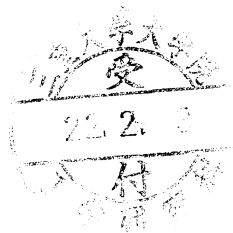


炭素負極を用いた全固体型 ポリマー電池の開発



平成 21 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
齊藤 大樹

目次

第一章 序論

1-1 世界のエネルギー開発	1
1-2 電池の発見と発展	3
1-3 電池の種類	5
1-4 リチウムイオン二次電池の構成	7
1-5 PEO 固体電解質	10
1-6 炭素材料とその性能	12

第二章 実験

2-1 実験方法

2-1-1 電解質作製方法	15
2-1-2 塗布電極作製方法	15
2-1-3 圧着電極作製方法	16
2-1-4 PVC 表面処理方法	16
2-1-5-a PAA 添加黒鉛電極作製方法	17
2-1-5-b PAA 表面処理方法	17
2-1-6 添加剤添加電極作製方法	18
2-1-7 ボールミル処理方法	18

2-2 各種測定

2-2-1 走査線電子顕微鏡(SEM)解析	19
2-2-2 充放電測定	19
2-2-3 X 線回折(XRD)測定	20
2-2-4 ラマン測定	21

2-3 電池の構成	22
-----------	----

第三章 結果

3-1 電極材料について	24
3-2 液体電解質における充放電特性	28
3-3 PEO 系固体電解質での充放電特性	29
3-4 電極厚さの違いによる充放電特性の違い	30

3-5 表面処理黒鉛材料	
3-5-1 ポリ塩化ビニル(PVC)による表面処理	32
3-5-2 PVC における充放電特性	34
3-5-3 ポリアクリル酸(PAA)による表面処理	35
3-5-4 ポリアクリル酸(PAA)における充放電特性	
3-5-4-a 圧着電極による充放電特性	36
3-5-4-b 塗布電極による充放電特性	38
3-6 ボールミル処理	
3-6-1 ボールミル処理による表面処理	40
3-6-2 ボールミル処理 MCMB における充放電特性	44
高速充放電測定	
3-7 電極への添加剤の添加効果	46
3-8 高速充放電特性とその改善	
3-8-1 液体電解質及び PEO 固体電解質における高速充放電特性	47
3-8-2 PVC 処理 MCMB を用いた場合の高速充放電特性	49
3-8-3 PAA 添加黒鉛電極を用いた場合の高速充放電特性	50
3-8-4 様々な添加剤を用いた場合の高速充放電特性	51
3-8-5 電極中の PEO 分子量の変化の影響	55
第四章 総括	58
参考文献	61

序論

1-1 世界のエネルギー開発

私たちの生活には多くのエネルギーを用いている。特に電気やガス、自動車燃料などの化石燃料により発生させるエネルギーを用いる場面は非常に多い。また、工業や農業などの生産活動においても化石燃料を利用している。しかしながら、石油や石炭、天然ガスを用いてエネルギーを取り出す場合、二酸化炭素や NO_x 、 SO_x といった有害物質が発生してしまう。地球温暖化や環境問題、化石燃料の枯渇に対する意識の向上から、石油や石炭、天然ガスに変わる代替エネルギーへの関心が高まっている。新エネルギーについて国の政策では、「技術的に実用化段階に達しつつあるが、経済性の面での制約から普及が十分でないもので、石油代替エネルギーの導入を図るために特に必要なもの」と定義しており、エネルギー源の違いにより以下の3つに分類することが出来る。

- (1) 自然エネルギー（再生可能エネルギー）
- (2) リサイクルエネルギー
- (3) 従来型エネルギーの新利用形態

自然エネルギーとは太陽光や風力、地熱を用いたエネルギーの事である。これらは有害物質の排出や放射性廃棄物の問題が無いことから、極めてクリーンなエネルギーであると考えられる。しかし、コストや管理の問題や、天候に左右されるため安定したエネルギーの供給が困難である。



風力発電

リサイクルエネルギーとは廃棄物を処分する際に発生するガスにより発電するものや、下水熱や工場等の排熱の利用等が挙げられる。このエネルギーはリサイクルという点では有効であるが、高コストであることや、変換効率の低さが問題である。



太陽光発電(ソーラーパネル)

従来型エネルギーの新利用形態とは、天然ガスを用いた変換効率の高いコージェネレーションシステムや燃料電池、更にはハイブリッドカーやメタノールカー、電気自動車などのクリーンエネルギー自動車などが挙げられる。これらは、環境問題においてとても有効な解決策である。

近年多くの企業が上記のようなクリーンエネルギーに力を入れている。特に燃料電池やリチウムイオン電池は小型に出来るため、幅広い分野で活躍することができるため、需要が増加している。



三菱自動車 i-MiEV

1-2 電池の発見と発展

現在世界最古の電池と考えられているものが「バグダット電池」(Fig.1-2-1)であるが、電池の原理を発見したのはガルバーニ(伊)である。ガルバーニは二種類の金属をつなぎ、両端をカエルの足に当てると足がけいれんする現象を見つけ、そこから電池の原理を発見した。その後ボルタ(伊)により負極にZn板、正極にCu板を用いたボルタ電池が発明された。これが、電池の始まりである。

以下に現在までの電池の歴史を示す。(Fig.1-2-2)

日本で初めて作製された電池は、ペリーが持ち込んだダニエル電池を参考に佐久間象山が作製したと言われている。

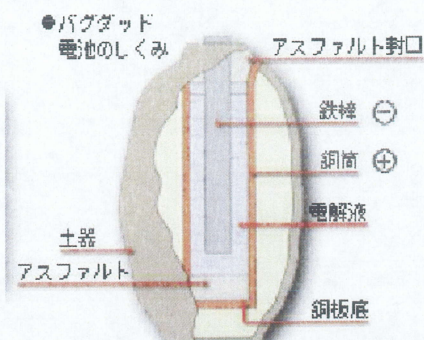


Fig.1-2-1 バグダット電池の構造

電池の歴史

1791	1800	1836	1859	1868	1885	1888	1899	1900	1955	1960	1961	1964	1970	1976	1991	1995	2002
ガルバーニ(伊)がカエルの足から電池の原理を発見	ボルタ(伊)が電池の発明	ダニエル(英)がダニエル電池の発明	ガストン・ブランテ(仏)が鉛蓄電池を開発	ルクランシェ(仏)がルクランシェ電池(乾電池の原型)を発明	屋井先蔵(日)が乾電池の発明	ガスナー(独)が乾電池の発明	ユングナー(瑞)がニッケルカドミウム二次電池の発明	エジソン(米)がニッケル鉄二次電池を発明	水銀電池の生産開始	アルカリ乾電池の生産開始	ボタン型空気電池の生産開始	ニッケルカドミウム二次電池の生産開始	小型制御弁式鉛蓄二次電池の生産開始	リチウム一次電池の生産開始	リチウムイオン二次電池の生産開始	水銀電池の生産中止	ニッケル系一次電池の生産開始

Fig.1-2-2 電池の歴史

我々の生活の中では、用途により様々な電池が用いられている。時計やリモコン、ラジカセ等にはアルカリ電池やマンガン電池、自動車には鉛蓄電池、携帯電話などのポータブル電子機器にはリチウムイオン電池が採用されている。今後は多くの製品が二次電池搭載に移行していくと考えられる。2009年の電池販売見込み及び2014年の予測を示す。(電池種別：Tab.1-2-2-a 電池別Tab.1-2-2-b (株)富士経済より)

	2009年見込	2008年比	2014年予測	2008年比
一次電池	1兆2,952億円	99.5%	1兆2,409億円	95.3%
二次電池	2兆5,213億円	84.1%	4兆9,983億円	166.8%
合計	3兆8,165億円	88.8%	6兆2,393億円	145.2%

Tab.1-2-2-a 2009年見込み及び2014年予測

	2009年見込	2008年比	2014年予測	2008年比
自動車用リチウムイオン二次電池	250億円	240.4%	2兆2,500億円	216倍
大型ニッケル水素電池	955億円	119.4%	2,020億円	2.5倍
電気二重層キャパシタ	101億円	93.5%	143億円	132.4%

Tab.1-2-2-b 2009年見込及び2014年予測(電池別)

2009年は前年に比べ需要が減衰しているが、これは前年からの経済不安の影響であり、後半からは受注も増え始めている。今後は電池の高性能化に伴い、用途の拡大が可能となり2014年の予測では需要の増加が見込まれている。

一次電池はアルカリマンガン電池が市場の75%を占めており、マンガン電池やニッケル電池から需要がシフトしている。しかしながら、全体的にはモバイル機器やコードレス機器の増加、環境負荷対策として二次電池の需要が伸びていくと考えられる。

二次電池は、現在は鉛電池が市場の半分を占めているが、電池メーカーと自動車メーカーが共同で開発・生産しているリチウムイオン二次電池の需要が拡大し、また小型機器に用いられているニッカド電池やニッケル水素電池などもリチウムイオン二次電池にシフトしていくと予想される。

自動車用リチウムイオン二次電池は、各自動車メーカーが注力して開発を進めており、今後はHV・PHEVなどの需要が急速に拡大していくと考えられる。それに伴い、電池自身の価格は低下していくと予想される。

また、ニッケル水素電池や電気二重層キャパシタも需要が拡大していくと考えられるが、コストや安全性、用途等の点からもリチウムイオン二次電池がかなりの需要の拡大が予想される。

1-3 電池の種類

電池は、エネルギーを直流電流に変換する機器であり、以下のように大別できる (Fig.1-3-1)。

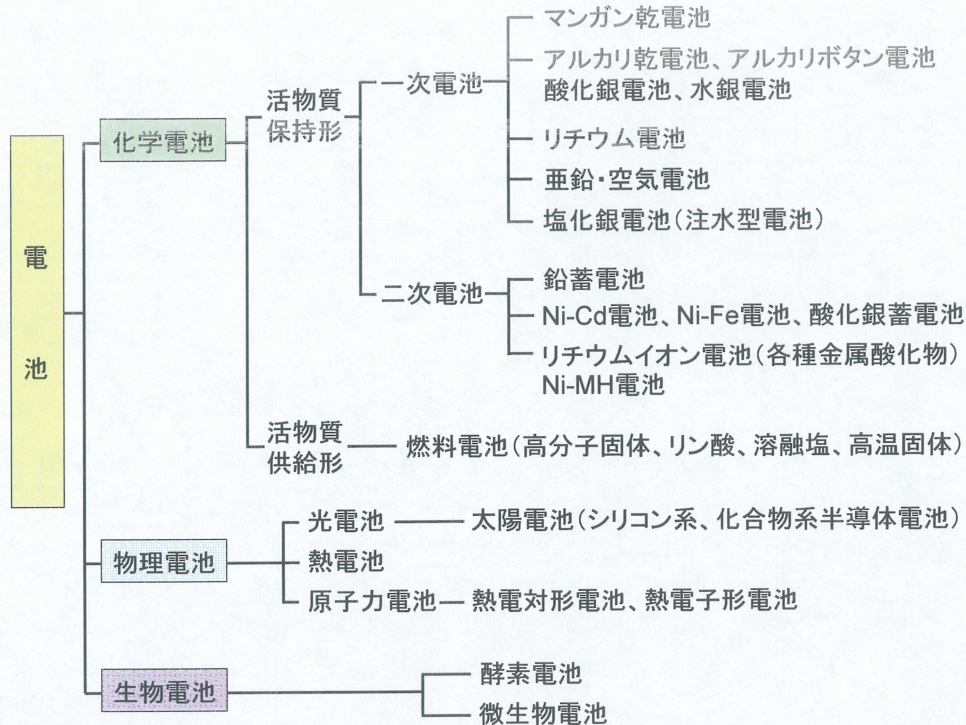


Fig.1-3-1 電池の種類

化学電池とは、化学反応によりエネルギーを直接直流電流に変換する電池である。

一次電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換、つまり放電することのみが可能な電池のことである。このうち、電解液を不織布（セパレーター）に染み込ませるなどの処理をして固体化したものを特に乾電池と呼び、電解液を液体のまま使用したものを湿電池と呼ぶ。

一方、二次電池は放電時と逆方向に電流を流すことにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積、つまり充電することが可能な電池である。

一次電池と二次電池は使用開始時における操作が異なっている。一次電池は電池を作製した時点で、両極間に起電力が発生するため、即座に電池として利用することができる。しかしながら、二次電池は両極の構成材料の電位差が低いため、外部から充電を行うことによって始めて使用可能な起電力を生じさせることができる。そのため、二次電池と蓄電池はほぼ同義であるといえる。

一次電池と二次電池の性能を次に示す (Tab.1-3-2-a 1-3-2-b 日立マクセル(株)より)

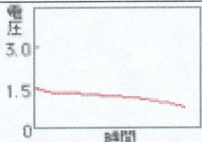
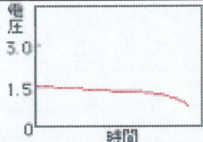
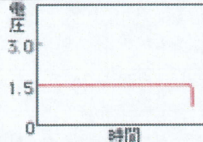
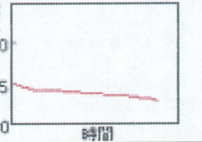
電池の種類	アルカリ乾電池	マンガン乾電池	酸化銀電池	アルカリボタン電池
記号	LR (円筒形)	R (円筒形)	SR	LR (ボタン形)
公称電圧	1.5V	1.5V	1.55V	1.5V
電池構成 (正極/電解質/負極)	二酸化マンガン/水酸化 カリウム水溶液/亜鉛	二酸化マンガン/塩化亜 鉛水溶液/亜鉛	酸化銀/水酸化カリウ ム水溶液/亜鉛	二酸化マンガン/水酸化 カリウム水溶液/亜鉛
放電特性				
使用温度範囲	-20~60℃	-10~55℃	-10~60℃	-10~60℃
特長	・大電流、連続使用向き	・小電流、間欠使用向き	・安定した放電電圧	・廉価
主な用途	・デジタルカメラ・液晶 TV・MDプレーヤー・ 強力ライト・玩具・PDA	・ラジオカセット・リモ コン・電卓・時計・懐中 電灯・玩具	・腕時計・電子ゲー ム・計測機器	・電子玩具・体温計・小 型ラジオ

Table 1-3-2-a 一次電池の種類とその特徴

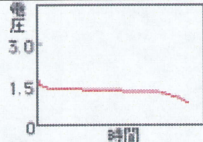
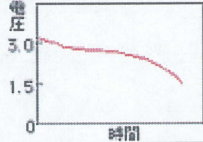
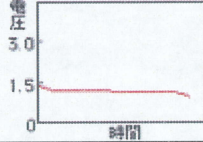
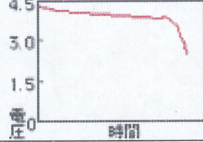
電池の種類	ボタン形チタン酸カー ボンリチウム二次電池	コイン形二酸化マンガ ンリチウム二次電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池
記号	TC	ML	HR(円筒形).HF(角形)	ICR(円筒形) ICP(角形)
公称電圧	1.5V	3V	1.2V	3.7V
電池構成 (正極/電解質/負極)	チタン酸リチウム/有 機電解液/カーボン	二酸化マンガン/有機 電解液/リチウム合金	オキシ水酸化ニッケル /水酸化カリウム水溶 液/水素吸蔵合金	コバルト酸リチウム/有 機電解液/カーボン
放電特性				
使用温度範囲	-20~60℃	-20~60℃	-20~60℃	-20~60℃
特長	・優れたサイクル特性 ・広い充電電圧範囲 ・優れた過充電特性	・低い自己放電率 ・優れたサイクル特性 ・優れた過充電特性	・ニカド電池と同じ 1.2V で約 2 倍のエネ ルギー密度 ・優れた放電温度特性	・高いエネルギー密度 ・優れた放電温度特性 ・低い自己放電率
主な用途	・腕時計・PDA ・携帯電話・RTC バッ クアップ	・パソコン・PDA・ノ ート型パソコン・デジ タラカメラ・携帯電話	・デジカメ・携帯電話・ ノート型パソコン・ヘ ッドホンステレオ	・携帯電話・PDA・ノート 型パソコン・デジカ メ・カメラ一体型ビデオ

Table 1-3-2-b 二次電池の種類とその特徴

1-4 リチウムイオン二次電池の構成

電池の負極には

- ① 放電電位が卑であること
- ② 単位重量ならびに体積当たりの取り出せるエネルギーが大きいこと

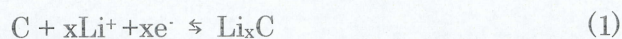
が要求される。金属リチウムは標準酸化還元電位が最も卑(-3.045V vs. SHE)であり、単体金属中最も軽い金属(原子量:6.94)であることから大きな重量当たりの容量(3,860mAh/g)を示す為、他の材料に比べ電池の負極材料に適している。また、自己放電が少なく(20℃で 10%/月)、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池のように「メモリー効果」が殆ど無い。更に資源が豊富なため低コストが可能である。そのため、リチウムイオン二次電池は従来の二次電池に比べ大容量化が可能であり、電力貯蔵用や電気自動車用電源としても期待されている。

Fig.1-4-1 にリチウムイオン二次電池の原理を示す。

リチウムイオン二次電池は充放電の際にリチウムイオンのみが電池反応に関与する単純な原理であり、金属リチウムは放電時にはイオンとして電解質へ溶出し、充電時には再析出するという反応を繰り返す。金属リチウムへの再析出は表面へ均一に生成するわけではなく、樹枝状析出物(デンドライド)や微細な粒子状結晶として現れることが知られている。電池反応が進行するに従って生成したデンドライドは、セパレー

ターを突き破って短絡の原因になり、放電時に孤立したリチウムが生成してサイクル特性が低下してしまう。また、反応活性度が非常に大きく、ショートしてしまうと発火の危険性がある。そのため、金属リチウムを用いた電池の実用化は困難である。

実用化されているリチウムイオン二次電池の負極には炭素材料が使用されており、そのリチウム吸蔵放出反応が負極反応として利用されている(式(1))。



重量当たりの容量はリチウム金属に劣る(約 372mAhg⁻¹)ものの、金属リチウムに匹敵する卑な電位で充放電が進行し、優れたサイクル特性を示すことが知られている。

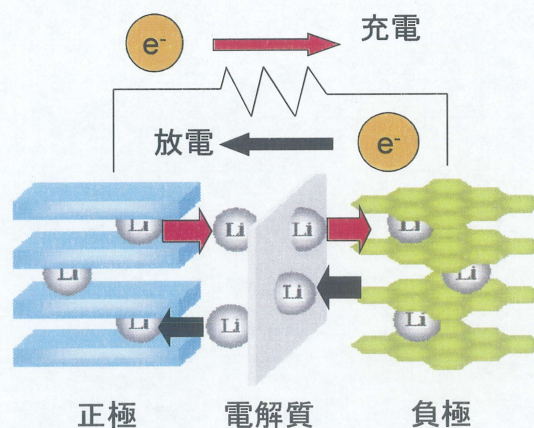


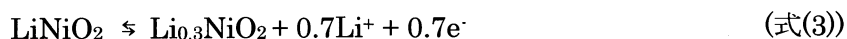
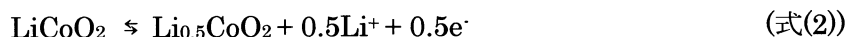
Fig.1-4-1 リチウム二次電池の構成図

正極には層状構造やスピネル構造のリチウム遷移金属酸化物が用いられている。特に LiCoO_2 や LiNiO_2 は

- ① 酸化物系であるため、高電位が期待できる
- ② リチウム容量が大きい
- ③ 可逆性に優れる
- ④ イオン拡散に適した層状構造

であるため、正極材料として有効な材料である。

正極材料は、デインターカレーションしたリチウム組成が容量となる。(式(2)、式(3))



実用化されているリチウムイオン二次電池では高い放電電圧(約 4.1V vs. Li)を示す LiCoO_2 が主に用いられている。

しかし、コバルトは希少であるため、その代替材料として安価で LiCoO_2 と同等の放電電圧を示す LiMn_2O_4 や LiFePO_4 などが期待されている。

電池の電解質は以下の性質を示す必要がある。

- ① イオン導電率が高い
- ② 電気化学的に安定な電位範囲(電位窓)が広い
- ③ 熱的・化学的に安定である
- ④ 電池内の他の材料と反応しない
- ⑤ 安全で毒性がない

などが挙げられる。

リチウム電池は非常に高い電位を示すため、水溶液系の電解質を用いることはできない。また、リチウム塩を溶解してイオン伝導性を与えることと、リチウムと反応しないために、非プロトン性で極性を有する有機溶媒が提案され、実際に実用化されている。

主な有機溶媒を以下に示す(Tab.1-4-2)。

溶媒の融点(m.p.)や沸点(b.p.)は電池の作動温度範囲に関係する性質であり、室温から-20℃付近までの範囲で液体状態を保つものが望ましい。
















また、溶媒の比誘電率は非常に重要な要素であり、電解質のイオン乖離と会合に強く関係しているため、イオン伝導度や電極反応挙動そのものに大きな影響を与える。

さらに、溶媒の粘度はイオン伝導度に直接影響を与える。

優れた電解液を得るための溶媒は

- ① 融点・蒸気圧が低い
- ② 高い誘電率
- ③ 低い粘度

という性質を有するものが望まれる。

Solvent	ϵ_r	η /cP	DN	mp /°C	bp /°C	E_{red} /V vs. SCE	E_{ox}
Ethylene carbonate (EC) 	90	1.9	16.4	37	238	-3.0	+3.2
Propylene carbonate (PC) 	65	2.5	15.1	-49	242	-0.3	+3.6
Butylene carbonate (BC) 	53	3.2		-53	240	-3.0	+4.2
γ -Butyrolactone (GBL) 	42	1.7	18	-44	204	-0.3	+5.2
1,2-Dimethoxyethane (DME) 	7.2	0.46	20	-58	84	-3.0	+2.1
Tetrahydrofuran (THF) 	7.4	0.46	20.0	-109	66	-3.0	+2.2
2-Methyltetrahydrofuran (2 MeTHF) 	6.2	0.47	18	-137	80		
1,3-Dioxolane (DOL) 	7.1	0.59		-95	78	-3.0	+2.2
4-Methyl-1,3-dioxo (4 MeDOL) 	6.8	0.60		-125	85		
Methyl formate (MF) 	8.5	0.33		-99	32		
Methyl acetate (MA) 	6.7	0.37	16.5	-98	58	-2.9	+3.4
Methyl propionate (MP) 	6.2	0.43		-88	79		
Dimethyl carbonate (DMC) 	3.1	0.59			3	90	
Ethyl methyl carbonate (EMC) 	2.9	0.65		-55	108	-3.0	+3.7
Diethyl carbonate (DEC) 	2.8	0.75	15.1	-43	127		

