小さく、結晶成長が抑制されていると思われる。580℃で焼成した活物質において、XRD より確認された金属銀は確認できなかった。

CV 測定の結果を **Fig. 3-2-20** に示す。作用電極に $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた電極合剤、対電極に銀板を用いた PET 管セルを作製した。電位走査速度は 1 mV/min とした。測定はセルの開回路電位 (約 0.1 V) より電位を貴な電位方向へ上昇させ 0.75 V で電位走査を反転させた後、再び 0 V で電位走査を貴な方向に反転し、開回路電位に達した時点で終了とした。

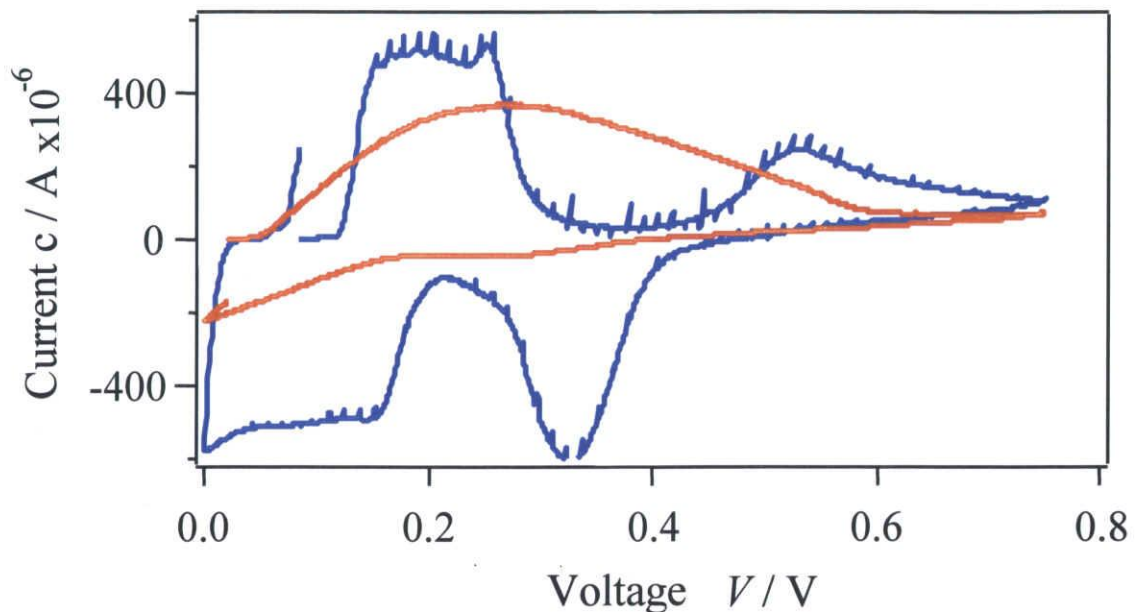


Fig. 3-2-20 焼成温度の違う電極活物質の CV 挙動の比較

— : 580℃焼成 — : 650℃焼成

650℃焼成試料の CV 挙動において現れた電流値ピークは、定電流分極挙動 (**Fig. 1-5**) で示される 0 V から約 0.2 V の直線的な電位上昇領域と 0.4 V 域での電位停滞域で起こる $\delta\text{-Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ への銀の脱離反応および挿入反応に対応するものである。

一方、580℃焼成した活物質においては、酸化方向・還元方向共に電流値ピークは見られなかった。CV 曲線のピークの出方や外形が異なることから、 $\delta\text{-Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ が合成されなかったと推察される。

1:2対称セルを作製し、充放電測定を行った。得られた充放電挙動を比較した図を Fig. 3-2-21、Fig. 3-2-22 に示した。

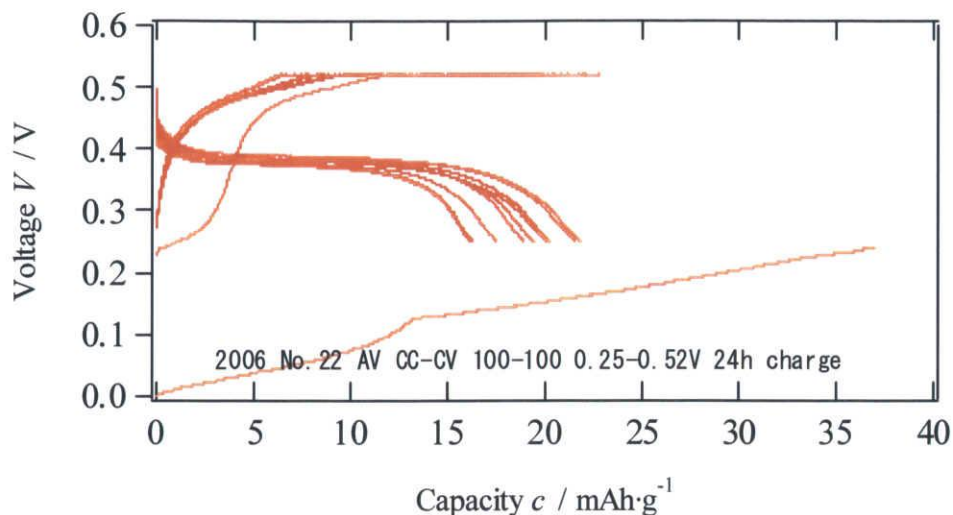


Fig. 3-2-21 580°C焼成で作製した活物質を使用し作製した電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

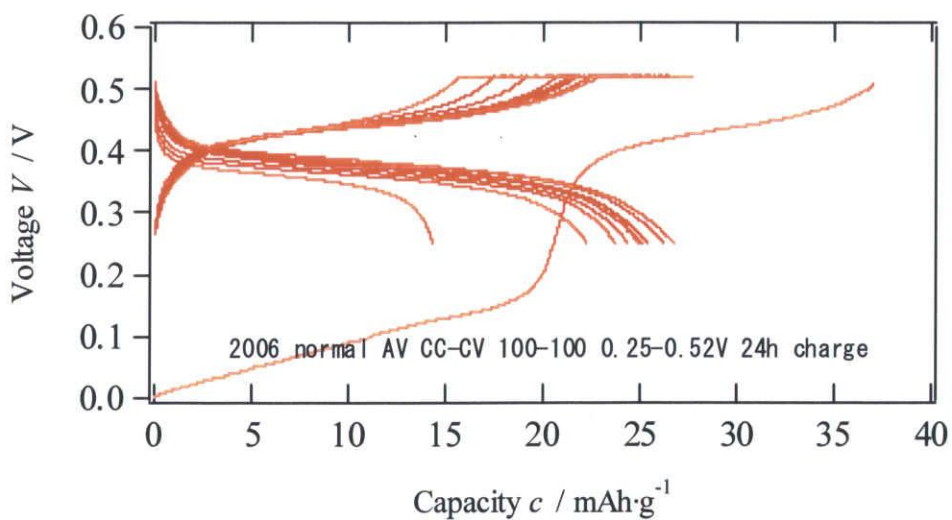


Fig. 3-2-22 650°C焼成で作製した活物質を使用し作製した電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

580℃で合成した活物質を使用した電池の充放電特性は、初回充電曲線の 13 mAh/g において、高温焼成では見られないピークが現れた。このピークから始まる直線領域は高温焼成のものと似ていることから、 δ バナジン酸銀による銀の移動が示唆される。一方ピーク以前の反応は、XRD でも現れた金属銀の酸化反応であると考えている。580℃焼成の電圧が比較的高いのは、初回充電容量が約 50 mAh/g と比較的多いにも関わらず、放電容量が 20 mAh/g と半分程であり、金属銀が負極に残った影響である。低温焼成合成した活物質を用いた電池は、この後サイクル劣化が激しく、数十サイクル後には初期放電容量の 1/3 まで劣化した。負極に残存した金属銀が放電容量を減らし、且つサイクル特性劣化に関与している可能性が高い。従って、合成温度に関しては、高温で十分に結晶成長させた高温焼成が望ましいと言える。

3-2-6-2 電池活物質の合成時間に関して

Air 雰囲気下、650℃の焼成温度において、焼成時間を 10、20、30、40、50 時間と変更させ、焼成時間による影響を調べた。低温焼成実験と同様に、粒系の小さな活物質粒子を合成することで、活物質の表面積を増やし、電子伝導性の向上を図った。

各焼成時間で合成した活物質の X 線回折測定の結果を **Fig. 3-2-23** に示す。

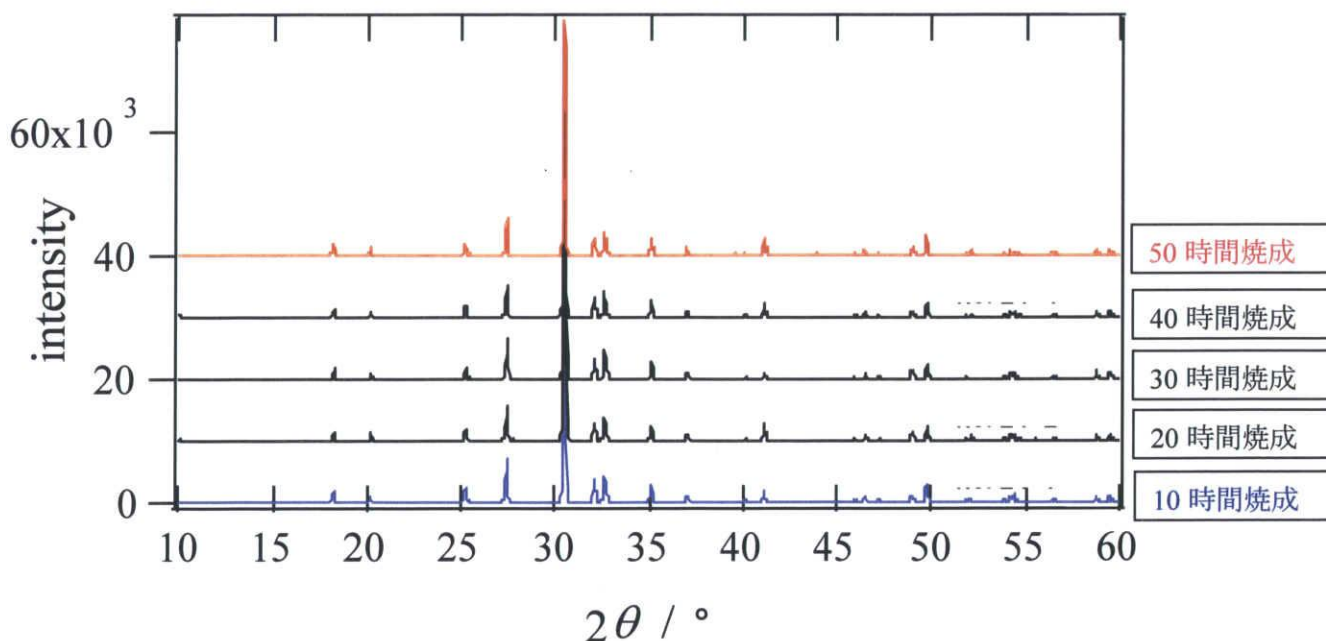


Fig. 3-2-23 焼成時間を変化させた電極活物質($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$)の X.R.D 結果

Fig. 3-2-23 より焼成時間を短くしても、X 線回折測定結果からは、特に違いが見られなかった。従って、今回合成したどの活物質においても、目的とする δ - $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ が合成できた。

SEM 写真を **Fig. 3-2-24**、**Fig. 3-2-25** に示した。

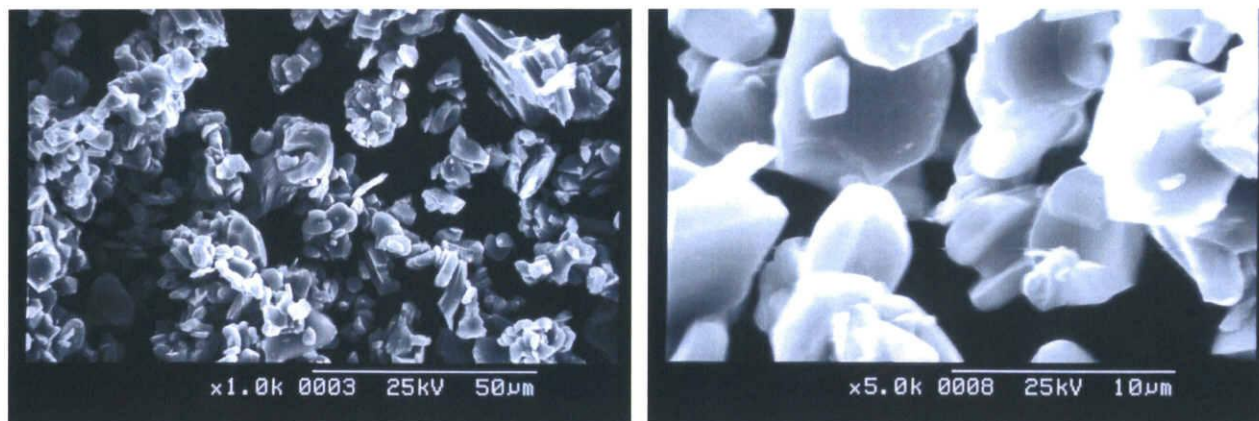


Fig. 3-2-24 650°C、10 h 焼成の活物質の SEM 写真(写真左:1000 倍、写真右:5000 倍)

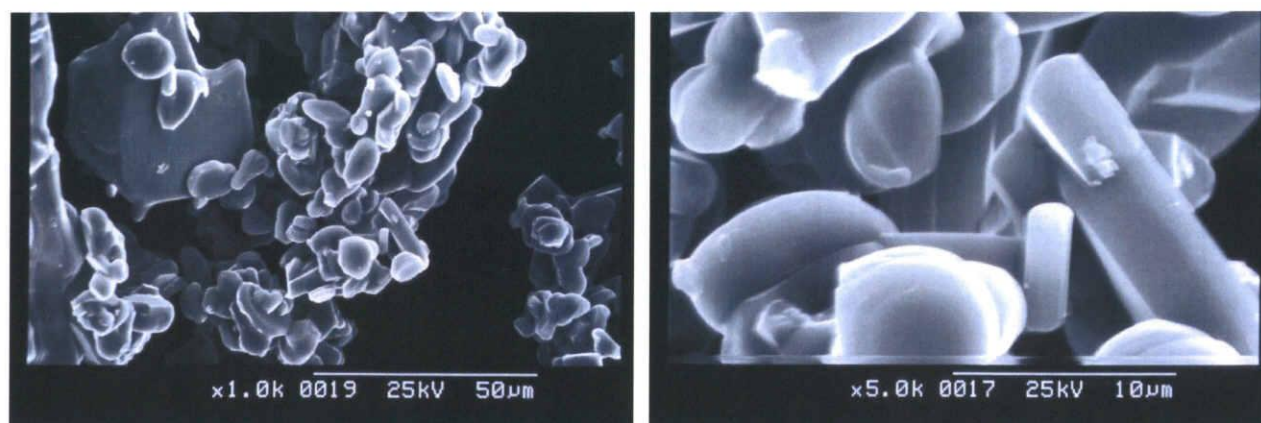


Fig. 3-2-25 650°C、50 h 焼成の活物質の SEM 写真(写真左:1000 倍、写真右:5000 倍)

10 時間焼成の活物質表面は、50 時間焼成の活物質表面に比べ、比較的粒系が小さく、表面のメルト状態が乏しいことが分かる。また、10 時間焼成試料のエッジは 50 時間焼成のものよりシャープであり、これは 50 時間焼成により粒子が熔融状態を経過したことを示唆している。焼成時間を短くすることにより、 δ - $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ が合成できた。

CV 測定挙動の比較を Fig. 3-2-26 に示した。

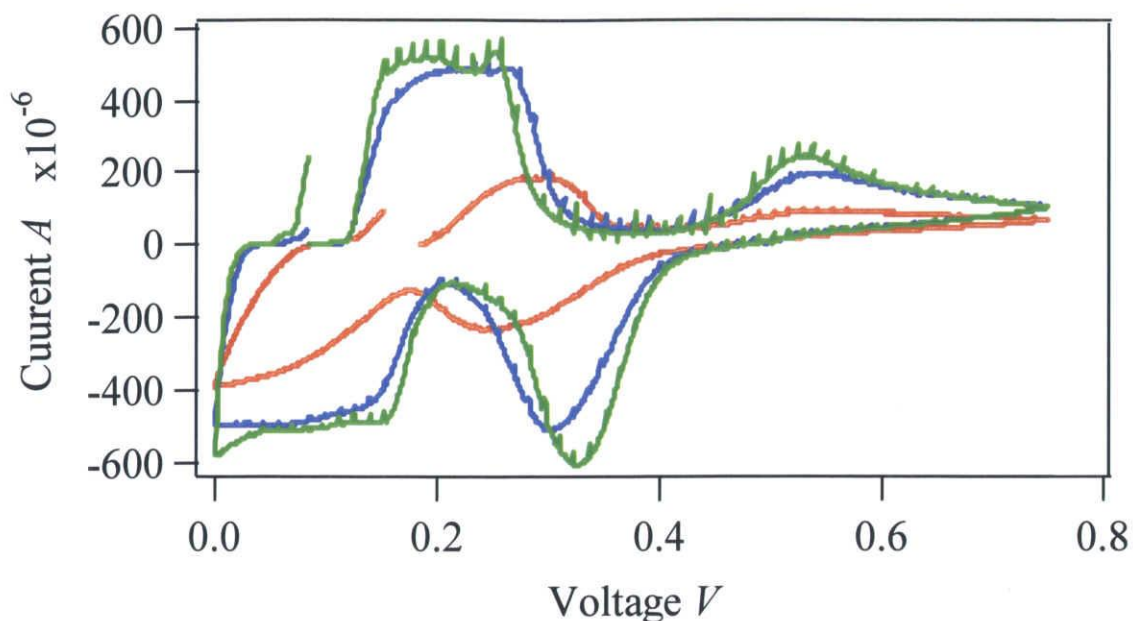


Fig. 3-2-26 焼成時間の異なる活物質の CV 測定挙動

— : 10 時間焼成 — : 30 時間焼成 — : 50 時間焼成

電位走査速度は 1 mV/min、反転電位は 0.75 V とした。焼成時間が短くなるに従い、酸化還元電流ピークがそれぞれ減少している。しかし、各電流ピークに相当する酸化還元反応が生じ始める電位に変化がないことや Fig. 3-2-23 の X.R.D 結果からも、焼成時間に関わらず同じ δ -Ag_{0.7}V₂O₅ が合成されていることが分かる。焼成時間が短くなるにつれて、合成された δ -Ag_{0.7}V₂O₅ は電気化学的に不活性な状態となることが明らかになった。

1:2対称セルをホットメルト樹脂セルにより作製し、充放電測定を行った。充放電特性とそのサイクル特性の結果を Fig. 3-2-27 に、Fig. 3-2-28 に比較した。

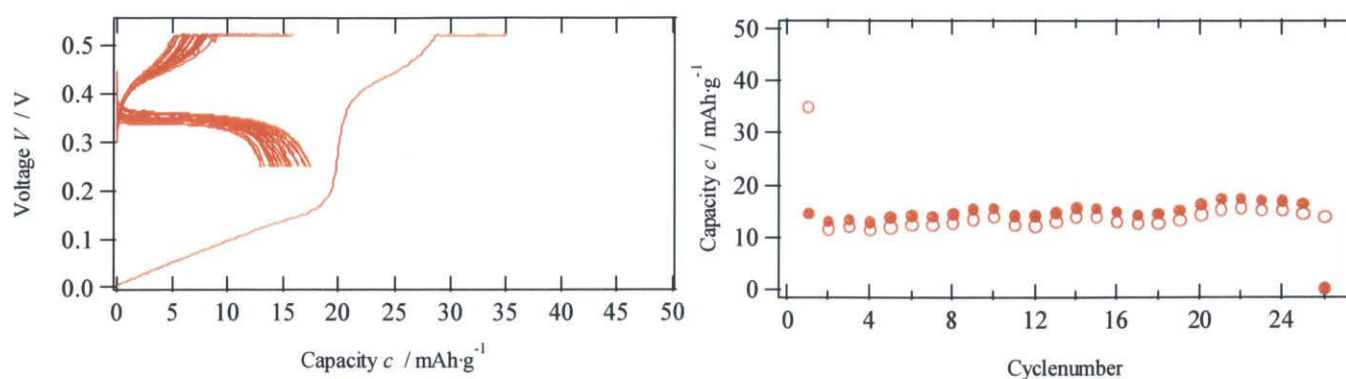


Fig. 3-2-27 650°C、10 h 焼成により合成した活物質を用い作製した電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μA

