

PEO 固体電解質を用いたポリマーリチウムイオン二次電池用黒鉛負極の研究



平成 23 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
中西 晃久

目次

1 章序論

1-1	世界のエネルギー開発	2
1-2	二次電池の歴史	3
1-3	電池の種類	4
1-4	リチウムイオン二次電池	5
1-5	リチウムイオン二次電池に求められる特性	7
1-6	固体電解質	8
1-7	黒鉛材料	10
1-8	本研究の目的	11

2 章 実験

2-1 実験方法

2-1-1	電解質作成方法	13
2-1-2	混合電極作成方法	14
2-1-3	PVC 表面処理方法	15
2-1-4	三極式ラミネートセル作成方法	16

2-2 各種測定

2-2-1	定電流充放電測定	18
2-2-2	交流インピーダンス測定法	18

三章 結果

3-1	液系電解質及び PEO 電解質の充放電特性	20
3-2	混合電極中の PEO の分子量の違いによる特性評価	21
3-3	混合電極中の PEO の分子量の違いによるインピーダンス測定結果	23
3-4	電極中の黒鉛を変化させた際の充放電試験の結果	26
3-5	電極中の黒鉛を変化させた際のインピーダンス測定の結果	29
3-6	表面処理を行った MCMB の充放電試験の結果	31
3-7	表面処理を行った MCMB のインピーダンス測定の結果	34

四章 総括	37
-------	----

参考文献	40
------	----

1 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事から、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 二次電池の歴史

二次電池には 100 年以上の歴史がある。二次電池の種類と特徴を以下の Table. 1-4 に示す。鉛蓄電池は 1959 年プランテにより発明された。この電池は自動車用の SLI 電池として特性の改善やデザインの変更が長年にわたって行われ、世界中で最も幅広く使用されている電池である。ニッケル・鉄電池は 1908 年にエジソンにより初期の電気自動車用の電源として発明された電池である。しかし、現在では工業用の運搬車、地下工事の作業車、電車などの用途にしか使用されていない。その理由は、サイクル特性が良好で長寿命であるものの、コストが高く、メンテナンスが必要な上エネルギー密度が低いためであり、利用度はさらに減ってきている。

ポケット式ニッケル・カドミウム電池は 1909 年に実用化され、主として工業用の用途に使用された。高率放電可能でエネルギー密度の高い焼結式ニッケル・カドミウム電池が実用化されると、1950 年代から航空機のエンジンの始動や通信機に使用されるようになった。さらに密閉式ニッカド・カドミウム電池の実用化により携帯機器に使用されるようになった。

リチウム二次電池は 1980 年代に金属リチウムを負極活物質に用いた金属リチウム二次電池が製品化されたが、発火事故が相次ぎ普及には至らなかった。その後 1990 年代になり、負極にグラファイト、電解質溶媒として炭酸エチレンを用いたリチウムイオン二次電池が製品化された。このリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が大きく、小型、軽量であるという特徴を持ち、携帯電話、小型ゲーム機、ビデオカメラ、パソコン等ポータブル機器などの用途がある。また、リチウムイオン二次電池の用途は前述のもののみにとどまらず、自動車用電源等においての高エネルギー密度、高出力化が求められるその開発が進められている

Table.1-2 二次電池の種類とその特徴

	鉛蓄電池 (SLI)	ニッケル・カド ミウム (ポケット式)	ニッケル・カド ミウム (密閉式)	リチウム型 (リチウムイオ ン)
セル構成	PbO ₂ /H ₂ SO 4/Pb	NiOOH/KOH/C d	NiOOH/KOH/C d	LiCoO ₂ /有機電 解質/C
公称値	2.0V	1.2V	1.2V	4.0V
作動温度	-40~-55	-20~-45	-40~-45	-20~-55
重量エネ ルギー密度 (20℃)	35	20	30~35	90
利点	低コスト、即 時使用可、高 率充放電、 高・低温作動	非常に頑丈、低 コスト	低温作動、メン テナンス不要、 高率放電、長寿 命	高エネルギー密 度

1-3 電池の種類

一般に電池は4種類に分類される。使い捨ての一次電池、充電により再使用される二次電池に分けられ、さらに、電池に用いる電解液が水系か非水系かという分類もされる。

水系一次電池にはマンガン乾電池、アルカリ乾電池などがある。

非水系一次電池には金属リチウムを負極に用いた金属リチウム一次電池がある。非水系電池の特徴は、水系電池に比べ起電力が高く、高エネルギー・高容量であることである。

また二次電池には、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池等の水系二次電池があるが、水系電解液を用いる電池の場合、水の電気分解電圧(約1.2V)以上の起電力を得ることができないため、高容量化ができないという問題点があった。

そこで提案されたのが非水系二次電池のリチウムイオン二次電池である。以下に上述した電池の詳しい特徴を挙げる。

マンガン乾電池…正極に二酸化マンガン(MnO₂)、負極には亜鉛(Zn)、そして電解液には塩化アンモニウム(NH₄Cl)や塩化亜鉛(ZnCl₂)が用いられている。公称電圧は1.5Vで、エネルギー容量はアルカリ乾電池の半分だが、休止させると回復する性質がある。使用温度範囲は-10~55℃で、小電流・間欠使用に向いている。

リモコン、懐中電灯などに用いられている。

アルカリ乾電池…正極に二酸化マンガン(MnO_2)、負極には亜鉛(Zn)、そして電解液には水酸化カリウム(KOH)水溶液が用いられている。公称電圧は 1.5V だが、マンガン乾電池の約 2 倍のエネルギー容量を持っている。使用温度範囲は $-20\sim 60^\circ\text{C}$ で、大電流・連続使用に向いている。携帯ラジオ、電子辞書などに用いられている。

二酸化マンガンリチウム電池…正極に二酸化マンガン、負極にリチウム(Li)、そして有機電解液が用いられている。公称電圧は 3V、使用温度範囲は $-40\sim 70^\circ\text{C}$ で、大電流用途に向いているが、使用していくにつれて徐々に電圧がしていくという特性を持つ。一眼レフカメラやデジタルカメラなどに用いられている。

ニッケル・カドミウム電池…正極にはニッケル酸化物(NiOOH など)、負極にはカドミウム(Cd)化合物、電解液には主に水酸化カリウム(KOH)水溶液が用いられている。公称電圧は 1.2V とマンガン、アルカリ乾電池より低いが、電圧が安定しており、500 回以上繰り返し充電して使えることから一次電池よりも経済的と言える。この電池には様々なタイプがあり、用途もそれに応じている。通信機器、非常照明灯、パソコンなどが挙げられる。

ニッケル水素電池…正極にはオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)、負極には水素吸蔵合金(M)に貯蔵した水素(H_2)、電解液には水酸化カリウム(KOH)などを成分とするアルカリ水溶液が用いられている。公称電圧は 1.2V、使用温度範囲は $-20\sim 60^\circ\text{C}$ である。同じサイズのニッケル・カドミウム電池に比べ、エネルギー容量が約 2 倍であり、使い終わりまで安定した電圧を保つ電池である。用途にはデジタルカメラ、携帯電話、また電気自動車やハイブリッド自動車の電源として用いられている。

リチウムイオン二次電池に関しては以下の項目に詳しく述べる。

1-4 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池とは「リチウムイオンを挿入・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い、リチウムイオンを挿入・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いた非水系二次電池」と定義されるのが一般的である。広義には、負極として炭素質材料以外のものを用いるものも含めることがある。

現在のところ、正極にはリチウム複合酸化物の LiCoO_2 が主として用いられており、

負極には上で述べたように炭素が用いられ、層間構造の黒鉛質の多いものを使用されている。

原理は、充電時、正極内のリチウムイオンが脱離し電解液に溶解し、負極に挿入され、逆に、放電時は負極内のリチウムイオンが脱離し電解液に溶解し、正極に挿入されるというものである。このリチウムイオンの移動に伴い、電子の移動が生じ、電池として作動する。以上を反応式にまとめると次のようになる。

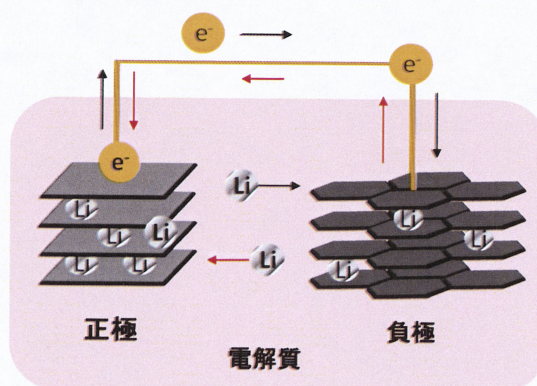
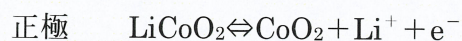