Tab.1-4-2 様々な有機溶媒

しかしこれらの条件は相反するものであり、すべての条件を満たすことはできない。

現状では EC・PC など高い誘電率を示す環状エステルと、DMC など粘性の低い鎖状エステルを共溶媒として用いている。

リチウムイオン電池は高容量・高電圧であるため様々な用途に使用することができるが、リチウムや電解液が可燃性であるため、電池の膨張や発火の危険性がある。実際に 2006 年にドコモやソニーのリチウム電池が膨張や発火した事故が発生している。

そこで、電池メーカーは安全性・信頼性の向上のために新たな電解質材料の開発に注力している。特に、難燃性の固体電解質は液漏れや発火の問題がないため、多くのメーカーが固体電解質を用いた全固体電池の研究・開発を行っている。

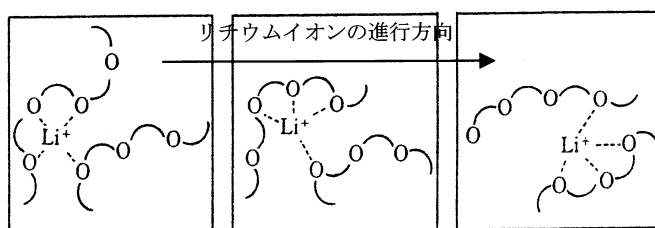
1-5 PEO 固体電解質

近年、リチウムイオン二次電池の安全性の向上の為に全固体型電池が盛んに研究されている。硫化物系無機固体電解質はイオン導電率が室温で 10^{-3}Scm^{-1} と液体電解質と同等の値を示し、電気化学的に安定な 4V 系の遷移金属酸化物等を使用することができる。しかしながら、硫黄という非常に扱いづらく有害な元素を用いていること、また薄膜化が難しいという欠点をもっている。

有機固体電解質では、比較的高いイオン導電率を示し、機械的強度も高く、化学的に安定なポリマー電解質が注目されている。特にポリエチレンオキサイドを用いた PEO 固体電解質は、アルカリ金属塩を添加することで優れたイオン導電性を示すことを見出され、その後、ポリマー電解質の電池への応用が提案され、多くの研究が行われてきた²⁾。

PEO はアモルファス領域でイオンの移動が進行するが、これは PEO 鎖における酸素原子へのアルカリ金属の配位が起こり³⁾、ポリマー鎖のセグメント運動によるものであることが示された (Fig.1-5-1)⁴⁾。アル

カリ金属イオンと配位しやすい元素は窒素や硫黄などがあるが、電子供与性を考慮すると酸素がよいと考えられる。また、PEO の繰り返し単位はアルカリ金属



が配位しやすい構造であると考えられるため、現在においても殆どのポリマー電解質において PEO 構造を有している。

Fig.1-5-1 PEO のリチウムイオン輸送イメージ

電池の電解質にはイオン導電率の向上やインピーダンスを低下させるために支持電解質を加えるが、特にリチウム電池には非水系溶媒を用いるため、以下のような性質が要求される。

- ① 非水溶媒に可溶である
- ② イオン伝導度が高い
- ③ 電気化学的に安定な電位範囲(電位窓)が広い
- ④ 熱的に安定

また、考案されている支持電解質を以下に示す(Tab.1-5-2)

LiClO₄やLiBF₄、LiPF₆など様々な支持電解質があるが、PEO-LiX系においてLi塩の界面抵抗依存性が示され、イミド塩が良いイオン導電率を示すことが報告された^{5,6)}。そのため、PEO系固体電解質においては、イミド塩系がよく検討されている。特にLiN(CF₃SO₂)₂は、PEOを可塑化する

電解質	分子量	融点 (°C)
LiClO ₄	106.4	236
LiBF ₄	93.7	307
LiPF ₆	151.9	160
LiAsF ₆	195.8	259
LiCF ₃ SO ₃	156.0	423
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	285.1	236-237
LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	418.2	271-273

効果があるため、PEO鎖間またはPEOとアルカリ金属間の相互作用が弱まり、

Tab.1-5-2 支持電解質の種類

結晶化が抑制されてPEOのセグメント運動が活発になる。また、T_gが低く、高い耐酸化性を持っている。

直鎖のPEOの結晶化を抑える方法として、無機フィラーを加える方法が提案されている。例えば、直鎖PEOにSiO₂を添加することでPEOの結晶化が抑えられ、20°Cで約8×10⁻⁶S/cmまで改良されることが報告された⁷⁾。また、チタン酸バリウム(BaTiO₃)は低温での電子伝導性の向上やリチウム負極とポリマー電解質間の界面抵抗の減少が報告されている⁸⁾。これらは、無機フィラー粒子が結晶化を阻害する働きをしているためだと考えられる。

そのため、本研究におけるPEO固体電解質に対する支持電解質としてLiN(CF₃SO₂)₂、無機フィラーとしてチタン酸バリウムを添加して、電解質を作製した。

1-6 炭素材料とその性能

リチウムイオン二次電池の負極材料として炭素材料を用いていることは先に述べたが、その負極特性は用いる炭素の結晶性、配向性、形状などの構造因子の違いにより様々な挙動を示す。現在では負極炭素には黒鉛材料が主流となっている。

(1) 易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)

高温熱処理によって黒鉛化する炭素であり、微小結晶子がほぼ同一方向に並んでいる。近年、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下で焼成した低温焼成炭素が、可逆容量 $500\sim 1,000\text{mAhg}^{-1}$ という大きな可逆容量を示すことが報告されているが、実用化されている炭素材料は $2,400^{\circ}\text{C}$ 以上で焼成した領域の炭素材料である。リチウム挿入反応がリチウム電極に対して 0.25V 以下の電位領域で起こり、可逆容量は $300\sim 370\text{mAhg}^{-1}$ を示す。また 2 サイクル目以降は極めて優れたサイクル特性を示す。

(2) 難黒鉛化炭素(ハードカーボン)

結晶子がランダムに配列しているため、高温熱処理を行っても黒鉛化は進行しない。 $500\sim 700\text{mAhg}^{-1}$ の大きな可逆容量を有し、リチウム挿入脱離反応が、リチウム金属にきわめて近い 0.1V 以下で進行する。また、充放電曲線にヒステリシスが見られず、初回充放電時の不可逆容量も小さい。可逆容量が大きいため高エネルギー密度の負極材料として期待されているが、真密度の小さいこと ($1.5\sim 1.8\text{gcm}^{-3}$) や急速充電時に炭素上への金属リチウムの析出が問題点である。

黒鉛材料は金属リチウムに対して $90\sim 200\text{mV}$ の電位を示すように、非常に強い還元力を示す。そのため、多くの有機物や硫化物は還元されてしまうはずだが、リチウム電池には有機電解質が用いられている。これは、黒鉛表面に被膜が生成することで電解液の還元に対して不働化し、還元反応が抑制できるためである。

しかしながら、一部の有機電解質では、グラファイトにリチウムを挿入できない。例えば、PC を用いた場合、リチウムのグラファイトへの挿入が始まる前にグラファイトの剥離が始まってしまう⁹⁾。しかし、類似した構造をもつ EC を用いた場合では、リチウムが挿入できるように表面を不活性化・安定化する被膜が生成する。そのため、EC を用いた場合はリチウムを挿入することができる。この被膜は SEI (Solid Electrolyte Interface) 膜と呼ばれ¹⁰⁾、リチウムイオン導電性を示すが、電子伝導性を示してはならない。

SEI 膜は、グラファイトへのリチウムイオンの挿入・脱理に必須であるが、電解液の還元分解で生成するため、その反応には電荷を伴う。よって、この反応は不可逆反応の原因となる。

リチウム電池の負極には一般的に粉末が用いられている。黒鉛粉末の表面には様々な官能基や、内部と異なる構造を有する表面層に覆われていることが多い。表面官能基は初回の充電時に溶媒と反応し、不可逆反応の原因となり、表面低結晶性層の存在は可逆容量を低下させる原因となる。その解決策として、表面処理を行うことにより特性の向上が知られている。例えば、表面層を緩やかな条件で酸化処理することで不可逆反応の減少及び可逆反応の増加が報告されている¹¹⁻¹³⁾。また、2,800℃で焼成した MCMB 粉末を PHT で被覆することでクーロン効率が向上することも報告されている¹⁴⁾。これら特性の向上は、炭素表面の官能基の除去や、溶媒・電解質の分解が抑制されたからである。そのため新たな炭素材料の開発において、炭素材料の表面処理は非常に有効であり、更なる高エネルギー密度化が期待できる。

本研究の目的

ポリマー電解質へ黒鉛負極を適用することは、安全性の向上だけでなくリチウムイオン二次電池の高電圧を生かすためにも重要である。しかしながら、未だに液体電解質に代わるほどの性能は報告されていない。その原因として、電極及び電解質が固体であるために接触が不十分であること、SEI 膜の生成反応に多くの電荷が伴うことによる不可逆反応の影響などがあげられる。

そこで、本研究では黒鉛負極を改善することにより、ポリマー系全固体型リチウムイオン二次電池における性能の向上を試みた。

具体的には、黒鉛材料の表面処理・電極へ添加剤を加えることによるサイクル特性の向上及び急速充放電特性の向上を試みた。

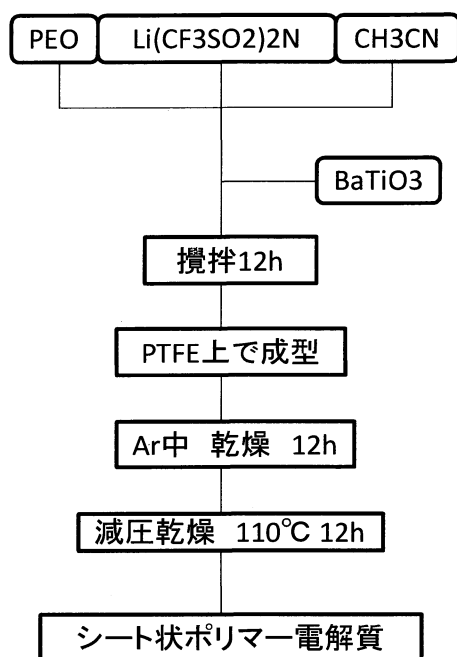
電極材料をスラリーにして集電体に塗布するスラリー塗布法は、現在の電池においても使用されている技法であり、大量生産を可能にしている。

そのため、スラリー塗布法を用いた黒鉛電極を実用化できれば、現状での設備をそのまま利用できるという利点があるため、本研究ではスラリー塗布法を用いて実験を行った。

実験

2-1 実験方法

2-1-1 電解質作製方法

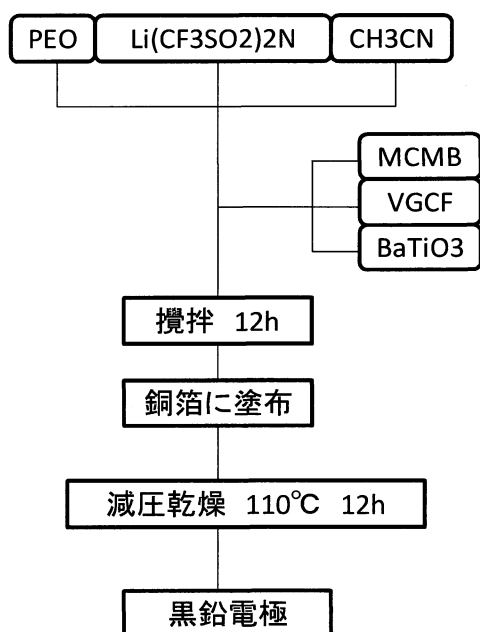


ポリマー電解質作製方法のフローチャートを Fig.2-1-1 に示す。

アルゴン雰囲気下、チタン酸バリウム(Aldrich Chemical Company 製 平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$) $0.556\ \text{g}$ 、ビストリフルオロメタンスルホンイミド塩 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ $\text{Mr}=287.08 \geq 99\%$) $0.05\ \text{g}$ 、ポリエチレンオキシド(Aldrich Chemical Company 製、 $\text{Mw}=6.0 \times 10^5$) $3.67\ \text{g}$ をメスフラスコへ秤量し、アセトニトリル(ナカライテスク(株)製 $\text{Mr}=41.05$ 99.5%)を $50\ \text{ml}$ 加え、12 時間攪拌(約 $300\ \text{rpm}$)し、電解質溶液を作製した。これを PTFE 上に流し込み、Ar 雰囲気下で乾燥させた後減圧乾燥を行い、ポリマー電解質とした。

Fig.2-1-1 電解質作製方法フローチャート

2-1-2 塗布電極作製方法

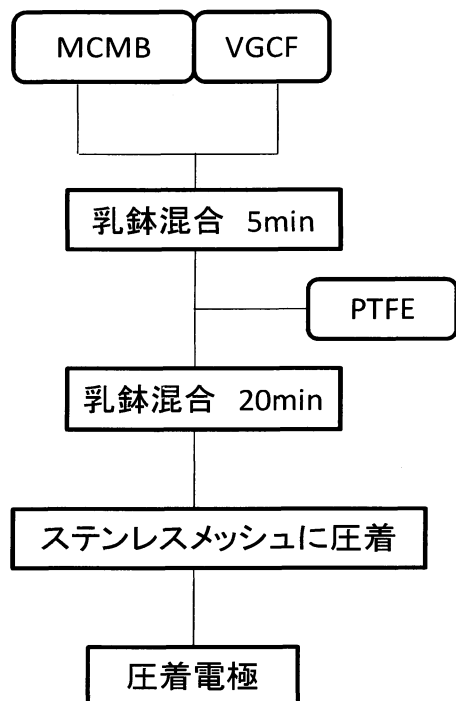


電極作製方法のフローチャートを Fig.2-1-2 に示す。

アルゴン雰囲気下、MCMB(大阪ガスケミカル(株)製 MCMB25-28(粒径 $20\text{--}30\ \mu\text{m}$)) $0.25\ \text{g}$ 、VGCF(昭和電工製 直径 $0.15\ \mu\text{m}$ 長さ $20\ \mu\text{m}$) $0.05\ \text{g}$ 、PEO $0.15\ \text{g}$ 、 LiTFSI (株Wako Chemical 製) $0.05\ \text{g}$ 、 BaTiO_3 $0.0556\ \text{g}$ 、適量のアセトニトリル(ナカライテスク(株)製 99.5%)をバイアル瓶に加え、スターラーを用いて12時間攪拌しスラリーを作製した。このスラリーを銅箔($20\ \mu\text{m}$)へ塗工機を用いて塗布し、 110°C 12 時間減圧乾燥を行い、電極とした。

Fig.2-1-2 塗布電極作製方法フローチャート

2-1-3 圧着電極作製方法



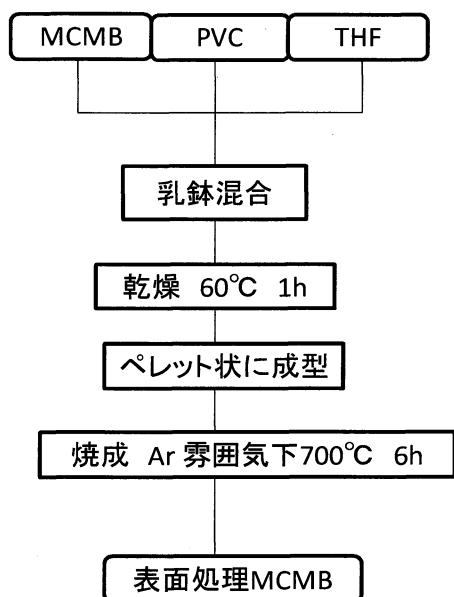
圧着電極作製方法のフローチャートを Fig.2-1-3 に示す。

MCMB と VGCF を乳鉢により混合し、その後結着剤としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE)を加えて、更に 20 分混合した。

その後、ステンレスメッシュに圧着することで電極とした。

Fig.2-1-3 圧着電極作製方法フローチャート

2-1-4 PVC 表面処理方法

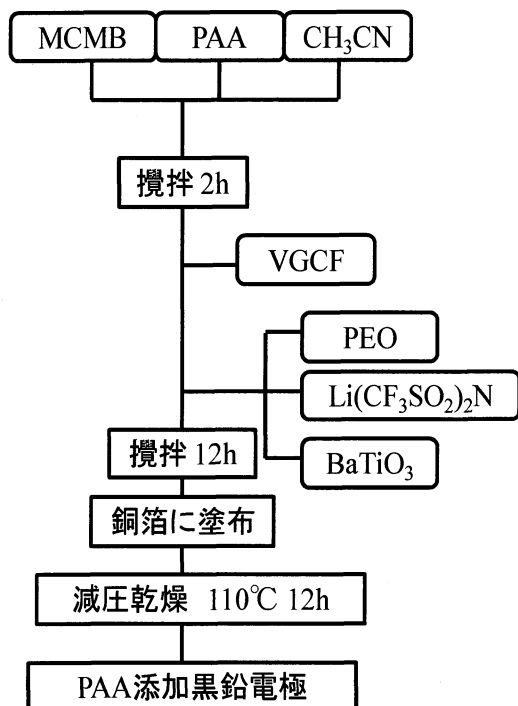


MCMB の PVC 表面処理方法のフローチャートを Fig.2-3-1 に示す。

ドラフト内で MCMB1.75g と PVC (Aldrich Chemical Company 製) 0.75gTHF を用いて乳鉢混合し、60°C1 時間空气中で乾燥させた。その後ペレット状に成型し Ar 中 700°C 6 時間で焼成した。焼成後、乳鉢により粉砕し、表面処理 MCMB とした。

Fig.2-1-4 PVC 処理表面処理方法フローチャート

2-1-5-a PAA 添加黒鉛電極方法

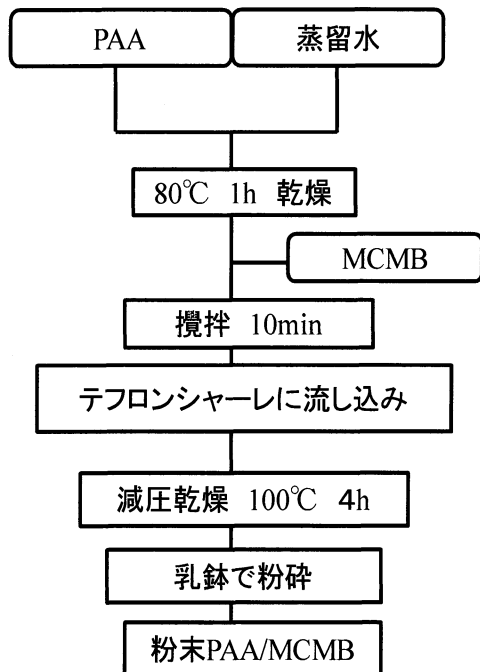


電極への PAA(Wako Chemical 製 分子量 25,000)添加方法のフローチャートを Fig.2-1-5-a に示す。

MCMB0.25g と PAA0.0556g をアセトニトリルを用いて 2 時間攪拌させた後、2-2 で混合した重量の VGCF 及び PEO 成分を加えたのち 12 時間攪拌した後、銅箔に塗布し 110℃12h 減圧乾燥を行い PAA 添加電極とした。

Fig.2-1-5-a PAA 添加黒鉛電極作製方法フローチャート

2-1-5-b PAA 表面処理方法



蒸留水を溶媒とした場合の PAA 処理方法を Fig2-1-5-b に示す。

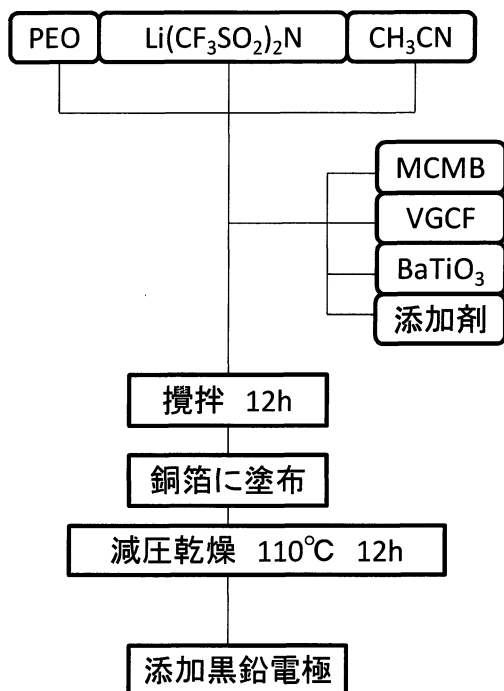
PAA を蒸留水へ 20wt%となるように溶解させ 80℃1 時間乾燥させスラリーを作製した。

その後 MCMB を PAA:MCMB=1:9 となるように混合し 10 分間攪拌した。その後テフロンシャーレへスラリーを入れ、100℃、4 時間で減圧乾燥を行った。

乾燥後、乳鉢で粉碎し粉末 PAA 処理 MCMB とした。

Fig.2-1-5-b PAA 表面処理方法フローチャート

2-1-6 添加材添加黒鉛電極作製方法



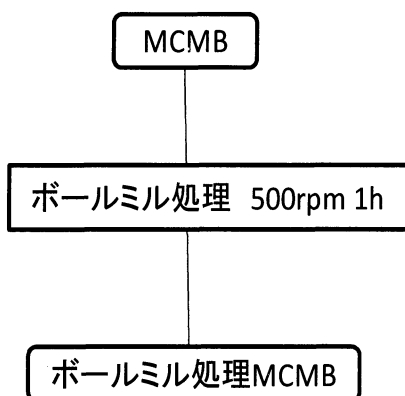
添加剤を添加する場合の電極作成方法のフローチャートを Fig2-1-6 に示す。

2-2 と同様に作製し、その際に添加材を電極重量の 10% となるように混合した。

作製したスラリーを銅箔に塗布し、乾燥することで添加電極とした。

2-1-6 添加黒鉛電極作製フローチャート

2-1-7 ボールミル処理方法



ボールミル処理方法のフローチャートを Fig.2-1-7 に示す。

MCMB・大ボール 5 個・小ボール 10 個をポットに加え、回転数 500rpm で 1 時間ボールミル混合を行った。

Fig.2-1-7 ボールミル処理方法フローチャート

2-2 測定方法

2-2-1 走査電子顕微鏡解析 (SEM)

走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て、走査する。SEM の基本構造を Fig.2-2-1 に示す。電子線が当たると2次電子などが放出されるので、それを検出器で検出する。この信号をTV モニターに表示する。試料は専用の台に両面テープで固定する。導電性のない試料をそのまま観察すると、試料表面上に電化が蓄積され、異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を起こすため、導電性を持たせるために、イオンスパッタリング装置で3~5分間ほど金蒸着し、試料表面を金でコーティングする。金は蒸着しやすく、2次電子の放電効率がよく、像がきれいに見える。本研究では導電性のよいカーボンを用いているため、金の蒸着は行わず、(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4800(SEM:Scanning Electron Microscope:8)を用いて観察を行った。