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

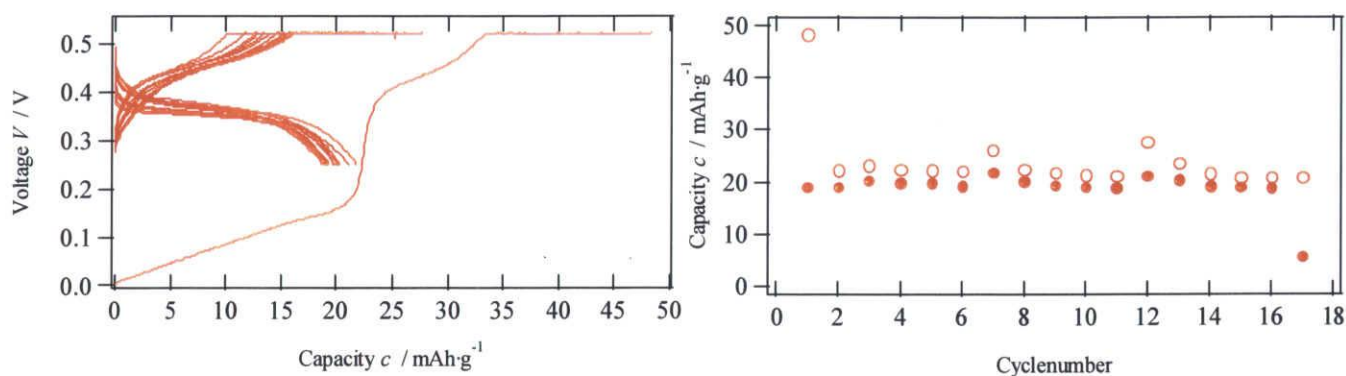


Fig. 3-2-28 650°C、50 h 焼成時の活物質を用いて作製した電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μA

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

10 時間焼成を行った電池は、充放電容量が少なくなっていることが確認できる。活物質重量が等しいにも関わらず、充放電容量が少ないことは、電極活物質中に含まれる銀の内、酸化還元反応に寄与した銀が少ないことを示している。従って、CV 測定結果からも得られたように、短時間焼成で作製した電極活物質は、電気化学的に不活性である。

3-2-7 まとめ

この章では、銀系固体電池の内部抵抗改善を目的として、主に電池作製工程の改善や電極活物質のカーボン修飾、電極活物質の合成条件について検討を行った。中でも内部抵抗の改善が見られたのは、ホットメルト樹脂セルの基本電池にクランプにより縦方向の力を付加したセルであった。

3-1において、ホットメルト樹脂セルは $100\ \mu\sim 300\ \mu\text{A}$ の電流値において、PET管セルと同等の特性を発揮することが分かった。しかし、粉末材料を用いた全固体電池において、 $5\ \text{mA}$ のような大きな電流を取り出すためには、PET管セルの様にペレット電池に対して特に縦方向の力を加え、電極/電解質界面や電極活物質粒子同士の接触性高める必要があることが明らかになった。

電極活物質の焼成温度、焼成時間を変更し、粒径を小さくすることにより、電子伝導性の改善を狙ったが、現在のところ、結晶性を高くした 650°C 、50 時間焼成が、CV測定、充放電特性より最適であることが明らかになった。この結果より、さらに活物質を高温且つ長時間の条件で焼成することにより、電気化学的な活性を高められる可能性が大きいと言える。

3-3 シート電池の作製

3-3-1 全固体電池の実用化に向けて

3-1では、様々な電池構成を改良することによって粉末材料を用いた全固体電池の充放電サイクル劣化要因について明らかにした。我々が行っている全固体電池の研究は、その最終目的として全固体電池の実用化を見据えたものである。実用化の具体例の一つとして、全固体電池を薄く層状成形し、柔軟性を与えた、シート電池が挙げられる。柔軟性を持つシート電池は、固体電池あるため、高い安全性を持ち、サイクル特性に優れた電池となり得る。また、成形性、加工性が高く、作動温度領域も広いことから多様な用途が考えられ、夢の電池として実用化が期待されている。このシート電池の実用化のためには、粉末材料を用いた無加圧状態での簡易的電池作製手法や電極・電解質成形方法、柔軟性を与え、且つ本来の電池特性を損なわないバインダーの種類や混合手法など多くの技術が必要とされる。

現在我々が使用している銀系全固体電池を用いたシート電池は過去に作製事例があり、その電池の基本性能がJ社により報告されている(**Fig. 3-3-1**)。しかし、その充放電特性は銀系電池本来の特性を発揮できておらず、シート電池作製工程に課題があると言える。**Fig. 3-1-18**のホットメルト樹脂セルの容量は30 mAh/gであり、活物質質量が65 mgであるので1.95 mAhである。これに対し、J製シート電池の容量は0.35 mAhであり、ホットメルト樹脂セルの1/5程度に留まっていることが言える。

基本性能（試作素電池）

電圧 (V)	0.45
容量 (mAh)	0.35
* 寸法 (mm)	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; width: 50px; height: 5px; margin-right: 10px;"></div> <div style="margin-right: 10px;">0.4</div> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 20px; margin-right: 10px;"></div> <div style="margin-right: 10px;">15</div> </div>
重量 (g)	0.25

* 大面積化可能
(100 X 100 mm 程度)

Fig. 3-3-1 J社が作製したシート電池基本性能

そこで、3-1の基本電池構成の探索において得られた知見を元に、シート電池の作製を試みた。まず電極合剤、電解質に混合し、電池に柔軟性を与えるバインダーの種類、混合比、混合方法の探索を行った。その後、最も成形性と電子伝導性を両立できたバインダー混合方法により、バインダー入り電極合剤、電解質を調整し、シート電池の作製を行った。

3-3-2 バインダーの探索

過去にJ社がシート電池の試作を行った際、バインダーとして、SBS、SEBS、BMIの三種混合バインダーを用いていた。そこで、我々はSES、SEBS、BMIとフッ素樹脂バインダーの四種に着目し、それぞれのバインダーが銀系電池の電気化学反応に与える影響を調べた。各バインダーの概観を以下に示した。SBS、SEBS、BMIはJ製、フッ素系バインダーはダイキン工業製を使用した。



Fig. 3-3-2 SBS(写真右)とSEBS(写真左)の概観

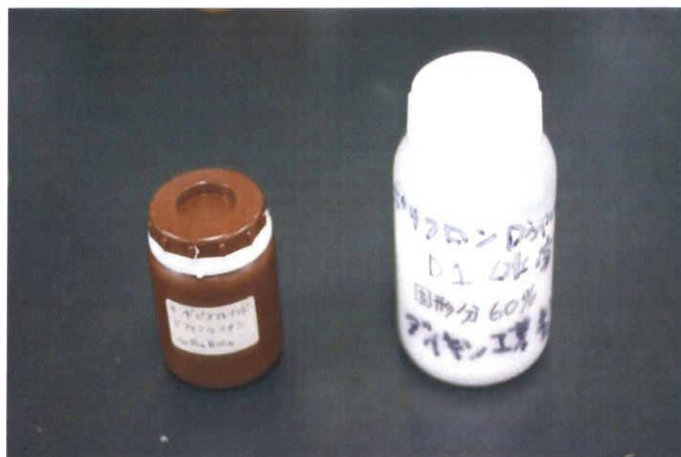


Fig. 3-3-3 BMI(写真右)とフッ素系バインダー(写真左)の概観

それぞれのバインダーを重量比で3%加えた電極合剤を作用電極とし、三層積層タイプの銀負極セルを作製し、充放電測定を行った。充放電測定は、定電流放電より初め -0.03 V で、定電圧充電に切り替えた。定電圧充電は 0.60 V まで行い、その後定電流放電を行った。電流値は共に $10\text{ }\mu\text{A}$ とした。この時の充放電測定挙動を **Fig. 3-3-4**～**Fig. 3-3-7** に示した。

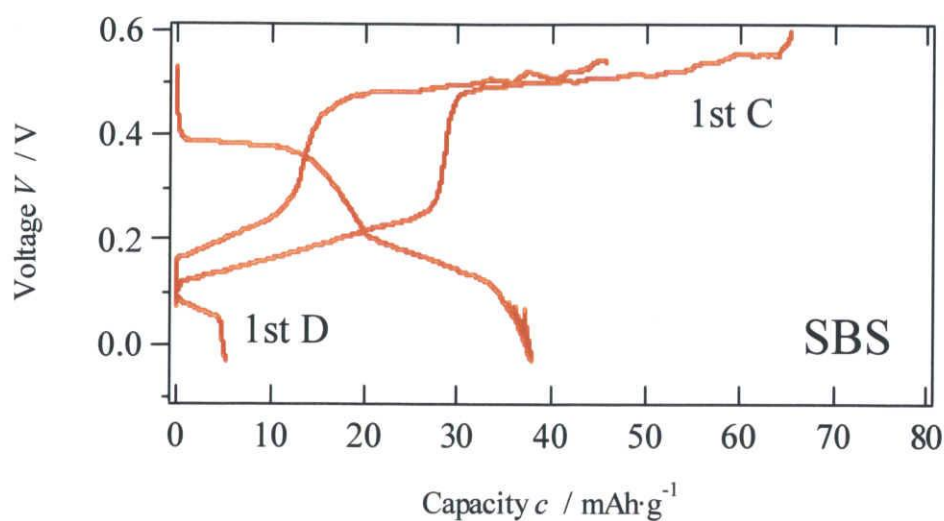


Fig. 3-3-4 SBS を添加した電極合剤を使用した、銀負極セルの充放電挙動

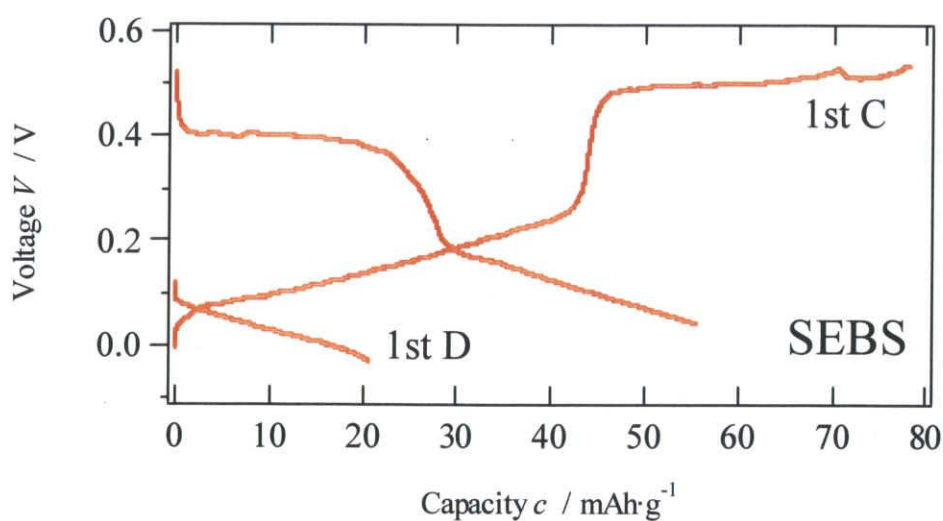


Fig. 3-3-5 SEBS を添加した電極合剤を使用した、銀負極セルの充放電挙動

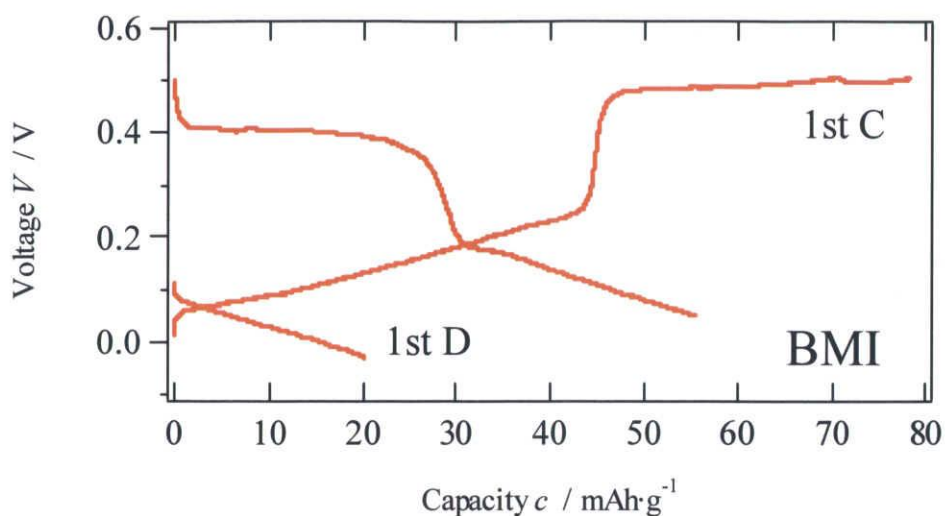


Fig. 3-3-6 BMIを添加した電極合剤を使用した、銀負極セルの充放電挙動

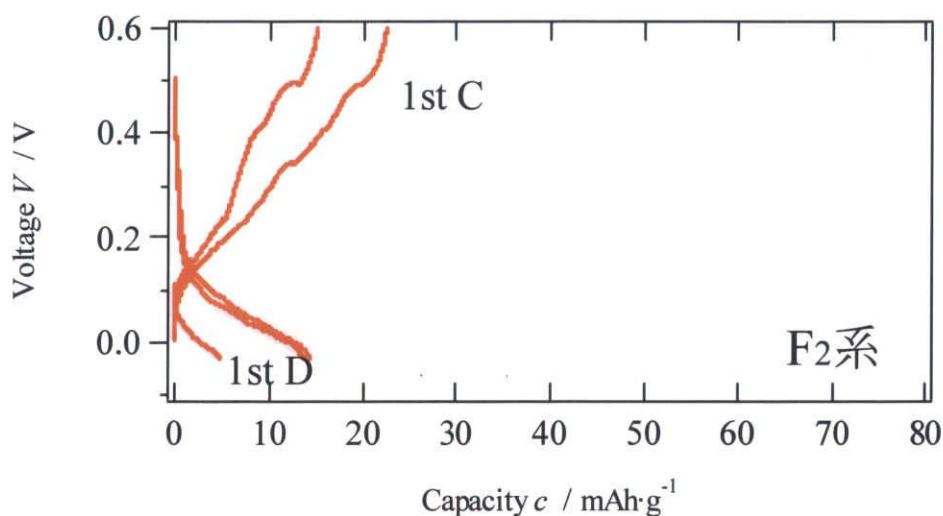


Fig. 3-3-7 フッ素系バインダーを添加した電極合剤を使用した、銀負極セルの充放電挙動

SEBS、BMI を添加したセルの充放電挙動に関しては、初回放電において、正極活物質で還元反応が行われ、銀が活物質間に徐々に挿入され、正極電位が銀の電位に達していることが分かる。また、充電挙動においても、0.3 V 付近の領域で相転移が起こり、電位が上昇し、0.5 V 付近のプラトーが現れている。二回目の放電挙動において、この充電時と同等のプラトー領域が見られることから、0.5 V 付近において銀の酸化還元反応が可逆的に進行していることが分かる。従って、数サイクル間での検証ではあるが、SEBS、BMI はこの銀系電池の電池特性に影響を与えないことが分かる。

SBS を添加したセルに関しては、初回放電において、5 mAh/g 地点で急激に電位

の降下が見られた。また、初回充電の 0.5 V 付近のプラトー領域が少なく、二回目の放電反応におけるプラトー領域は初回充電に比べ減少していることが分かる。これは SBS が正極活物質への銀のインターカレーション、デインターカレーション反応を阻害しているためと考えられた。このため、SBS の使用は好ましくない。

一方、フッ素系バインダーを添加したセルは最も望ましい柔軟性を持っていたが、バインダーの添加により電池抵抗が特に増加したため、電位の変化が激しく、充放電容量は他のバインダーの 1 / 3 程度となった。これらの結果より、銀系電池に用いるバインダーは、SEBS、BMI を中心としたバインダーが適しているものと考えられた。

以上の結果より、工業化における材料費、製造過程の簡易化を考え、SEBS のみの使用を考えたこともあったが、過去データとの比較を行うため、バインダーの種類は J 社が当時使用したバインダーを使用した。バインダーとして SBS、SEBS、BMI を 4:15.36:7.6 の重量比で量り取り、トルエン溶媒に溶かし、バインダー溶液を作製した。この溶液を電解質、電極活物質に加え、充分乾燥させたものをバインダー入り試料とし、電池作製を行った。

3-3-3 バインダーの混合方法の探索

バインダーの混合方法と混合濃度を検討した。バインダーの混合方法に関して、一般的には有機溶媒を用いることでバインダーを溶解し、スラリーの作成を行い、塗布電極の作製を行う。初めにこの方法に従い、電極活物質、電解質に対して 3 % 重量のバインダーを加え、電極合剤スラリー、電解質スラリーを作製し、以下の手順で電池を作製した。

- ① スラリーを金属マスクの中に流し込み、10 mm Φ サイズの電極、12 mm Φ サイズの電解質層を作製する。
- ② 1 時間程度、80℃の真空乾燥機に入れ、溶剤を乾燥させる。
- ③ 12 mm Φ 金型内で、集電体 / 電極 / 電解質 / 電極 / 集電体と重ね、一体化し、基本電池(湿式薄型タイプ)を作製する。
- ④ リード端子を半田付けし、ホットメルトで溶封し、ホットメルト樹脂セルを完成させた。

このように作製した電池の充放電特性を Fig. 3-3-7 に示した。

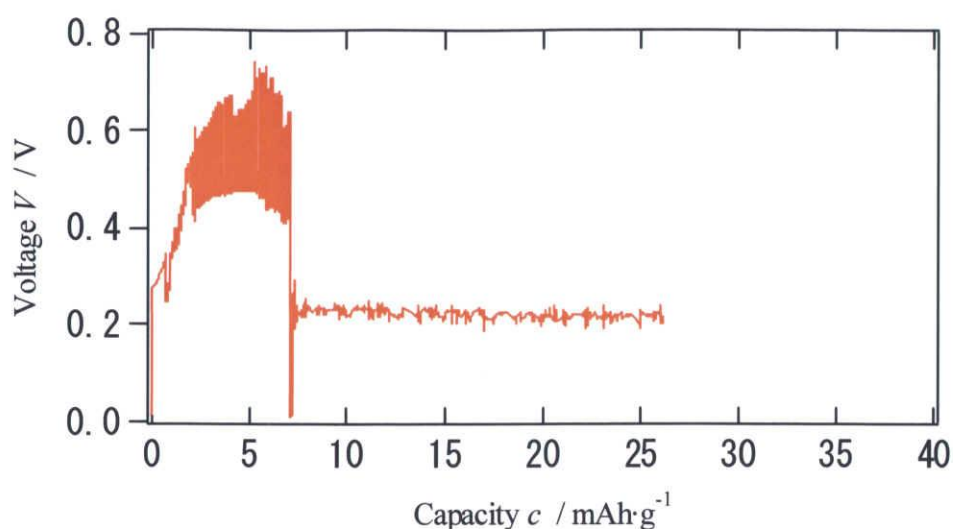


Fig. 3-3-7 3 %バインダー入り試料を用いて作製した電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

対称セル、湿式薄型タイプ、ホットメルト樹脂セル

電池作成直後にテスターで初期抵抗を測定したところ、バインダーレス電池が通常 10~20 Ω であるのに対し、1~2 k Ω と非常に高い値を示した。従って、定電流充電開始直後の電圧は 0.2 V を超えており、その後の充電挙動においては Cut-off 電位までの上昇が早く、その後短絡した。

同様に、1 %重量のバインダーを加えた電極合剤スラリー、電解質スラリーを作製し、溶剤を完全に乾燥させた粉末試料を用い、以下の手順で電池の作製を行った。

- ① バインダー入り電極合剤 130 mg で正極ペレットを、260 mg で負極ペレットを 10 mm Φ 金型を用い、0.5 t で加圧成形し作製する。
- ② バインダー入り電解質 300 mg を 12 mm Φ 金型内で 1 t で加圧成形し、電解質膜を作製する。
- ③ 電解質ペレットの両側に電極ペレットを入れ、最終加圧 4 t で加圧成形する。
- ④ リード端子を半田付けし、ホットメルトで溶封し、ホットメルト樹脂セルを完成させた。