Fig.1-4-1 Li イオン二次電池モデル図

リチウムイオン二次電池は以下のような特徴をもつ。

- ① 高いエネルギー密度を有する($150\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)
- ② 高いセル電圧をもつ (セル当たり約 4 V まで)
- ③ メモリー効果がない
- ④ 放電電圧の平坦性に優れており、長時間安定した電力が得られる
- ⑤ 自己放電が小さい
- ⑥ 機器の使用環境に適した電池タイプや充放電条件を選択すれば 500 回以上の充放電が可能である

これらの特徴はリチウムのもつ卑な標準電極電位と小さな電気化学当量に由来している。しかし、高効率放電特性（大電流が取り出せること）が不十分であり、サイクル寿命が通常の水系二次電池に劣るという短所ももっている。また、安全性が保障されているとは言えない。それはリチウムデンドライトによるものである。

リチウムデンドライトとは、充放電時、活物質の一部にリチウムイオンの挿入・脱離が偏ることで、リチウムイオンがイオンの状態でいられずリチウム金属が析出したものである。充放電を繰り返すことで表面が凹凸になり、Fig.1-3-2のようにセパレータを突き破り正極に達し、短絡する。これは、リチウム金属を負極に用いた場合の問題点としてとりあげられているが、イオンの移動速度が速い高速充放電の際など、他の負極物質を用いた時も起こり得る現象であり、電池の安全性・信頼性に関わる問題である。この問題を防ぐため様々な研究が行われているが、その中に固体電解質を用いる研究もある。

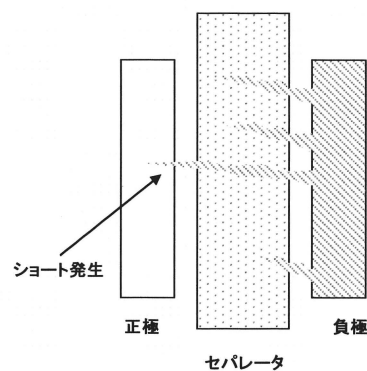


Fig.1-4-2 デンドライトの発生

1-5 リチウムイオン二次電池に求められる特性

①高いエネルギー密度

電池性能の重要な尺度の一つとしてエネルギー密度という数値が使われる。電池の持つエネルギー(放電容量(Ah)と電池電圧(V)を掛けた値、単位はWh)を電池重量または電池体積で割った数字で示し、前者を重量エネルギー密度、後者を体積エネルギー密度と呼ぶ。通常、それぞれの値を重量1kg、体積1dm³当たりの数値に換算し、Wh/kg、Wh/dm³で表している。同じエネルギー(Wh)を有する電池を比較すると、体積エネルギー密度が大きい電池ほど小型化でき、重量エネルギー密度が大きければ軽い電池となる。

②安全性が優れている

リチウム電池は負極に金属リチウムを用いた場合、デンドライトによってショートする危険性がある。現在では、主に正極側にコバルト酸リチウム、負極側に炭素材料を用いているが、電解質には可燃性の有機溶媒が用いられている。この有機溶媒を原因とした電池の不良、発火等の問題の解決は早急な課題である。このようにリチウム二次電池の高容量化・高エネルギー密度化が進められるにあたって、現在のシステムのままでは安全性や信頼性に大きな不安を抱えている。そのため、より安全性に優れた電解質材料が求められている。この問題の改善策として、全固体電池の研究がなされている。

③温度特性が良い

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

④寿命が長い

何度も充電できて長い期間使えるサイクル寿命が長い二次電池はどんな用途にも望ましい。また、高い充電状態で置くと劣化が進む二次電池が多いが、充電状態で長時間保存する保存寿命も重要である。

⑤出力特性(負荷特性)が良い

小さい電池で大きなパワーが得られる電池の需要もある。一般に電池の放電では、電流を上げると電圧が下がる傾向がある。高い出力を取り出しても電池の電圧があまり下がらないことが望ましい。逆に充電することを考えると、実用の点から言えば短時間で充電できることが望ましい。すなわち、充電受入能が高いことが望まれる。

1-6 固体電解質

現在、リチウムイオン二次電池の電解質には、エチレンカーボネイト(EC)系の有機溶媒にリチウム塩(LiPF_6)を溶解させた有機電解液が用いられている。しかし、可燃性有機溶媒を使うことで問題点が生じている。それは安全性の低さである。事故や誤作動により電極間のショートや過充電が起きると、発火や爆発の可能性があることも指摘されている。電気自動車用の電源など、電池の大型化を考えた時、特に切り離せない問題になる。

この問題を解決する方法として、固体電解質を用いることが挙げられる。固体電解質には、酸化物や硫化物系ガラスに代表される無機固体電解質、及び有機固体電解質がある。無機固体電解質は有機電解液を用いるリチウムイオン二次電池よりも飛躍的に安全性が向上するため注目を集めている一方で、欠点もある。窒化物 Li_3N は室温で 10^{-3}Scm^{-1} という高いイオン伝導性を示すが、分解電圧が 0.44V と低く、リチウム電池の特長である電圧の高さを生かせない。また酸化物は室温ではイオン伝導率が低く、硫化物系ガラスは室温にて 10^{-3}Scm^{-1} と高いが、極めて吸湿性が高いことと、薄膜化が難しいことが欠点である。

有機固体電解質は、一般にポリマー電解質と呼ばれている。ポリマー電解質はイオン伝導率が有機電解液に比べて劣るが、薄膜化による電解質抵抗の低減や柔軟性のある電池が期待できる。ルイス塩基性の高い酸素のような元素を含むポリマーに金属イオンが配位して塩を解離させることができ、解離して生成したイオンはポリマーのセグメントの動きによってポリマー中を移動することができる。しかし、ポリマー鎖の結晶領域ではセグメント運動が抑制され導電性を著しく低下させる。そのため、ポリマー鎖の結晶性を抑制させイオン伝導性を改良する研究が行われており、ポリマー電解質の開発が進展することが期待されている。

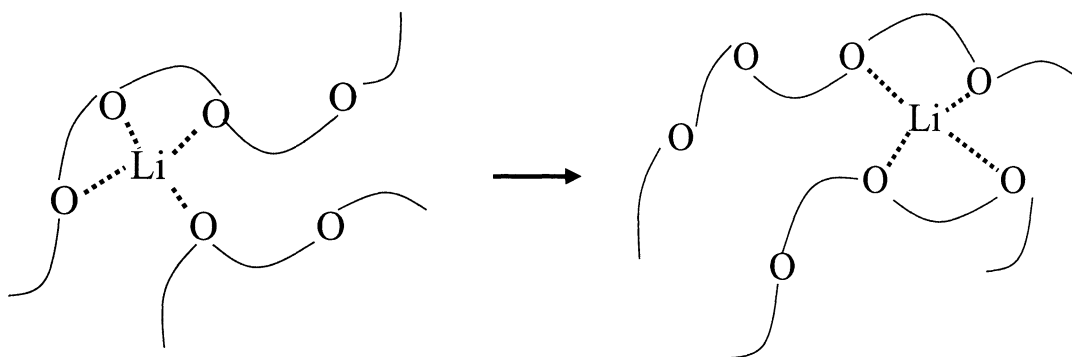


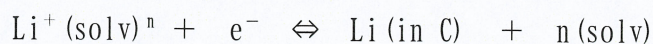
Fig.1-6 ポリマー中でのリチウムイオン伝導機構

ポリマー電解質の利点を以下に記す。

- ① 大面積の薄膜を比較的容易に作成できる
- ② 体積変化を起こす活物質に対して適合性が高く、安定した界面を形成する
- ③ 電解質の蒸気圧がなくなるので電池の外装が簡単になる
- ④ 非常に薄型で形状自由度の高い電池の実現が可能となる
- ⑤ 大型・大出力電池の設計が可能である

1-7 黒鉛材料

既存のリチウム電池の負極材料として黒鉛材料が用いられている。黒鉛はリチウム原子を吸蔵する機能をもっている。黒鉛は Fig. 1-7-1 に示したように、リチウムを黒鉛網面（炭素原子が結合してできた正 6 角形が平面上につながってできた平面）があり、その層間にリチウムを吸蔵する性質をもつ (Fig. 1-7-2)。黒鉛は、リチウムカチオンを含む電解質中で負の電位に向かって分極してゆくと、ある電位に達したとき、電気化学反応によって還元されて黒鉛の層の間に取り組みれてゆく。



(Solv は一個の溶媒分子、in C はリチウムが炭素中に挿入されたことを表す)