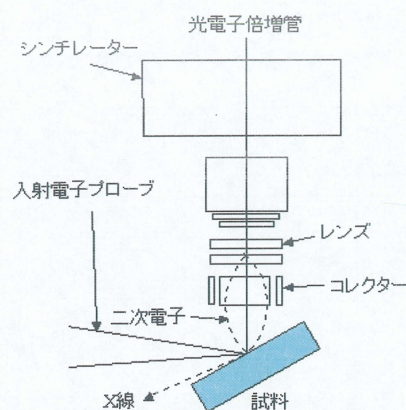


Fig.2-2-1 電子顕微鏡の原理

2-2-2 充放電測定

電池の特性を調べるためラミネートセルを用い、定電流充放電測定を行った。これは一定値の電流を流して、そのときの電池の電圧を記録していく方法である。電池の内部などの他因子において酸化還元反応の電位は変化するので反応の起こるその材料が持つ正確な電位の決定は難しいが、電池としての性能を見る際にこの測定は最も一般的である。本研究ではナガノ BTS2004W(株式会社 ナガノ)を用いて測定を行った。

測定条件は、60℃にて3時間ほど予熱した後、測定温度 60℃、カットオフ電圧 10~1500mV、レスト 30min とした。

2-2-3 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、単結晶の試料を用いる単結晶法と、粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では良い結晶が用意できれば、信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用的な粉末法が広く用いられている。

X 線回折装置の構成は大きく分類して次のような 4 つの部分からなる。

1) X 線発生装置 (X-ray generator) :

X 線管球、高圧電源および制御回路からなる。

2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :

回折角 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。

基本構造の図を Fig.2-2-3 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あたる。そして、試料からの回折 X 線は受光側スリットである受光スリット RS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究で合成された試料の同定は、理学電気株式会社製の「ロータレックス RINT-2000 回転対陰極形強力 X 線装置 (最大出力 12kW、60kV-200mA)」を使用して行った。X 線元には、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 40kV、管電流 150mA で作動させて測定を行った。

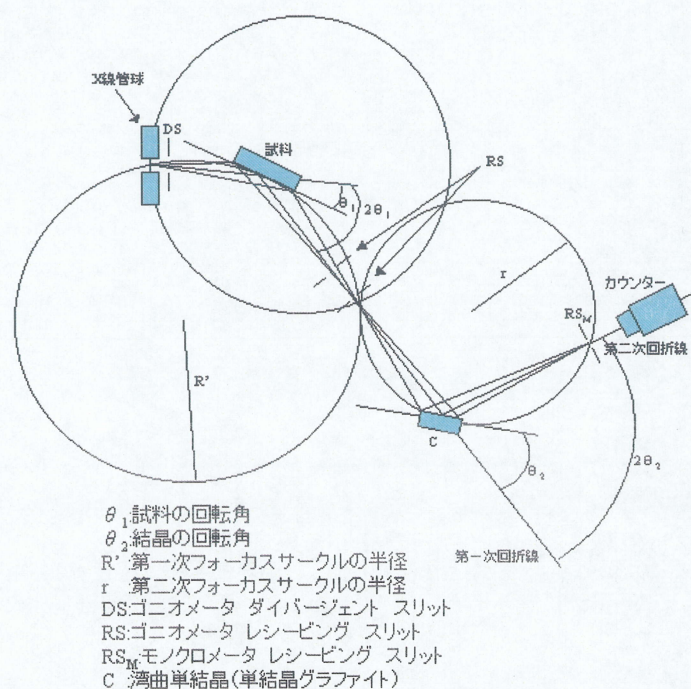


Fig.2-2-3 X 線回折測定の基本構造

2-2-4 ラマン測定

黒鉛材料の表面での結晶性を調べるためにラマン測定を行った。通常炭素材料は 1585cm^{-1} 付近に結晶性のピークが見られ、 1355cm^{-1} 付近に非晶質性のピークが観測されることが一般的に知られている。

ラマンスペクトル (Raman Spectrum) とは固有振動数 ν_i の分子に振動数 ν_i の強い単色光を当てて入射光に対し直角方向から観察すると、入射光の大部分は振動数の変化無しに散乱するが、一部は振動数 $\nu_i \pm \nu_0$ の光となって散乱することが認められる。この後者の現象をラマン効果といい、この測定値のことを言う。また前者は Rayleigh 散乱 (Rayleigh scattering) と呼ばれている。

ラマン効果を図で示したものを Fig.2-2-4 に示す。すなわち ν_i 、 ν_0 を電子の基底状態 E_0 にお

ける分子の二つの振動準位、 E を高エネルギーの励起準位とすれば a の遷移は赤外吸収であり、b は Rayleigh 散乱であるが、c、d の遷移はラマン効果となる。この際 c によるもの、すなわち $\nu_0 - \nu_i$ なるスペクトル線を Stokes 線 (Stokes line)、d によるもの、すなわち $\nu_0 + \nu_i$ なるスペクトル線を anti-Stokes 線 (anti-Stokes line) という。ボルツマンの分布則により、低いエネルギー状態 ν_0 にある分子の数は高いエネルギー状態 ν_i にある分子の数より多いから当然前者の遷移は後者よりも多く、常温付近では大部分の分子が最低振動状態にあるので、通常 Stokes 線の方が強度が大きく、ラマン効果の測定は入射光から低振動数の領域にかけて行われる。このようにラマン効果は、入射光との振動数の差が入射光の振動数と無関係な散乱光を測定するため、光源として任意の波長のものを選ぶことができる。さらに赤外法では 200 cm^{-1} 以下の低波数域のスペクトル測定には別の特種装置を用意しなければならないが、ラマン法では原理的に同一装置でほぼ 0 cm^{-1} まで測定できることも利点の一つである。ラマンスペクトルは赤外吸収スペクトル同様、物質に固有である。また、赤外吸収スペクトルで全ての基準振動による吸収が現れなかったように、ラマン効果においても振動によって分極率が変化する場合にはのみスペクトルが現れる。これがラマン効果のときの選択律である。

以上のように赤外吸収スペクトルもラマンスペクトルもともに分子の振動回転に基づくものであるから、簡単な問題にはどちらを使用しても解決できるし、また複雑なものでは互いに選択律が違うので相補的な知見が得られ、両者の併用によって初めて解決できる場合もある。

本研究では分散型レーザーラマン分光分析装置ラマノール T64000M1(仏国ジョバンイボン社製)を使用し、測定範囲は $1200\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$ とした。

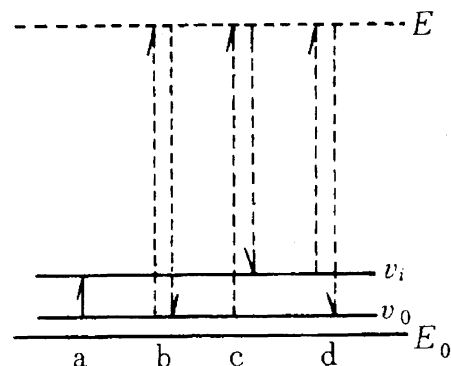


Fig.2-2-4 ラマン効果

2-3 電池の構成

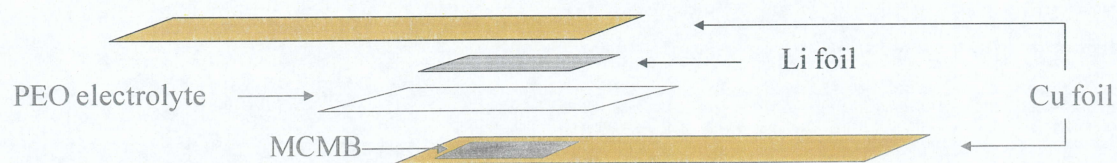


Fig.2-3-1 電池の構成

本研究で用いたセルの構成を Fig.2-3-1 に示す。

作製した電極の対極には金属リチウムを用い、PEO 固体電解質を黒鉛電極と金属リチウムで挟んだ。

電極の集電帯には銅箔(18 μ m)を用いた。

その後、ラミネートシートを用いて測定セルとした(Fig.2-3-2)。

測定時には、ガラス板により測定セルを挟みクリップで留めることで、圧力を維持した。



Fig.2-3-2 実際の測定セル

結果

3-1 電極材料について

本研究では高温で焼成を行った MCMB を用いた。MCMB は XRD 測定(fig.3-1-1)及びラマン測定(Fig.3-1-2)結果より結晶性が高い黒鉛材料であることが確認できた。MCMB 粒子は若干の歪みや欠けが確認できるが、ほぼ球状であると確認できた(Fig.3-1-3)。また、粒子表面には凹凸や小さな粒子が見られたが、これは粒子同士の摩擦などにより削れたものである(Fig 3-1-4)。

MCMB は球状であることにより、体積変化が等方的に行われると考えられる。また、表面に向かって層間が表れているため、良好なリチウムの挿入脱離反応が行われると考えられる。

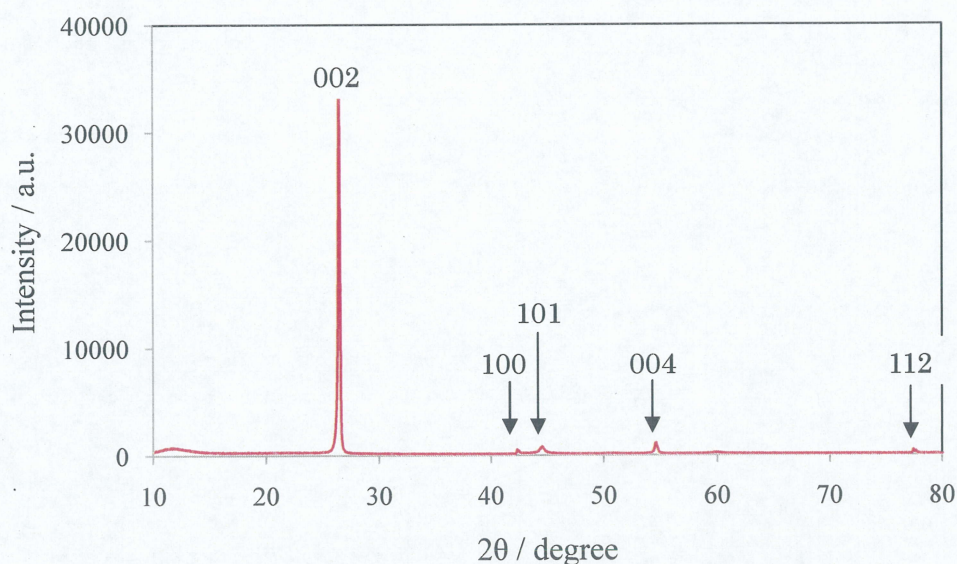


Fig.3-1-1 未処理 MCMB における XRD 測定

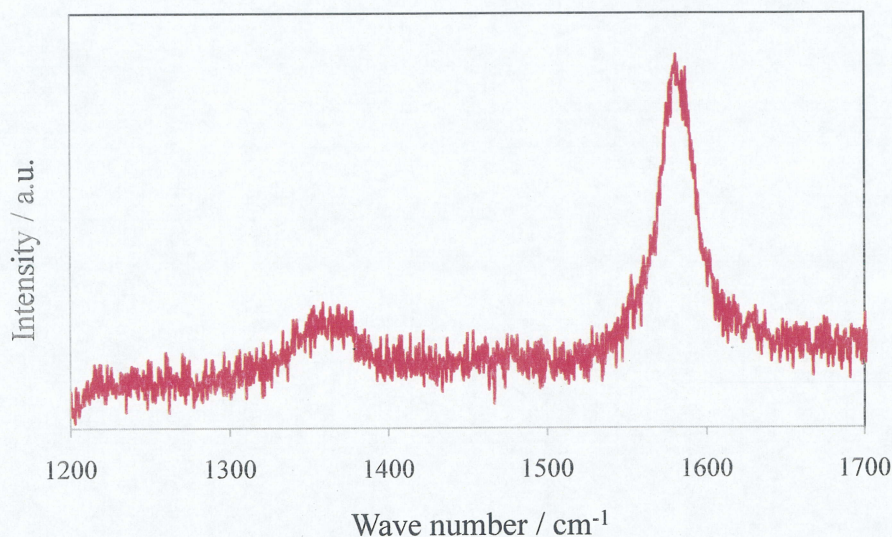


Fig3-1-2 未処理 MCMB におけるラマン測定

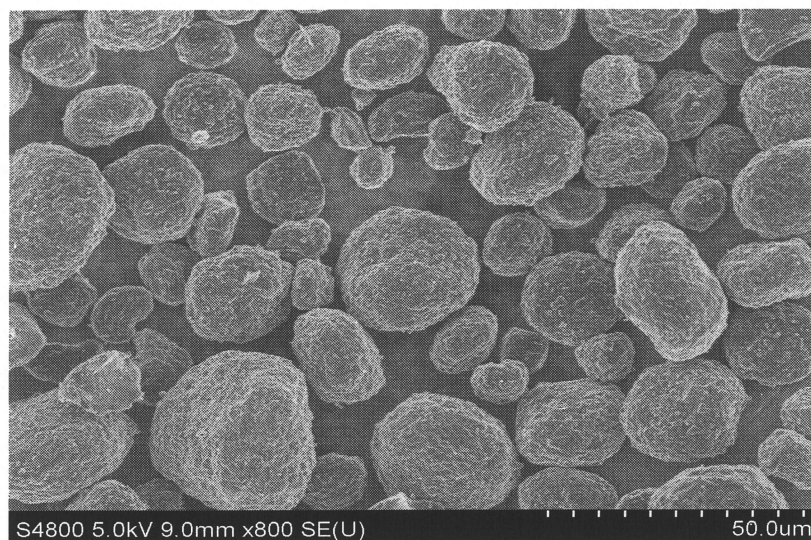


Fig.3-1-3 MCMB の SEM 画像(800 倍)

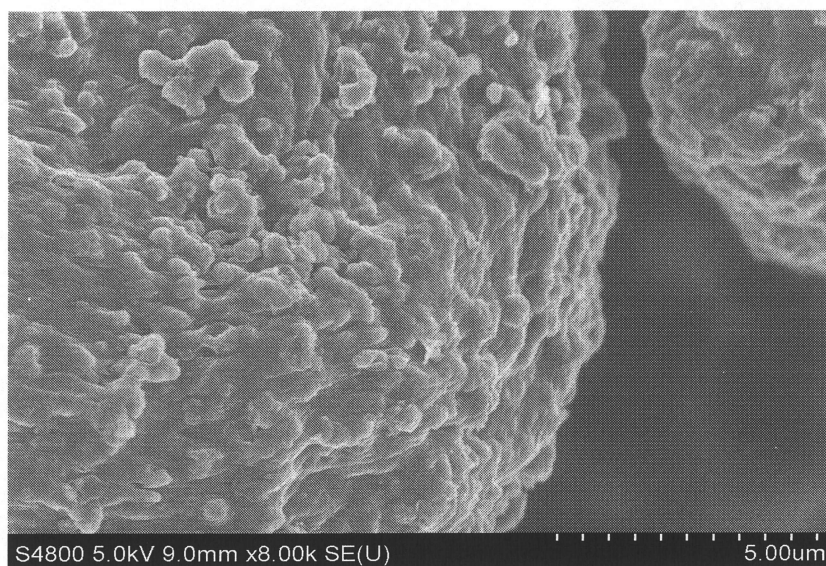


Fig.3-1-4 MCMB の SEM 画像(8000 倍)

導電助剤について、当研究室では以前アセチレンブラックを用いていたが、PEO 系全固体電池において、VGCF を用いた場合にアセチレンブラックを用いた場合よりも良好な結果を示した。そのため、本研究では VGCF を導電助剤として用いた。

形状が繊維状であるため、VGCF 同士が絡み合っていることが確認できた(Fig.3-1-4)。

VGCF は非常にかさ高いため、活物質である MCMB を覆うことができると考えられる(Fig.3-1-5)。

また、ある程度離れた粒子間の電子導電パスも良好に行われると考えられ、さらにリチウムイオン挿入脱離における MCMB の体積変化において、MCMB 粒子同士が離れても電子導電パスを形成できると考えられる。

そのため、電極中の電子伝導性が重要である PEO 固体電解質において、良好な結果を示すと考えられる。

また、曲がっている繊維も存在していることから(Fig3-1-6)、柔軟性を有しており、ある程度の圧力には耐えうる材料であると考えられる。

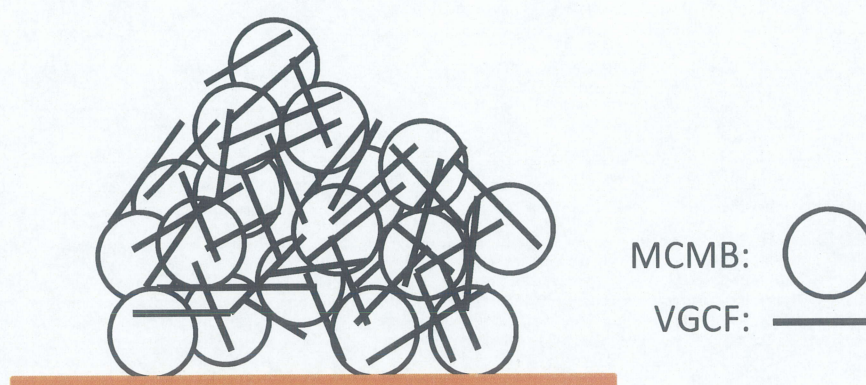


Fig.3-1-4 MCMB と VGCF の混合材料のイメージ

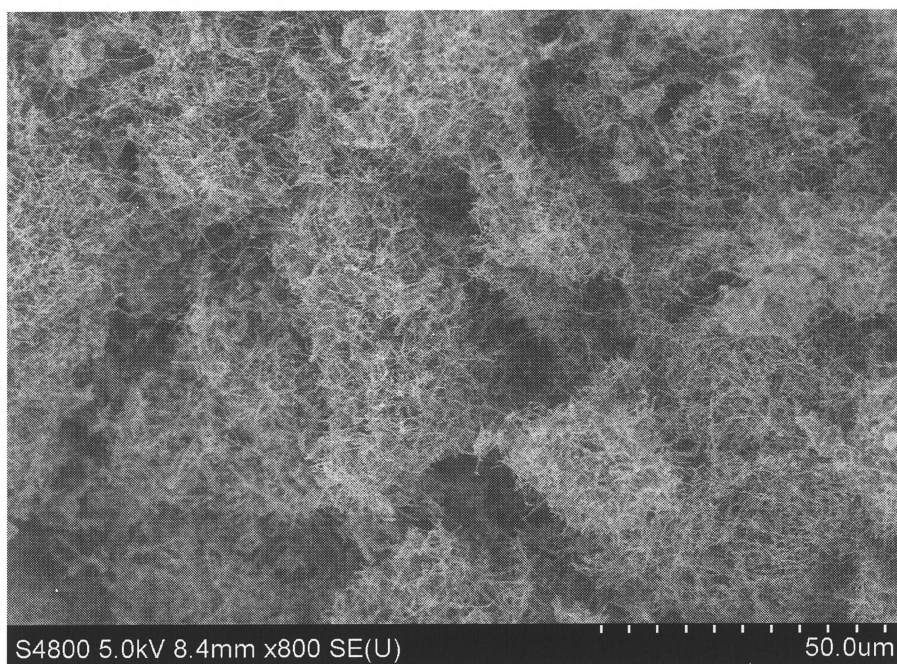


Fig.3-1-5 VGCF の SEM 画像(800 倍)

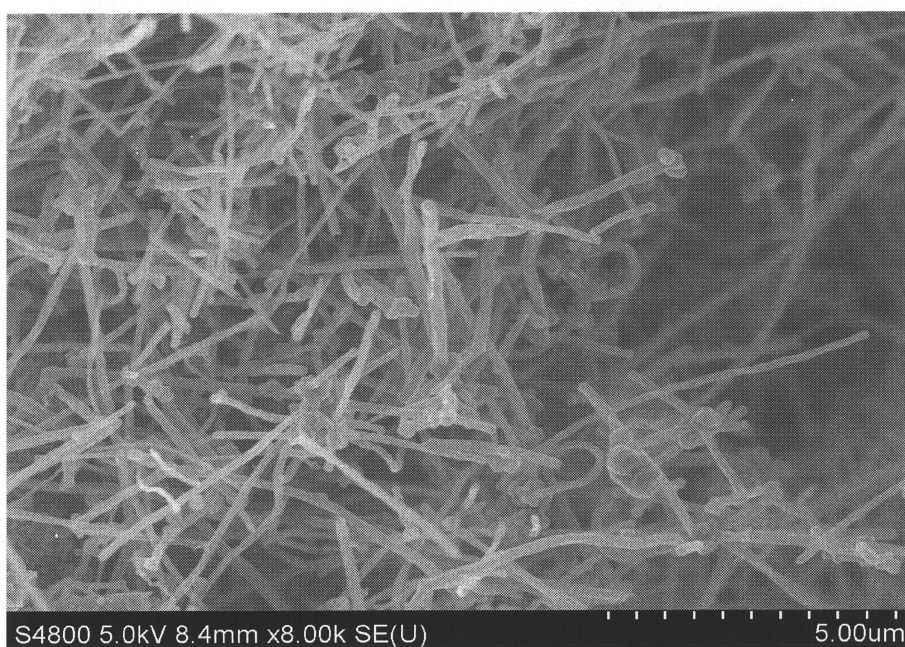


Fig.3-1-6 VGCF の SEM 画像(25000 倍)

3-2 液体電解質における充放電挙動

液体電解質として EC/DEC(vol.1:1 LiClO_4)を用いて、充放電測定を行った(Fig.3-2-1)。放電容量が 382mAhg^{-1} 、充電容量が 356mAhg^{-1} を示し、その効率は 93.1% となった。これは、SEI 膜の生成反応など不可逆反応の影響である。

黒鉛材料へのリチウムイオン挿入反応は 0.3V 付近で起こるが、初回放電時と 2 サイクル目以降の放電時では、 0.3V 付近までに示されている容量が異なることがわかる。初回放電時において、約 30mAhg^{-1} 程度多く容量が示されており、これが SEI 膜生成における不可逆反応を示している。充電容量が可逆容量であり、 356mAhg^{-1} と理論容量に近い容量を示すことから、良好な SEI 膜が形成されていると考えられる。

また、サイクル特性結果(Fig.3-2-2)より、20 サイクル後においても 350mAhg^{-1} と 2 サイクル目の容量と比較しても(20 サイクル目の充電容量 / 2 サイクル目の充電容量)、ほぼ 100% の容量を示すことから、良好なサイクル特性を示した。