このように作製した電池の充放電特性を **Fig. 3-3-8** に示した。

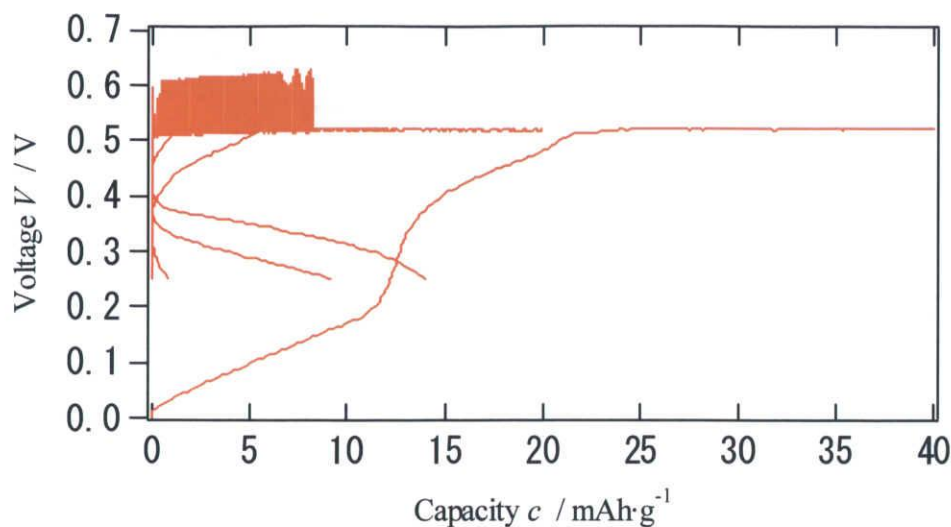


Fig. 3-3-8 1 %バインダー入り試料を用いて作製した電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

充放電は進行したが、サイクル劣化が激しく、数サイクル目には放電が不可能であった。電極合剤、電解質に直接バインダー溶液を加えると、絶縁体であるバインダーが活物質粒子、電解質粒子を完全に覆ってしまうため、活物質の電子伝導性、電解質のイオン伝導性の効果を無くしてしまうと考えられる。活物質がバインダーに覆われ、孤立することにより、電極反応に関与できなくなるため、電池抵抗の増大や著しい容量劣化に繋がった。また電解質がバインダーに覆われることにより、イオン伝導度の低下が生じ、容量劣化に繋がったと考えられる。

バインダーを多く含む材料と含まない材料を用意し、粉末状態で混合することで、成型性の向上と銀イオン導電パスの維持の両立を計った。この混合方法では、混合前のバインダー入り電解質のみにバインダーが含まれることになるので、その他の粒子は活性を保った状態であり、銀イオン導電パスが維持されるのではと考えた。この方法でのバインダー入り電解質作製フローチャートを **Fig. 3-3-9** に、バインダー入り電極合剤作製フローチャートを **Fig. 3-3-10** に示す。

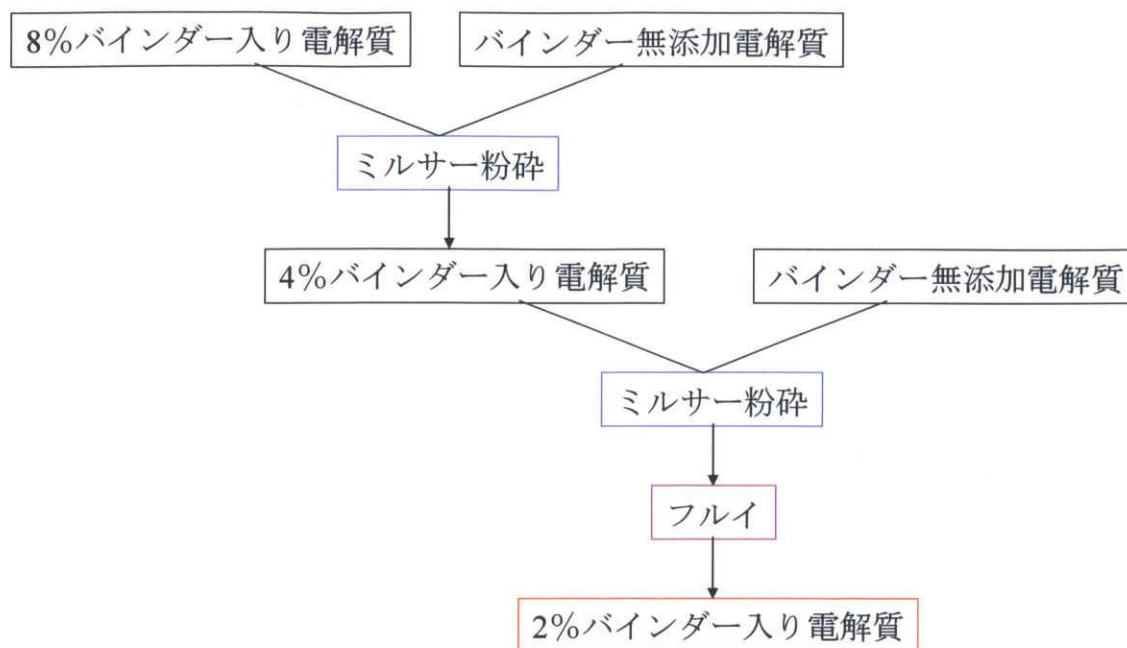


Fig. 3-3-9 2%バインダー入り電解質の作製方法

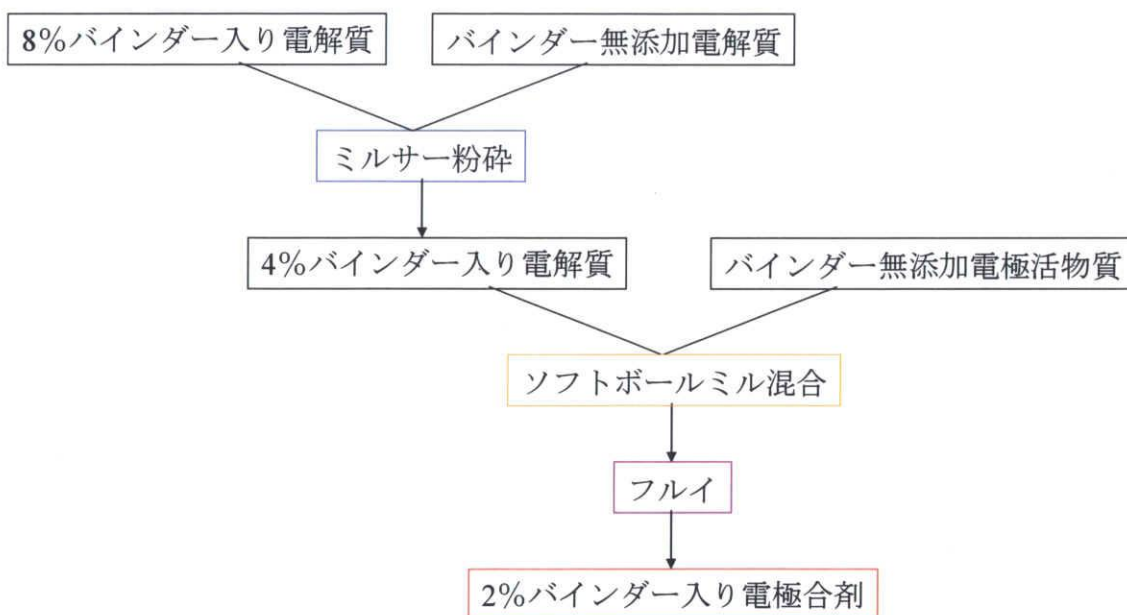


Fig. 3-3-10 2%バインダー入り電極合剤の作製方法

ところで、混合前のバインダー入り試料には、最終混合量の4倍のバインダーが含まれるため、特に大量のバインダーが試料粒子に付着している。このため、無添加試料と混合後もバインダーの付着した粗い粒子が残存する。バインダーを電極・電解質

粒子と均一に混合するためには、付着した粒子をいかに細かく粉砕するかが重要となる。そこで、バインダーの粉砕方法については、「お茶っ葉擦り器」として使われていた、ミルサーを導入し、粉砕することを考えた。ミルサー粉砕を導入することで、乳鉢や遊星ボールミルでは粉砕出来なかったバインダー粒子を細分化することに成功した。また、ミルサー後には、試料の粒系を整えるため 150 メッシュのフルイを通した試料を電池試料として用いた。



Fig. 3-3-11 バインダー混合に使用したミルサーとフルイの写真

Fig. 3-3-9、Fig. 3-3-10 のバインダー混合方法により作製した、2 %バインダー試料、3 %バインダー試料を用い、それぞれ以下の手順により電池の作製を行った。

- ① バインダー入り電極合剤 130 mg で正極ペレットを、260 mg で負極ペレットを 10 mm Φ 金型を用い、0.5 t で加圧成形し作製する。
- ② バインダー入り電解質 300 mg を 12 mm Φ 金型内で 1 t で加圧成形し、電解質ペレットを作製する。
- ③ 電解質ペレットの両側に電極ペレットを入れ、最終加圧 4 t で加圧成形し、基本電池(乾式ペレットタイプ)を完成させた。
- ④ リード端子を半田付けし、ホットメルトで溶封し、ホットメルト樹脂セルを完成させた。

2 %バインダー入り試料を用いた電池の充放電特性を Fig. 3-3-12 に、3 %バインダ

一入り試料を用いた電池の充放電特性を Fig. 3-3-13 に示した。

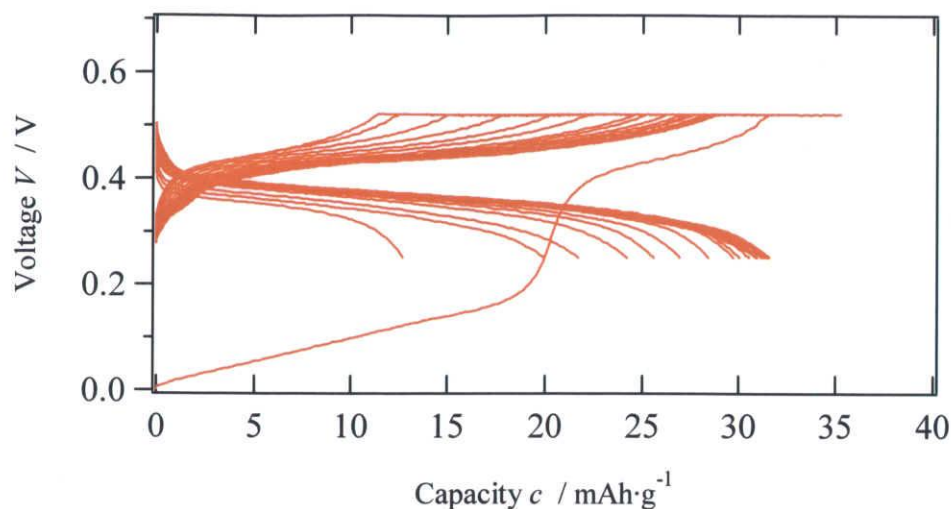


Fig. 3-3-12 2%バインダー入り試料を用いて作製した電池の充放電特性
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A
1 : 2 対称セル、乾式ペレットタイプ、ホットメルト樹脂セル

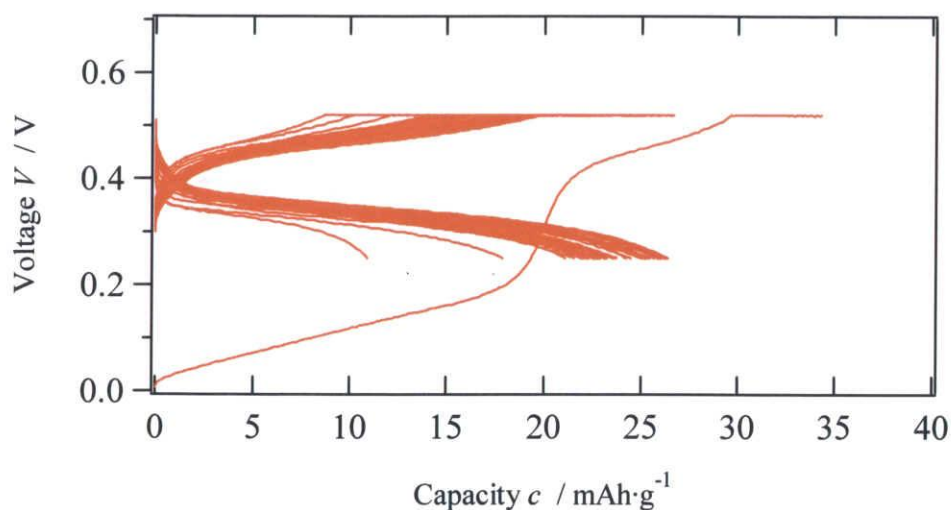


Fig. 3-3-13 3%バインダー入り試料を用いて作製した電池の充放電特性
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 100 μ A
1 : 2 対称セル、乾式ペレットタイプ、ホットメルト樹脂セル

バインダー混入の影響でやや電池抵抗は上がってしまうものの、この新規手法で作成した試料を用いた電池は、柔軟性を持ちつつ、充放電特性はこれまでのバインダーを含まない電池と大差ない性能を示した。

この混合方法は結果的に試料にバインダーが混入され、柔軟性と電子電導性を両

立させた混合方法であるが、混合方法の最終過程で行うフルイの作業に問題がある。フルイを通った試料をバインダー試料として用いたが、全ての試料がフルイを通過するわけではない。通過しなかった粒径の大きい試料は廃棄してしまうが、この粒径の大きい試料にこそバインダーが多く付着しているため、使用した試料のバインダー濃度の誤差は非常に大きくなっている。また、ミルサー粉砕を行う際のバインダー入り試料に含まれる溶剤の量や、ミルサー粉砕を行う時間によって、粉砕度合が変わり、フルイを通過する試料の割合が作製毎に変化していると考えられる。従って、粉砕方法を機械化することで粒径を統一し、粉砕時間を正確にするなど、バインダー粒子の粉砕方法を均一化することが課題として残る。そして目的濃度とするバインダー試料を作成できるようなバインダー混合方法を考える必要がある。

これらの結果より、銀系電池において、バインダーの混合方法は電池特性に大きく影響することが分かり、細心の注意を払う必要があることが明らかになった。

3-3-4 シート電池の作製

これまでに得た知見を元に、角型シート電池の試作を行った。
電池構成は以下の通りである。

電極合剤:	$\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$: $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$: binder = 50 : 50 : 3(or 2)
電極ペレット:	14×14 mm 角、厚み 約 130 μm
電解質:	$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$: binder = 100 : 3
電解質ペレット:	15×15 mm 角、厚み 約 180 μm
シート電池:	15×15 mm 角、厚み 約 600 μm
バインダー:	SBS : SEBS : BMI = 4 : 15.36 : 7.6トルエン溶液で混合
集電体:	金属エキスパンドマイクロメッシュと金属箔をスポット溶接したもの サイズ: 14×14 mm 角
電極端子:	導電性粘着薄膜銅テープ or 銅箔シート

3-3-4-1 湿式法による作製

Fig. 3-3-9、Fig. 3-3-10 のバインダー混合法により 3 %重量のバインダーを添加した電極合材及び電解質を使用し、15×15 mm 角のシート電池を作製した。電極、電解質膜の作製は、バインダー入り試料にトルエンを加えスラリー化し、塗布膜を作製する湿式法により行った。この湿式法による電池作製方法を以下に示した。

- ① バインダー入りの電極、電解質にトルエンを加えスラリーを作製した後に、0.2 mm 厚のマスクを用いて 14×14 mm 角の電極塗布膜、15×15 mm 角の電解質塗布膜を作製する。

※スラリーの塗布は、離型紙上で行ったが、離型紙には針で穴を空けておき、下には濾紙を引いた。

- ② 電極には銅メッシュを圧入させる。
- ③ 80℃で一時間程度、真空乾燥を行う。
- ④ 三層を積み上げ、15×15 mm 角金型で一体化させ、基本電池(湿式薄型タイプ)を完成させた。
- ⑤ 導電性粘着テープまたはリード銅端子を接着する。
- ⑥ 全体をラミネート化したラミネートセルを完成させた。

ラミネート化には、**Fig. 3-3-14** のパウチフィルムを使用した。



Fig. 3-3-14 ラミネート化に用いた MS.パウチフィルム

湿式シート電池製作行程の一部を **Fig. 3-3-15** に、湿式シート電池の作製に使用した時具を **Fig. 3-3-16** に、完成したシート電池の概観を **Fig. 3-3-17** に示した。



Fig. 3-3-15 湿式法による電極膜の作製工程の写真

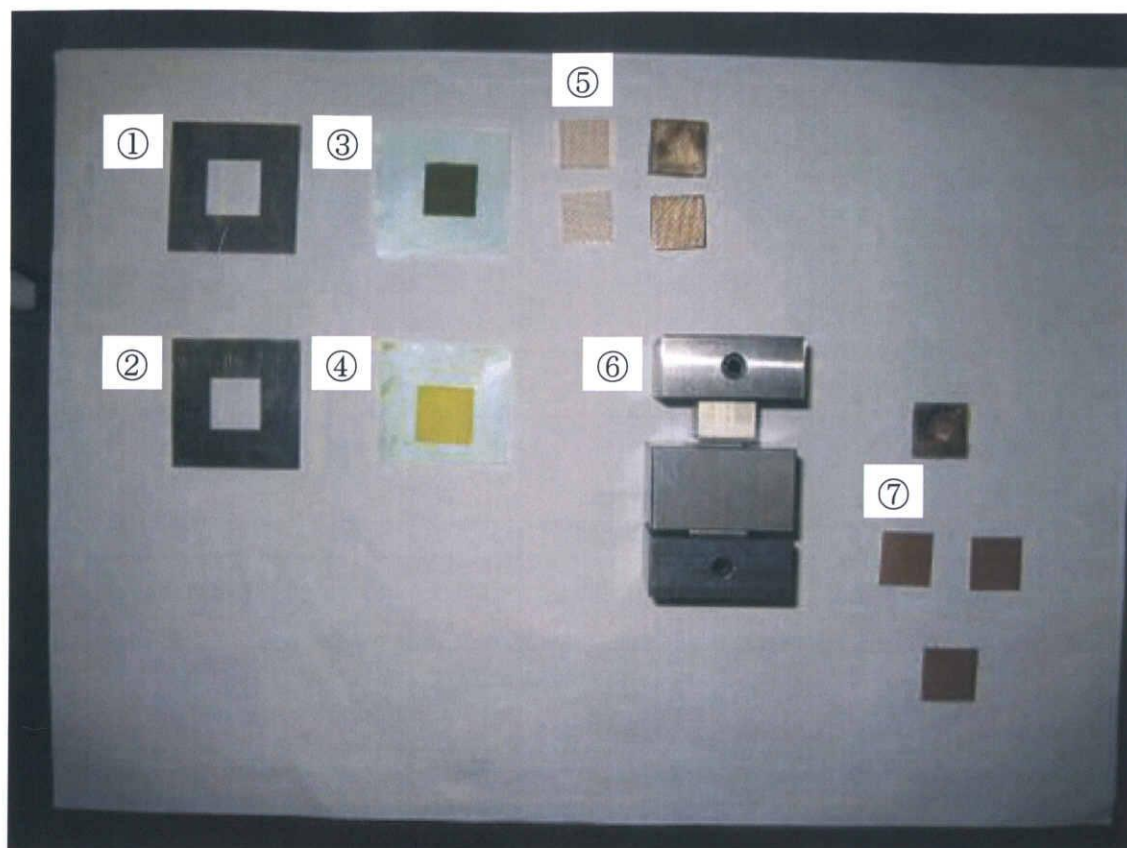


Fig. 3-3-16 湿式法において使用した電池作製時具

- ① 15×15 mm 角マスク（電解質膜作製用）
- ② 14×14 mm 角マスク（電極膜作製用）
- ③ 14×14 mm 角の電極膜
- ④ 15×15 mm 角の電解質膜
- ⑤ 14×14mm 導電エキスパンドマイクロメッシュ
- ⑥ 15×15 mm 角金型
- ⑦ 15×15 mm 角集電板

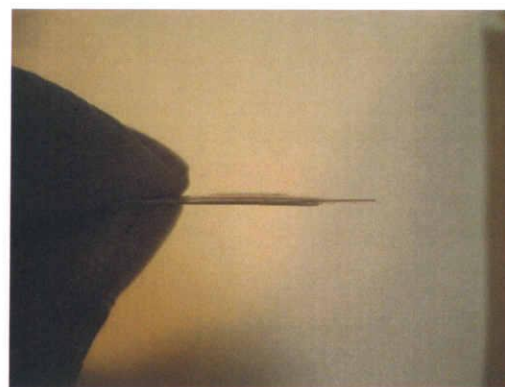
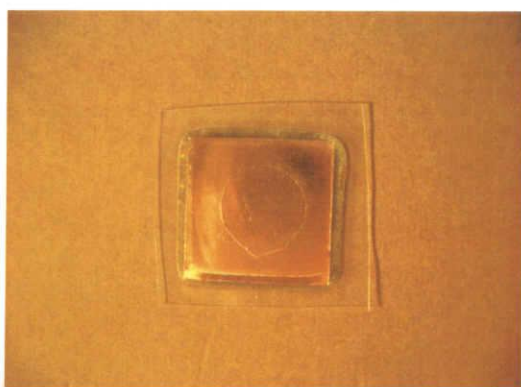