リチウム原子が挿入された状態では、Fig. 1-7-2 に示したようにリチウム原子はすべて黒鉛の層間に取り込まれて。

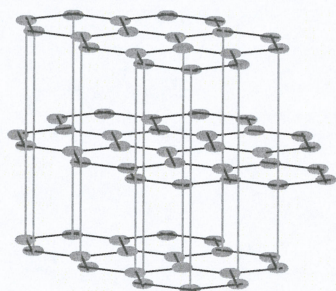


Fig. 1-7-1 層状構造

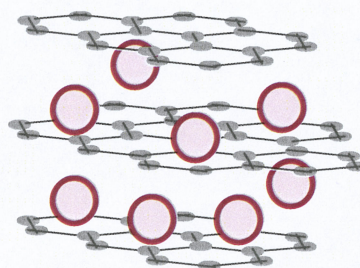


Fig. 1-7-2 層間への Li の挿入

リチウム吸蔵作用のある物質は、炭素材料のほかに、Si、Ag、Al、Sn など種々の金属元素や、これらを含む合金のほか、遷移金属の窒化物/酸化物などがある。これらの負極材料がリチウムを取り込む量は一般に炭素よりはるかに大きい。このため実用化が真剣に検討されてきた。しかし巨大な初期不可逆容量や、Li の吸蔵・放出に伴う体積変化による電極の崩壊などの問題から、現在普及している Li イオン二次電池には、主として黒鉛材料が使用されている。

1-8 本研究の目的

電解質にPEO固体電解質を用いたリチウムイオン電池は、従来の液体電解質を用いた場合に比べ格段に安全性を向上できる。しかし、一般的な負極材料の黒鉛と組み合わせた場合には様々な課題がある。私はその中で最も重要である電池容量が低下する問題の改善を目指している。容量低下の原因を解明するために異なる微細構造をもつ黒鉛材料を負極としPEO固体電解質を用いた電池を作製した。定電流充放電による電池容量と電池内部の抵抗の関係に着目し、抵抗を電極・電解質・界面などの成分に分離して測定できる交流インピーダンス法を用いて測定した。その結果、電極と電解質の接触界面に生じる抵抗が最も容量に影響を与える事を明らかにした。抵抗が電極・電解質界面に生成する第3の成分に起因するという仮説を立て、現在はこの成分の解析を進めると共に、改善策として黒鉛の微細構造を変える事と複合負極の組成を変える事、そして黒鉛材料に表面処理を行う事により接触界面での反応の抑制を試みた。以上の結果について報告する。

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。

2 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 $0.5\mu\text{m}$) 0.188 g 、ビストリフルオロメタンスルホンイミド塩 (LiTFSI)($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ $\text{Mr}=287.08 \geq 99\%$) 0.5g 、ポリエチレンオキシド(PEO)(Aldrich Chemical Company 製、種々の分子量※1) 1.38g 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 $\text{Mr}=41.05 \geq 99.5\%$)を 50ml 加え、12 時間攪拌(約 300rpm)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。また、今回の実験に用いたポリマー電解質は、すべてリチウムと酸素のモル比が、 $\text{Li}/\text{O} = 1/18$ となるように秤量した。

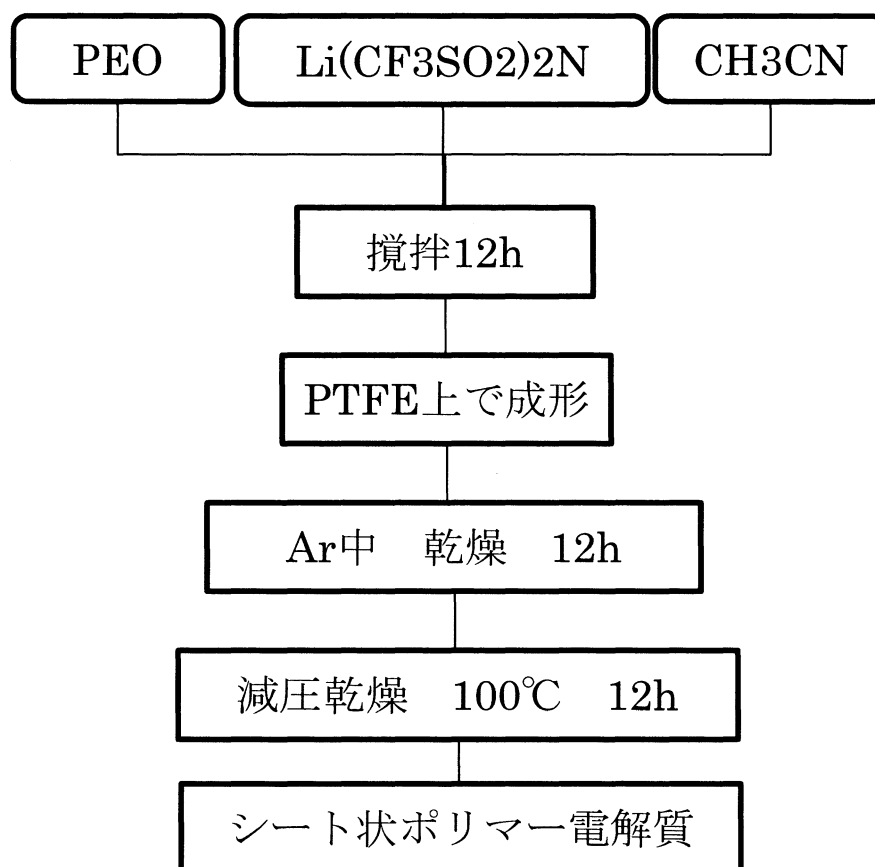


Fig.2-1-1 電解質作製方法フロー

2-1-2 混合電極作製方法

混合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 20-30 μm)) 0.25g、VGCF(昭和電工製 直径 0.15 μm 長さ 20 μm) 0.05g、PEO0.15g、LiTFSI(株Wako Chemical 製) 0.05g、BaTiO₃0.0556g、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 μm)へ塗工機を用いて塗布し、110℃12 時間減圧乾燥を行い、電極とした。

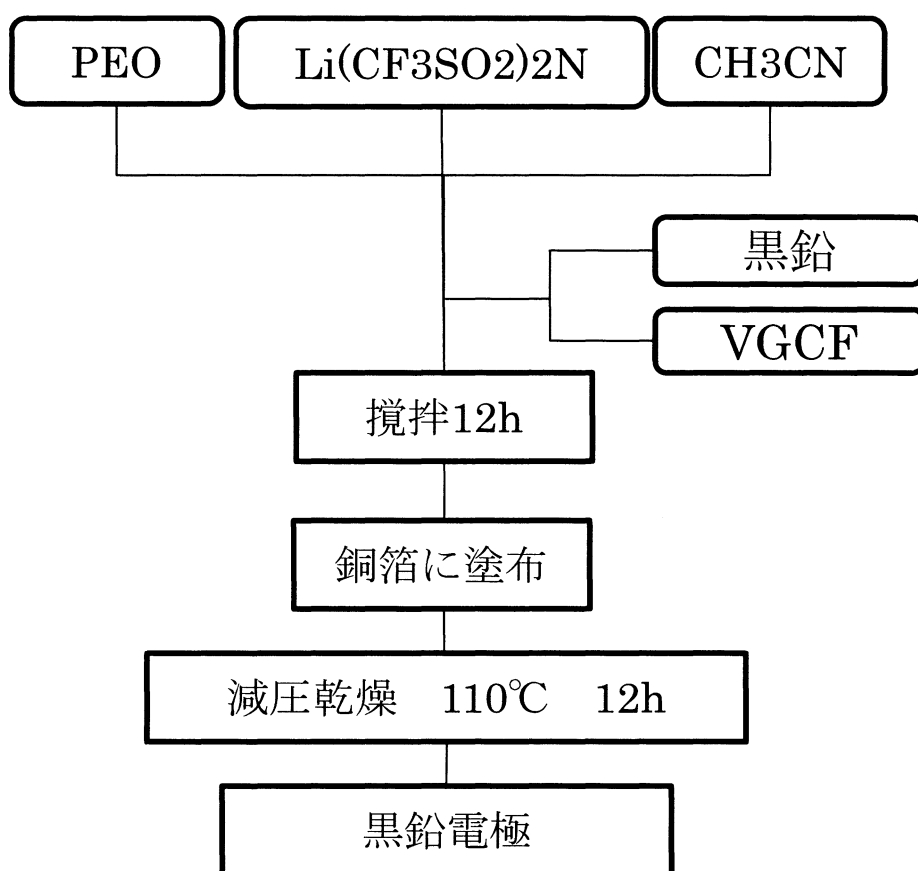


Fig.2-1-2 塗布電極作製方法フロー

2-1-3 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℃1 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℃ 6
時間で焼成した。
焼成後、乳鉢により粉碎し、表面処理 MCMB とした。