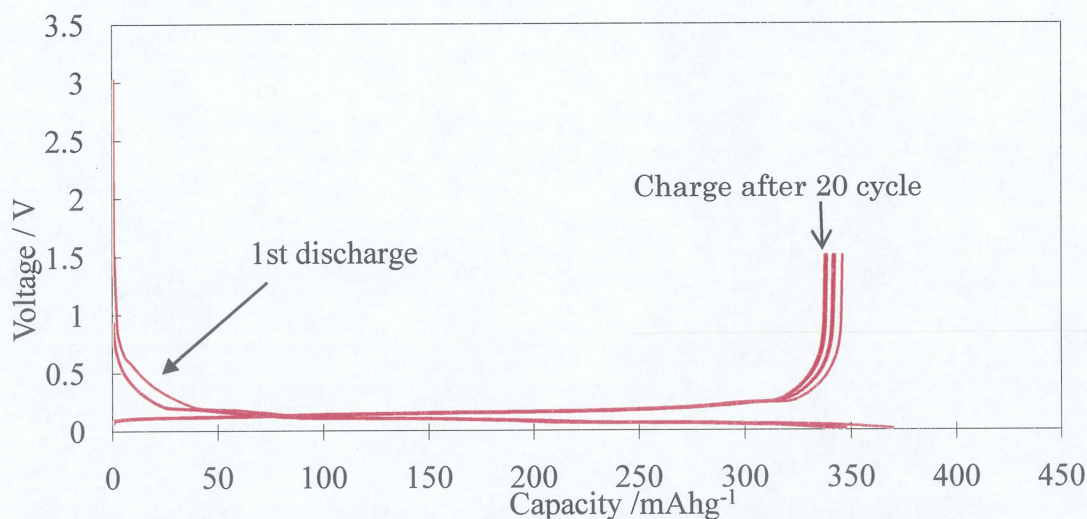


Fig.3-2-1 液体電解質における充放電測定結果

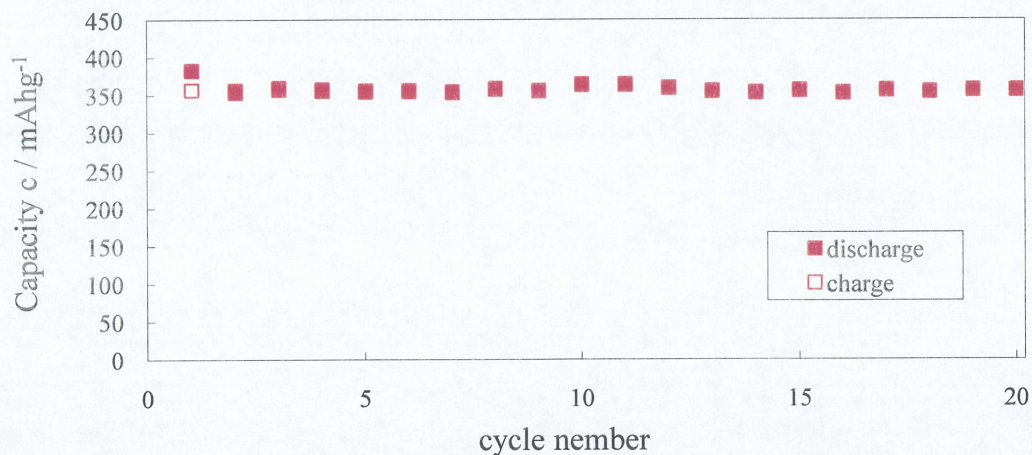


Fig.3-2-2 液体電解質におけるサイクル特性結果

3-3 PEO 系固体電解質における充放電特性

PEO 固体電解質を用いた場合、初回放電容量が 417mAhg^{-1} 、充電容量が 311mAhg^{-1} を示し、初回充放電効率は 74.6% となった(Fig.3-3-1)。液体電解質を用いた場合よりも劣る結果となった。SEI 膜の種類や生成反応は電解質の種類により異なり、PEO 固体電解質を用いた場合は液体電解質に比べ SEI 膜生成反応に多くの電荷が必要であることを示している。

また、SEI 膜生成反応が示す容量は 73mAhg^{-1} を示していることから、リチウムの挿入反応は 344mAhg^{-1} となり、初回のリチウム挿入脱離効率は 90% となった。これは、初回放電時に黒鉛電極へ可逆的に挿入したリチウムイオンが、黒鉛材料の体積膨張や SEI 膜の影響により、脱離反応が良好に進行しなかったと考えられる。

20 サイクル後までの容量劣化(30 サイクル目 / 2 サイクル目)は 80% 程度と、液体電解質に比べ劣る結果となった(Fig.3-3-2)。これは SEI 膜の影響により、良好なリチウム挿入脱離反応が行われていないためだと考えられる。

そのため、良好な SEI 膜の生成や抑制を行うことで、PEO 系固体電解質系での充放電特性を改善できると考えられる。

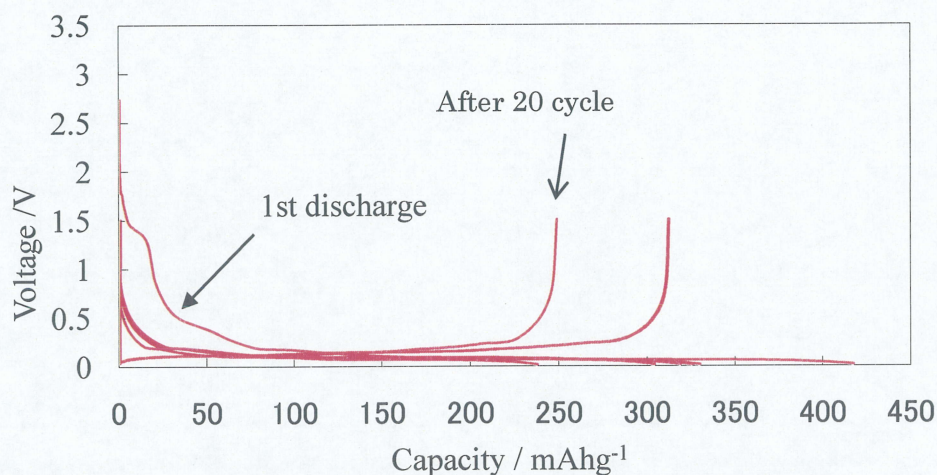


Fig.3-3-1 PEO 固体電解質における充放電測定結果

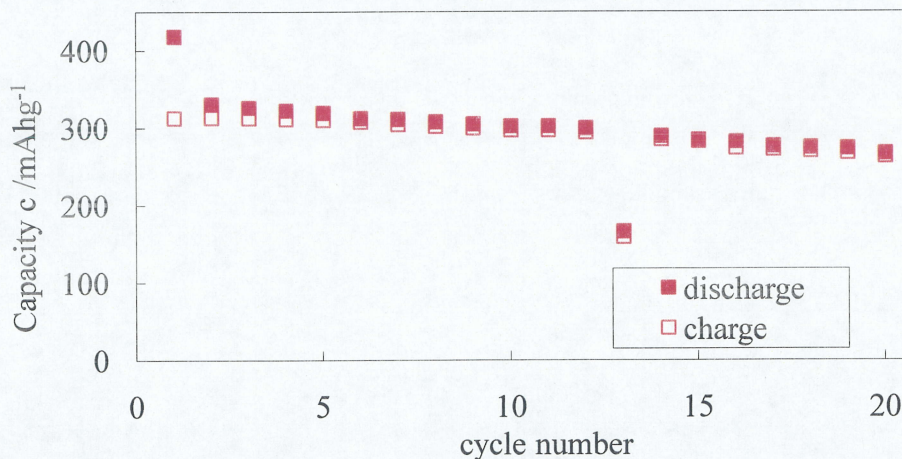


Fig.3-3-2 PEO 固体電解質におけるサイクル特性結果

3-4 電極厚さの違いによる充放電特性結果

電極活物質の粒径が小さい場合は、SEI 膜の生成反応がより顕著になり、充放電特性の劣化に繋がる事が報告されている¹⁵⁾。しかしながら、電極厚さに対する充放電特性は確認されていない。電極を厚く塗ることは出力を大きくできるため、実用化には必要であると考えられる。

本研究では粒径 $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ の MCMB を使用しており、電極の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度で電極を作製していた。

そこで、電極の厚さを粒径の 3 倍($100\text{ }\mu\text{m}$)程度の電極を作製し、充放電測定を行うことで性能を確認し、電極厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ での性能と比較した。

初回放電容量が 323mAhg^{-1} 、充電容量が 148mAhg^{-1} と電極厚さを厚く塗布した場合に、容量が劣化した(Fig3-4-1)。

電極の厚さが増えることで、黒鉛電極側の抵抗成分が増加するために、リチウムイオンの電極全体への拡散が困難となり、電極・電解質界面付近の活物質のみが挿入反応が進行していると考えられる(Fig3-4-2)。さらに、脱離反応に関しても、電極中に残るリチウムイオンが電極厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の場合に比べて多くなってしまうと考えられる。

20 サイクル後におけるサイクル劣化は、80%程度と電極を粒径程度に塗布した場合と同等の結果となった(Fig.3-4-3)ことから、サイクル特性への影響は見られなかった。

そのため、今後は電極厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ として電極を作製し、充放電及びサイクル特性の検討を行った。

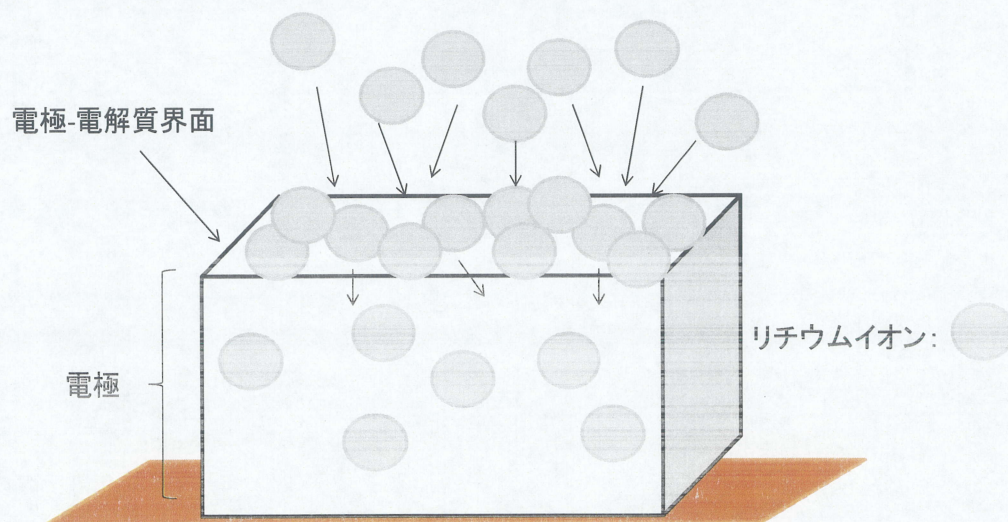


Fig.3-4-2 電極厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の場合のリチウムイオン挿入反応のイメージ

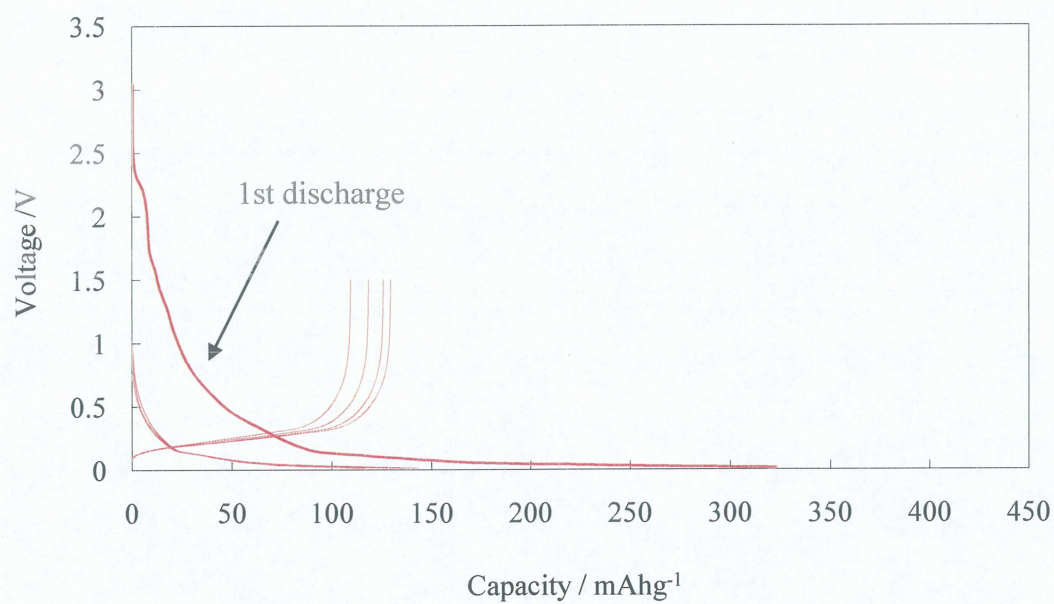


Fig.3-4-1 電極厚さ 100 μm の場合の充放電特性

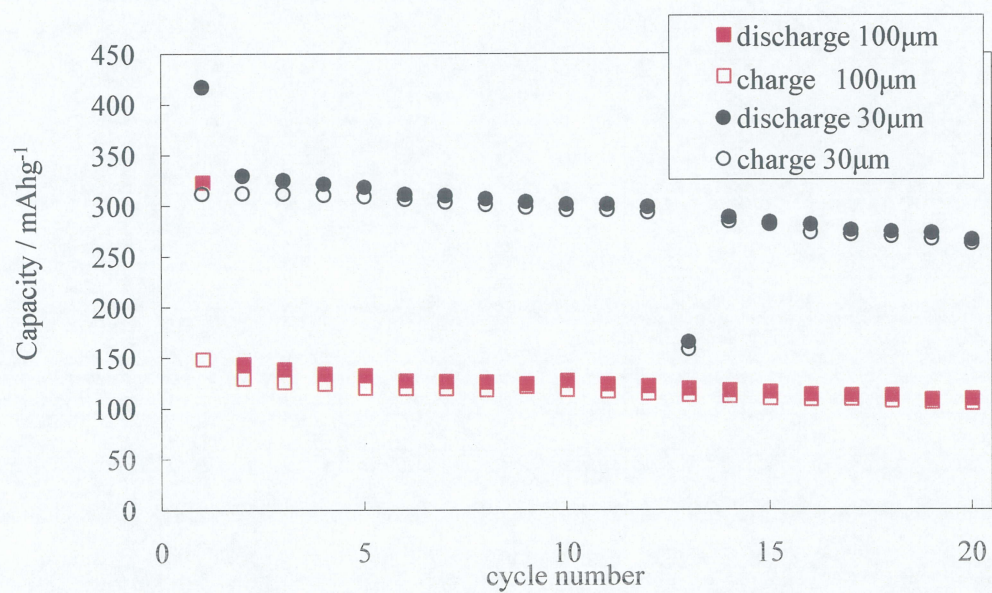


Fig.3-4-3 電極厚さ 100 μm 及び電極厚さ 30 μm の場合のサイクル特性の比較

3-5-1 PVC 処理 MCMB

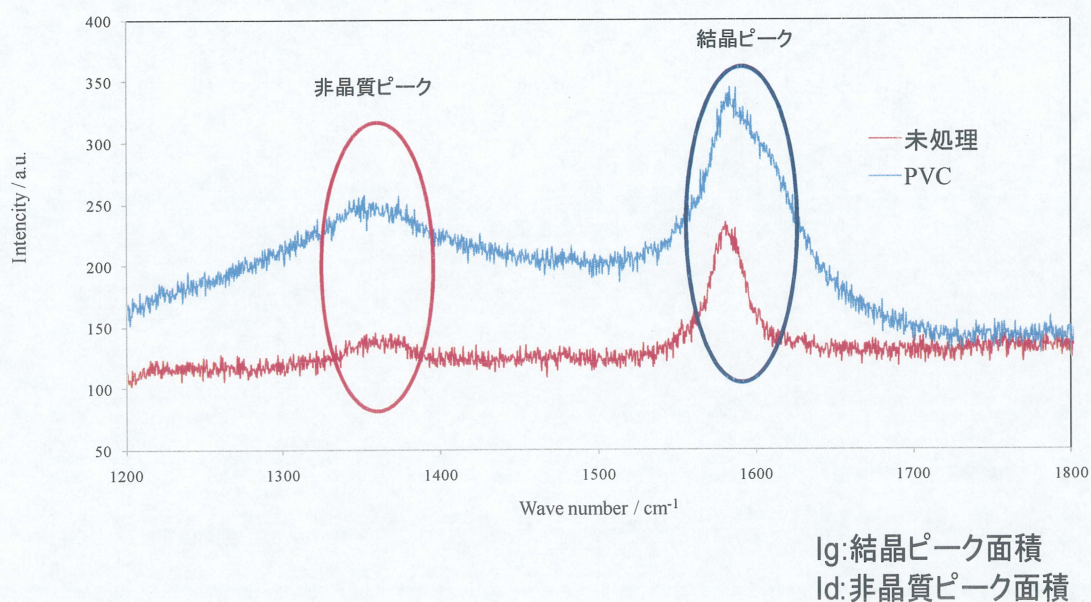
黒鉛材料を表面処理することにより、電極性能の向上が期待でき、実際に様々な研究が行われている。本研究では正極材料である LiFePO_4 や負極材料である Si において、性能の向上が確認された PVC を用いて表面処理を行った。

PVC を加熱することで非晶質熱分解炭素が生成するため、MCMB と混合し焼成することで、MCMB 表面が PVC 由来の炭素により被覆されることを期待した。

ラマン測定結果より、MCMB 表面が非晶質化していることが確認できた。(Fig.3-5-1-1)。

また、焼成して得られた表面処理 MCMB は、未処理 MCMB に比べ粒子同士が結着していることが確認できる(Fig.3-5-1-2)。

また、粒子表面において PVC 由来の非晶質炭素により被覆されていることが確認できる(Fig.3-5-1-3)。



処理方法	lg/ld
未処理	5.29
PVC	2.94

Fig.3-5-1-1 ラマン測定結果

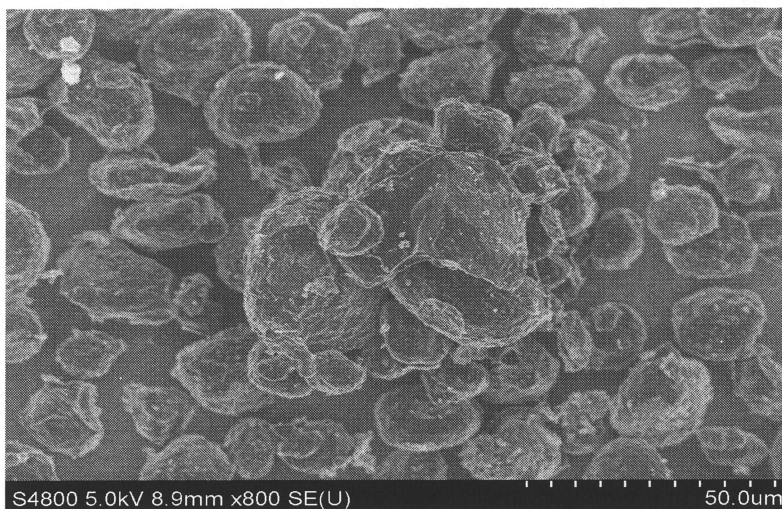


Fig.3-5-1-2 PVC 処理を行った MCMB の SEM 像(800 倍)

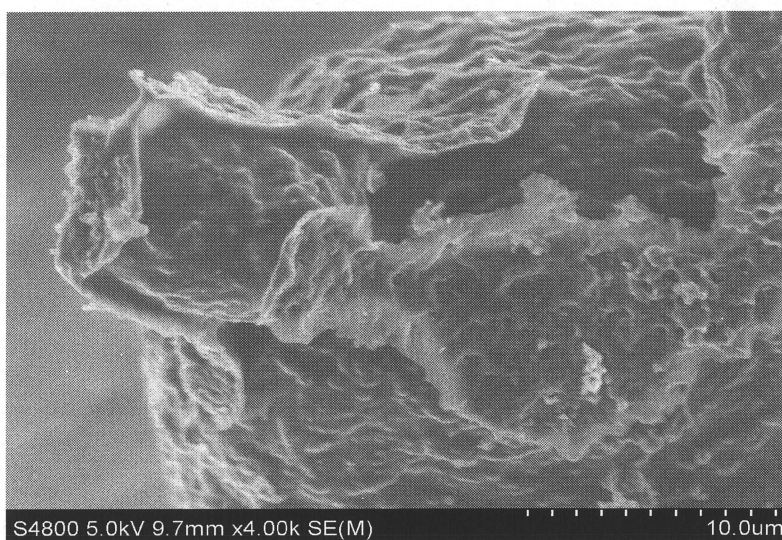


Fig.3-5-1-3 PVC 処理を行った MCMB の SEM 画像(4000 倍)

3-5-2 表面処理 MCMB の充放電特性

MCMB と PVC を 7 : 3 で混合し焼成した表面処理 MCMB を用いて電極を作製した。初回放電容量が 380mAhg^{-1} 、充電容量が 300mAhg^{-1} となり、初回充放電効率率は 78% となった(Fig.3-5-2-1)。表面処理により初回充放電効率率が 4% 程度であるが改善が見られた。これは、MCMB の表面を被覆することで、SEI 膜の抑制ができていると考えられる。

また、サイクル特性において 30 サイクル後の容量劣化は 90% 程度と、未処理 MCMB に比べ 10% 程度向上した(Fig.3-5-2-2)。これは、良好な SEI 膜が生成したために、リチウムイオンの良好な挿入脱離が起こっていると考えられる。