Fig. 3-3-17 湿式法により作製したシート電池写真（左：上面図、右：側面図）

スラリー塗布を行う際に、離型紙に穴を空け、下に濾紙を敷いた理由は、離型紙に直接塗布してしまうと、スラリーに含まれる溶剤と共に溶解したバインダーが底に沈殿し、シート表面にバインダー膜が生成する可能性があるためである。

得られたシート状電池の直流抵抗は数十 Ω から数百 Ω と、内部抵抗のばらつきが多く、リード端子として導電性テープを使用したものは、接着の加減により電池抵抗が変化した。粘着剤の成分が抵抗となって現れたためと考えられる。そこで、リード端子として用いた、導電性粘着銅箔テープの使用を止め、このテープの代わりに金属銅箔(20 μm)を直接シート電池素子に接合させ、洗濯バサミにより固定した電池を作製した。その結果、この構成のシート状電池の直流抵抗は数 Ω から数十 Ω と、極めて低い電池となった。しかしながら、この電池を用いての初期充電特性(250 μA 充放電)は、電極活物質と集電体銅箔との接合が阻害されている為、満足な充放電曲線が得られなかった(Fig. 3-3-18)。

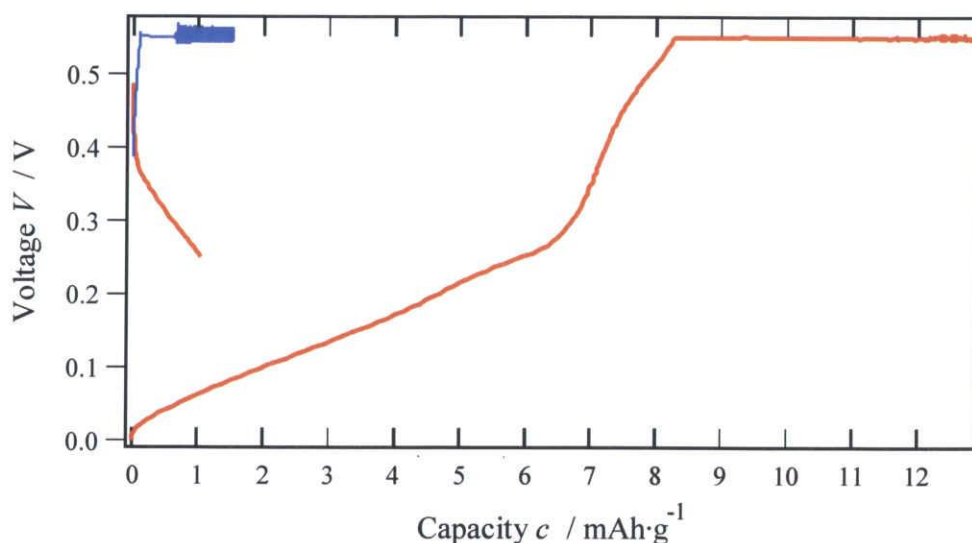


Fig. 3-3-18 3%バインダー入り試料を用い作製した湿式シート電池の充放電特性
 充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 250 μA
 対称セル、湿式薄型タイプ、ラミネートセル

直流抵抗は数 Ω から数十 Ω と極めて低くなるものの、内部抵抗は大きく、充放電における電圧の変化が激しい結果なり、0.4 V 付近にほとんどプラトーが見られなかった。この原因として、電池作製の過程より、いくつか考えられることがある。

まず、スラリー作製にしようした溶媒(トルエン)がバインダー入り試料あるいは電池材料にあたえる問題が挙げられる。スラリー作製前において、バインダー入り試料は、Fig. 3-3-9、Fig. 3-3-10 の新規手法により、電極活性のある電解質、電極活物質が存在するが、スラリー化すれば、混合したトルエンにバインダーが再溶解し、活性な電極

合剤、電解質粒子表面を覆ってしまっている可能性が高い。次にスラリーを作製する際に加えるトルエンの量によって、含まれる試料重量が変化してしまうため、均一な膜を作製することが困難であった。さらに、電極活物質・電解質と溶剤であるトルエンとの反応性を厳密に調べたわけではないので、トルエンが電池材料と反応していることも否定できない。

スラリー化した試料から電極膜、電解質膜を作製する湿式法は、シート電池を実用化させる上で最も効率よく、簡易的な手法であると思われるが、今回の実験では用いる電池材料との反応性がないと確信でき、バインダーを溶かさないうスラリー化に適した溶剤を見つけることができなかったことが、充放電特性に現れたものと考えている。今後、このような溶剤を発見し、バインダー量の最適化を行うことで、湿式法において電気化学的な特性を失わないシート電池が作製可能であると思われる。

3-3-4-2 乾式法によるシート電池の作製

Fig. 3-3-9、Fig. 3-3-10 のバインダー混合法により 2 % 重量のバインダーを添加した電極合剤及び電解質を使用し、15×15 mm 角のシート電池を作製した。電極、電解質膜の作製は、バインダー入り試料を充分乾燥させ、粉碎した試料をローラー加圧成形により作製する乾式法により行った。この乾式法による電池作製方法を以下に示した。

- ① 金属スペーサー二枚を離型紙上に置き(**Fig. 3-3-19**)、その間にバインダー入り試料を置き、金属ヘラによって平らに均す。
- ② スペーサーを外し、均した試料の上に金属エキスパンドマイクロメッシュを置き、離型紙ごとローラー(**Fig. 3-3-20**)により加圧成形し、電極膜を完成させる(**Fig. 3-3-21**)。電解質膜作成時には、絶縁性ナイロンメッシュを使用した。
- ③ 作製した電極膜は 14×14 mm 角に、電解質膜は 15×15 mm 角に裁断する。
- ④ 作製した電極膜は、電解質との接触面のみ、紙やすりで少し表面を粗くしておく。
- ⑤ 15×15 mm 角金型内で三層を積層し、4 t で最終加圧し、基本電池構成(乾式ローラー薄型タイプ)とする。
- ⑥ 全体をラミネート化したラミネートセルを完成させた(**Fig. 3-3-22**)。

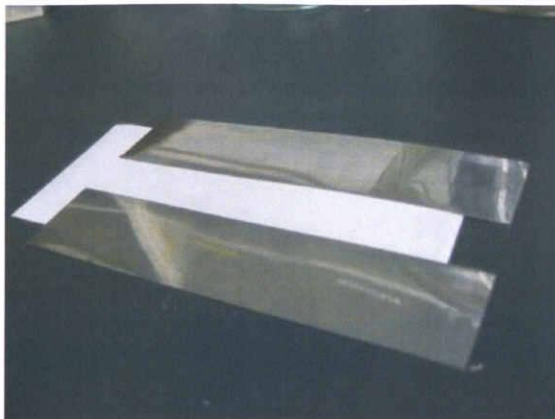


Fig. 3-3-19 電極・電解質シート作製に用い
離型紙とスペーサー

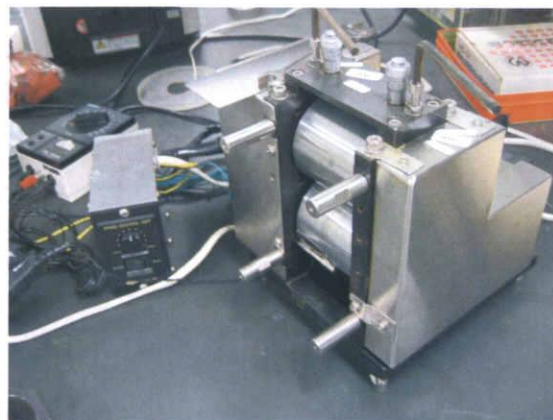


Fig. 3-3-20 シート作製に用いたローラー



Fig. 3-3-21 電極シート

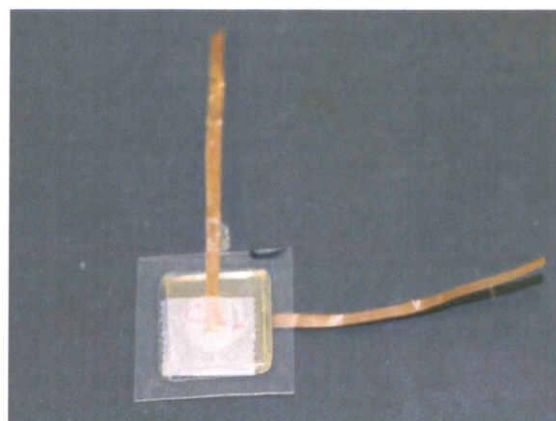


Fig. 3-3-22 乾式シート電池

完成した基本電池の厚みは $650\text{ }\mu\text{m}$ であり、作製直後の直流抵抗は $10\text{ }\Omega$ と、薄型で低抵抗の電池に仕上がった。

Fig. 3-3-23、Fig. 3-3-24 に乾式法により作製したシート電池の充放電測定結果を J 社の結果と比較した。共に、 $15\times 15\text{ mm}$ 角のシート電池である。

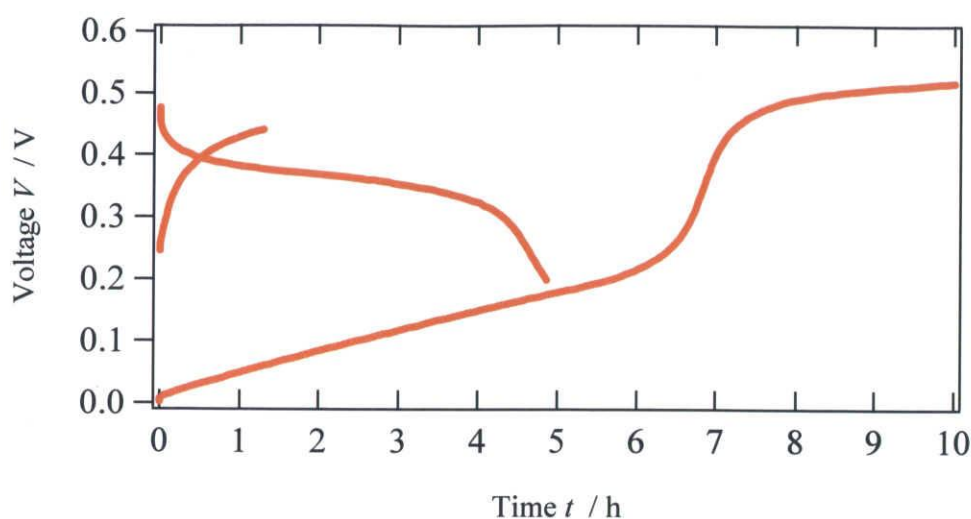


Fig. 3-3-23 2%バインダー入り試料を用い作製した乾式シート電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、乾式薄型ローラータイプ、ラミネートセル

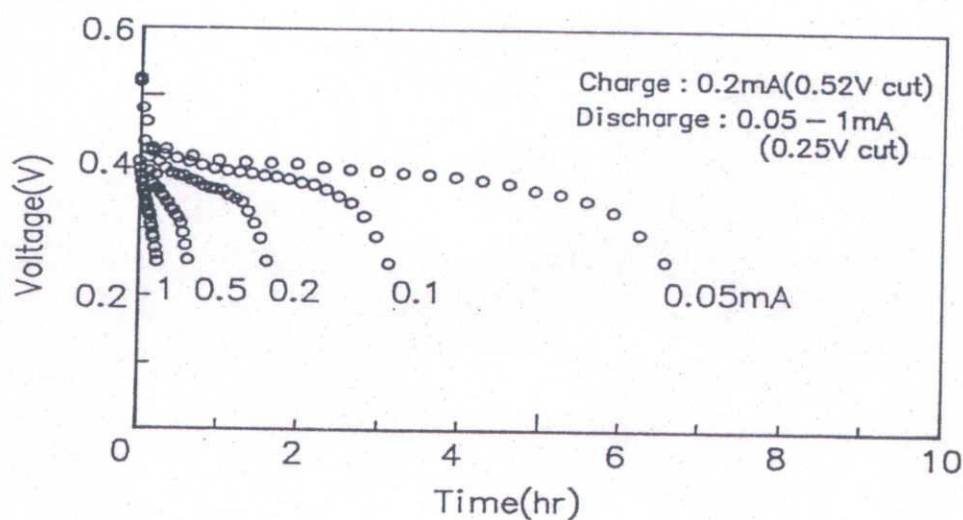


Fig. 3-3-24 J製シート電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、注目放電電流; 100 μ A

J製シート電池は、100 μ A の放電電流値において放電時間が 3 hr であるのに対し、今回作製したシート電池は、150 μ A の放電電流値において放電時間が 5 hr である。従って、1.5 倍の放電電流量に関わらず、2 倍近い容量の改善がなされた。バインダーによる試料の柔軟性についても申し分はなかった。

この乾式方法で電極膜を作製する際に、電極厚に対しローラーのクリアランスが狭過ぎると、電極膜表面に光沢が出る。この光沢は電極活物質の配向を意味しており、

充放電特性に影響を与えることが知られている。従って、紙やすりによって表面を削り、光沢をなくすことで、特性を維持できた。充放電を行う際のセル構造の比較として、ラミネートセルとホットメルト樹脂セルとの充放電特性の比較を行った(Fig. 3-3-25、Fig. 3-3-26)。

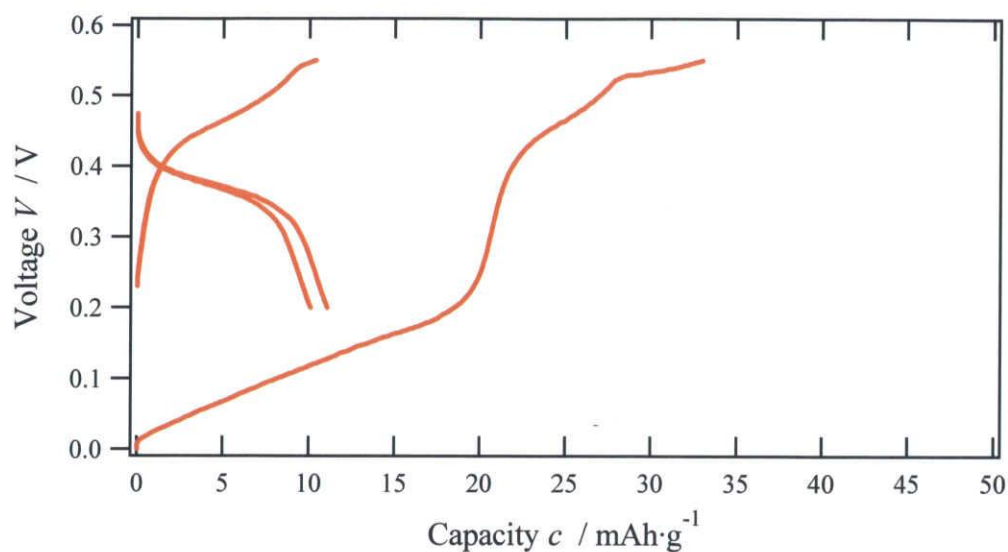


Fig. 3-3-25 2%バインダー入り試料を用い作製した乾式シート電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、乾式薄型ローラータイプ、ホットメルト樹脂セル

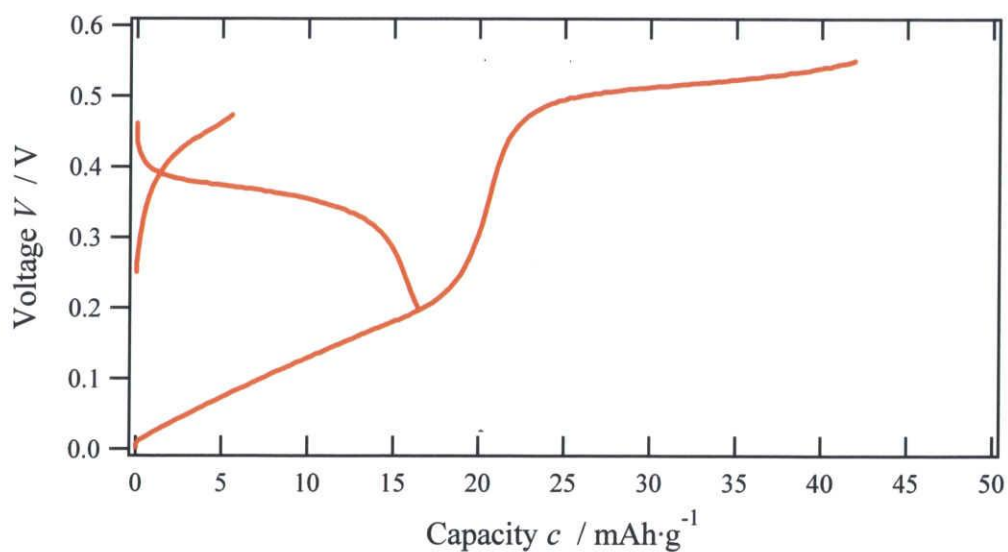


Fig. 3-3-26 2%バインダー入り試料を用い作製した乾式シート電池の充放電特性

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、乾式薄型ローラータイプ、ラミネートセル

今回、シート電池(基本電池)の作成後、ラミネート化により電池を構成したのは、一つとして、シート電池への加熱を避けるためである。これまでにシート電池をホットメルトモールドした後は、電池の直流抵抗が上昇することが多く見られた。このデータからも分かるように、ホットメルト樹脂セルの容量はラミネートセルの2/3程度となっている。これは加熱により、試料に含まれるバインダーが溶融するなどし、活物質の表面を覆ってしまうためと考えている。今回電解質にナイロンメッシュの導入を試みたが、ナイロンメッシュを使用せず、電解質粉末のみで電解質膜を作製した際の電池データをFig. 3-3-27に示した。

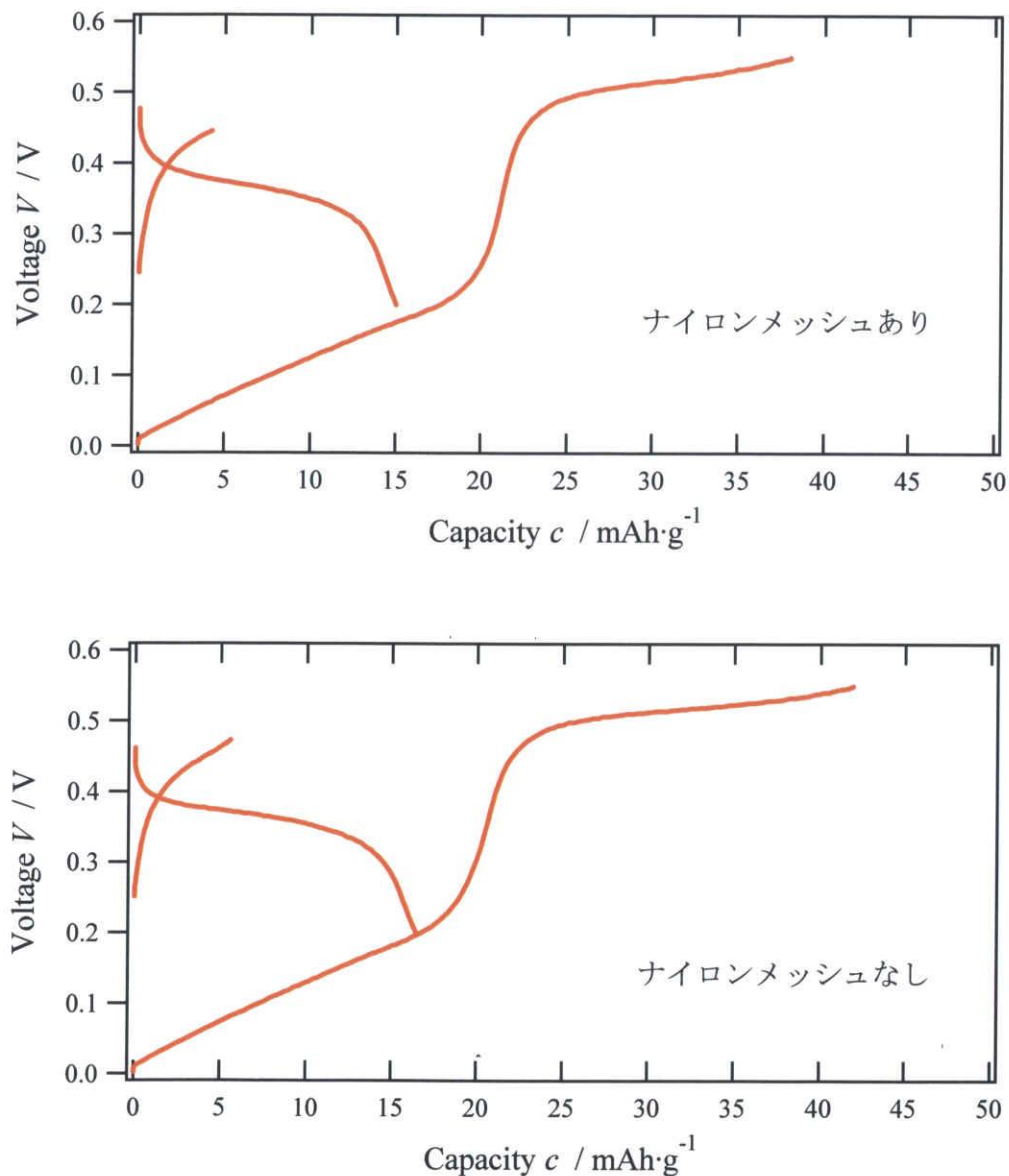


Fig. 3-3-27 ナイロンメッシュあり(上)となし(下)の充放電特性の比較

充電条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、乾式薄型ローラータイプ、ラミネートセル

これらの充放電挙動から、電解質へのナイロンメッシュの導入は電池特性に影響を与えないことが分かった。従って、この乾式方法によって、電解質シート、電極シートの作製が可能であり、このシートを組み合わせることでより良好な充放電特性を有するシート電池の作製が可能であることが明らかになった。