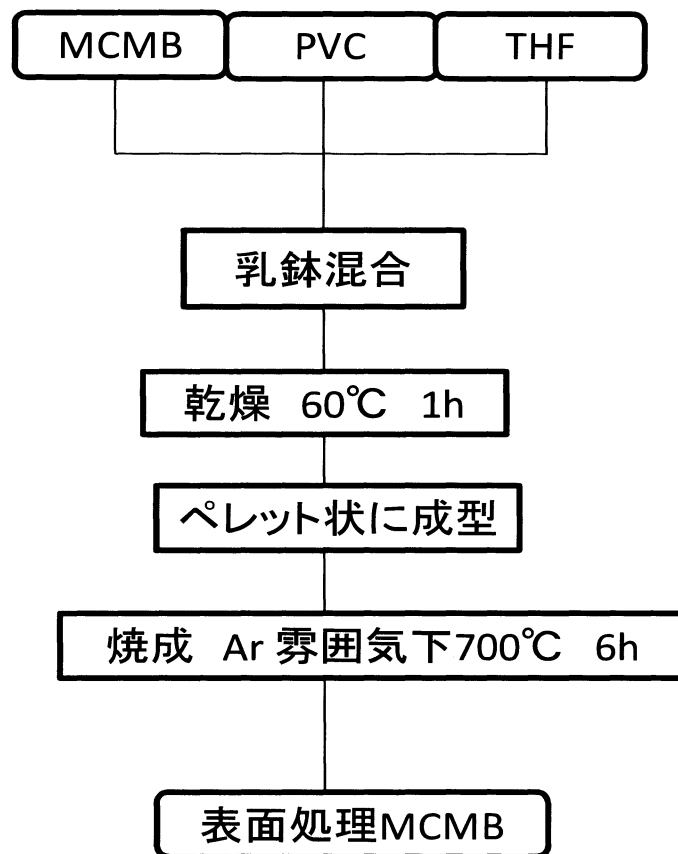


Fig.2-1-3 PVC 処理表面処理方法フローチャート

注 今回実験に使用した PEO の分子量を以下に示す。本研究室のポリマー電解質を用いた研究において、平均分子量 6.0×10^5 の PEO を用いていたことから、本実験においても平均分子量は 6.0×10^5 の PEO を基準として用いた。

- ・ $M_w = 1.0 \times 10^5$
- ・ $M_w = 6.0 \times 10^5$
- ・ $M_w = 5.0 \times 10^6$

また今回使用した黒鉛材料は以下の 5 種類である。

- ・ 層状構造である CGB-20 (日本黒鉛工業株式会社 (粒系 $20 \mu\text{m}$))
- ・ CGB-20 を非晶質物質で表面処理した AGM-Z (日本黒鉛工業株式会社 (粒系 $20 \mu\text{m}$))
- ・ 人造黒鉛のブロックや粒子を切削または粉碎し形成している KS-6 (TIMCAL 製 (粒径 $3-10 \mu\text{m}$))
- ・ 放射状構造の MCMB (大阪ガスケミカル(株)製 MCMB25-28 (粒径 $20-30 \mu\text{m}$))
- ・ MCMB を PVC で表面処理した PVC-MCMB

2-1-4 三極式ラミネートセルの作成方法

ステンレスメッシュ (300mesh) を $2.0 \times 2.5 \text{ cm}$ に切り、リード線となる Cu 箔を $1.5 \times 5.0 \text{ cm}$ に切り取り、ステンレスメッシュと 0.2 cm 重ね合わせスポット溶接した。そして、Ar 雰囲気酸化でステンレスメッシュの淵に幅約 0.3 cm のリチウムを圧着させる。その後、両側に $2.7 \times 2.7 \text{ cm}$ の電解質膜を貼り合わせる。これをアルミラミネートに封入し、真空パックさせ 80°C の乾燥機で 3 時間放置する。その後 Ar 雰囲気酸化で、電解質を貼り合わせたステンレスメッシュの片側に Cu 箔をリード線とした $1.0 \times 1.0 \text{ cm}$ の炭素電極と、もう片側に $1.0 \times 1.0 \text{ cm}$ の金属リチウム (本城金属株式会社製、厚さ $20 \mu\text{m}$) を密着させ、パラフィルムで包み、これをアルミラミネートフィルムに封入し、真空パックさせて完成である。

本研究で用いたセルの構成を Fig.2-3-1 と Fig.2-3-2 に示す

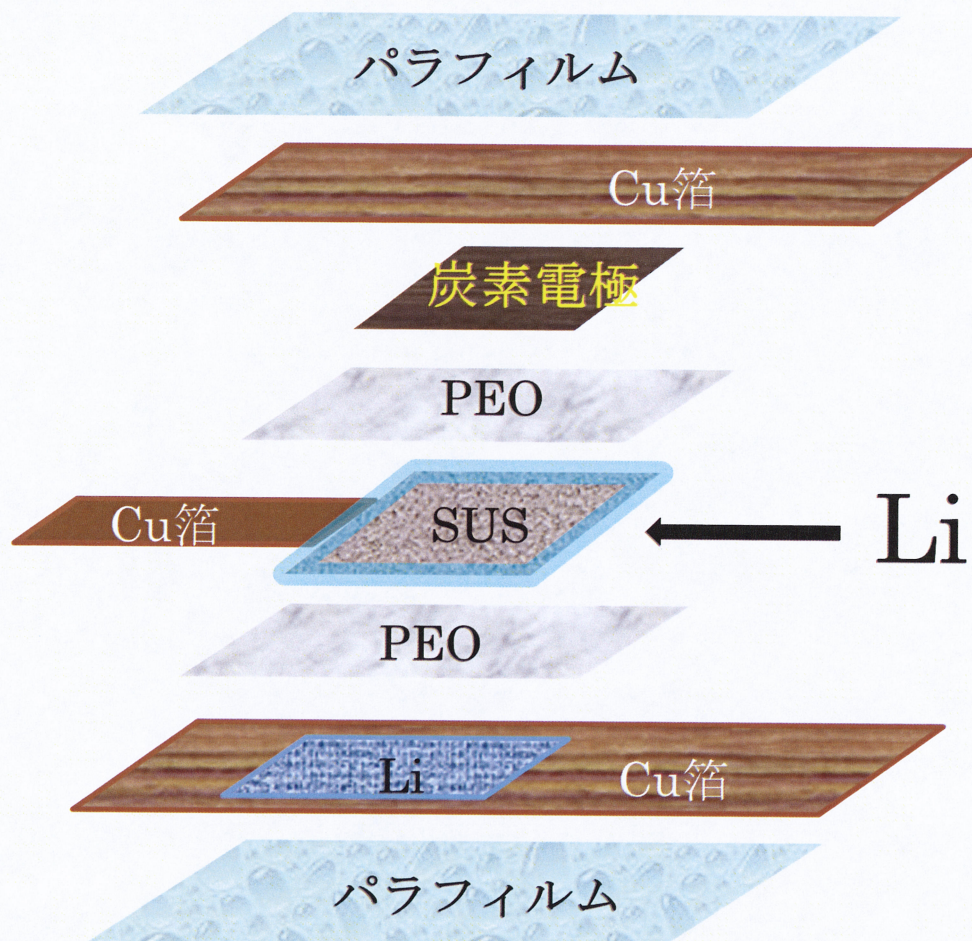


Fig.2-3-1 セル構成



Fig.2-3-1 実際の測定セル

(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、圧力を維持した)

2-2 各種測定

2-2-1 定電流充放電測定

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。

2-2-2 交流インピーダンス測定法

電池の特性を評価する際に、充放電特性測定と並んで代表的な測定に電池の内部抵抗を測定するものがある。抵抗は、電池の中をイオンが移動する際に生じる。電池は電極や電解質から構成されており、電極抵抗や電解質抵抗などそれぞれに固有の抵抗が存在する。また、イオンが電極と電解質などの物質の間を移動する際には、界面抵抗が存在する。

抵抗を測定する方法には、大きく分けて直流法と交流法がある。直流法では上記の電極抵抗、電解質抵抗、界面抵抗などすべてが合わさった結果が得られる。交流法ではそれぞれの抵抗成分を分離して得ることができる。

本実験において、電池の特性に影響を及ぼす抵抗成分を把握するために交流法を採用し、測定にインピーダンスアナライザー(solartron 社製)を用いた。

測定条件は測定周波数 $10^6 - 0.1$ Hz、測定温度 60℃とした。

3 結果

3-1 液系電解質及び PEO 電解質の充放電特性

本研究では電極に黒鉛、電解質に PEO-LiTFSI を用いた電池の研究を行った。黒鉛電極は電解質に有機溶媒を用いた電池においてすでに実用化されている優れたリチウム電池の負極材である。電解質に PEO を用いた電池においても液系電池と同等の特性を示すかが問題である。そこで、まず代表的な液系電解質 EC/DEC LiClO₄(1:1vol%) を用いた電池と、固体電解質 PEO-LiTFSI を用いた電池を作製し定電流充放電測定を用いてその特性を比較した (Fig.3-1)。