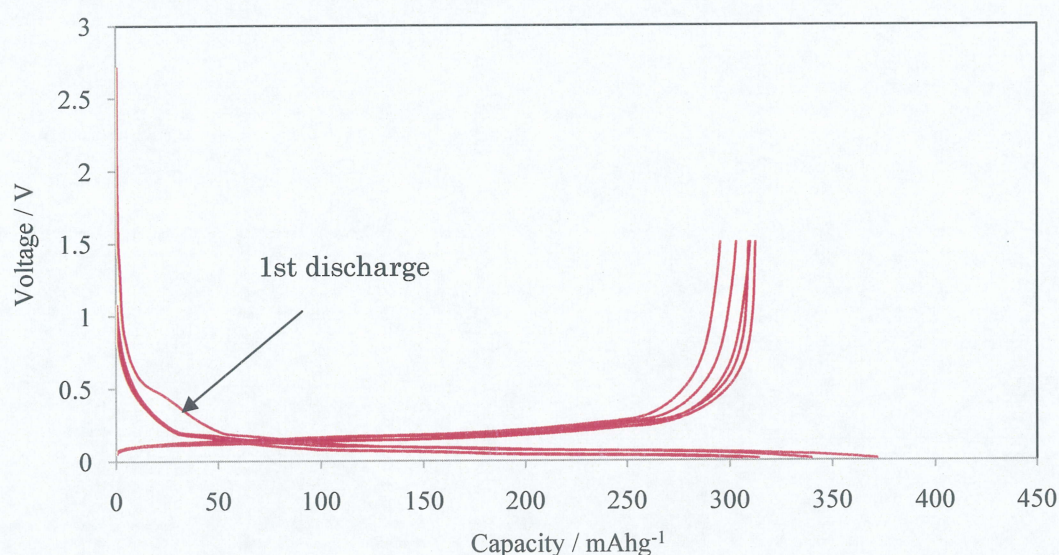


Fig.3-5-2-1 PVC 処理を行った MCMB の充放電測定結果

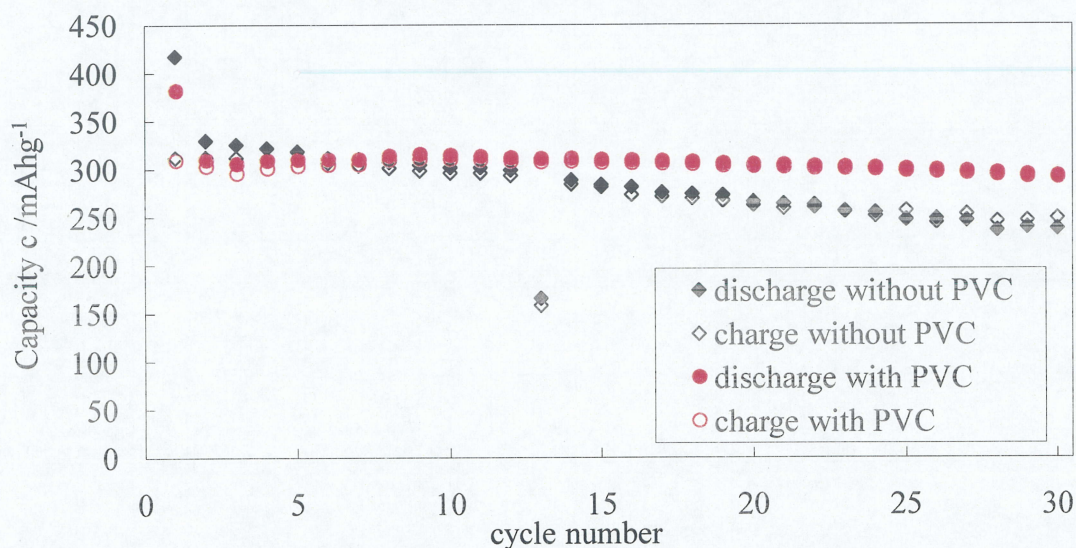


Fig.3-5-2-2 PVC 処理を行った MCMB のサイクル特性結果

3-5-3 ポリアクリル酸(PAA)による黒鉛表面処理

PAA は PC 系電解液において、バインダー兼被覆材として電極材料とともに混合することで性能の向上が報告されている¹⁶⁾。そこで本研究においても、表面処理材料として PAA を用いて MCMB の表面処理を行った。

PAA 処理 MCMB は、PVC と同様に粒子同士が凝集していることが確認できた(Fig.3-5-3-1)。これは PAA がポリマーであるため、粒子同士が結着したと考えられる。

また、粒子の表面がポリマーに覆われていることも確認できた(Fig.3-5-3-2)。

そのため、PAA による表面処理ができたと考えられ、これを用いて電極を作製した。

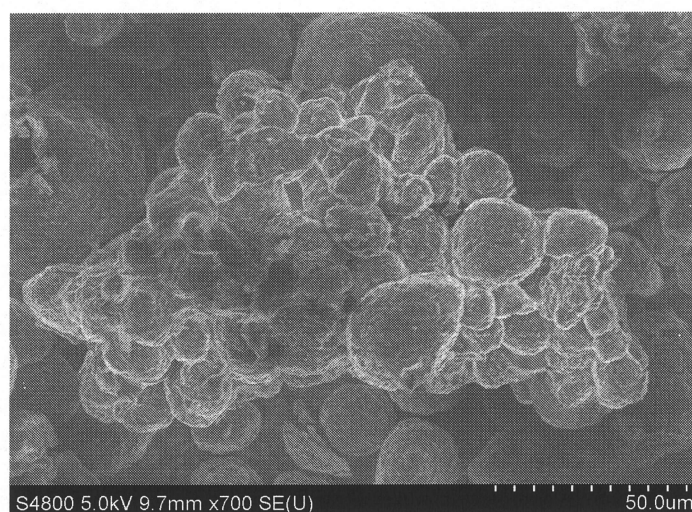


Fig.3-5-3-1 PAA 処理 MCMB の SEM 画像(700 倍)

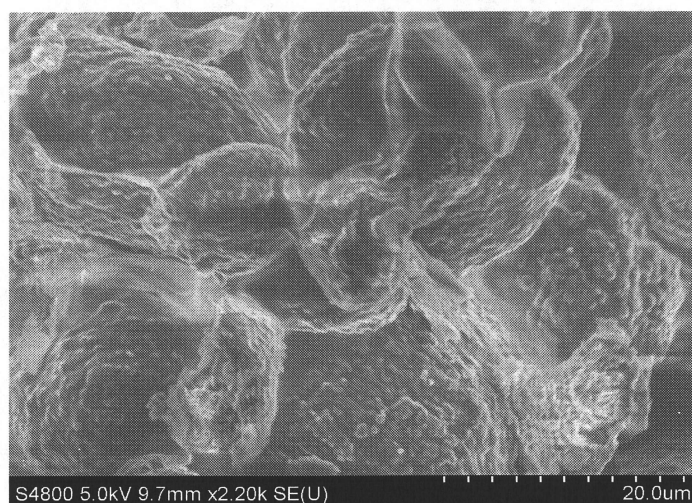


Fig.3-5-3-2 PAA 処理 MCMB の SEM 画像(2200 倍)

3-5-4-a PAA 処理 MCMB を用いた圧着電極による充放電特性

本研究は塗布法を用いて実験を行ってきたが、PAA が溶媒であるアセトニトリルに溶解してしまうため、表面処理ポリマーが溶解してしまうと考えられる。そこで、ここでは塗布電極ではなく圧着電極を作製した。電極は PAA の性能向上が報告された通りに作製した¹⁶⁾。

初回の放電容量が 300mAhg^{-1} 、充電容量が 168mAhg^{-1} となり初回充放電効率は 55.6% となった。(Fig.3-5-4-a-1)

初回放電時に 2.3V 付近で容量損が示している。これは圧着電極であるため、塗布電極に比べ電極—電解質間の接触性が低下してしまう。そのため、塗布法に比べ電極—電解質間に若干の気体が存在していると考えら、その気体が反応をしていると考えられる。

また、容量が徐々に増加しているが、これは接触性が時間とともに良好になっているとためだと考えられる (Fig.3-5-4-a-2)。放電容量に比べ充電容量が低く、2 サイクル目の充放電効率が 80% 程度と低い値となっているが、その後の容量増加に伴い効率が向上していることから、こちらも接触性の影響であると考えられる。

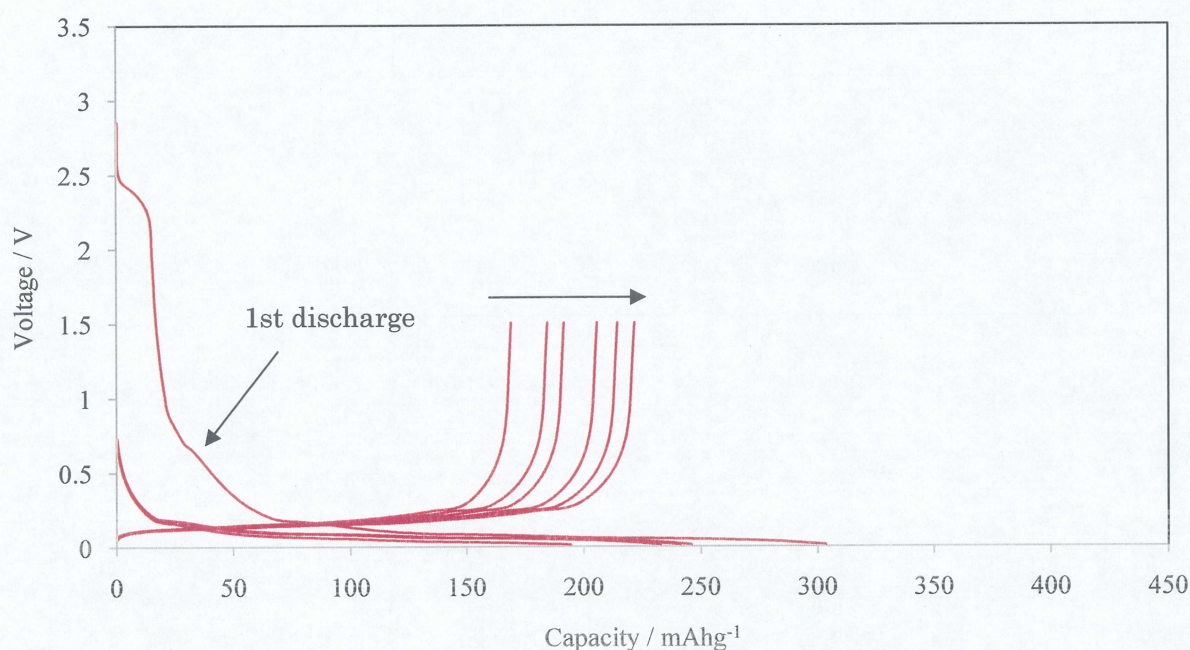


Fig.3-5-4-a-1 PAA 表面処理 MCMB による充放電測定結果

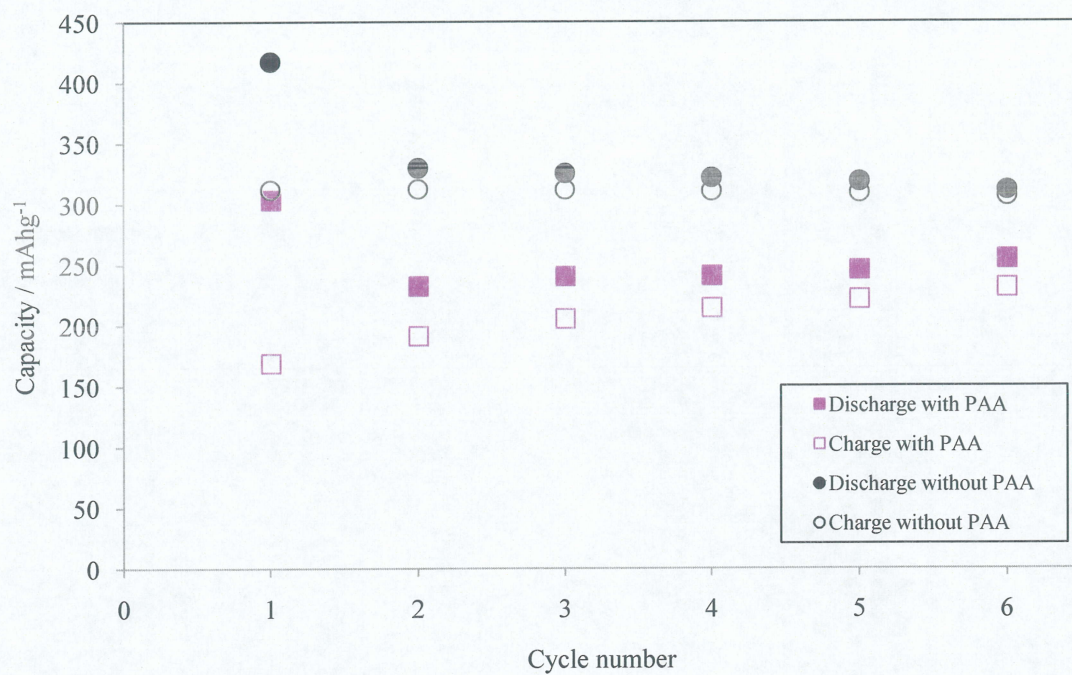


Fig.3-5-4-a-2 PAA 表面処理 MCMB を用いた場合のサイクル特性

圧着電極では固体電解質との接触性が非常に悪いため、性能の評価には向いていないと考えられる。そのため、塗布法を用いて電極を作製する必要があるが、そのためには表面処理方法を検討する必要がある。

3-5-4-b PAA 添加ブレンドポリマーによる充放電特性

PEO にポリマーをブレンドすることで性能の向上が報告されている¹⁷⁾。そこで、本研究では PAA を電極へ添加することで、性能の向上を試みた。

初回における放電容量は 450mAhg^{-1} 、充電容量は 350mAhg^{-1} となり、初回充放電効率は 77.7% となった(Fig.3-5-4-b-1)。しかしながら、初回放電時の SEI 膜生成反応における容量損が、未処理及び PVC 処理 MCMB に比べ増加している(Fig.3-5-4-b-2)。

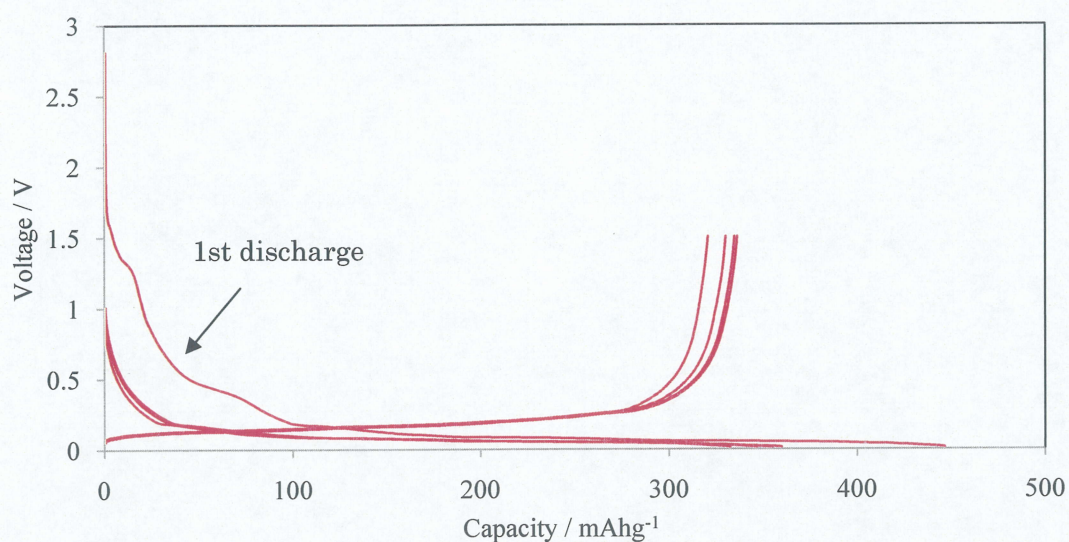


Fig.3-5-4-b-1 PAA 添加電極における充放電測定結果

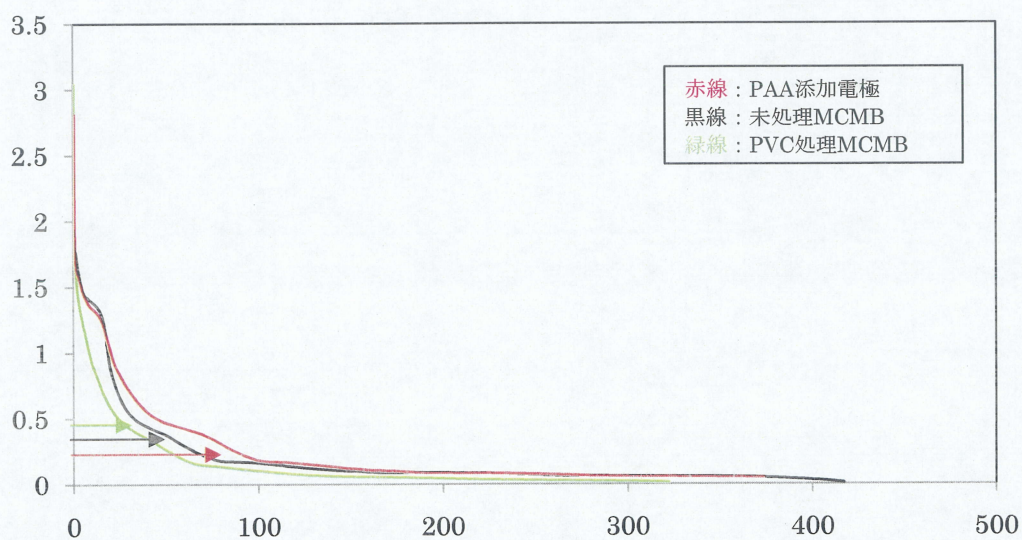


Fig.3-5-4-b-2 容量損の違い

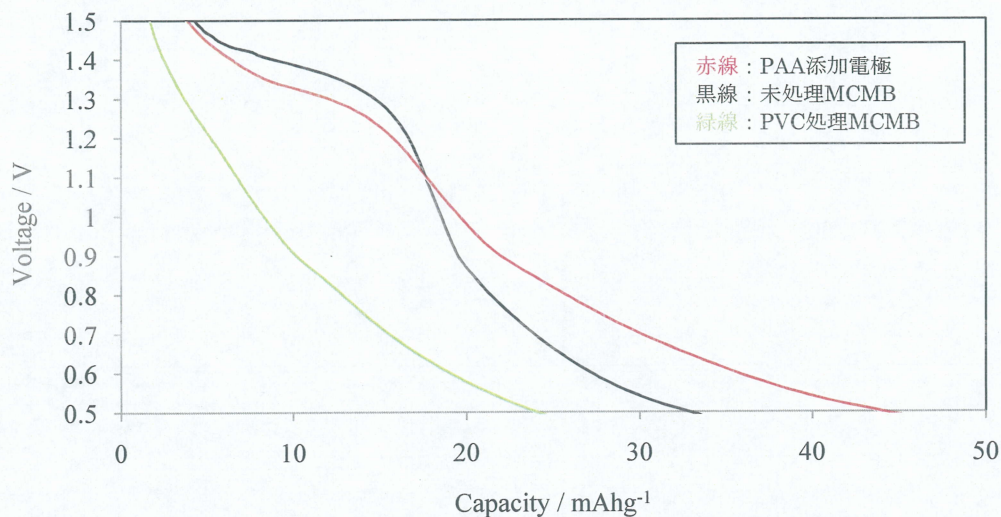


Fig.3-5-4-b-3 SEI 生成反応の電位の違い

SEI 膜生成反応が増加しているが、充放電効率が向上しているため、良好な SEI 膜が生成していると考えられる。SEI 膜生成反応だと考えられる容量損が異なる電位で進行していることから (Fig.3-5-4-b-3)、SEI 膜の種類が PEO のみの場合と異なっていると考えられる。

サイクル特性においても、15 サイクル目までに容量の劣化は起こらず、更に PVC 処理 MCMB のみに比べ容量が改善されていることから、良好な結果を得ることができたと考えられる (Fig.3-5-4-b-3)。

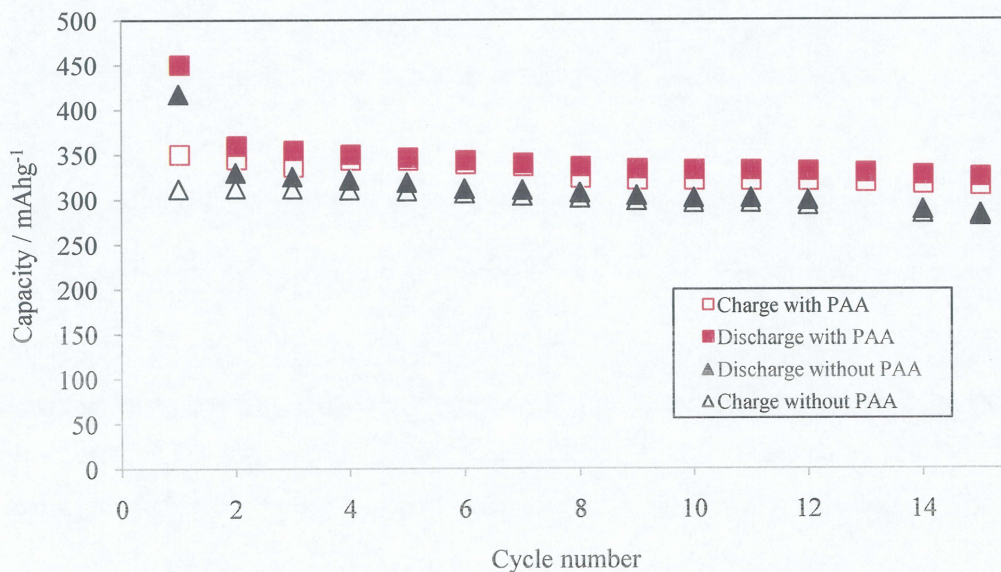


Fig.3-5-4-b-3 PAA 添加電極におけるサイクル特性

3-6-1 ボールミルによる表面処理

電極の表面積を増加させることで、電極・電解質間の抵抗を下げる事が可能であると考えられる。表面積を増やすには、ボールミルにより表面を削ることや黒鉛材料の粒径が小さいものを用いることなどが考えられる。

以前の報告で、ボールミル混合では性能の劣化が確認されている¹⁸⁾。しかし、報告されたボールミル時間は回転数 700rpm/min で 1 時間混合後、逆回転で 1 時間混合を 14 回と極めて速い回転数と長時間でボールミル処理を行っていた。そのため、粒子はかなり粉碎され、ほとんどが非晶質炭素になっているのではないかと考えられる。