3-3-5 まとめ

本節においては、銀系全固体電池を用いたシート電池の作製について述べてきた。シート電池に求められる特性として、固体電池が持つ安全性や優れたサイクル特性に加え、フレキシビリティ即ち柔軟性が求められる。従って、電池材料へのバインダーの添加が必要となる。バインダーに関しては、過去に J 社が同じ銀系電池材料を用いたシート電池の作製を行った際に使用していたものを用いた。バインダーの混合方法は、バインダー入り試料にバインダー無添加の試料を加え、粉碎混合する方法が、電極活物質・電解質の電子伝導度を保ち、且つ柔軟性を与えることができるため、最適であることが分かった。そして、バインダー混合方法の検討により、バインダーの濃度とその混合方法は、電池特性に特に大きな影響を与えることが明らかとなった。

シート電池作製においては、乾燥・粉碎させたバインダー添加試料を①溶剤によりスラリー化し電極・電解質膜を作製する湿式法と②そのままメッシュに充填し、ローラー加圧することにより作製した乾式法で行った。

- ① 湿式法においては、スラリーを塗布し乾燥することで容易に電極・電解質膜を作製することができるが、用いたバインダーに適した溶剤を探索しなかったため、副反応やバインダーとの反応など、多々問題が見られた。
- ② 乾式法においては、電極シート・電解質シートの作製上の問題により、均一なシートを作ることが困難ではあったが、作製したシート電池は良好な充放電特性を示した。また、絶縁性メッシュの使用により、電解質シートの作製且つそのシート電池への使用が可能であることも見出した。さらに乾式法により作製したシート電池の充放電特性は、過去に J 社が作製したシート電池の特性を上回るものであった。

今後の改善策として、湿式法においては、スラリー化に適した溶剤を見つけることでシート化過程が容易になると共に、実用化への大きな進歩となるに違いない。また、バインダーの粉碎方法を改善し、粒径の小さいバインダー担持試料を作製することにより、さらに成形性、電池特性に優れたシート電池が作製できると思われる。

3-4 銀系全固体電池の積層化に対する安全性の検証

3-4-1 積層化の必要性

銀系全固体電池の欠点として、放電電位が 0.4 V 程度と低いことが挙げられる。現状の電子機器を作動させるためには高い作動電圧が要求されるため、単電池を積層させることにより、電圧を高めることが必要不可欠となる。従って、電池積層化において、単セル当たりに付加させることのできる許容充放電電位の把握が重要となる。我々は、過去に報告された資料を基に、今一度電極活物質の可逆性を示す範囲について検討した。

一般に複数個の電池を直列積層し高出力を発生させようとする、電池充電時において直列積層した電池内の最も容量の少ない電池が一番に充電され、電解質の分解電圧領域に充電電圧が到達する。これが原因となり、容量の少ない電池から過充電による破壊が始まり、順次残存する電池の破壊が進行する。ここではこうした問題点に関し、本銀系電池に使用される材料、特に電極活物質が如何なる特性を持つ材料であるかを把握する必要があると判断し、活物質の可逆反応が可能である範囲や最大許容電位の把握のための研究を進めた。

3-4-2 積層化よりに生じる問題点

Fig. 3-4-1 に積層電池の充電時における問題点を充電挙動で模式的に示した。この図では、容量の異なる二つの電池を直列積層した場合を想定したものである。この直列積層した電池を充電すると、まず容量の小さい電池(下部電池)が最も早く充電され、可逆電位領域を越えた電圧が印加される。その結果、赤破線で示した電解質の分解電圧領域に電池電圧が移行する。この領域では電池反応が不可逆反応となり、充電を継続させると電池の破損を引き起こし、積層電池全体の破損に繋がる。従って、積層化に用いる電池の容量はほとんど均一のもので構成する事が要求される。

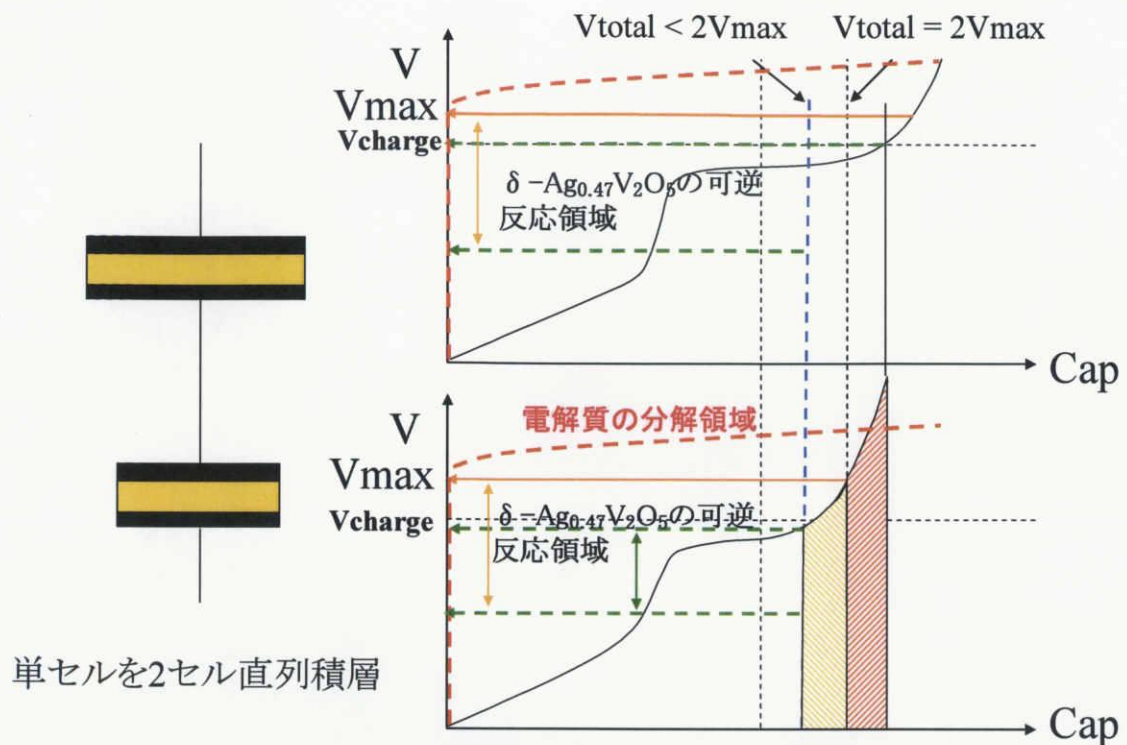


Fig. 3-4-1 電池の積層化における問題点

3-4-3 CV 測定による許容電位の推定

初めに電極活物質が可逆反応を示す大まかな電位領域の推定を行うため、CV 測定を行った。作用電極に $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた電極合剤、対電極に銀板を用いた PET 管セルを作製した。その CV 測定の結果を Fig. 3-4-2 に示した。

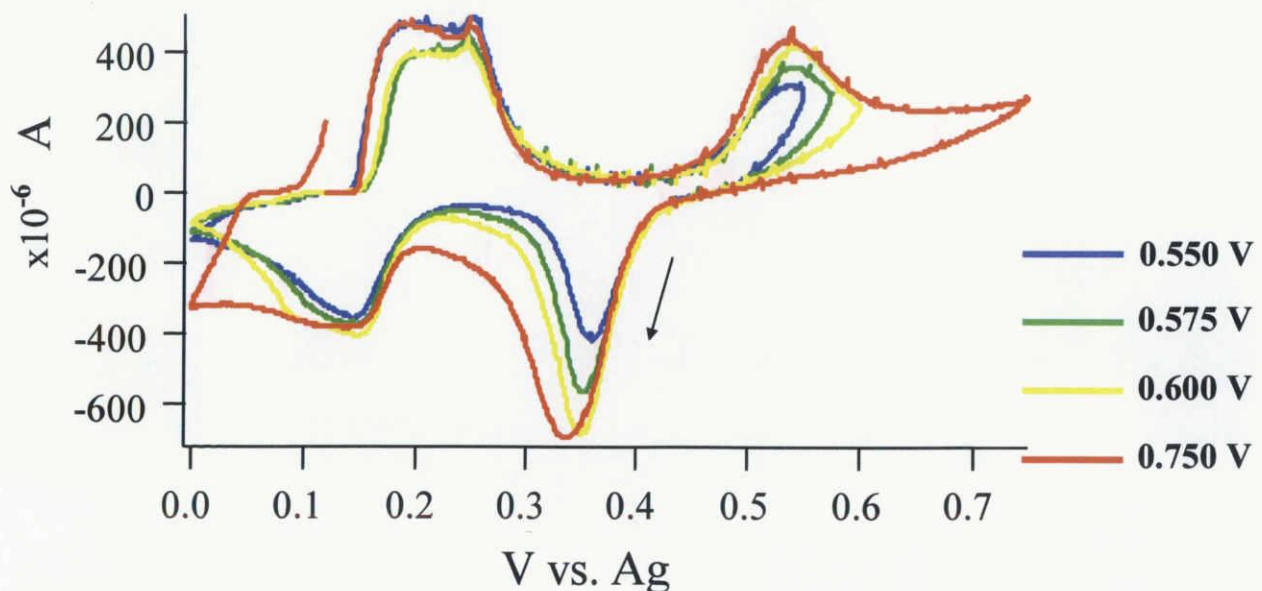


Fig. 3-4-2 電極活物質のサイクリックボルタモグラム

電位走査速度は 1 mV/min とした。測定は、セルの開路電位(約 0.1 V)より電位を貴な電位方向へ上昇させ、0.55 V、0.575 V、0.6 V、0.75 V の各電位で電位走査を反転させた後、再び 0 V で電位走査を貴な方向に反転し、回路電位に達した時点で終了とした。

電位走査で現れた酸化電流ピークは、定電流分極挙動(**Fig.1-5**)で示されている 0 V から約 0.2 V の直線的な電位上昇領域と 0.4 V 域での電位停滞域で起こる δ 型バナジン酸銀への銀の脱離および挿入に対応するものである。電位走査の反転電位を上昇させる事により、還元の際(銀の挿入反応)に現れる還元電流ピークが卑な電位方向に移動する事が確認できる。この事は、反転電位を上昇させると、可逆反応性が悪化することを示唆している。反転電位が 0.6 V までは可逆性に優れるが、0.75 V では終盤に乱れが生じ、銀の酸化還元反応以外の不可逆反応が生じていると考えられる。そこで、反転電位が 0.75 V の際の CV 測定挙動に電解質単独の CV 挙動を重ねた図を **Fig. 3-4-3** 示した。

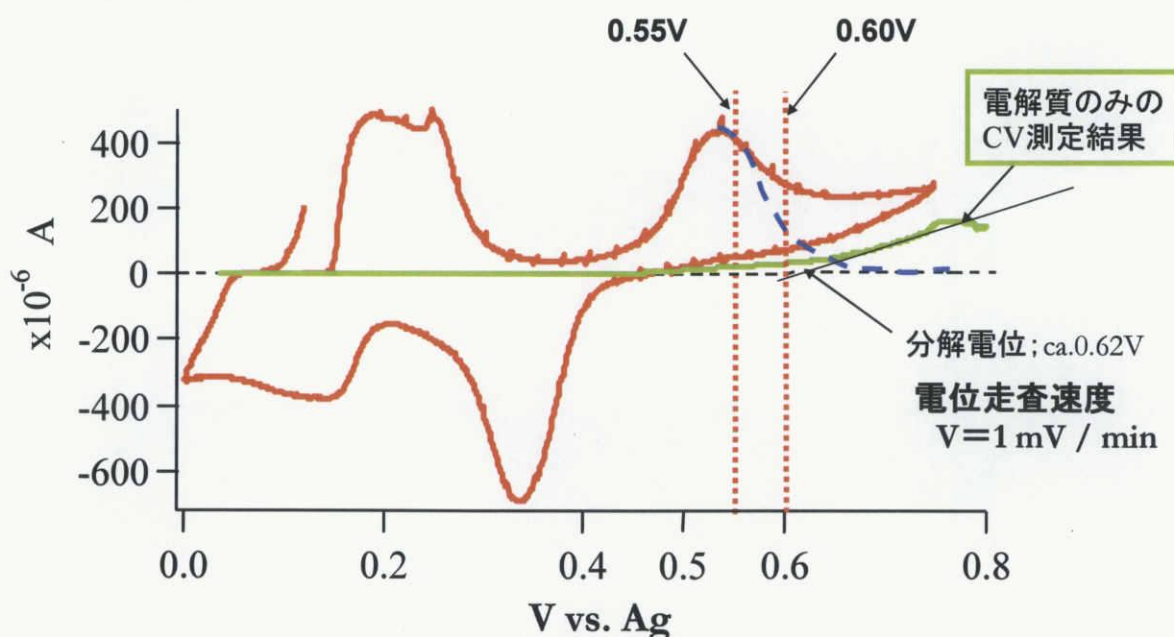


Fig. 3-4-3 電極活物質と電解質のサイクリックボルタモグラム

電解質単独の場合も、電位走査速度は同じく 1 mV/min とした。緑で示した曲線が電解質単独の CV 測定の挙動である。この電解質単独の CV 挙動から、電解質の分解電位は約 0.62 V と推定される。

ここで、0.55 V 付近に見られる酸化還元の電流ピークはバナジン酸銀の酸化反応に対応している。一般に一種類の酸化還元反応に起因する電流ピークは対称であり、対称性からのズレはこのピークとは異なった反応が起こっていることを示す。0.55 V 付近の電流ピークを見ると、0.57 V からピークの対称性にズレが生じ始めていることが分

かる。このピークにズレが生じた原因としては、電解質自身の分解や電解質と活物質との相互反応が考えられる。従って、バナジン酸銀の酸化反応ピークの対称性からずれ始める電位である 0.55 V 付近から電解質の分解電位と思われる 0.62 V の間に、この銀系固体電池の最大許容電位があると推定した。次に、最大許容電位であると思われる 0.55 V、0.60 V、0.65 V の電圧において、定電圧過充電試験を行った。

3-4-4 定電圧過充電試験による耐電圧効果

0.55 V、0.60 V、0.65 V の各電圧において 30 日間の定電圧過充電試験を行った。電池構成は、1:1 の対称セルを電極埋め込みタイプで作製し、ホットメルト樹脂セルとして過充電試験を行った。各電位までは電流密度 $137 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流充電を行った。その結果を Fig. 3-4-4 に示した。

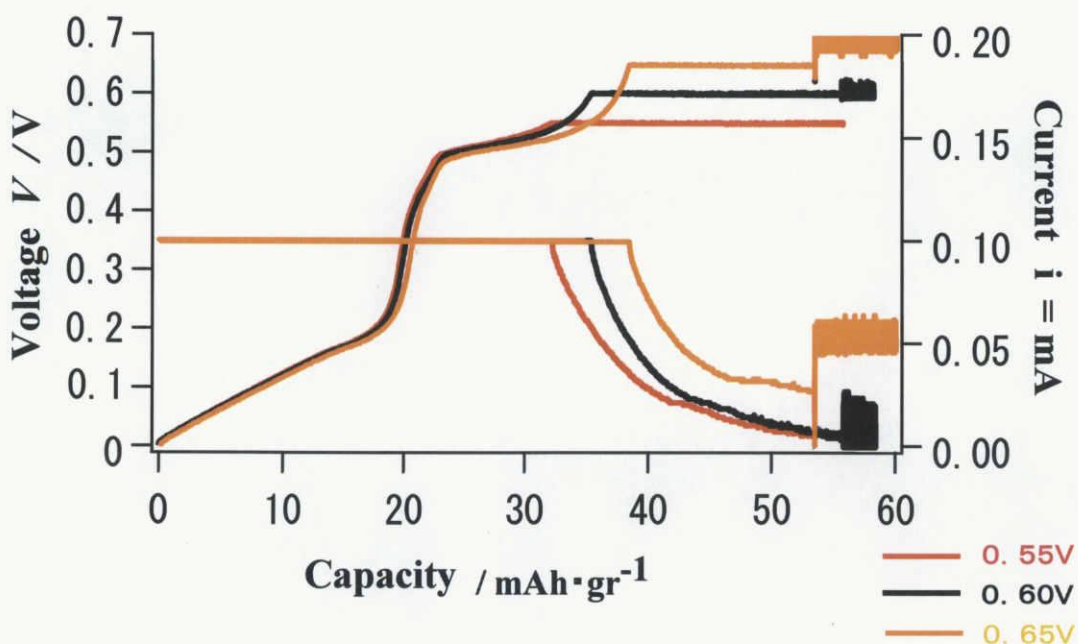


Fig. 3-4-4 定電圧過充電試験の電圧、電流値の様子

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; $100 \mu\text{A}$

1 : 1 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

我々は以下の考え方に基づき、許容電位であるかどうかの検証を行った。セルの充電を開始し、定電圧充電状態に入ると、それまで定電流を保っていた電流値が減衰し始める。電流が流れている際は、この銀系電池の場合、銀が正極から負極に移動する反応が生じていることになる。定電圧充電を続け、仮に電流値が0を示したならば、正極活物質から全て銀が抜けた状態であり、且つ銀の移動以外の電子の享受を伴う副反応は生じていないことになる。電流値が0を示し、その後充放電を繰り返すのであれば、過充電を行った電圧はこの電池系において許容電位範囲であるとする。

Fig. 3-4-4より、0.60 V、0.65 Vで定電圧充電を行った際には、充電途中において電圧、電流共に振動現象が発生した。これは、電解質が分解反応を引き起こし、電極/電解質界面に抵抗成分を形成し、電池抵抗が上昇したために、充放電装置が電圧を一定に制御できなくなったためと思われる。一方、0.55 V で定電圧充電を行った際には、30 日間過充電を続けたが、振動現象は起こらず、電流値は減衰し殆ど遮断状態を維持した。

これらの結果から我々は、この活物質の許容電位範囲の上限を 0.55 V と推定した。そして、0.55 V で 30 日間の過充電をいった電池の充放電測定を継続させた。

3-4-5 活物質の可逆反応領域に関して

30 日間の過充電後、引き続き充放電測定を行ったセルの充放電結果の内、二サイクル目の充電挙動までを Fig. 3-4-5 に示した。2 サイクル目以降の定電圧充電の終了条件は 24 時間の時間カットとした。