その結果、液系電解質と PEO 電解質を用いた放電容量はそれぞれ約 330mAhg⁻¹、300mAhg⁻¹であった。PEO 電解質を用いた場合、液系電解質を用いた場合と比較して放電容量が若干低い、黒鉛の理論容量 372mAhg⁻¹から考えると PEO 電解質を用いた場合約 80%でっており、PEO 電解質を用いた場合においても優れた容量を示すことがわかる。なお、この測定で用いた黒鉛電極の膜厚は先行研究を参考として、30μm である。しかし、サイクルを重ねる毎に PEO 固体電解質を用いたセルでは容量が徐々に減少しておりサイクル特性に問題がある。

そこで本研究では PEO 固体電解質を用いた場合でも容量、サイクル特性の良好なセルの探索を行った。

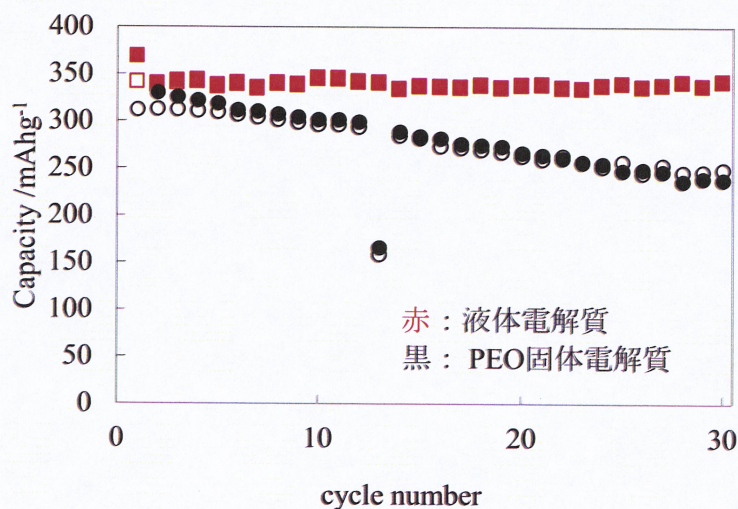


Fig.3-1 液系電解質と固体電解質の充放電特性評価

3-2 混合電極中の PEO の分子量の違いによる充放電試験の結果

液系の電解質の場合と PEO 固体電解質の場合で容量とサイクル特性に差が出たのは電解質-混合電極の抵抗に問題があると考えた。そこで、電解質中の PEO の分子量は一定にし、混合電極に含まれる PEO の分子量を変化させる事で決着性が変化し容量やサイクル特性に影響が出ると考え評価した。

本研究では、電極中に活物質、導電補助剤、PEO 電解質が含まれる混合電極を用いた。活物質は粒径 20-30 μm の CGB-20、導電補助剤に VGCF を使用し、電極中の PEO 電解質には、重量平均分子量 60 万の PEO と電解質塩 LiTFSI を Li:O=1:18 のモル比になるように秤量したものを用いた。また、用いた PEO 電解質膜は重量平均分子量 60 万の PEO と電解質塩 LiTFSI を Li:O=1:18 モル比になるように秤量し用いた。ここで混合電極中に含まれる PEO は分子量が 10 万、60 万、500 万のものをを用いて定電流充放電試験を行った結果を 3-2-a,3-2-b,3-2-c に示す。

その結果、分子量が 10 万、60 万、500 万の PEO を用いた電池のそれぞれの 5 サイクル目の放電電容量は 350mAhg⁻¹,300mAhg⁻¹,120mAhg⁻¹ となった。このことから、混合電極中に含まれる PEO の分子量が高くなると放電容量もそれに伴って向上する傾向がみられた。