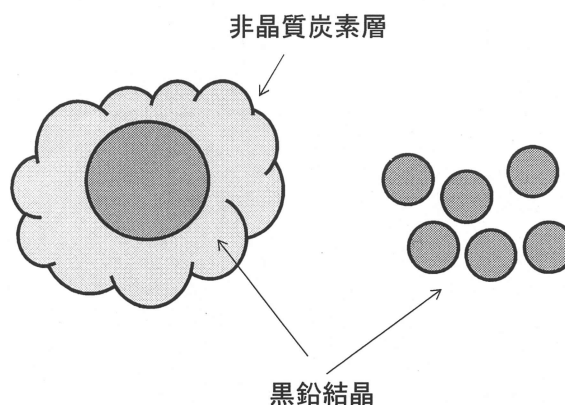


Fig.3-6-1-1 ボールミル処理による表面状態の違い

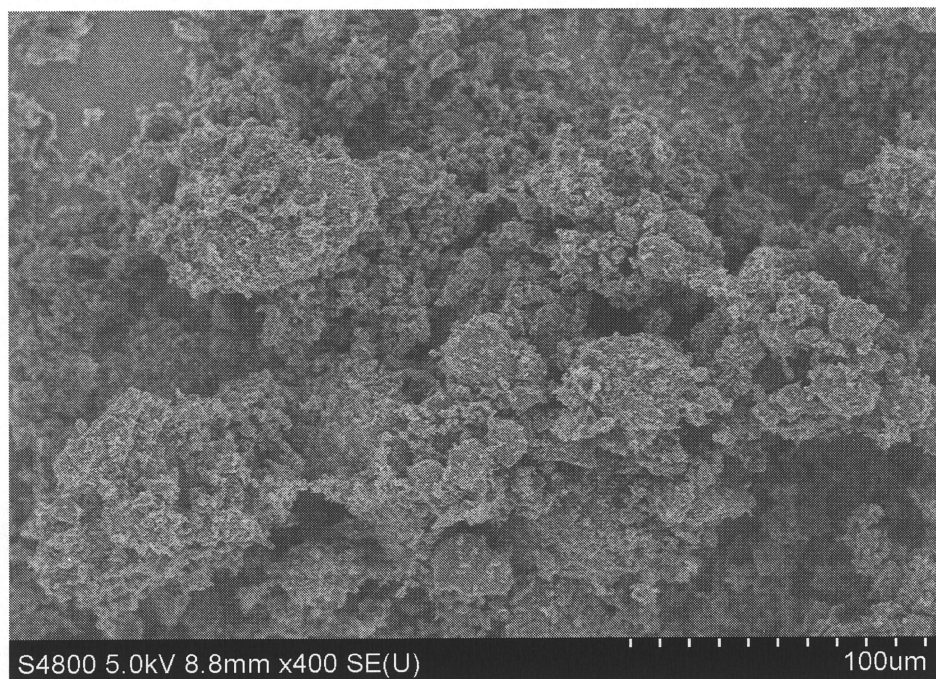
そこで本研究では、粒径 20-30 μm の MCMB 粒子を 500rpm/min で 1h ボールミル処理を行い、充放電測定によりその性能を評価した。

ボールミル処理の回転数を遅くし回数を減らすことで、粒子は粉碎されずに元の形状を保ったまま表面のみ非晶質化できると考えられる。そのため、粒径は大きいものの、粒子表面は非晶質となった粒子が得られると考えた。

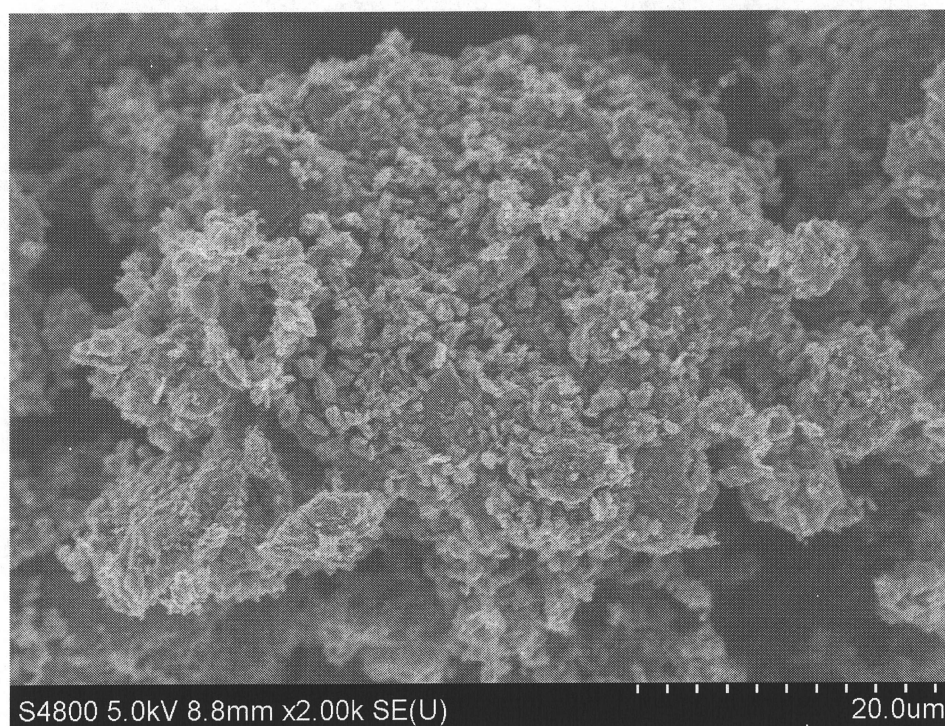
また、表面積は増えるものの、粒径の小さいものと表面状態が異なるため充放電特性に違いが出ると考えた(Fig.3-6-1-1)。

さらに、PVC 処理を行うことで充放電特性の向上を期待した。

ボールミル処理後では、二次粒子が確認されたものの、粒子の大きさは保たれていると考えられる(Fig.3-6-1-2)。また、粒子表面は非晶質化した炭素が多く確認できる(Fig.3-6-1-2)。よって、ボールミル処理により、期待した粒子表面の MCMB を得ることができたと考えられる。



3-6-1-2 ボールミル処理後 MCMB の SEM 画像(400 倍)



3-6-1-3 ボールミル処理 MCMB の SEM 画像(2000 倍)

ボールミル処理を行った MCMB をさらに PVC 処理を行った場合、PVC 処理前と差はあまり見られなかった(Fig.3-6-1-4、 Fig.3-6-1-5)。

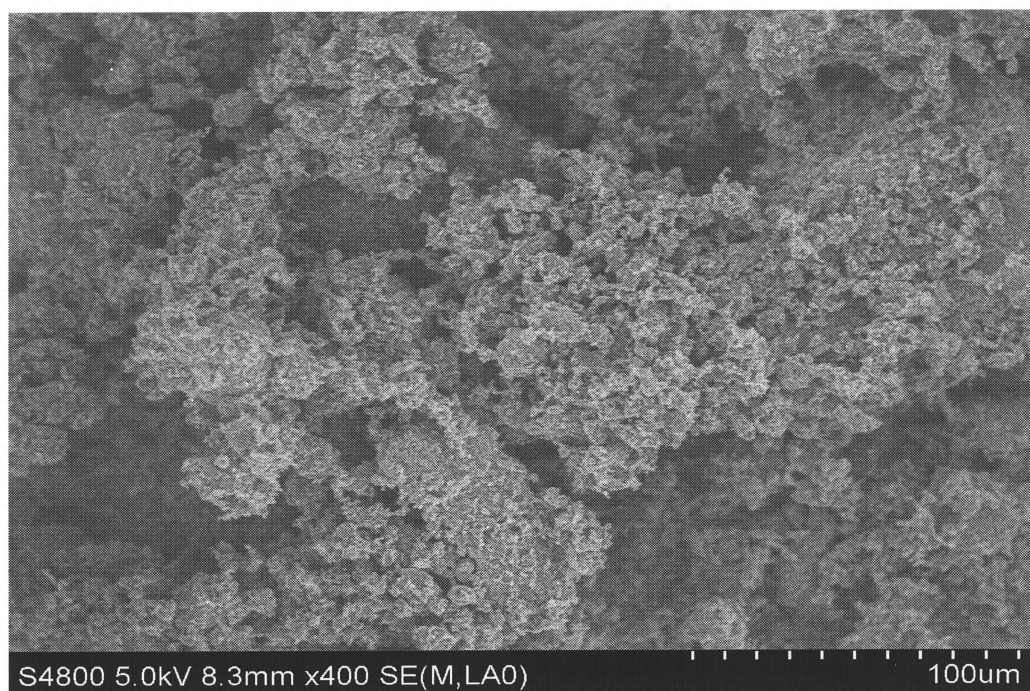


Fig3-6-1-4.ボールミル処理 PVC 処理を行った MCMB の SEM 画像(400 倍)

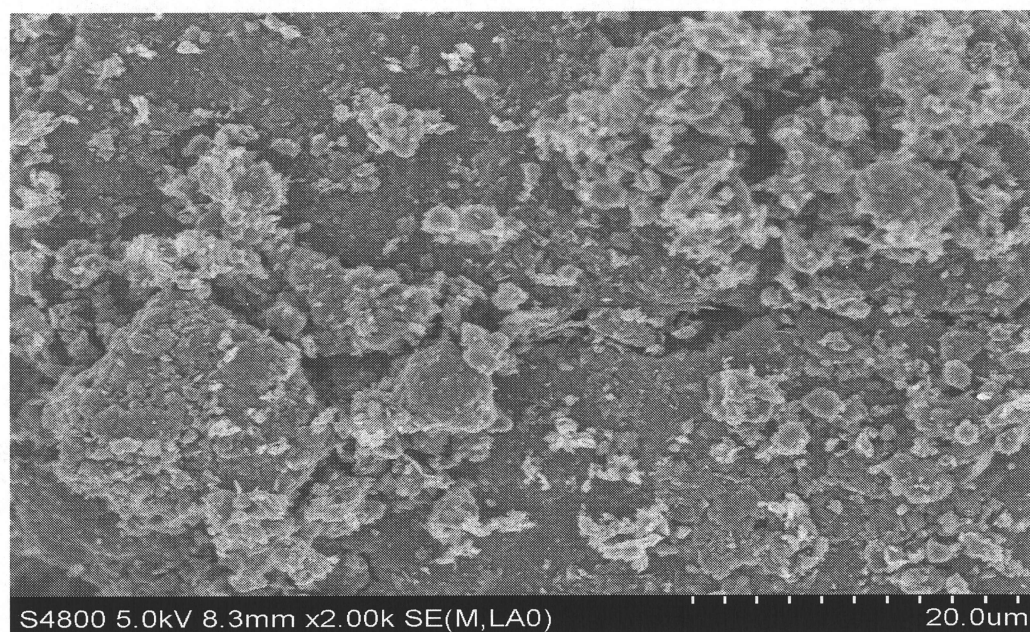


Fig.3-6-1-5 ボールミル処理後 PVC 処理を行った MCMB の SEM 画像(2000 倍)

そこで、ラマン測定を行うことで、その違いを検討した(Fig.3-6-1-6)

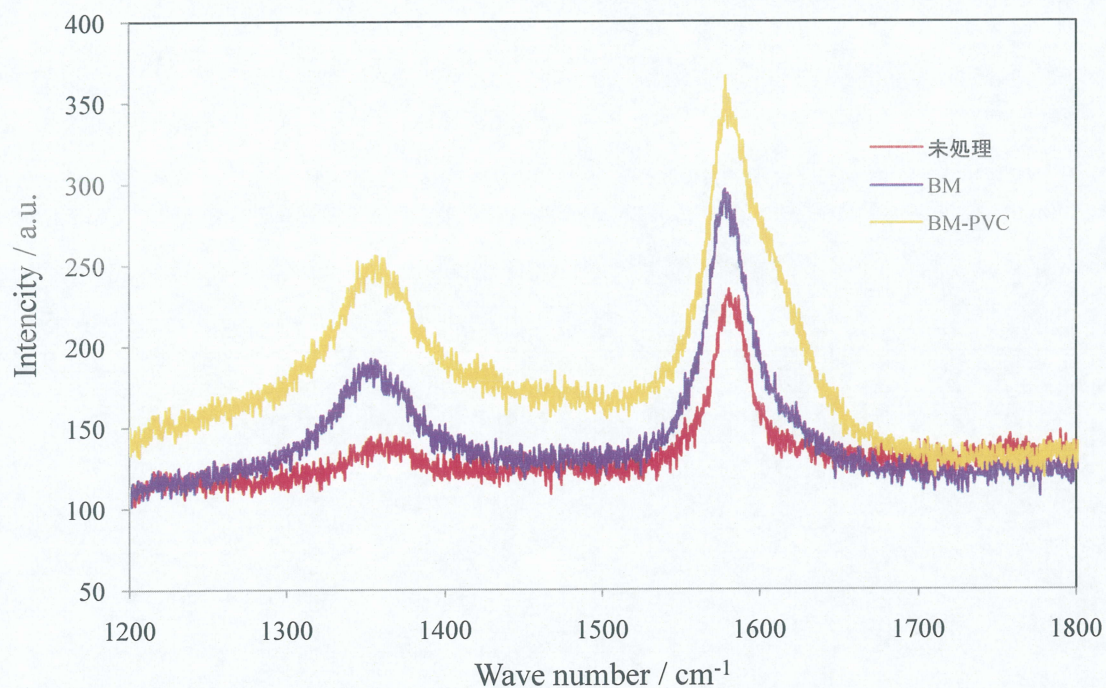


Fig.3-6-1-6 ラマン測定結果

黒鉛材料のラマンスペクトルにおいて、 1360cm^{-1} 付近に非晶質によるピークが、 1570cm^{-1} 付近に結晶性のピークが現れる。

どの程度結晶性を有しているかを判断するため、結晶性のピーク面積(I_g) / 非晶質のピーク面積(I_d)を計算した。それぞれの値を以下に示す(Tab.3-6-1-7)。

処理方法	I_g/I_d
未処理	5.29
ボールミル処理	2.26
ボールミル処理後 PVC 処理	1.42

Tab.3-6-1-7 I_g/I_d 値

ボールミル処理のみの MCMB より、ボールミル処理後に PVC 処理を行った MCMB の非晶質化は大きいと考えられる。そのため、PVC における表面処理ができていると判断した。

3-6-2 ボールミル処理における充放電特性

ボールミル処理 MCMB を用いて充放電測定を行った場合、初回充放電効率が 27.4%、充電容量が 150mAhg^{-1} 程度と未処理 MCMB に比べ劣化する結果となった(Fig.3-6-2-1)。サイクル特性においては、10 サイクル後において容量の劣化は見られず良好な結果となった(Fig.3-6-2-2)。

初回放電時における容量の増加は、ボールミル処理により表面積が増加し、SEI 膜の生成量が多くなってしまったと考えられる。そのため、初回放電時における容量損が未処理 MCMB に比べ増加する結果となった。

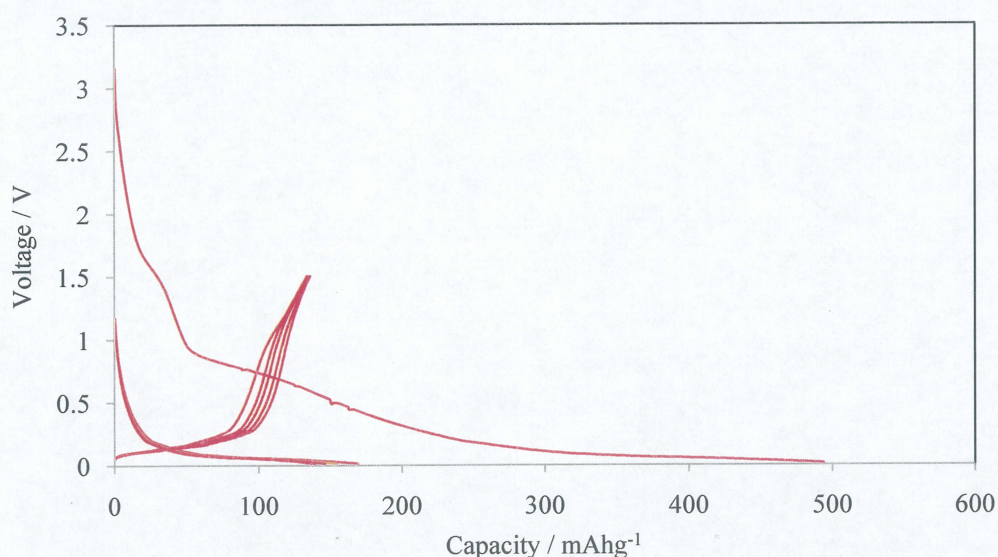


Fig.3-6-2-1 ボールミル処理 MCMB を用いた場合の充放電測定結果

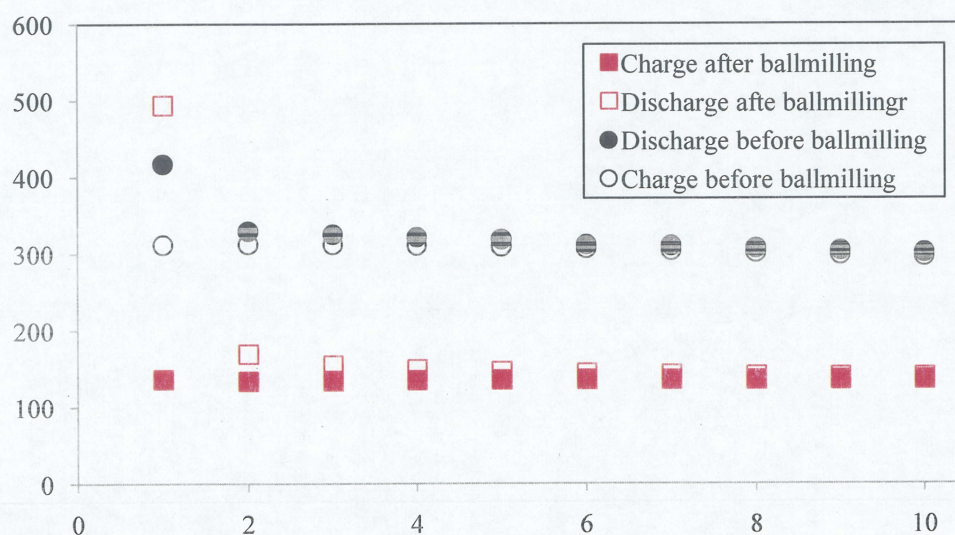


Fig.3-6-2-2 ボールミル処理 MCMB を用いた場合のサイクル特性結果

初回充電時において 1.2V 付近で容量を示しているが、これは、ボールミル処理により非晶質層が形成したためだと考えられる。

PVC 由来の非晶質炭素を表面にコーティングした場合には、初回充放電効率やサイクル特性が向上したことから、非晶質化の炭素源によってその性能が異なると考えられる。

そこで、ボールミル処理を行った MCMB を更に PVC 処理を行い、MCMB 由来の非晶質炭素を更に PVC 由来の非晶質炭素でコーティングを行うことで、初回充放電効率及び充放電容量の向上を期待した。

初回放電容量が 600mAhg^{-1} と非常に大きな容量を示したが、初回充放電効率は 34.7% とボールミル処理のみの場合に比べ良好な結果となった (Fig.3-6-2-3)。これは、ボールミル処理による非晶質炭素が、PVC 由来の非晶質炭素に覆われたため、向上したと考えられる。しかしながら、未処理 MCMB に比べ劣る結果となった。

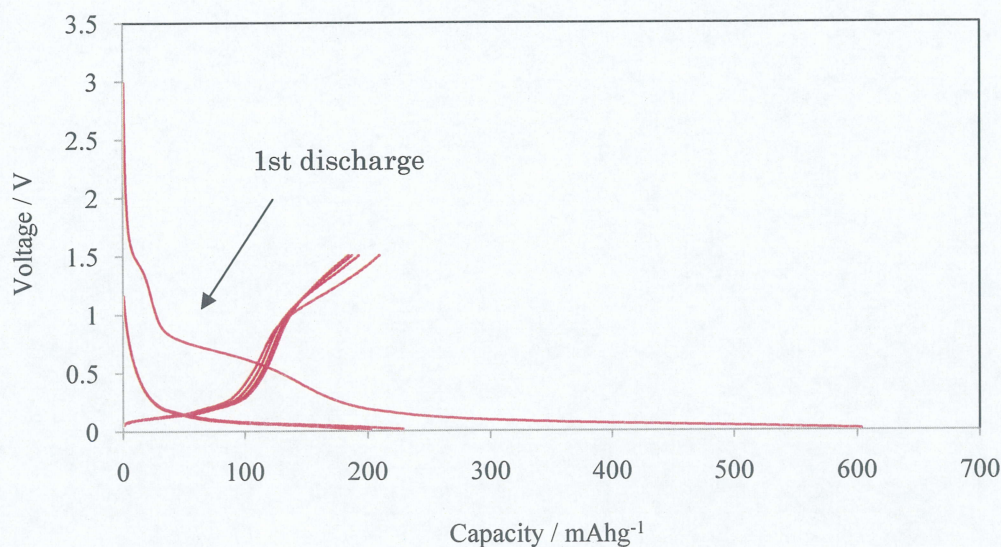


Fig.3-6-2-3 ボールミル処理後 PVC 処理 MCMB を用いた場合の充放電測定結果

ボールミル処理における表面処理は、SEI 膜形成反応の抑制や良好な界面の構築には向いていないと考えられる。PVC 由来の非晶質炭素では性能が向上したことから、表面処理は黒鉛負極の性能の向上を期待できるものの、その炭素源の選択は重要であると考えられる。

3-8-4 電極への添加剤の添加効果

今までは初回充放電効率や充放電容量、サイクル特性に注目してきたが、実用化のためには高速充放電を行うことが必要である。

高速充放電を行うためには

- ① 電解質のイオン導電率を向上させる
- ② 電極・電解質界面の界面抵抗を減少させる

必要がある。

電池性能の向上の試みの一つとして、電極への添加剤の添加が知られている。そこで本研究においても、電極に添加剤を加えることで、PEO 系全固体型電池の高速充放電特性の向上を試みた。

具体的には、電解液として用いられているエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、また液体電解質に添加されるビニレンカーボネート(VC)を添加剤として用いて、高速充放電測定を行いその影響を確認した。

実用化されている電池において、通常は電極に対して 5%以下の添加剤を添加するが、本研究では、その効果を顕著にするために、それぞれの添加剤を 10%程度添加した。

また、PEO は分子量が大きくなるほどイオン導電率が低下し、物理的に硬くなる。分子量を低くするとイオン導電率は向上するが、液体に近い状態となる。

そこで、電極中の PEO の分子量を変化させることで、高速充放電特性への影響を確認した。

本研究では分子量 60 万の PEO のみを用いてきたが、電極作製時にさらに分子量 10 万または 100 万の PEO を 30%添加した。

充電測定及び放電測定における電流値は、 $0.1C \cdot 0.2C \cdot 0.5C \cdot 1C$ と変化させた。また、充電特性と放電特性をそれぞれ評価するため、充電特性を評価する場合は放電時の電流値を $0.1C$ 、放電特性を評価する場合充電時の電流値を $0.1C$ とした。

3-8-1 液体電解質及び PEO 固体電解質における高速充放電特性

EC/DEC 系液体電解質を用いた場合、1C までに充電容量及び放電容量の劣化は示さなかった(Fig3-8-1-1)。

これは、液体電解質のイオン導電率や、電極－電解質間の界面抵抗に起因すると考えられる。液体電解質が電極活物質である MCMB を覆うことや、良好な SEI 膜が生成していることで、電極－電解質でのリチウムイオンの移動が良好に行われていると考えられる。