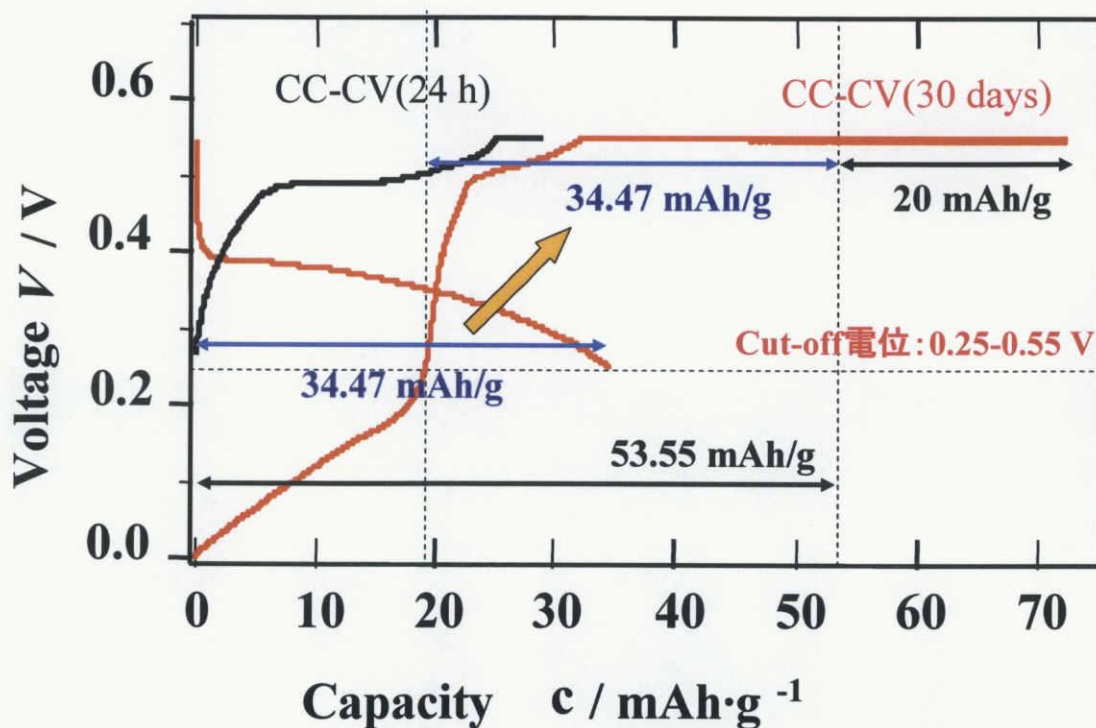


Fig. 3-4-5 過充電後の充放電測定結果(2 サイクル目の充電まで)

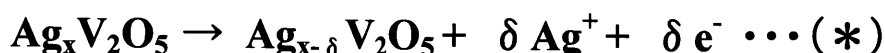
測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.55 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 1 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

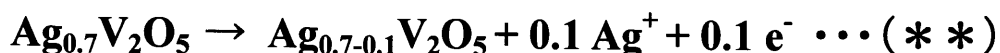
Fig. 3-4-5 より、初回放電容量は 34.47 mAh/g であった。放電電気量から見ると、同じ電圧範囲において、初回充電においてもその容量分だけ銀が抜けていると考えられる。即ち、初回充電において、0~0.25 V 地点までに通電された電気量と、0.25~0.55 V

間に通電された 34.47 mAh/g を加えた、53.55 mAh/g までの間においては、少なくとも正極活物質から銀が抜ける酸化反応が起こっていたと考えられる。

ここで活物質: $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の銀の移動量を示す x 値と放電容量(電気量)の関係について説明する。この銀系固体電池の充電中、正極では(*)式に示した銀のデインターカレーション反応が生じている。



電池作製時の活物質の x 値は 0.7 である。従って、 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ (分子量:257.416) から抜けた銀の物質質量から電子の物質質量を求め、その間に流れた電気量を計算する。例えば、 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ から x 値で 0.1 の Ag が抜けた時、その間に流れる電気量を計算する。この時の反応式は(**)で示される。



0.1 mol の Ag が抜けた時、同時に 0.1 mol の電子が移動する。電子 0.1 mol の電気量は、 $0.1 \times 96500 = 9650$ (C)であり、9650 (A・s)である。単位を mAh に変換して 268.05 (mAh)となる。 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ の分子量:257.416 で除し、グラム当たりの電気量に換算すると 10.41 mAh/g となる。

従って、0.1 の Ag が抜けた時、即ち $x=0.1$ の銀が移動する間に流れる電気量は 10.41 mAh/g となる。銀の移動量と流れる電気量は比例の関係にあるので、 x 値、電気量の互換計算が可能である。

例えば、53.55 mAh/g の電気量に相当する銀の移動量は、
 $53.55 \times 0.1 \div 10.41 = 0.51$ と求まり、この間の銀の移動量は x 値で 0.51 と求まる。

Fig. 3-4-5 の初回充電で銀が移動したと考えられる 53.55 mAh/g の容量を、 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の x 値として換算すると、 $x=0.51$ 分の銀イオンが移動したことに相当する。活物質の初期状態の x 値は $x=0.7$ であるので、充電終了後には、 $x=0.51$ 分の銀イオンが移動し、 x 値が $x = 0.7 - 0.51 = 0.19$ となっていることになる。

一方、残りの充電容量:20 mAh/g の間も銀が抜けていると仮定すると、正極は更に銀が抜かれた状態となっている筈である。この 20 mAh/g を x 値として換算すると、 $x=0.19$ となり、この 20 mAh/g の間も銀の移動が起こっていたとすると、過充電終了後に

は正極活物質 ($\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$) 中の全ての銀が丁度抜かれた状態となる。このことは、過充電終了後に電流値が0となったことに繋がる。従って、充電後半の 20 mAh/g の間も銀が抜けている可能性は高いと思われる。

初回充電において30日間の過充電を行った電池と、過充電を行わなかった電池の充放電サイクル特性を Fig. 3-4-6 に示した。

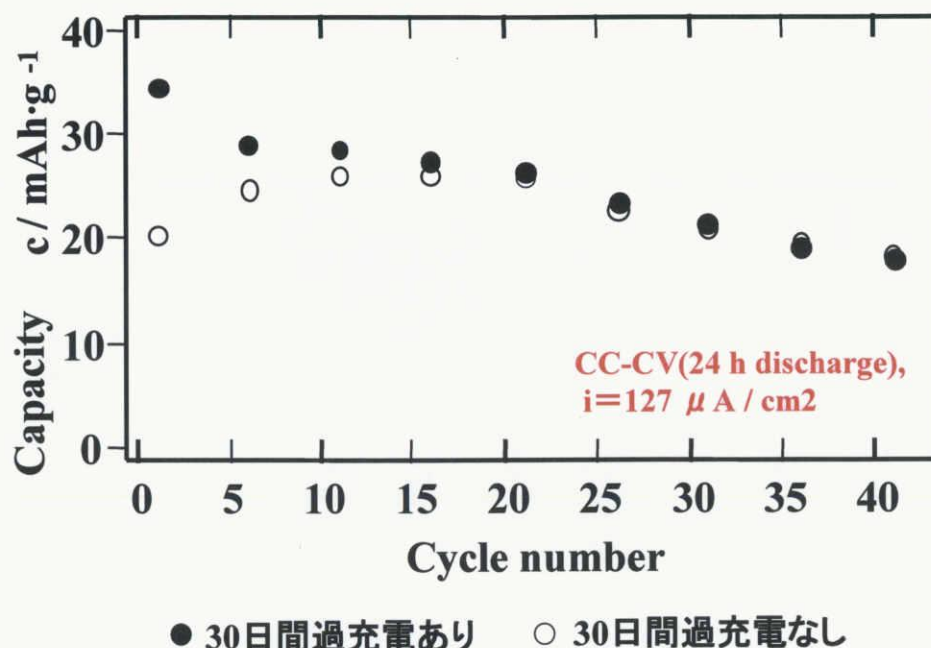


Fig. 3-4-6 過充電を行った電池と行わない電池の充放電サイクル特性の比較

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.55 V、充放電電流; 100 μA

1 : 1 対称セル、電極埋め込みタイプ、ホットメルト樹脂セル

Fig. 3-4-6 から 30 日間の過充電を行い、その後充放電測定を継続した電池は、その後も順調にサイクルを繰り返すことが分かった。さらに、過充電を行った電池のサイクル特性は、過充電を行わない電池のサイクル特性とほとんど違いがないことが分かった。

これらの結果から、正極活物質 ($\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$) が可逆性を示す x 値は、過去に報告されていた $0.24 < x < 0.47$ から $0.19 < x < 0.47$ に拡張されたことが明らかとなり、さらに銀を抜いた状態においても可逆性を示す可能性があることが明らかとなった。過充電後のサイクル特性に違いが見られなかったことから、0.55 V はこの銀系電池において許容電位範囲内であることが分かった。さらに、この銀系電池に用いられる電池材料は、0.55 V において、30 日間の過充電にも耐えうる優れた特性を持つ材料であることも分かった。

ところで、Fig. 3-4-5 の残りの充電容量:20 mAh/g において銀が移動していた可能性についての実証実験を行った。過充電試験を行った時と同様の1:1対称セルを作製し、0.55 Vで定電圧充電を行い、50 mAh/g 地点と70 mAh/g 地点の正極・負極電極の結晶構造をX線回折法により測定し、その比較を行った。

正極電極合剤のX線回折測定の結果を Fig. 3-4-7 に示した。

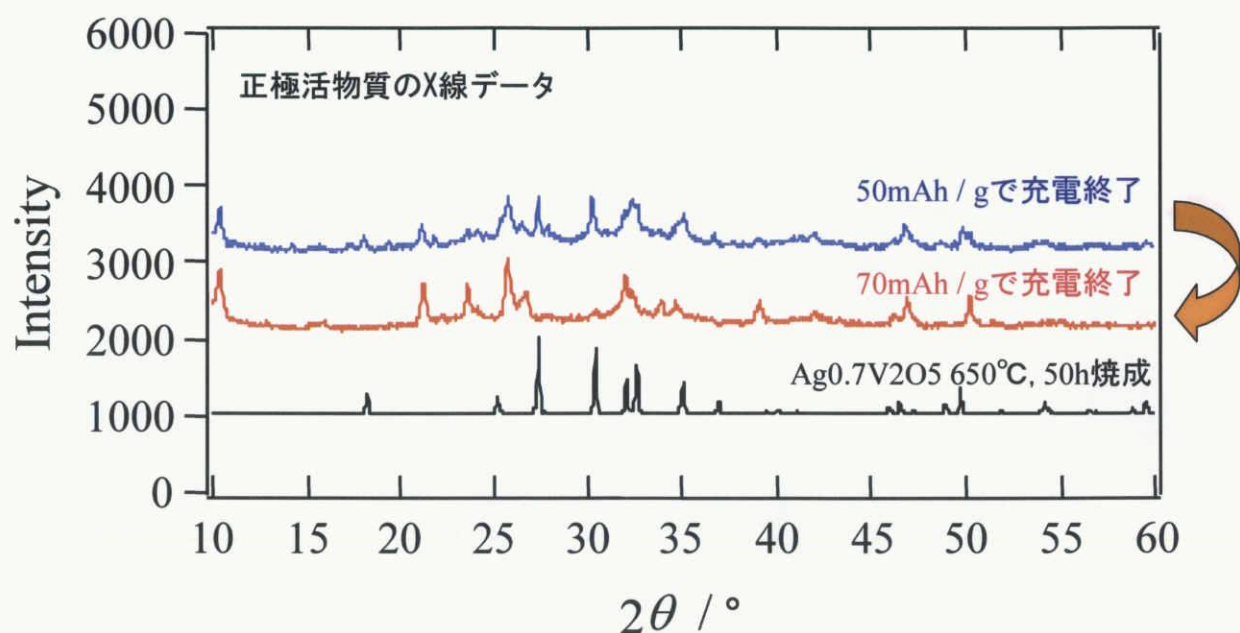


Fig. 3-4-7 50 mAh/g 地点と70 mAh/g 地点の正極合剤の X.R.D 結果の比較

正極側に関して、50 mAh/g 地点には残っていた 27° 、 31° 、 35° 付近の銀バナジウムブロンズのピークが、70 mAh/g 地点では無くなっていることが分かる。従って、50 から 70 mAh/g の間にも、正極では銀のデインターカレーション反応が起こっていたことが分かる。

負極電極合剤のX線回折測定の結果を Fig. 3-4-8 に示した。

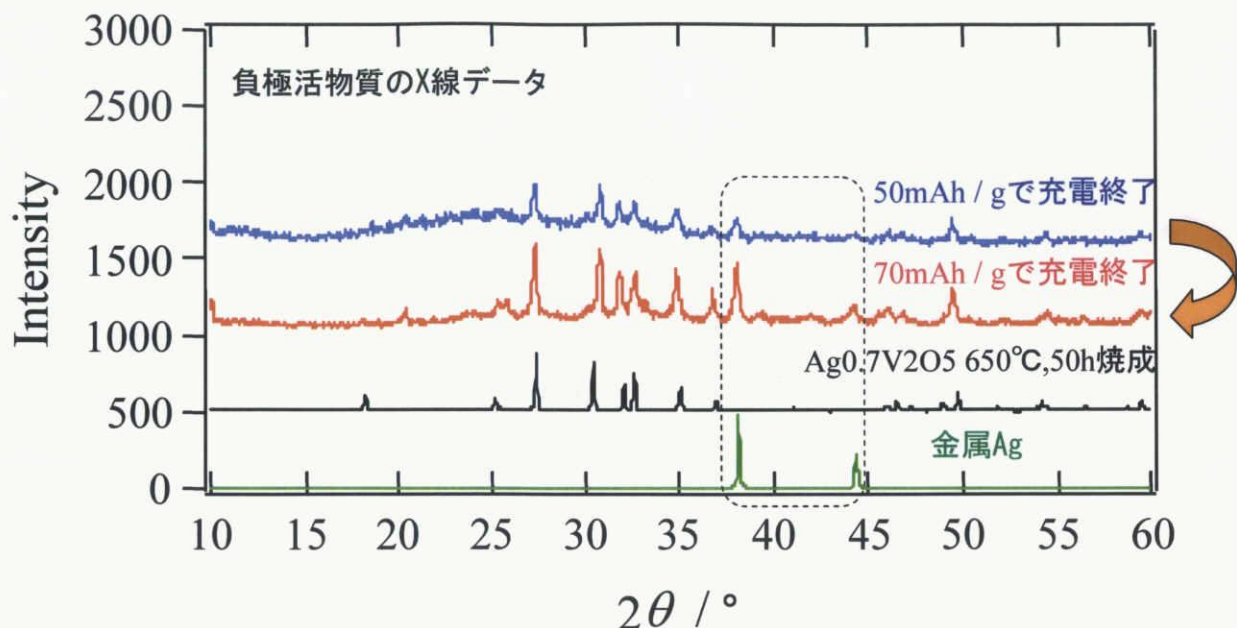


Fig. 3-4-8 50 mAh/g 地点と 70 mAh/g 地点の負極合剤の X.R.D 結果の比較

負極側に関しては、50 mAh/g 地点では目立たなかった 38° 、 44.5° の金属銀のピークが、70 mAh/g 地点では顕著に現れているのが分かる。従って、50 から 70 mAh/g の間にも、負極では銀のインターカレーション反応が起こっていたことが分かった。

このX線回折測定の結果により、電極活物質のx値が0.19よりも更に小さい値を取る時も、この活物質は充放電が可能であると言える。また、正極活物質の全ての銀を抜いたとしても、その後の充放電が可能である可能性が高まる結果となった。

Fig. 3-4-5 の初期放電反応において、過充電の際に負極側に移動した銀が全て戻らなかった原因としては、充電時の電極活物質の伸び縮みが影響し、活物質粒子、電解質粒子間の電気的な接合障害が起こり、放電時に関与する事が出来なくなったためと考えられる。これは、セル構成を PET 管セルなどの加圧セルで測定を行い、放電電流値を下げることで改善できると考えている。

3-4-6 5セル直列積層電池の作製

次に、明らかになった特徴から、この電池を直列積層した際の充放電サイクル特性に優れた効果を与える事が予想されるため、この電池を 5 セル直列積層した電池を作成し、その充放電性能を調べた。得られた充放電結果を Fig. 3-4-9、そのサイクル特性を Fig. 3-4-10 に示した。

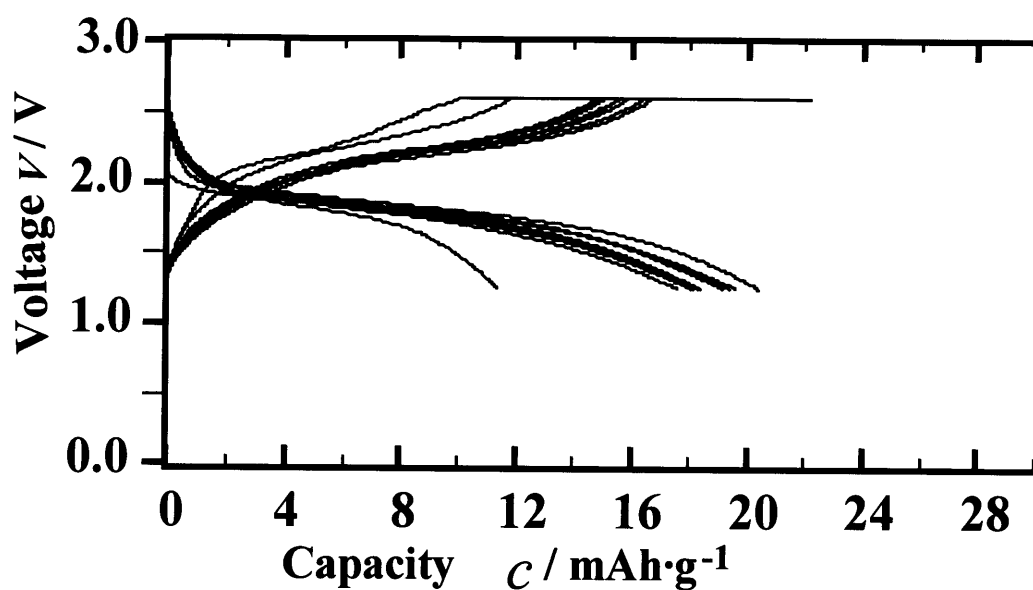


Fig. 3-4-9 5セル直列積層電池の充放電挙動

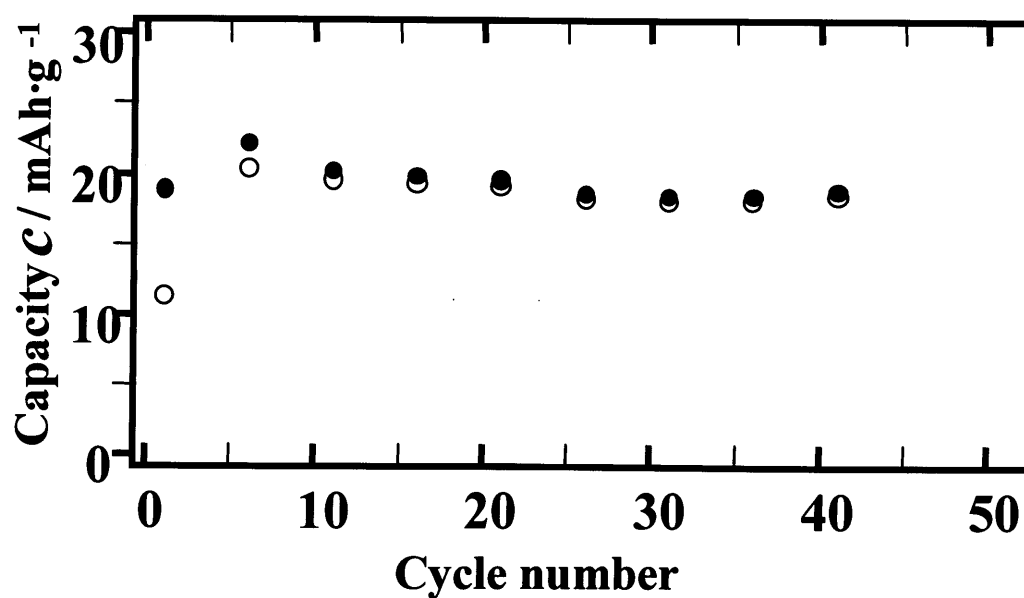


Fig. 3-4-10 5セル直列積層電池の充放電サイクル特性

測定条件; 充放電電圧範囲; 1.25-2.60 V、充放電電流; 100 μ A

1 : 2 対称セル、乾式ペレットタイプ、ホットメルト樹脂セル

Fig. 3-4-9、Fig. 3-4-10より、5セル直列積層にも関わらず、20 mAh/gの充放電容量が得られ、優れた充放電サイクル特性を示すことが分かった。

3-4-7 まとめ

この節では、銀系固体電池の低い放電電流を高めるために必要となる、直列積層化に対する安全性の検討を行ってきた。

CV 測定により許容電位範囲の推定をし、定電圧過充電試験から上限耐電圧を検証した結果、0.55 V までは安全な電圧であることが分かった。この 0.55 V での定電圧過充電試験の後、引き続き充放電測定を行ったが、電池材料への影響はなく、過充電なしの電池と変わらぬ充放電特性を示した。従って、この銀系電池に用いられる電池材料は、過充電に対し非常に優れた材料であることが証明されたと共に、0.55 V が許容電位であることも明らかにした。