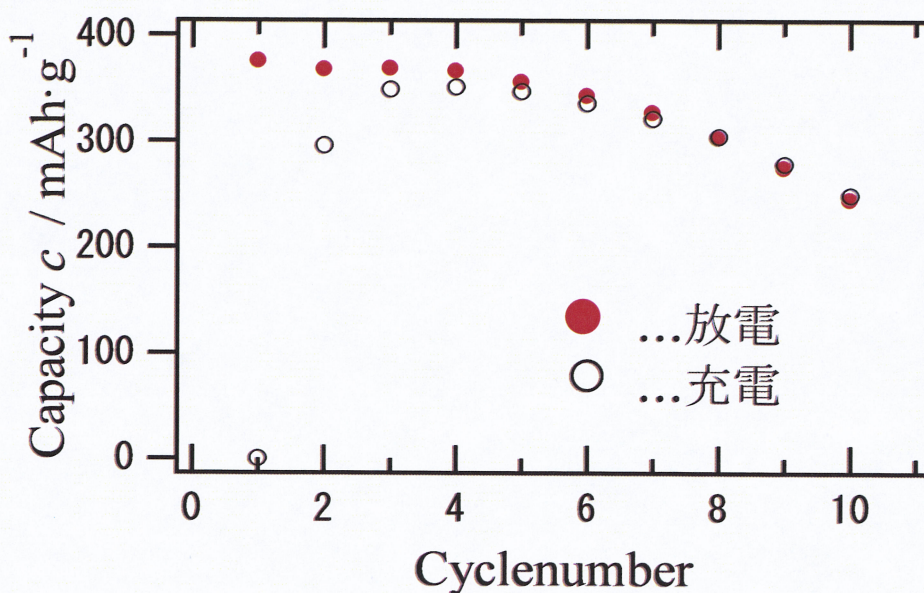


Fig3-1-a 電極中に含まれる PEO の分子量が 10 万である充放電特性

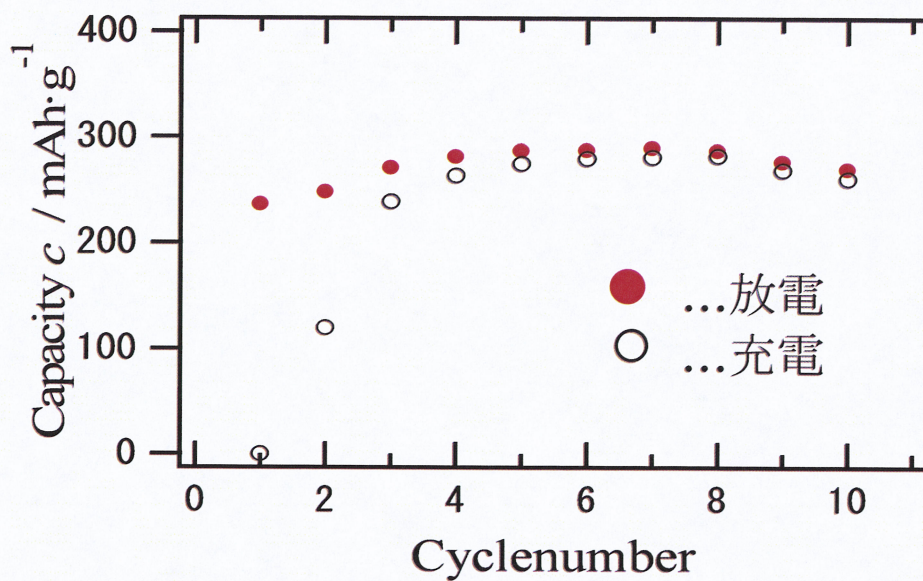


Fig3-2-b 電極中に含まれる PEO の分子量が 10 万である充放電特性

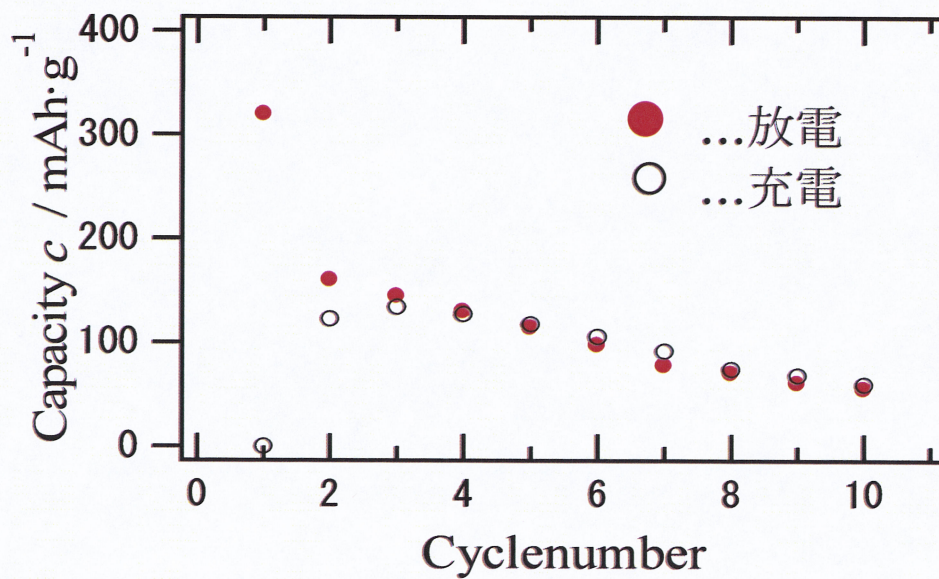


Fig3-2-c 電極中に含まれる PEO の分子量が 10 万である充放電特性

3-3 混合電極中の PEO の分子量の違いによるインピーダンス測定の結果

容量と充放電効率が抵抗とどのような関係にあるのかを交流インピーダンス法を用いて評価した。

測定を行った電池の構成は黒鉛-VGCF-PEO₁₈LiTFSI/PEO-LiTFSI/リチウムから構成されている。電解質の PEO の分子量は 6×10^5 。測定条件は測定周波数 10^6 -0.1Hz、測定温度 60℃、において測定した。一般に電池のインピーダンスの周波数依存性は、その電池の等価回路により決まる。Fig.3-3-1 に示すような等価回路を規定すると、図に示したような Cole-Cole プロット（インピーダンスの実数部と虚数部平面で表示）が得られる。Cole-Cole プロットにおいて抵抗は半円として現れる。また、卒業研究において各抵抗成分の特定を行った結果¹²⁾、以下に示すことが分かっている。

R1：電解質抵抗

R2：電解質-Li 電極の抵抗

R3：電解質-黒鉛電極抵抗

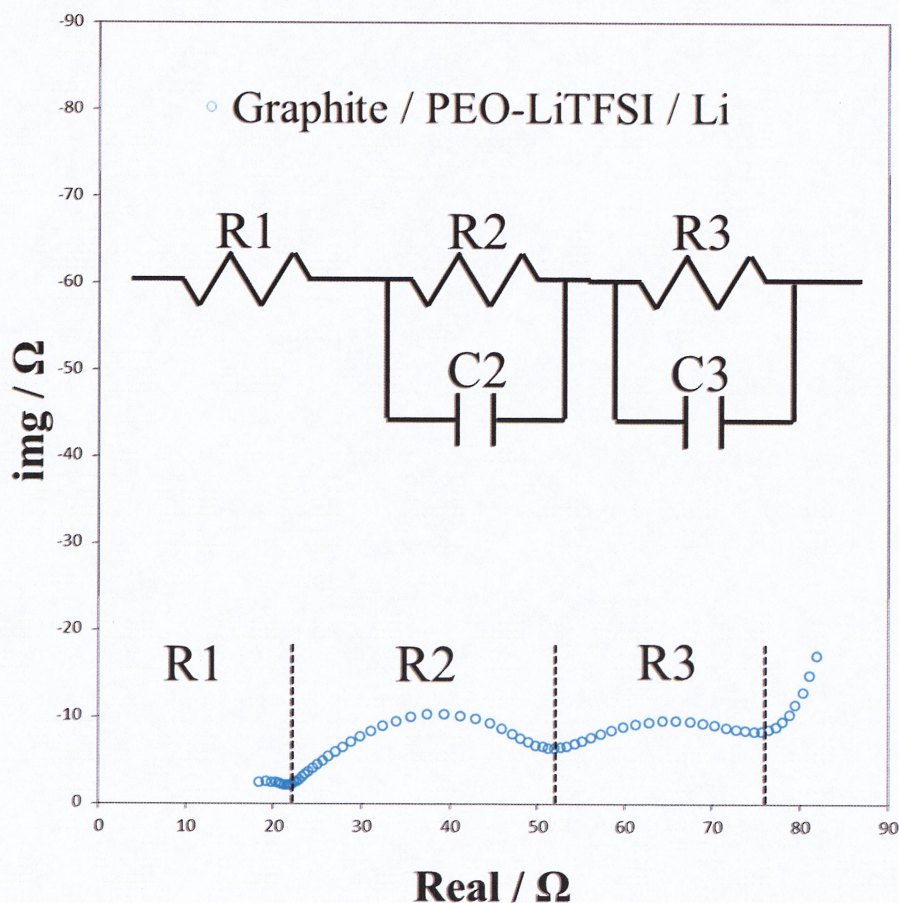


Fig.3-3-1 Graphite/PEO-LiTFSI/Li Cole-Cole Plot

混合電極中に含まれる PEO の分子量を変化させた際の交流インピーダンス測定結果を Fig3-3-2 に、等価回路より算出した各抵抗成分の抵抗値を Table.3-3-3 に示す。

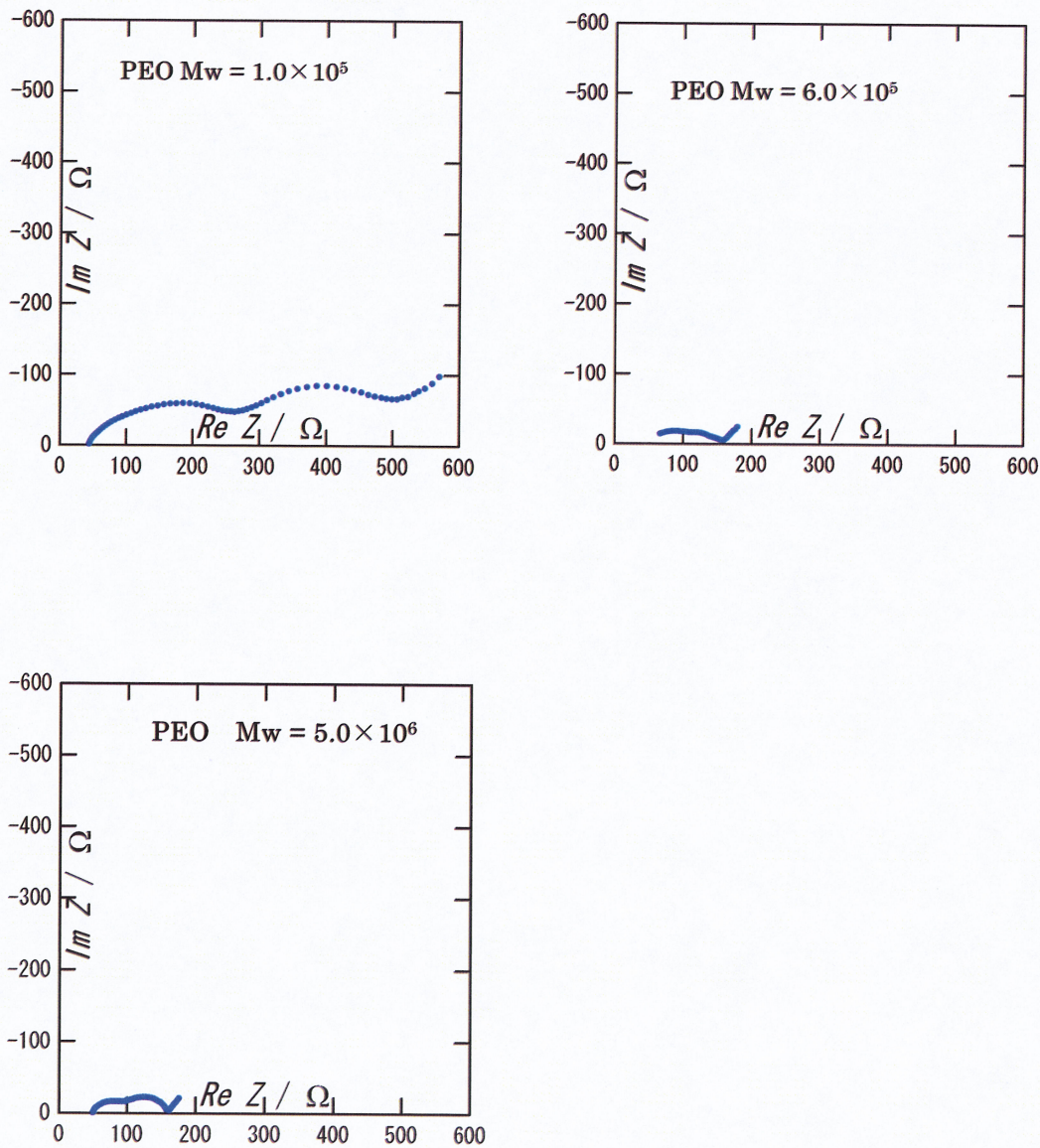


Fig.3-3-2 混合電極中に含まれる PEO の分子量を変化させた Cole-ColePlot (Li 挿入後)