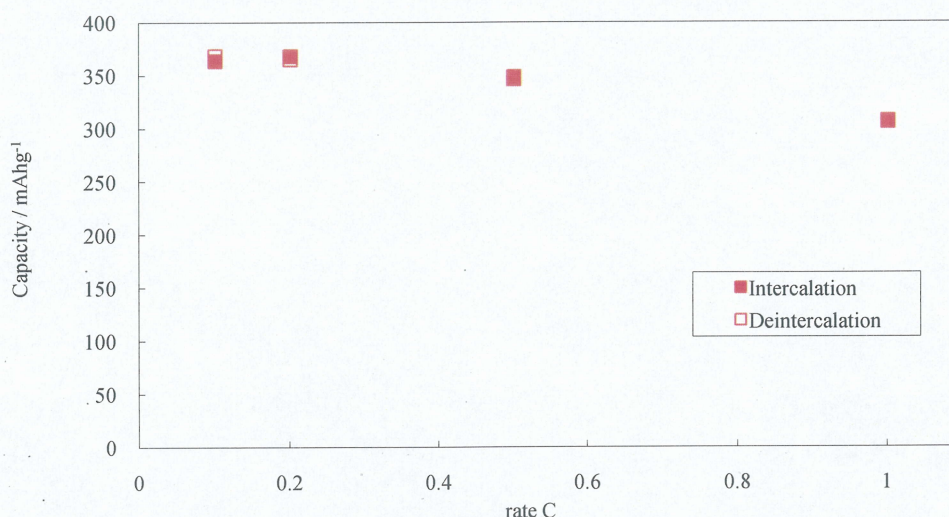


Fig.3-8-1-1 液体電解質を用いた場合の高速充放電測定結果

しかし、PEO 固体電解質を用いた場合、1C までに充電容量及び放電容量共に劣化している(Fig3-8-1-2)。放電容量は 0.2C において既に半分近くの容量の劣化を示し、充電容量においても、1C までに半分近くの容量劣化を示した。

PEO 固体電解質を用いた場合、液体電解質に比べイオン導電率が劣る事や、接触性の悪さから容量劣化が起こっていると考えられる。電極中に PEO 成分を含むことから、イオン導電率の低さは電極中のイオン拡散に影響を与える。そのため、電流値を上げることで電極中のイオンの拡散が追い付かず、抵抗が増加し容量の劣化に繋がっていると考えられる。さらに、電極と電解質が共に固体であるため、接触が液体電解質に比べ悪くなっている。リチウムイオンの移動は、接触している場所で行われるため、接触面積が小さくなる PEO 固体電解質を用いた場合は、電極－電解質間における界面抵抗が大きくなる。

これらの抵抗の増加により、充放電測定において分極が大きくなり、リチウムイオンが挿入される前にカットオフ電位に達してしまう(Fig.3-8-1-3)。そのため、電流値を上げると放電容量においては特に容量劣化が顕著に現れる。電位を卑へ下げることで解決できそうであるが、黒鉛負極上での金属リチウムの析出が起こるため、カットオフ電位を下げることは、適切な解決方法ではない。

そこで、界面抵抗の低減やイオン導電率の向上を目的に、添加剤を電極へ添加して性能の向上を試みる必要がある。

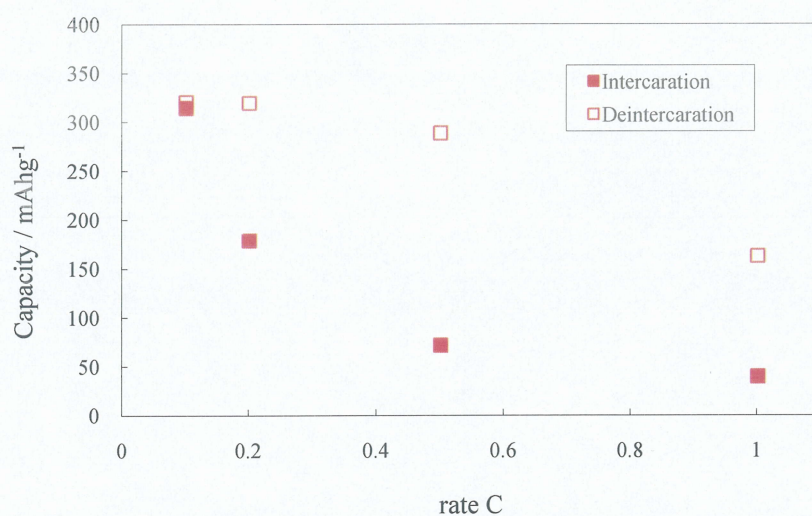


Fig.3-8-1-2 PEO 固体電解質を用いた場合の充放電測定結果

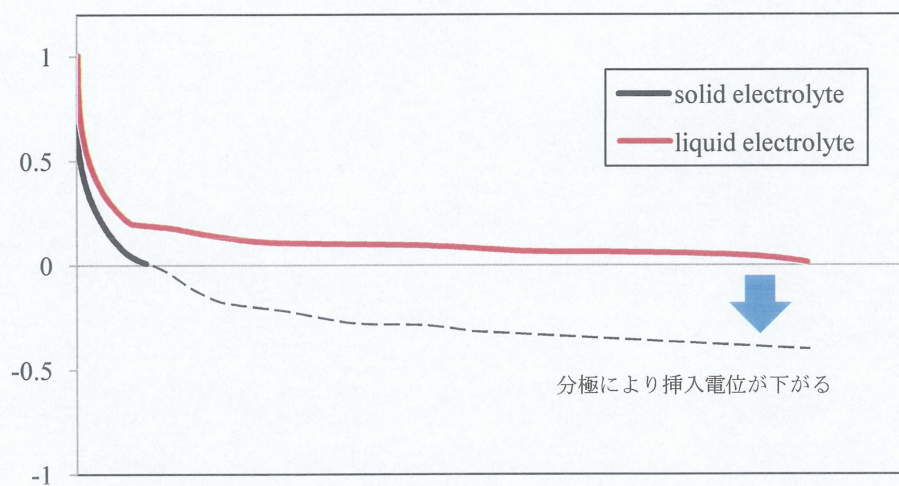


Fig.3-8-1-3 1C 放電におけるリチウム挿入電位の違い(イメージ)

3-8-2 PVC 処理 MCMB を用いた場合の高速充放電特性

PVC 処理を用いた場合に、未処理 MCMB に比べサイクル特性の向上が確認できた。そのため、PVC 処理 MCMB を用いて高速充放電測定を行った(Fig.3-8-2-1)。

充電容量において劣化は見られず、1C においても 290mAhg^{-1} 程度を示しており、未処理 MCMB に比べ良好な結果となった。これは、表面処理により良好な SEI 膜が形成されたことによる、電極・電解質間の良好なリチウムイオン移動が可能になったためであると考えられる。しかし、放電容量に関しては改善があまり見られなかった。

PVC 表面処理を行った場合でも、分極の影響はほぼ同程度であるため(Fig.3-8-2-2)、未処理 MCMB と同様に、リチウムイオンの挿入反応が終わる前にカットオフ電位に達してしまっていると考えられる。

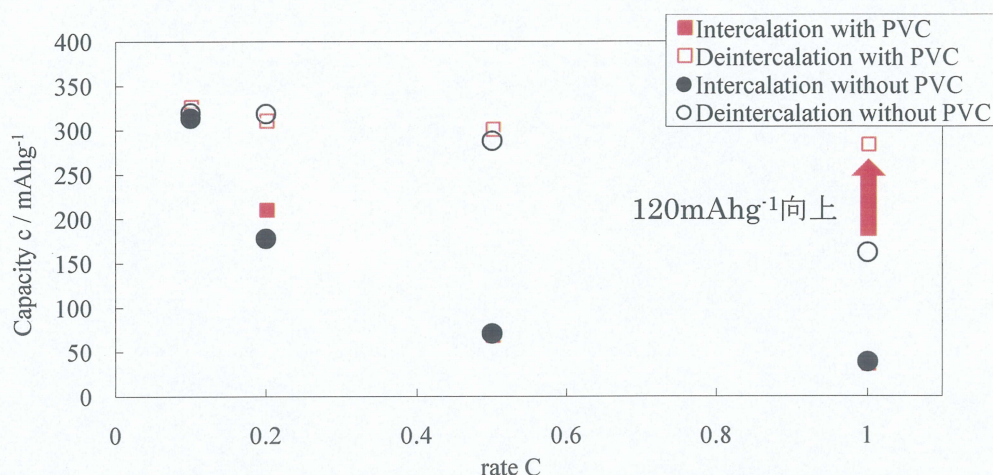


Fig.3-8-2-1 PVC 処理における高速充放電特性の変化

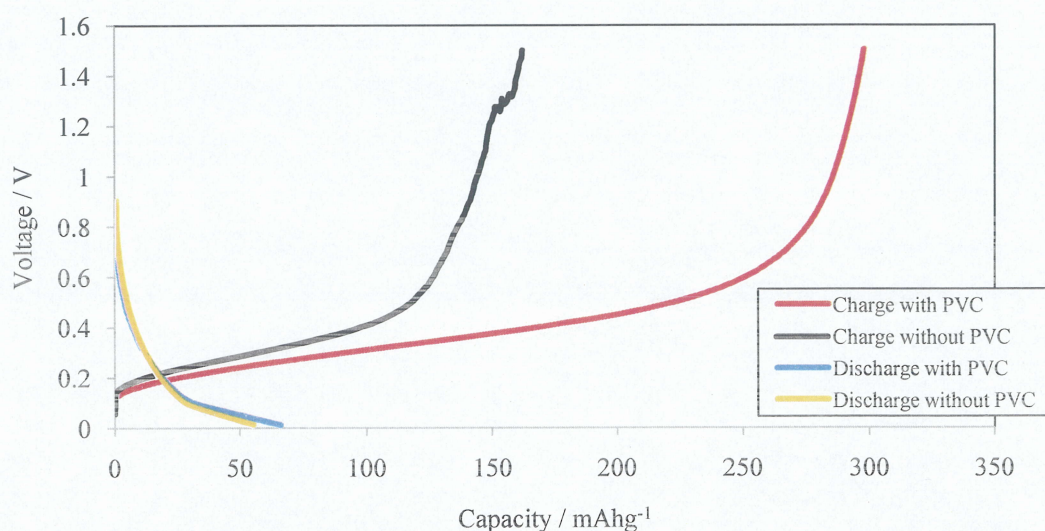


Fig.3-8-2-2 表面処理による分極の違い(1C)

3-8-3 PAA 添加黒鉛電極における高速充放電特性

PAA 添加電極においてサイクル特性の向上を確認した。そのため、高速充放電測定を行い、その特性を検討した。

0.2C における挿入反応において容量劣化は見られず、良好な結果を得た(Fig.3-8-3-1)。しかしながら、0.5C 以上の電流値では容量の改善は見られなかった。未処理 MCMB 同様分極が大きいためリチウムイオンの挿入反応が完了する前にカットオフ電位に達してしまうと考えられる(Fig.3-8-3-2)。0.2C 程度の電流値であれば、電極中での良好なリチウムイオン移動が可能であるが、0.5C 以上では PAA による効果以上に分極の効果が大きくなっていると考えられる。

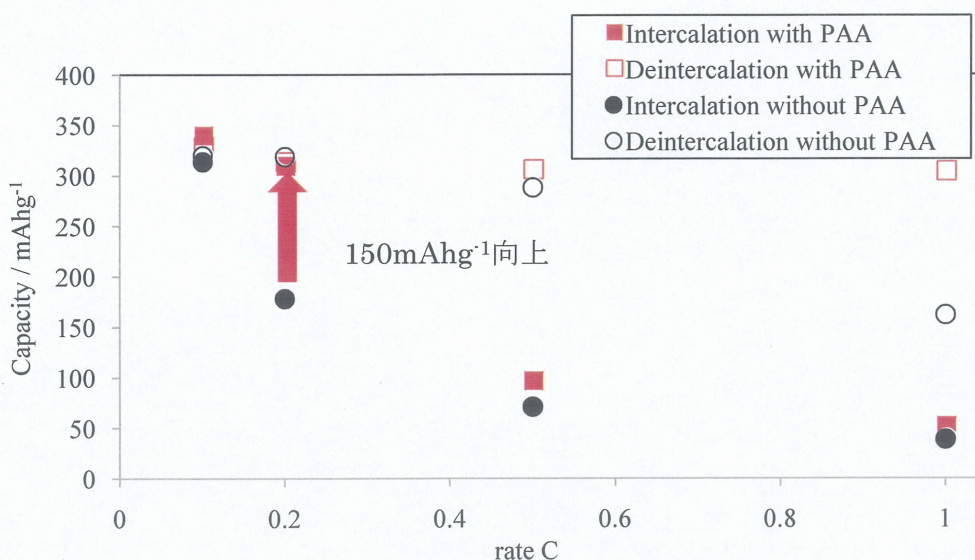


Fig.3-8-3-1 PAA 添加によるレート特性

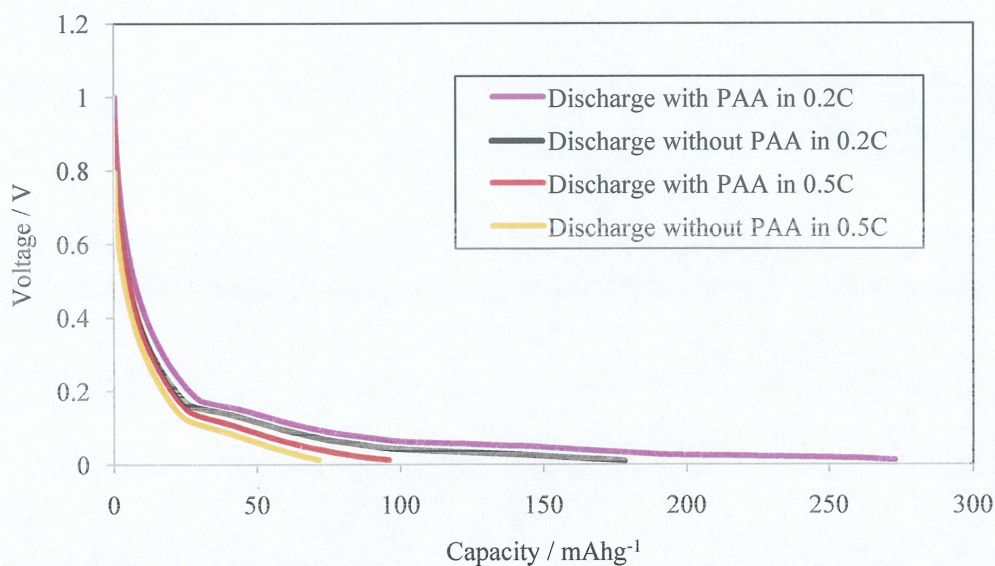


Fig.3-8-3-2 電流値及び処理前後の分極の影響

3-8-4-a エチレンカーボネート(EC)を用いた場合の高速充放電特性

EC は高い誘電率を示すため、液体電解質として用いられている。誘電率は分極のしやすさ、つまり電解質中のリチウム塩の溶けやすさに関わっている。リチウム塩が溶けやすくなることで、電解質中のリチウムイオン濃度は高くなる。そのため、リチウムイオンに関わる反応は進行しやすくなる。例えば、黒鉛への挿入反応において、リチウムイオンが黒鉛表面付近に多く存在すれば、黒鉛への挿入は容易になると考えられる。つまり、界面抵抗の低減に繋がる。また、リチウムイオンが黒鉛に挿入する際に、脱溶媒和が進行する必要がある。プロトン性溶媒では水素結合が有るため、非プロトン性溶媒に比べ脱溶媒和が進行しづらい。そのため、非プロトン性溶媒を用いる必要がある。

PEO 固体電解質においても、EC を加えることによる界面抵抗の低減により、高速充放電特性の向上を期待した。

充電容量は、1C までに劣化は見られず良好な結果となった。また放電容量においても、0.2C において 240mAhg^{-1} 程度の容量を示しており、未処理 MCMB に比べ高速充放電特性の向上が確認できた(Fig.3-4-8-a)。

これは、EC による電極-電解質間の界面抵抗の低減によるものだと考えられる。そのため 0.2C でのリチウムイオン挿入反応において、分極が抑制されたと考えられる(Fig.3-4-8-b)。

また、初回充放電測定において、黒鉛へのリチウム挿入反応が進行する 0.3V までに反応が見られないことから、EC による不可逆反応が起こっていないと考えられる(Fig.3-8-3)。そのため、EC の添加は有効であると考えられる。

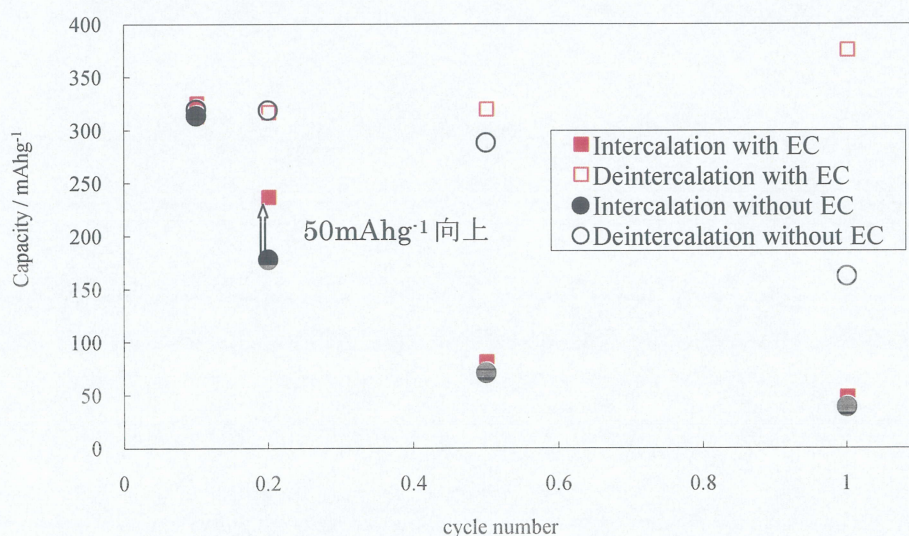


Fig.3-4-8-a-1 EC 添加電極における高速充放電

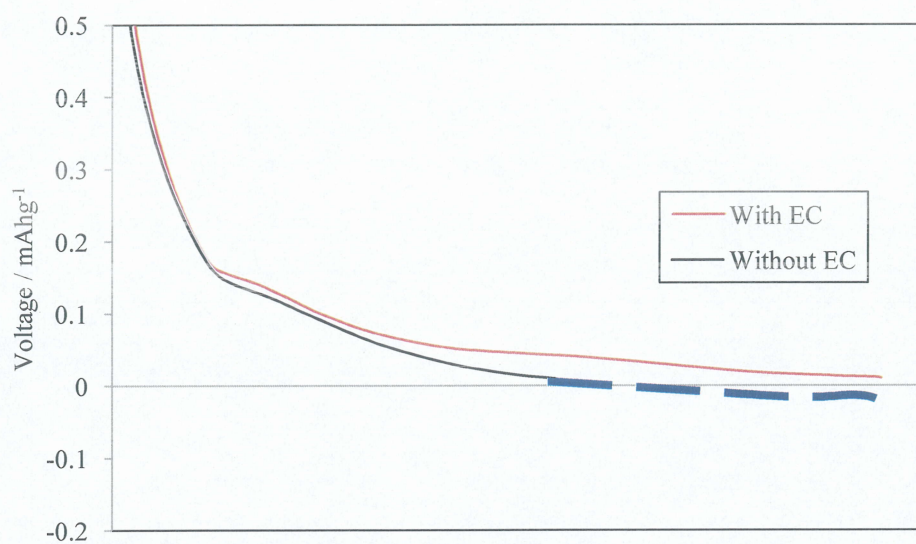


Fig.3-4-8-a-2 分極の影響の違い(イメージ)

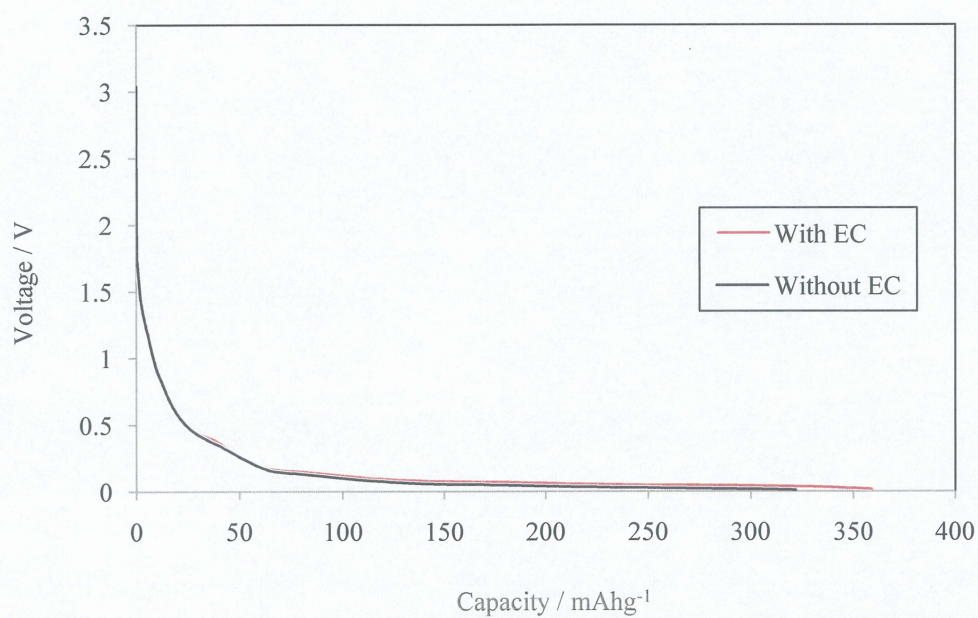


Fig.3-8-a-3 SEI 膜生成反応の違い

3-8-4-b ビニレンカーボネート(VC)添加による高速充放電特性

VC やエチレンサルファイト(ES)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)は、電池性能を向上させる添加剤として有効であることが知られている¹⁹⁻²¹⁾。これらの添加物は、還元電位が溶媒の共挿入が始まる電位よりも貴な電位であり²²⁾、その還元反応により SEI 膜などが生成すると考えられる。また、2 サイクル目において、電解液の還元が観測されないため、電解液の還元が抑制されている。また、生成する被膜は、添加物により異なっており、VC による被膜が最も薄く高密度な膜を与えているとの報告がある。そこで、本研究においてはこれらの中で VC に注目し、電極へ添加することによる高速充放電測定を行った(Fig.3-8-4-b-1)。

0.1C において、放電容量 285mAhg^{-1} 、充電容量が 267mAhg^{-1} と、未処理 MCMB を用いた場合よりも劣る結果となった。

また、充電容量において電流値が上がるにつれて容量が劣化している。EC や PC を用いた場合は、充電容量の劣化は示されなかった。

これら容量劣化は、VC の分解温度が原因であると考えられる。本研究ではアセトニトリルを 110°C で減圧乾燥を行うが VC は 80°C 付近で分解してしまうため、減圧乾燥中に VC が分解してしまう。そのため、分解生成物の影響により、0.1C での充電及び放電容量劣化や、電流値の上昇に対して充電容量が低下している原因であると考えられる。