また、過充電後の初期放電容量から換算した活物質のデインターカレートした銀の量は、過去の文献において示された範囲を超えているにも関わらず、その後の可逆反応を示した。即ち、活物質 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の可逆反応範囲は、 $0.24 < x < 0.47$ から $0.19 < x < 0.47$ に拡張されたといえる。さらに、過充電で得られた充電容量が活物質 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ 中の銀が全て抜かれた時の容量に相当することから、活物質の可逆反応可能範囲はさらに広がる可能性があることを示した。

実際に積層電池を作製したところ、これらの結果を裏付けるような優れた充放電特性を示した。

3-5 電気化学素子動作の直列積層電池の作製

3-5-1 直列積層電池の試作

この銀系全固体電池により電気泳動を用いた電気化学素子 (EPD) を使用した腕時計を作動させるための直列積層電池の試作を行った。この電気化学素子は表示の切り替え時にのみ通電を必要とする新規な電子機器であり、電子ペーパーなどの利用が期待される。この電気化学素子を作動させるために必要な電池性能と目標電池サイズを以下に示した。

- ・ 電池収納容積: $25\text{ mm} \times 72\text{ mm} \times 1.3 \pm 0.1\text{ mm}$
- ・ 電気化学素子作動電圧: $2.4\text{ V} \sim 3.6\text{ V}$
- ・ 必要電力量: $0.05\text{ }\mu\text{ Wh} / \text{min}$
- ・ 目標動作期間 = 30 日間: $0.05\text{ Wh} / \text{min} \times 60\text{ min} \times 24\text{ h} \times 30\text{ day} \approx 2.16\text{ mWh}$
- ・ 柔軟性の付加: バインダーの添加

1:2対称セルの銀系電池の平均放電電圧は約 0.35 V であり、電気化学素子の作動電圧が $2.4 \sim 3.6\text{ V}$ であるため、10セルの銀系電池を直列積層させる必要がある。そこで、単電池寸法として $6 \times 20\text{ mm}$ 、厚さが約 0.75 mm の電池を作製し、この単電池を10セル直列積層した Fig. 3-5-1 のような直列積層電池の作製を試みた。

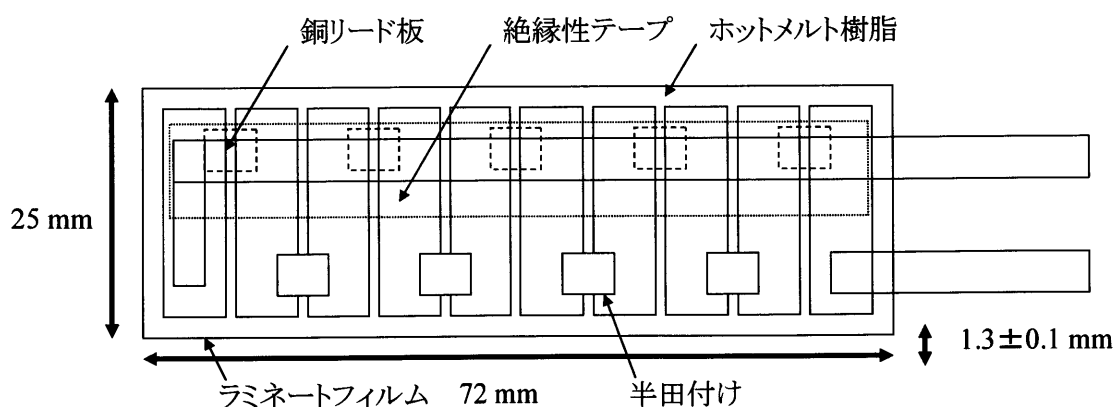


Fig. 3-5-1 電気化学素子動作用 10 セル直列積層電池の模式図

3-5-2 10 セル直列積層電池の作製

この積層電池には柔軟性も求められたため、電極合剤、電解質共に重量比で2%のバインダーを Fig. 3-3-9、Fig. 3-3-10 の混合方法により添加した試料を用いた。 $6 \times 20\text{ mm}$ の単電池の作製方法と10セル直列積層電池の作製方法を以下に示した。

(6×20 mm の単電池の作製方法)

- ① 正極材料として電極合剤(電極活物質:電解質:バインダー=50:50:2)を65 mg、負極材料として電極合剤130 mg、電解質(電解質:バインダー=100:2)を200 mg 計量する。
- ② 6×20 mm 角の金型内に電極合剤を均一に充填し、ひと回り小さい5×19 mm 角の金属メッシュ板(金属メッシュと金属箔をスポット溶接し一体化した集電体のこと)を入れ、1 t で加圧成形し、正極(または負極)ペレットを作製する。
- ③ 電解質を6×20 mm 角金型に充填、1 t で加圧成形し、電解質層を作製する。
- ④ 金型内にある電解質層上に、負極合剤(または正極合剤)を均一に充填、反対側に正極(または負極)を入れ、4 t で最終加圧成形を行い、6×20 mm 角の単電池を完成させた。

※単電池のみの電池特性を見る場合

- ① 全体をホットメルト樹脂により溶封し、樹脂が硬化しないうちにラミネートフィルムで単電池を挟む。
- ② 約 80℃に熱したホットプレート上に置き、目的とする厚みになるようにホットメルト樹脂を均す。
- ③ ホットメルト樹脂を硬化させた後、適当な寸法に裁断して完成とした。

(10 セル直列積層電池の作製方法)

- ④ 6×20 mm の単電池を10 個作製する。
- ⑤ 単電池の間隔が 1 mm となるように配置し、正極・負極集電体にリード銅端子を半田付けすることで直列に繋ぐ。
- ⑥ 全体をホットメルト樹脂により溶封し、樹脂が硬化しないうちにラミネートフィルムで直列積層セルを挟む。
- ⑦ 約 80℃に熱したホットプレート上に置き、目的とする厚みになるようにホットメルト樹脂を均す。
- ⑧ ホットメルト樹脂を硬化させた後、目的とする寸法に裁断して完成とした。

この様にして作製した6×20 mm の単電池の概観を Fig. 3-5-2 に、その充放電挙動を Fig. 3-5-3 に、10 セル直列積層電池の概観を Fig. 3-5-4 に、その充放電挙動を Fig. 3-5-5 に示した。



Fig. 3-5-2 6×20 mm 単電池の概観

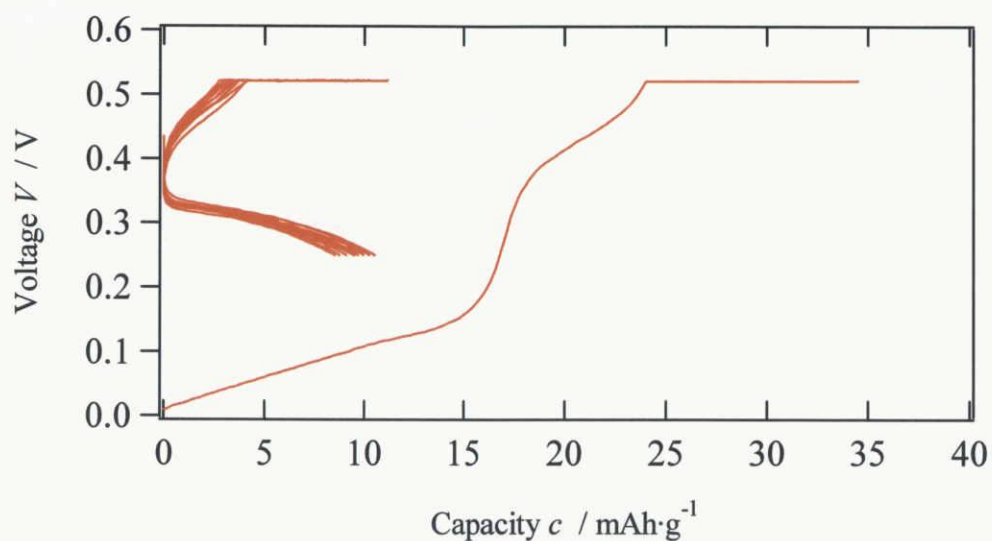


Fig. 3-5-3 6×20 mm 単電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、6×20 mm 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル



Fig. 3-5-4 10セル直列積層電池の概観

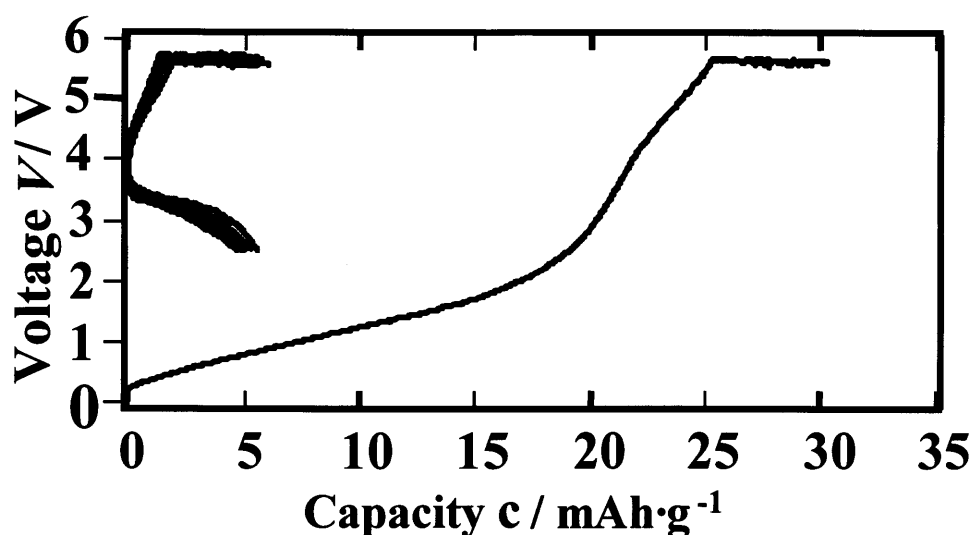


Fig. 3-5-5 10 セル直列積層電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 2.5-5.5 V、充放電電流; 150 μ A

1 : 2 対称セル、6×20 mm 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

定電圧充放電測定は電流値が 40 μ A になった地点で終了とした。定電圧終了条件を電流値 80 μ A、40 μ A、20 μ A と下げるにつれて、放電容量は増加したが、20 μ A とした際には定電圧充電時間が多く必要となった。Fig. 3-5-5 から放電サイクル特性としては、優れた特性を発揮する事が分かったが、放電容量としては 12 mm Φ のディスク状電池の 1/5 程度となっている。この原因として、電池の正負電極の構成が関係してものと推定している。即ち、ディスク状電池と比べ、角型電池では、加圧成形時の圧力の加わり方が場所によって様々であり、電極の外周が増加した分、電極作成時における活物質合剤の剥離量が大いことが挙げられる。また、電極層の厚さがディスク電池に比べて薄いために、電極内での活物質粒子同士の電子的接合経路が少なくなっていると考えられる。収納電池厚を充分満たした厚めの電池を作製することで、活物質同士の接触性を高め、また電極活物質量を増やすことで電池容量を増やすなど単電池特性の改善が必要である。

3-5-3 単電池の放電電気量の改善策

積層電池の電気化学特性を改善するために、電解質のみに 2 % 重量のバインダーを加えることに変更し、6×20 mm 単電池の電池構成や充放電測定条件などの基本特性を調べた。

3-5-3-1 放電電流値の変化に伴う充放電容量の改善策

単電池の充放電電流値を種々変化させた際の充放電挙動を調べた。電気化学素子の作動に必要な電流値は 20 μ A で、30 日間作動させるのに必要な電力量は 2.16

mWhであることを再確認した。高率性能を確かめるため、充放電電流として $150\ \mu\text{A}$ 、 $75\ \mu\text{A}$ 、 $50\ \mu\text{A}$ 、 $20\ \mu\text{A}$ と変化させ充放電試験を行った。その充放電挙動を Fig. 3-5-6 に示した。

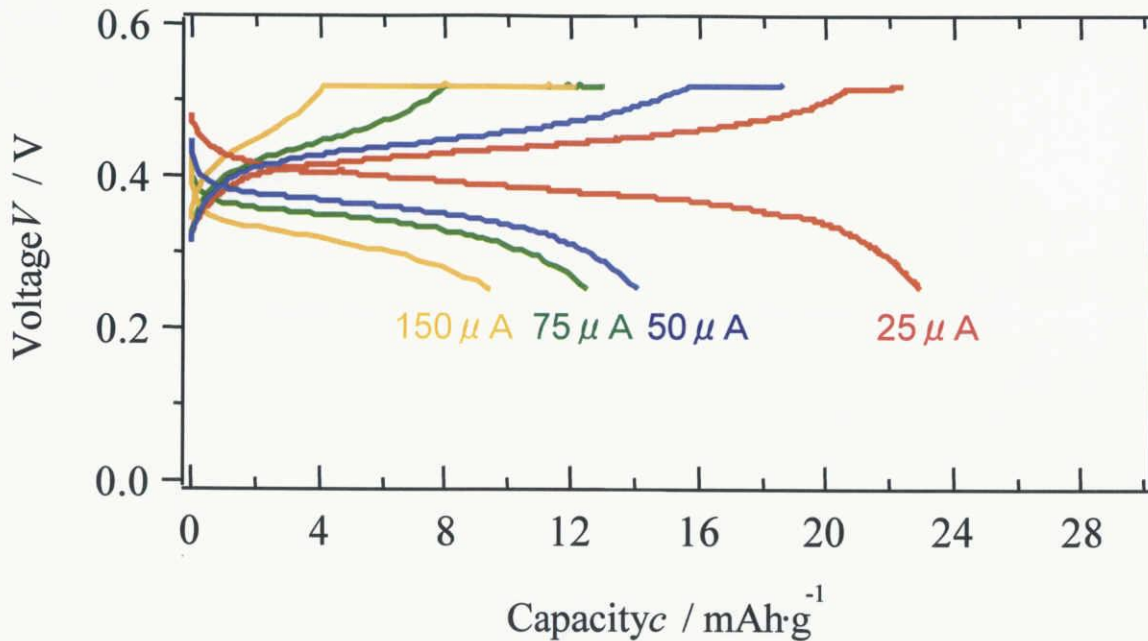


Fig. 3-5-6 充放電電流値を変更したことによる充放電挙動の変化

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; $150, 75, 50, 25\ \mu\text{A}$

1 : 2 対称セル、 $6 \times 20\ \text{mm}$ 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

$150\ \mu\text{A}$ での充放電試験から得た容量は $9.5\ \text{mAh/g}$ 、 $75\ \mu\text{A}$ で $12.5\ \text{mAh/g}$ 、 $50\ \mu\text{A}$ で $14\ \text{mAh/g}$ 、 $20\ \mu\text{A}$ で $21.5\ \text{mAh/g}$ の放電量を示した。従って、充放電電流密度を下げることで取り出せる電気量は増加し、特に放電電流値を $150\ \mu\text{A}$ から $20\ \mu\text{A}$ に下げること、放電容量は二倍以上に改善されることが明らかとなった。

3-5-3-2 電極合剤比の変更による放電電気量の改善策

電極合剤組成についての検討を行った。合剤重量としては合剤組成として5:5の電池作成と同じ $65\ \text{mg}$ とし、電極活物質:電解質=5:5、6:4、7:3の電池の3種類の合剤を作成し、それぞれの合剤において $6 \times 20\ \text{mm}$ 単電池を作製し、充放電性能(充放電電流値: $i = 75\ \mu\text{A}$)を調べた。その結果を Fig. 3-5-7 に示した。

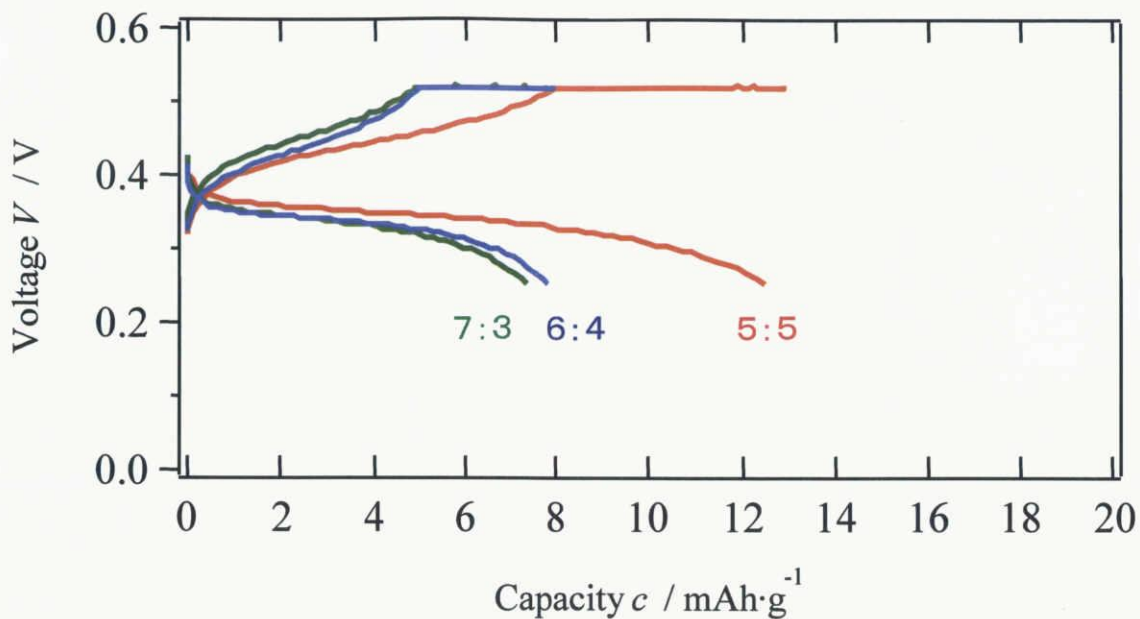


Fig. 3-5-7 電極合剤比を変更したことによる充放電挙動の変化

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; $75 \mu\text{A}$

1 : 2 対称セル、 $6 \times 20 \text{ mm}$ 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

3-2-4において、5:5と7:3の充放電特性を比較を行った際に、同じ活物質重量から取り出せる電気量は、5:5の方が多くなることは既に述べた。今回は、体積当たりから取り出せる電気量の比較を行った。7:3の方が電極活物質量は多くなるため、グラム当たりから取り出せる電気特性が少なくても、同じ電池体積から取り出せる電気量は多くなる可能性がある。共に正極電極合剤 65 mg を使用し、結果として取り出せた電気量は、5:5セルで 0.41 mAh、6:4セルで 0.31 mAh、7:3セルで 0.33 mAh/g であった。従って、電極組成としては、依然として混合比を電極活物質:電解質=5:5とした電極合剤の使用が適切である。

3-5-3-3 電池厚増加による放電電気量の改善策

目標とする電池の厚さ $1.3 \pm 0.1 \text{ mm}$ に納める事の可能な電極合剤量として、正極合剤を 100 mg、負極合剤を 200 mg、電解質を 250 mg に増量し、電池サイズが $6 \times 20 \text{ mm}$ 、厚さが 1.1 mm 寸法の電池を作製した。電極合剤量を増加させる事で、電極内での活物質粒子間の接合性を高め、電池から得られる放電容量を増加させることを狙った。Fig. 3-5-8 に電極重量を増やす前との充放電特性の比較を示した。

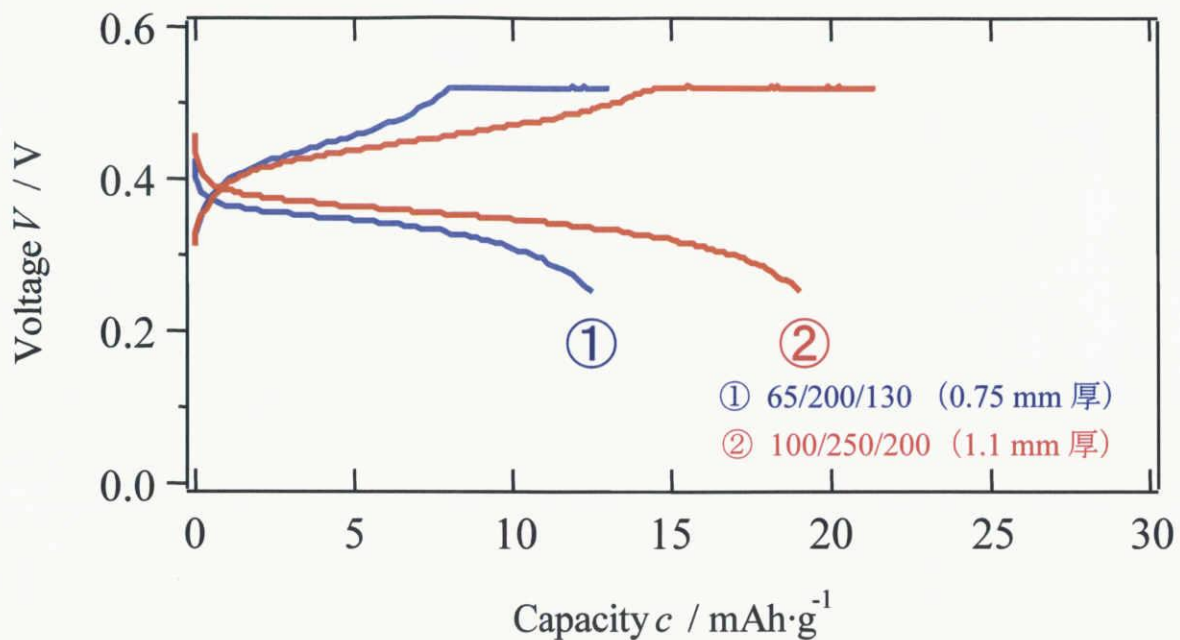


Fig. 3-5-8 電池厚を増やしたことによる充放電挙動の変化

測定条件; 充放電電圧範囲; 0.25-0.52 V、充放電電流; 75 μ A

1 : 2 対称セル、6×20 mm 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

この結果から、75 μ A で 18.0 mAh/g の放電容量を示し、また放電電圧が上昇していることが分かる。従って、電極合剤量を増加させる事で、電極内の電子導電性を改善させ、放電容量を改善させ得ることが分かった。