PEO の分子量[Mw]	1.0×10^5	6.0×10^5	5.0×10^6
電解質抵抗[Ω]	50	50	50
電解質-Li 電極の抵抗[Ω]	250	70	50
電解質-黒鉛電極抵抗[Ω]	250	65	50

Table. 3-3-3 混合電極中に含まれる PEO の分子量の違いによるインピーダンス結果

Table.3-3-3 より、電解質抵抗はほぼ同じ値を示している。これは、同一の電解質膜を用いており膜厚、面積共に同じだったためである。電解質-黒鉛電極の抵抗に差が見られたのはLiが黒鉛電極に挿入する際に低分子量のPEOを用いたセルほど挿入とは別の副反応が起きてしまい容量が小さくなったと考えられる。また Table3-3-4 より容量の大きさと電解質-黒鉛電極の抵抗値は関係していることがわかった。容量が大きいほど抵抗は小さく、逆に容量が小さいほど抵抗値が大きくなる結果になった。

PEO の分子量[Mw]	1.0×10^5	6.0×10^5	5.0×10^6
5 サイクル目の放電容量 [mAhg-1]	120	300	350
電解質-黒鉛電極の抵抗[Ω]	250	65	50

Table. 3-3-4 放電容量と電解質-黒鉛電極抵抗値の比較

3-4 電極中の黒鉛を変化させた際の充放電試験の結果

電極中に含まれる PEO の分子量を変化させると容量に違いが出る事がわかった。次にどの黒鉛を用いれば容量、充放電効率の二つの点で良好な結果が出るのか実験を行った。ここで使用した黒鉛は、CGB-20,AGM-Z,MCMB,KS-6 の 4 種類である。また、電解質に使用した PEO の分子量は 60 万と固定してセルを構成した。その結果を Fig3-4-a, Fig3-4-b, Fig3-4-c, Fig3-4-d に示す。そして、容量と充放電効率を比較した表を Table3-4-1 に示す。

その結果、容量が大きかったのは MCMB であった。この理由としては MCMB の構造は放射状であるためどの角度からでもリチウムが入るために容量が大きくなったと考えられる。また充放電効率の面では AGM-Z が良好な結果を示した。これは、AGM-Z が CGB-20 の周りに非晶質の物質で覆っているため Li が黒鉛電極に挿入する際に起きる副反応がほとんど起きなかったため良好な充放電効率を示したのだと考えられる。