そのため、VC を電極に添加する方法は、本研究で用いる系では適用できないと判断できる。

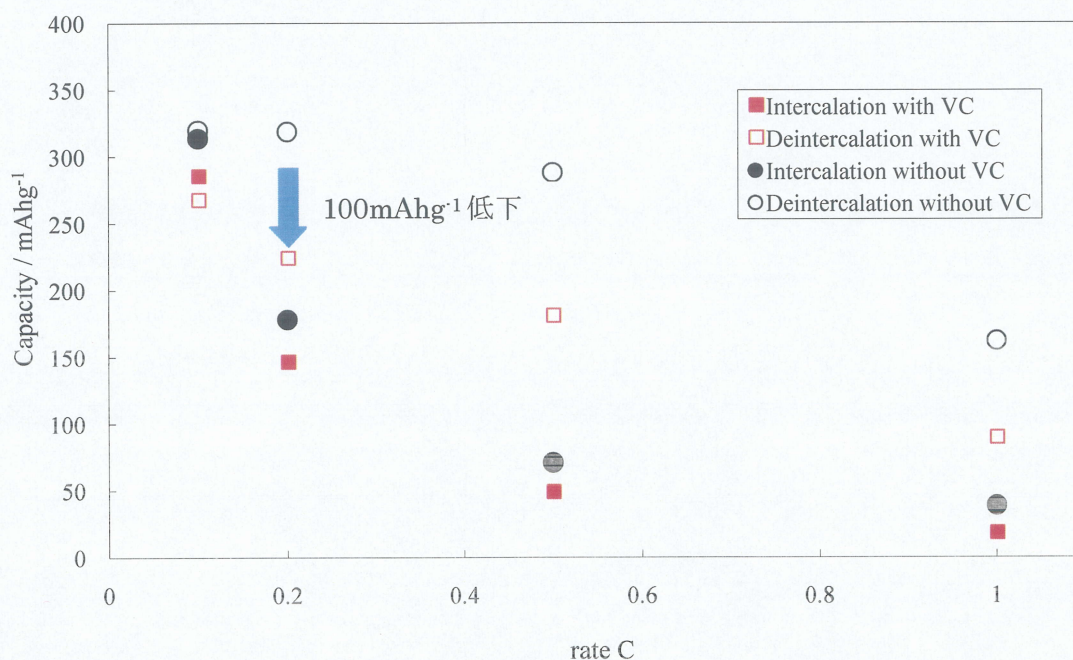


Fig.3-8-4-b-1 VC 添加による充放電特性

3-8-4-c プロピレンカーボネート(PC)での高速充放電測定

PC は EC と同様に液体電解質として用いられており、EC に比べ低温特性に優れているが、二次電池に用いた場合黒鉛表面が剥離してしまうことが知られている。しかし、表面処理を行うことで電解液として用いることが可能であることも知られている。本研究では PVC 処理を行った MCMB を用いて高速充放電特性を検討しているため、PC の添加による黒鉛への影響はないと考えられる。

そこで、PC を電極に添加することで高速充放電特性の向上を期待した。

充電容量は、1C までに容量の劣化は見られず良好な結果となった(3-8-4-c-1)。しかし、放電容量は EC と同様に未処理 MCMB に比べ高い容量を示すものの、充電容量に比べ改善はあまり見られなかった。

EC や PC は高い誘電率を有しているため、0.2C 程度の電流値であればその効果を発揮するものの、0.5C や 1C という電流値では、その効果以上に電極中のイオン導電や電極・電解質間の界面抵抗が性能の劣化に影響を与えと考えられる。

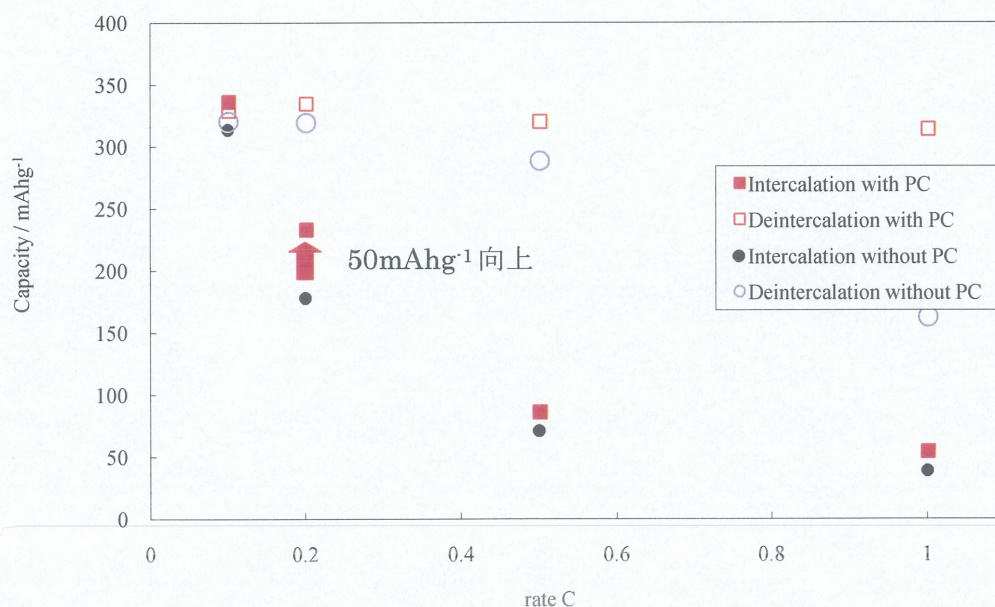


Fig.3-8-4-b-1 PC 添加による高速充放電特性

そのため、次に電極中の PEO 分子量を変化させることで、高速充放電特性の向上を期待した。

また、PAA を添加した電極においても高速充放電特性を検討した。

3-8-5 電極中の PEO 分子量の変化による高速充放電特性への影響

PEO の分子量を変化させることで、イオン導電率や物理的強度の違いが生じる。また、スラリーの粘度にも影響を与え、分子量が高いほど粘度は高くなる。

そこで、本研究では、PEO 分子量が 10 万及び 100 万のものを、分子量 60 万の電極電解質成分に 30%程度加え、電極を作製した。

分子量 10 万の PEO を混合した場合、0.1C における放電容量が 254mAhg^{-1} 、充電容量が 248mAhg^{-1} を示し、未処理 PEO 固体電解質を用いた場合に比べて容量が劣る結果となった (Fig.3-8-5-1)。また、電流値が増加するに従って充電容量が劣化する結果となった。

これは、電極中の PEO 分子量が低くなることで、粘度が低下してしまったためであると考えられる。粘度が低下することで黒鉛材料や導電助剤が分散しやすくなり、それぞれの接触性が悪くなるため、容量の劣化に繋がったと考えられる。

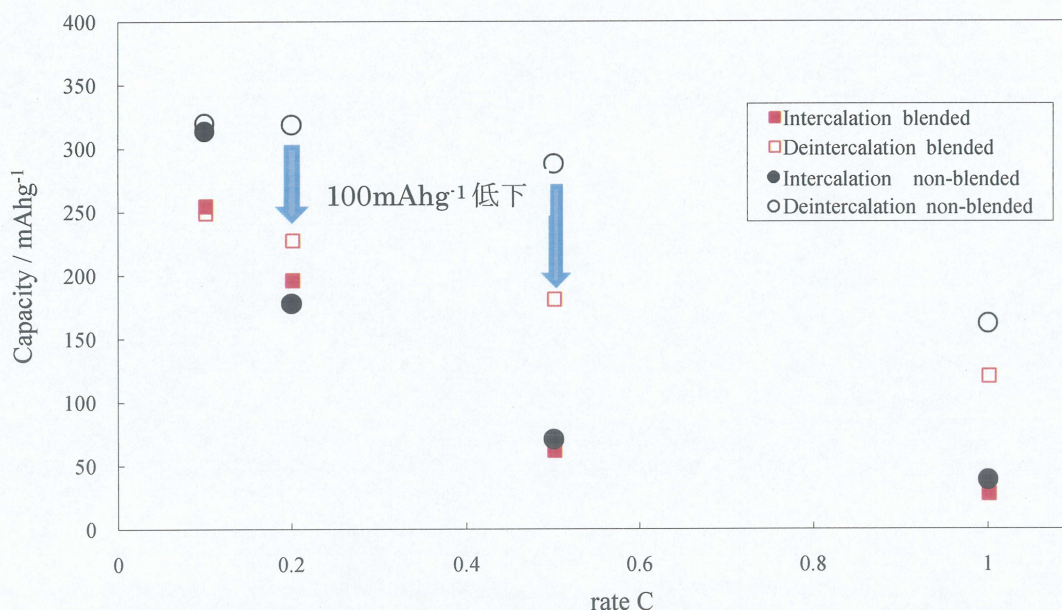


Fig.3-8-5-1 PEO 分子量 10 万を添加した場合の高速充放電測定結果

一方、分子量 100 万の PEO を混合した場合、0.1C における放電容量が 330mAhg^{-1} 、充電容量が 320mAhg^{-1} と未処理 MCMB を用いた場合と同等の結果となった (Fig.3-8-5-2)。また、0.2C における放電容量が 280mAhg^{-1} と液体電解質には劣るものの、高い容量を得た。1C までの容量も低い値ではあるが、改善が見られた。

これらは、PEO の分子量が増えたことで粘度が高くなり、黒鉛材料や導電助剤が分散しづらくなり、接触性が良くなるためであると考えられる。

これらより、電極中の PEO 分子量は高い方が良いと考えられる。また、PEO 固体電解質を用いた全固体電池における黒鉛負極の性能は、電極作製時のスラリーの粘度によって改善できると考えられる。

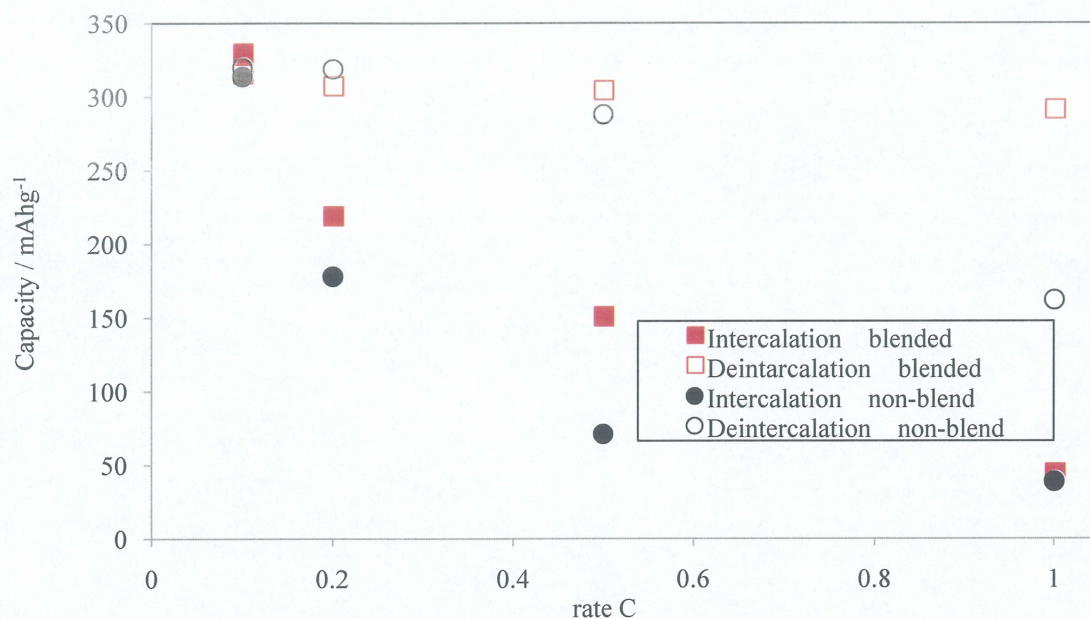


Fig.3-8-5-2 分子量 1.0×10^6 の PEO を用いた場合の高速充放電特性

そこで、次に電極中の PEO 分子量を 500 万に変えて電極を作製し、高速充放電測定を行った(Fig.3-8-5-3)。

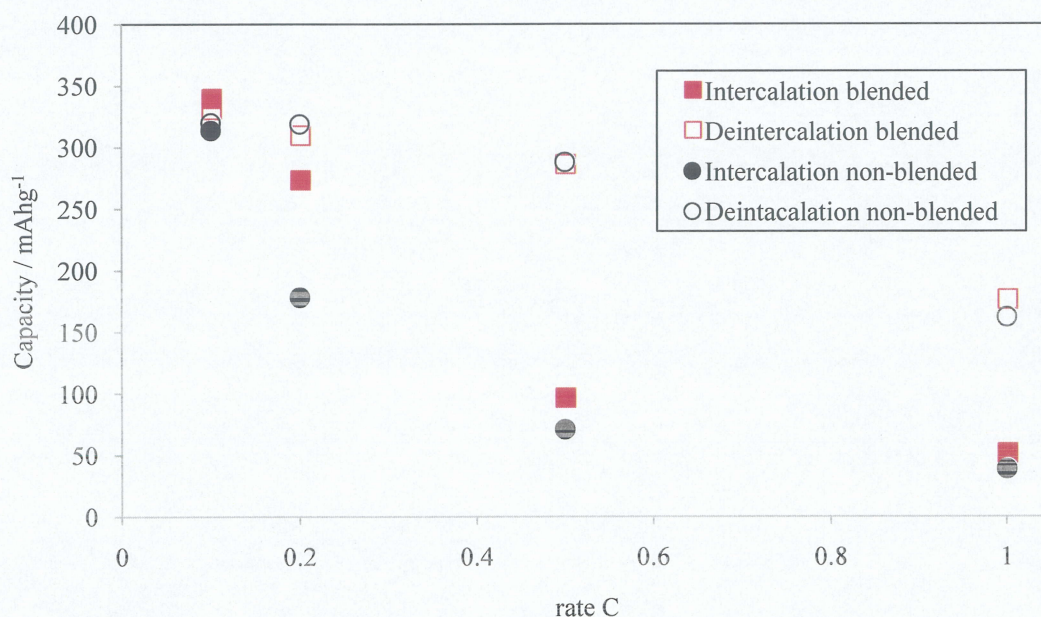


Fig.3-8-5-3 分子量 500 万の PEO を用いた場合の高速充放電測定結果

0.1C における放電容量は 330mAhg^{-1} 、充電容量は 320mAhg^{-1} を示し、良好な結果となった。また、0.2C 放電における容量が 280mAhg^{-1} と向上している。これは、粘度が向上したことで、電極材料同士の接触が良好になったためだと考えられる。

しかし、1C において充電容量の劣化が示された。これは、PEO 分子量の増加に伴うリチウムイオン導電率の低下の影響ではないかと考えられる。

イオン導電率は、電極中でのリチウムイオンの移動に大きく関わっている。PEO 固体電解質は、分子量が高くなるとイオン導電率は低くなる。そのため、電流値が高くなるにつれて電極内部にリチウムイオンの移動が困難な状態となり、容量の低下に繋がったと考えられる。

これらの結果より、全固体電池における黒鉛負極を作製する際は、スラリーの粘度は高い方がよいが、イオン導電率の点から分子量が大きい場合、高速充放電特性は低下してしまった。PEO 固体電解質を用いた全固体電池における黒鉛負極において、電極中の PEO 分子量の検討は非常に重要である。

総括

本研究では、黒鉛材料である MCMB の表面処理や、添加剤を電極へ加えることで性能の向上を確認できた。

PVC 処理により電極材料表面に非晶質炭素をコーティングすることが可能であり、SEI 膜生成反応の抑制に繋がった。しかし、ボールミルによって表面を非晶質化した炭素を用いた場合、性能は未処理 MCMB に比べ更に劣化する結果となった。おそらく、非晶質炭素が MCMB 由来であるため、あまり効果がなかったと考えられる。この結果より種々の材料を用いて表面を非晶質化することは、SEI 膜の生成反応の抑制に繋がることが期待できるものの、粒子そのものをボールミルなど物理的に表面処理することは、容量の劣化に繋がると考えられる。

また、PEO へのポリマーのブレンドは有効であるという結果が得られた。おそらく、電極中のポリマーに混合することで、イオン導電率などのポリマーの性質の変化だけでなく、黒鉛表面の SEI 膜に違いが表れているのではないかと考えられる。実際、SEI 膜生成反応だと考えられる電位における容量損は、未処理 MCMB に比べ増加しているものの、容量やサイクル特性等の性能の向上が確認できた。つまり、SEI 膜の生成量は増加しているものの、SEI 膜が未処理の場合に比べリチウムイオンの挿入脱離が良好に行われるような状態になっていると考えられる。本研究では、10%とわずかに添加して性能の向上につながったが、PAA の混合比を検討していくことで、更なる性能の向上が期待できる。また、電子線などにより粒子表面を PAA ポリマーでコーティングすることにより、性能の向上に繋がる可能性もある。

高速充放電特性においても、これらの材料は良好な結果を示した。特に高速充電特性においては、1C という比較的高い電流値に対しても容量の維持している。

高速充放電特性はおそらく、電極内のリチウムイオン拡散や電極－電解質間の界面抵抗などに影響を受けると考えられる。PVC による表面処理や PAA 添加に対する SEI 膜は、未処理 MCMB の場合に比べ、電極－電解質間の界面抵抗が低減されているのではないかと考えられる。

しかしながら、リチウムイオンを挿入する場合には、容量の劣化を示した。これは、リチウムイオン挿入反応時の分極の影響により、リチウムが挿入される前にカットオフ電位に達してしまうからであると考えられる。脱離反応においては分極による電位のずれがカットオフ電位よりも低い電位の範囲で起こるため、リチウムイオンの挿入反応に比べ脱離は進行し易くなる。そのため、挿入反応に関しては、挿入時の分極を抑制する必要がある。電極中の良好なイオンの拡散や界面抵抗の低減の効果がある処理を行う必要がある。

添加剤により、0.2C での挿入反応は若干改善されたものの、挿入反応における分極はあまり抑制されなかった。添加剤の量を更に増やすことで性能の向上を期待できるが、ゲルポリマー電解質のようになってしまい、安全性の向上をいう目的を達成できなくなってしまう。そのため、有機系材料を添加剤として用いるよりも、無機系材料の添加剤の探索を行った方が良いと考えられる。

電極中のポリマー電解質成分に高い分子量の PEO を用いた場合に、低い分子量の PEO に比べ優れた高速充放電特性を得た。イオン導電率の影響により、分子量の低い PEO を用いた場合に性能の向上を期待したが、その予想と反する結果となった。PEO 分子量は高くすることでイオン導電率は低下するが、物理的強度は向上する。特に、スラリーの粘度が高くなるため、電極材料が分散しづらくなり、電極材料同士の接触性が向上していると考えられる。

しかし、PEO 分子量を高くしすぎた場合、電流値が 1C になると容量の劣化が得られた。おそらく、イオン導電率の影響で電極内での良好なリチウムイオン拡散が進行していないと考えられる。

つまり、PEO の分子量は低い場合は電極材料同士の接触性が低くなり、PEO 分子量が高すぎた場合は、イオン導電率の低下により高電流値では容量が低下してしまう。

PEO の分子量は、電極材料同士の接触とイオン導電率を考慮して最適な分子量を探索することで、性能の向上が期待できる。

様々な処理を行うことで性能の向上や将来の可能性を見出したが、PEO 系全固体電池の実用化はまだ時間がかかると考えられる。初回充放電効率は約 15% の向上、高速充放電特性は挿入反応において今後更なる改善をしなければならない。

参考文献

- 1) P. V. Wright, Brit. Polym. J., 7, 319 (1975)
- 2) M. B. Armond, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, Extended Abstracts Second International Conference on Solid Electrolytes, St.Andrews (1978).
- 3) S.Okamura, Y. Chatani, Polymer preprints, Japan 34, 2089 (1985).
- 4) D. F. Shriver, G. C. Farrington, Chem. & Eng. News, May 20, 42 (1985).
- 5) Q. Li, H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, I. Yang, O. Yamamoto, J. Power Sources 94 (2001) 201
- 6) G. B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastrogostino, E. Ronci, B. Scrosati, A. Zanelli, F. Alessandrini, P. P. Prosini, J. Electrochem.Soc 145, 4126 (1998)
- 7) J. Przyłuski, K. Such, H. Wycisłk, W. Wiczorek, Synthetic Metals, 35, 241-247 (1990)
- 8) H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, H. J. Sohn, J. Electrochem. Soc. 147, 2462 (2000).
- 9) M. Inaba, Z. Shiroma, Y. Kawatate, A. Funabiki, Z. Ogumi, J. Power Sources, 68, 221 (1997)
- 10) E. Peled, J. Electrochem, Soc, 126, 2047 (1997)
- 11) T. Takamura, M. Kikuchi, Y. Ikezawa, in "Rechargeable Lithium and Lithium-ion Batteries", S. Megahed, B. M. Barnett, L. Xie, Eds, PV 94-28, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, P213 (1995)
- 12) E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Row, A. melman, J. Electrochem. Soc., 143, L4 (1996)
- 13) 原享和, 佐藤麻子, 高見則雄, 大崎隆久, 炭素, 165, 261 (1994).
- 14) 桑畑進, 合田慎一, 津村直宏, 米山宏, 第 37 回電池討論会講演要旨集, 東京, p.193 (1996)
- 15) D. Saito, Y. Ito, K. Hanai, T. Kobayashi, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, Y. Yamamoto, J. Power Source, in Press.
- 16) Improvement of Electrochemical Characteristics of Natural Graphite Negative Electrode Coated with Polyacrylic Acid in Pure Propylene Carbonate Electrolyte, K. Ui, S. Kikuchi, F. Mikami, Y. Kadoma, and N. Kumagai, J. Power Sources, 173, 518-521 (2007).
- 17) Z. Florjanczyk, W.Wieczorek, Solid State Phenomena, 69-40. 161-164 (1994)
- 18) 小野 喜央、三重大学博士前期課程論文、平成 18 年度
- 19) P. Biensan, J. M. Bodet, F. Pertion, M. Broussely, C. Jehoulet, S. Barusseau, S. Herreyre, and B. Simon, Extended Abstracts of The 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy (2000). The Electrochemical Society, Pennigton, NJ, Abs. No. 286 (2000).
- 20) G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, and M. Winter, J. Electrochem. Soc, 146, 470 (1999).
- 21) R. McMillan, H. Sleg, Z. X. Shu, and W. Wang, J. Power Sources, 81-82, 20 (1999).
- 22) S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, Langmuir, 17, 8281 (2001).