3-5-3-4 正極・負極電極の重量比変更による放電電気量の改善策

Fig. 3-5-6 から Fig. 3-5-8 の結果における放電電圧および 0 V ~ 0.2 V までの直線域の充電状態と 0.4 V 付近の充電停滞時間の関係を考えると、負極側への銀の挿入反応が終了した時点での負極の電極電位はあまり分極しておらず、金属銀の析出までには、多くの電気量の注入が可能と判断された。従って、正極合剤量と負極合剤量として、1:2 の比率を変える事が可能であると判断し、この比率を 1:1.5 とした。1:1.5 の対称セルとすることにより、1:2 の対称セルと比べ、同じ電池容積内に使用できる正極活物質の重量が増え、体積当たりで取り出すことのできる電気量は増加する筈である。電池全体の厚さが 1.1 mm となる様に、6×20 mm 単電池を作製し、その充放電特性を調べた。ここでは、正極合剤量を 120 mg、負極合剤量を 180 mg、電解質量を 250 mg とした。この様に、電極合剤の比を変更した電池の充放電結果を Fig. 3-5-9 に示した。充放電電流値は 75 μ A とした。

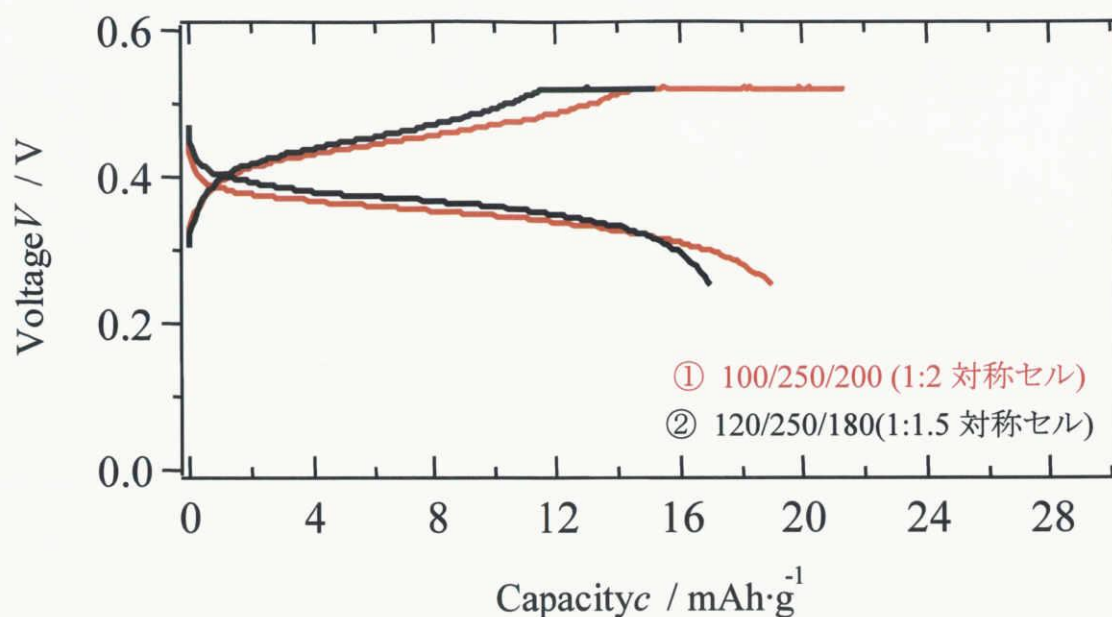


Fig. 3-5-9 正極:負極の重量比を変更したことによる充放電挙動の変化

測定条件;充放電電圧範囲;0.25-0.52 V、充放電電流; $75 \mu\text{A}$

1 : 2 対称セル、 $6 \times 20 \text{ mm}$ 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

合剤組成を1:1.5に変更することで、0.4 V を中心とした放電停滞電圧となり、得られた放電容量は 17.5 mAh/g であり、10セル積層した場合には 3.67 mWh (平均放電電圧 = 0.35 V) となる事が分かった。

3-5-4 10セル直列積層電池の再作製

これらの実験から得られた結果を元に、以下のセル構成において 10 セル直列積層電池を作成し、以下の充放電条件において測定を行った。この再作製した電池の充放電特性を Fig. 3-5-10 に示した。

○単電池構成

- ・ 正極電極合剤(活物質:電解質 = 50:50) : 120 mg
- ・ 負極電極合剤(活物質:電解質 = 50:50) : 180 mg
- ・ 電解質(電解質:バインダー = 100:2) : 250 mg
- ・ 正極重量:負極重量 = 1:1.5の対称セル
- ・ 単電池圧:約 1.1 mm(集電体含む)

○充放電測定条件

- ・ 充放電測定電圧:2.5-5.5 V
- ・ 充電放電電流値; $20 \mu\text{A}$
- ・ 定電圧充電終了条件; $10 \mu\text{A}$ カット

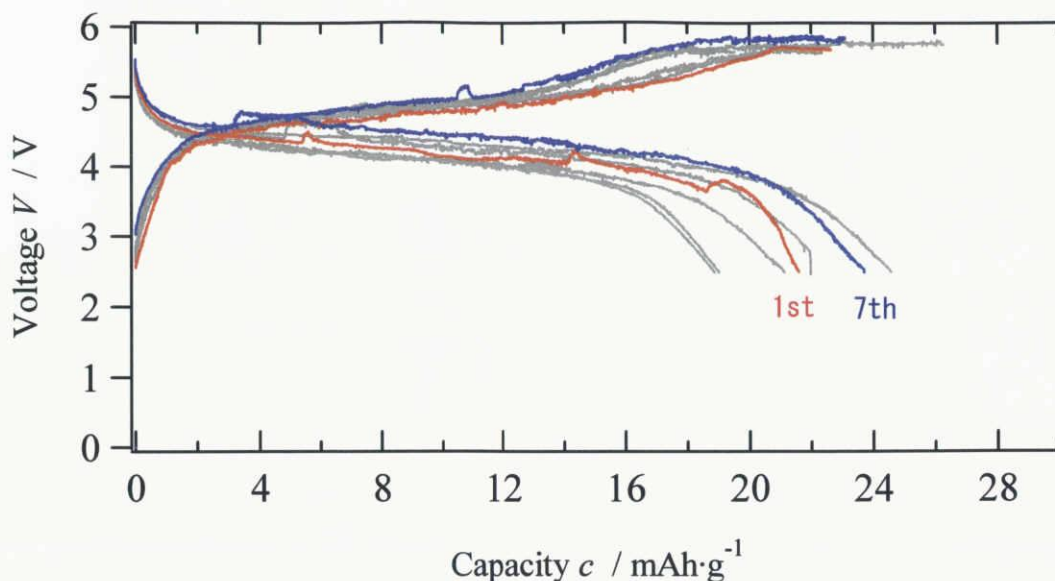


Fig. 3-5-10 再度作製した 10 セル直列積層電池の充放電挙動

測定条件; 充放電電圧範囲; 2.5-5.5 V、充放電電流; $20\mu\text{A}$ 、定電圧充電終了条件; $10\mu\text{A}$

1 : 1. 5 対称セル、 $6\times 20\text{ mm}$ 単電池タイプ、ホットメルト&ラミネートセル

単電池特性を改善することで得られた 10 セル直列積層電池からは、 20 mAh/g 以上の放電容量が得られており、さらに非常に優れたサイクル特性を示した。放電プラトー電圧は 4 V を超えており、平均放電電圧は約 4 V であると言える。平均放電電圧を 4 V 、放電容量を 20 mAh/g とした時の放電電気量は、活物質重量が 0.06 g であるため、 $20\text{ mAh/g} \times 0.06\text{ g} \times 4\text{ V} = 4.80\text{ mWh}$ となり、目的電力量である 2.16 mWh を十分に達成できたと言える。7 サイクルの充放電後、充放電電流値を $75\mu\text{A}$ に変更したが、約 15 mAh/g の放電容量を維持し、良好に充放電を繰り返している。

そして、この積層電池を用い、目的の電気化学素子 (Fig. 3-5-11) を問題なく作動させることに成功した。10 セル積層電池に湾曲を与えた状態で電気化学素子が作動する様子を修士論文発表において報告する予定である。

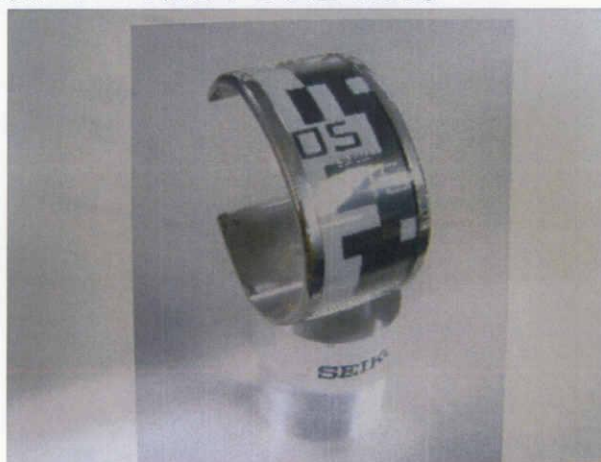


Fig. 3-5-11 作動させた電気化学素子 (EPD)

3-5-5 まとめ

本節においては、 6×20 mm 角の銀系固体電池を 10 セル直列に積層させ、電圧を高め、電気化学素子を目標期間の間、作動させることを目的とした。

しかし、作製した 10 セル積層電池の放電容量は、電池の形状や電池厚、バインダーの添加などによりディスク型電池と比べ劣ったものであった。

その後、単電池の放電電氣量を改善するために以下の対策を行った。

- ① 電池厚の増加により放電電氣量の改善を図り、さらには電氣量活物質同士の接触性の改善、周囲剥離の防止を考えた。
- ② 正極:負極の比を正極に寄せることにより、正極活物質量を増やし、体積当たりから取り出せる放電電氣量の向上を図った。
- ③ 電気化学素子が作動する必要最小限の電流値により充放電を行い、電氣量の向上を図った。
- ④ 電解質にのみバインダーを入れることで電子伝導性の向上を図った。

これらの検討の結果を元に、再度作製した 10 セル直列積層電池は、目標とする電氣量を十分に満たした充放電特性を示した。また、単電池の充放電特性とほとんど変わらぬ特性を示していることから、3-4 の積層化における検証実験において得られたように、この銀系電池材料が積層化において優れた材料であると言える。

そして、この電池を用い電気化学素子を作動させることに成功した。

総括

3-1 全固体電池の容量劣化要因と電池構成法の探索

本節においては、固体粉末材料を用いた全固体電池のサイクル劣化メカニズムの究明を、銀系固体電池を用い、様々なセル構成で電池を作製することによって行ってきた。得られた実験結果により、我々はペレット電池のサイクル劣化要因として以下の見解に達した。

まず、電流密度の高いペレット周囲において、充放電の進行と共に電解質・電極活物質粒子の接触が弱められ、粒界状態の割合が高まる。銀板を負極活物質とした際にデンドライドが生じたのも、この粒界の生成が原因であると考えている。粒界の生成により、粒子同士の接触の弱まったペレット端面を起点とし、ペレット中央部に向けてセルが暫時崩壊したため、充放電劣化に繋がったものと考えた。

これらの問題に対して、我々は、電極内の通電を均一化させる目的、さらに電極活物質の体積膨張収縮を抑制させる目的として、導電性メッシュの導入を試みた。さらに、ペレット周囲の崩壊を抑制する目的として、熱可塑性樹脂であるホットメルト樹脂によりモールドした電池構成(ホットメルト樹脂セル)を試みた。この結果、ホットメルト樹脂セルは、無加圧状態にも関わらず、充放電容量、サイクル特性ともに非常に優れた特性を示した。このセル構成は、リチウム系固体電池においてもサイクル特性改善の傾向を示した。

この技術を基本とすることで、薄膜固体電池よりも容量を増加させた粉末固体電池の実用電池に繋がると考えている。

3-2 内部抵抗低減に向けての改善策

本節においては、銀系固体電池の内部抵抗改善を目的として、主に電池作製工程の改善や電極活物質のカーボン修飾、電極活物質の合成条件について検討を行った。中でも内部抵抗の改善が見られたのは、ホットメルト樹脂セルの基本電池にクランプにより縦方向の力を付加したセルであった。

3-1において、ホットメルト樹脂セルは $100\mu\text{A}$ ～ $300\mu\text{A}$ の電流値において、PET管セルと同等の特性を発揮することが分かった。しかし、粉末材料を用いた全固体電池において、 5mA のような大きな電流を取り出すためには、PET管セルの様にペレット電池に対して特に縦方向の力を加え、電極/電解質界面や電極活物質粒子同士の接触性高める必要があることが明らかになった。

電極活物質の焼成温度、焼成時間を変更し、粒径を小さくすることにより、電子伝導性の改善を狙ったが、現在のところ、結晶性を高くした 650°C 、50時間焼成が、CV

測定、充放電特性より最適であることが明らかになった。この結果より、さらに活物質を高温且つ長時間の条件で焼成することにより、電気化学的な活性を高められる可能性が大きいと言える。

3-3 シート電池の作製

本節においては、銀系全固体電池を用いたシート電池の作製について述べてきた。シート電池に求められる特性として、固体電池が持つ安全性や優れたサイクル特性に加え、フレキシビリティ即ち柔軟性が求められる。従って、電池材料へのバインダーの添加が必要となる。

バインダーに関しては、過去にJ社が同じ銀系電池材料を用いシート電池の作製を行った際に使用していたものを用いた。バインダーの混合方法は、バインダー入り試料にバインダー無添加の試料を加え、粉碎混合する方法が、電極活物質・電解質の電子伝導度を保ち、且つ柔軟性を与えることができるため、最適であることが分かった。そして、バインダー混合方法の検討により、バインダーの濃度とその混合方法は、電池特性に特に大きな影響を与えることが明らかとなった。

シート電池作製においては、乾燥・粉碎させたバインダー添加試料を①溶剤によりスラリー化し電極・電解質膜を作製する湿式法と②そのままメッシュに充填し、ローラー加圧することにより作製した乾式法で行った。

- ① 湿式法においては、スラリーを塗布し乾燥することで容易に電極・電解質膜を作製することができるが、用いたバインダーに適した溶剤を探索しなかったため、副反応やバインダーとの反応など、多々問題が見られた。
- ② 乾式法においては、電極シート・電解質シートの作製上の問題により、均一なシートを作ることが困難ではあったが、作製したシート電池は良好な充放電特性を示した。また、絶縁性メッシュの使用により、電解質シートの作製且つそのシート電池への使用が可能であることも見出した。さらに乾式法により作製したシート電池の充放電特性は、過去にJ社が作製したシート電池の特性を上回るものであった。

今後の改善策として、湿式法においては、スラリー化に適した溶剤を見つけることでシート化過程が容易になると共に、実用化への大きな進歩となるに違いない。また、バインダーの粉碎方法を改善し、粒径の小さいバインダー担持試料を作製することにより、さらに成形性、電池特性に優れたシート電池が作製できると思われる。

3-4 銀系全固体電池の積層化に対する安全性の検証

本節においては、銀系固体電池の低い放電電流を高めるために必要となる、直列積層化に対する安全性の検討を行ってきた。

許容電位範囲の推定を CV 測定により行い、定電圧過充電試験から 0.55 V が安全であった。この 0.55 V での定電圧過充電試験の後、引き続き充放電測定を行ったが、電池材料への影響はなく、過充電なしの電池と変わらぬ充放電特性を示した。従って、この銀系電池に用いられる電池材料は、過充電に対し非常に優れた材料であることが言えると共に、0.55 V が許容電位であることを証明した。

また、過充電後の初期放電容量から換算した活物質のデインターカレートした銀の量は、過去の文献において示された範囲を超えているにも関わらず、その後の可逆反応を示した。即ち、活物質 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の可逆反応範囲は、 $0.24 < x < 0.47$ から $0.19 < x < 0.47$ に拡張された。さらに、過充電で得られた充電容量が活物質 $\text{Ag}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ 中の銀が全て抜かれた時の容量に相当することから、活物質の可逆反応可能範囲はさらに広がる可能性があることを示した。

3-5 電子機器動作の直列積層銀系全固体電池の開発

本節においては、 6×20 mm 角の銀系固体電池を 10 セル直列に積層させ、電圧を高め、電子機器を目標期間の間、作動させることを目的とした。

しかし、作製した 10 セル積層電池の放電容量は、電池の形状や電池厚、バインダーの添加などによりディスク型電池と比べ劣ったものであった。

その後、単電池の放電電氣量を改善するために以下の対策を行った。

- ① 電池厚の増加により放電電氣量の改善を図り、さらには電氣量活物質同士の接触性の改善、周囲剥離の防止を考えた。
- ② 正極:負極の比を正極に寄せることにより、正極活物質量を増やし、体積当たりから取り出せる放電電氣量の向上を図った。
- ③ 電子機器が作動する必要最小限の電流値により充放電を行い、電氣量の向上を図った。
- ④ 電解質にのみバインダーを入れることで電子伝導性の向上を図った。

これらの検討の結果を元に、再度作製した 10 セル直列積層電池は、目標とする電氣量を十分に満たした充放電特性を示した。また、単電池の充放電特性とほとんど変わらぬ特性を示していることから、3-4の積層化における検証実験において得られたように、この銀系電池材料が積層化において優れた材料であることが言える。

そして、この電池を用い電子機器を作動させることに成功した。

参考文献

- [1] Aldo Magistris, Gaetano Chiodelli, and Giuseppina Vigano Campari Z.Naturforsch. 31a, 974-977 (1976)
- [2] K.Takada, T.Kanbara, Y.Yamamura, and S.Kondo Denki-Kagaku, 1990, 58, p.324
- [3] A.Hardy, J.Gary, A.Casalot, and M.Pouchard, Bull. Soc. Chim., 1965, 4, p.1056
- [4] K.Takada, T.Kanbara, Y.Yamamura, and S.Kondo 電気化学および工業物理化学 Vol.58, No.4 p.324~329
- [5] Steven D.Jones, James R.Akridge Solid State Ionics 86-88 (1996) 1291-1294
- [6] 平成 15 年度地域コンソーシアム研究開発事業成果報告書 p.126
- [7] K.Takada, T.Kanbara, Y.Yamamura, and S.Kondo Solid State Ionics 40 / 41 (1990) 988-992 North-Holland
- A.R.West 著 T.Endo, Y.Takeda, H.Ikawa, K.Ikeda, S.Ito, R.Kanno, N.Kimizuka, and H.taimatsu ウェスト固体化学入門
- K.Takada, T.Kanbara, Y.Yamamura, and S.Kondo Eur, J.Solid State Inorg.Chem.t.28, 1991, p.533~545
- K.Takada, and S.Kondo 電気化学および工業物理化学 Vol.58, No.1 p.91~92 (1990)
- K.Takada, and S.Kondo 電気化学および工業物理化学 Vol.60, No.4 p.303~309 (1992)
- T.TAKAHASHI, S. IKEDA, and O.YAMAMOTO, J.Electronchem.Soc, 1973, 120, p.647
- PHAGENMULLER, J,GARY, M.POUCHARD, and A.CASALOT , Master.Res.Bull., 1966, 1, p.45
- S.ANDERSON, Acta Chem.Scand., 1965, 19, p.1371