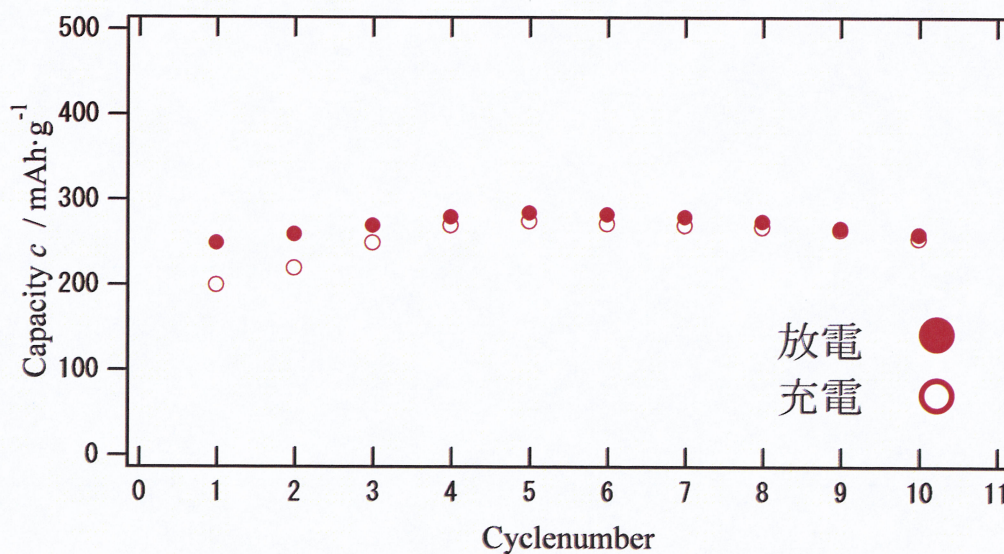


Fig3-4-a CGB-20 を使用したセルの充放電試験の結果

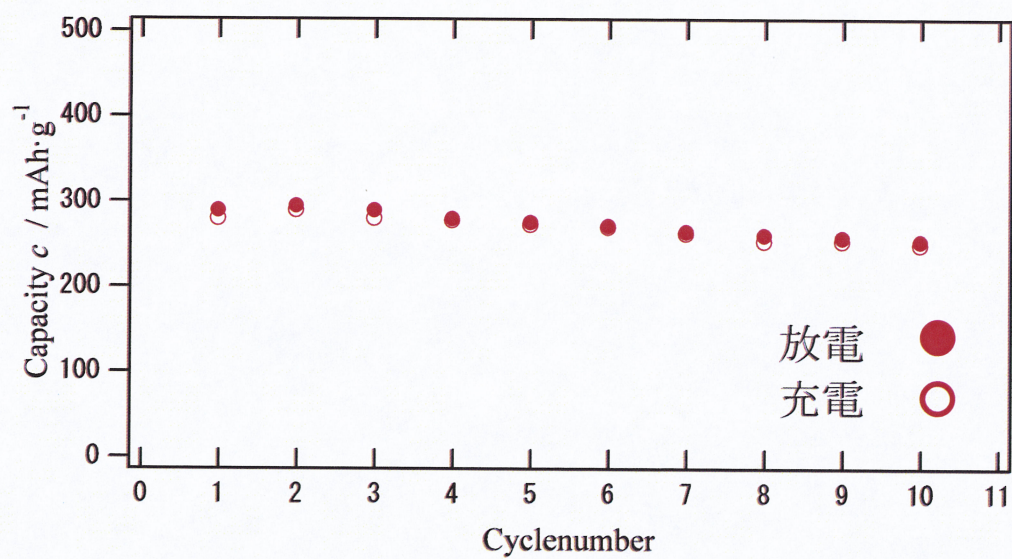


Fig3-4-b AGM-Z を使用したセルの充放電試験の結果

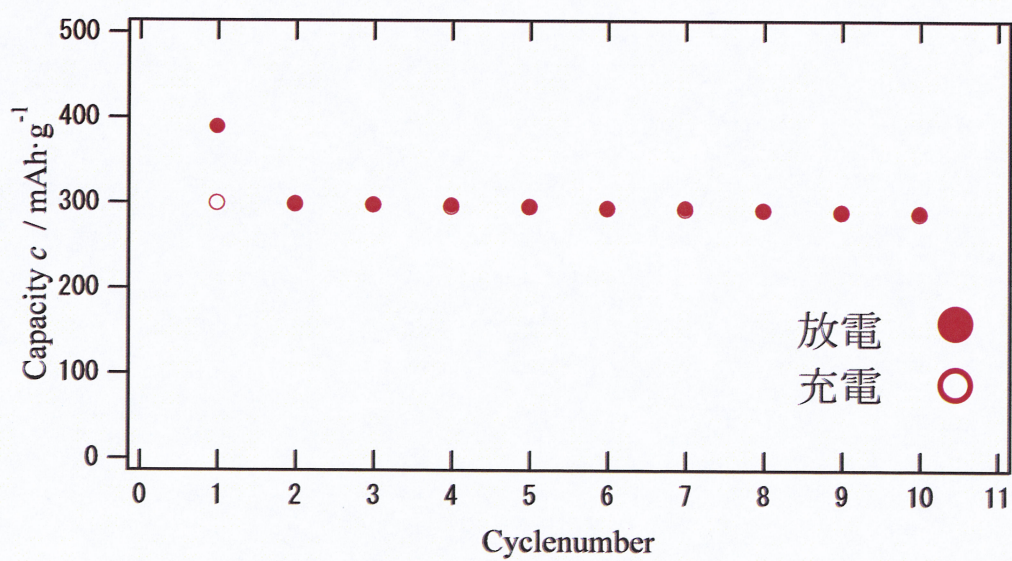


Fig3-4-c MCMB を使用したセルの充放電試験の結果

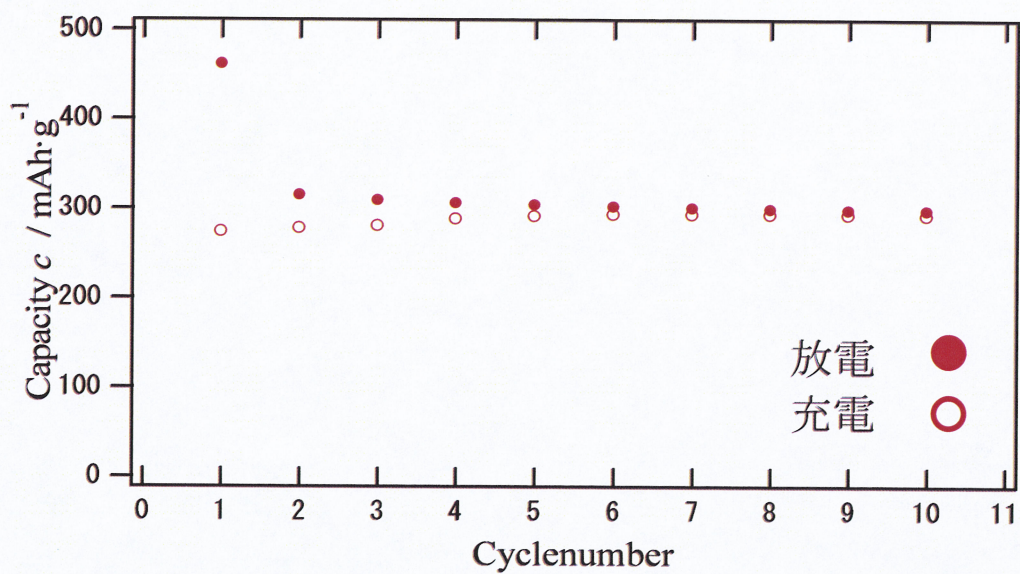


Fig3-4-d KS-6 を使用したセルの充放電試験の結果

	第一放電の容量 [Ah/kg]	第一充電の容量 [Ah/kg]	充放電効率 [%]
CGB-20	250	170	67
AGM-Z	290	275	94
MCMB	380	290	75
KS-6	470	300	64

Table3-4-1 容量と充放電効率を比較した表

3-5 電極中の黒鉛を変化させた際のインピーダンス測定の結果

充放電容量と充放電効率が界面抵抗値とどのような関係にあるかを調べるためにインピーダンス測定を行った。条件は前回と同様にして行った。その結果を Fig3-5-1 に示す。また放電容量と界面抵抗値の相関関係を Table3-5-2 に示した。

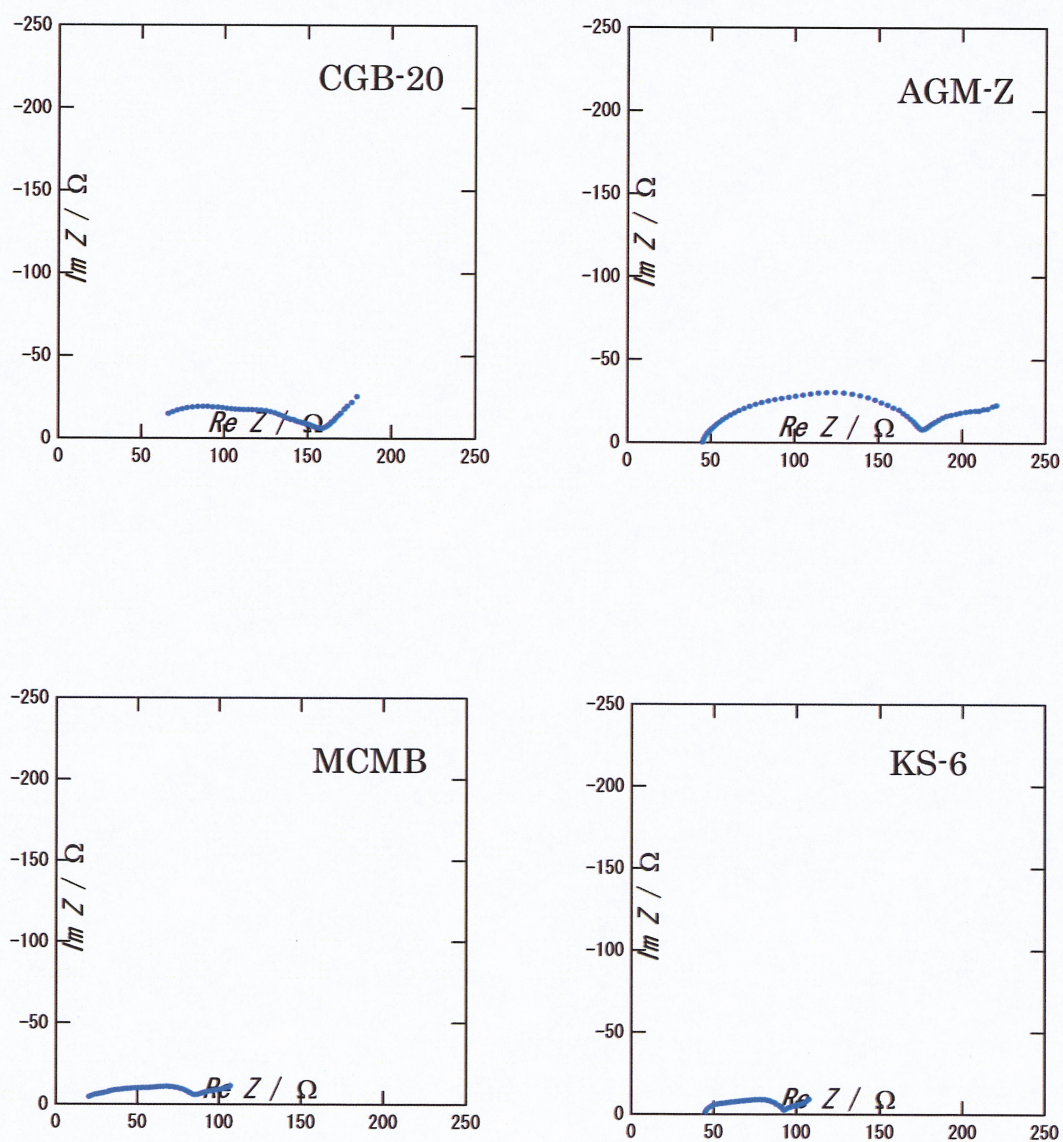


Fig3-5-1 インピーダンス測定の結果

黒鉛の種類	第一放電容量 [Ah/kg]	充放電効率 [%]	G/PEO 界面の抵抗[Ω]
CGB-20	260	50	60
AGM-Z	280	90	85
MCMB	380	75	40
KS-6	470	64	30

Table3-5-1 放電容量と界面抵抗値の相関図

Table3-5-1 を見ると放電容量が大きい KS-6 や MCMB は黒鉛電極-電解質の抵抗値が小さくなっているのがわかる。逆に、放電容量が小さい CGB-20 や AGM-Z は黒鉛電極-電解質の抵抗値が大きくなっていることがわかる。また充放電効率と黒鉛電極-電解質の抵抗値の関係性はみられなかった。

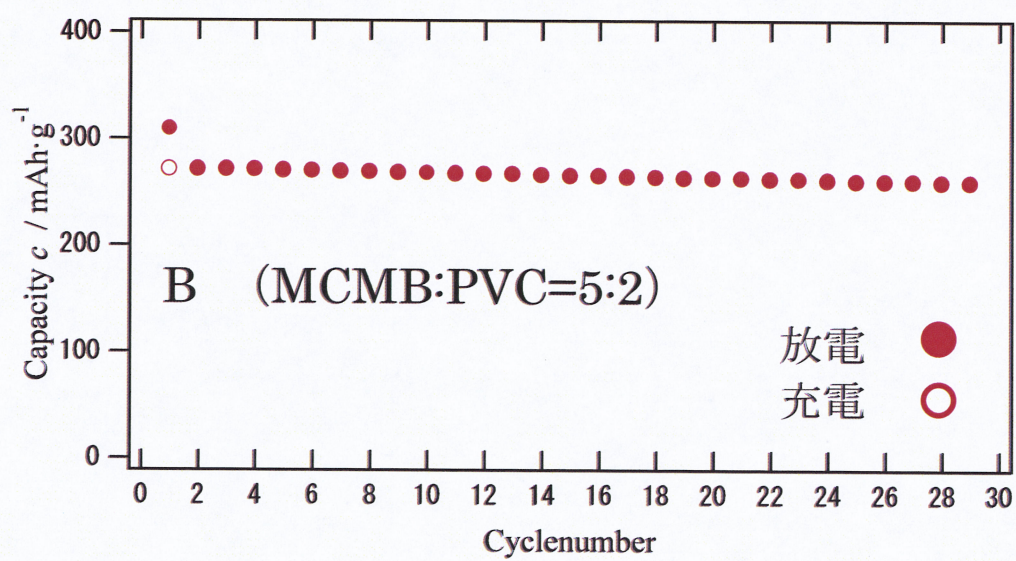
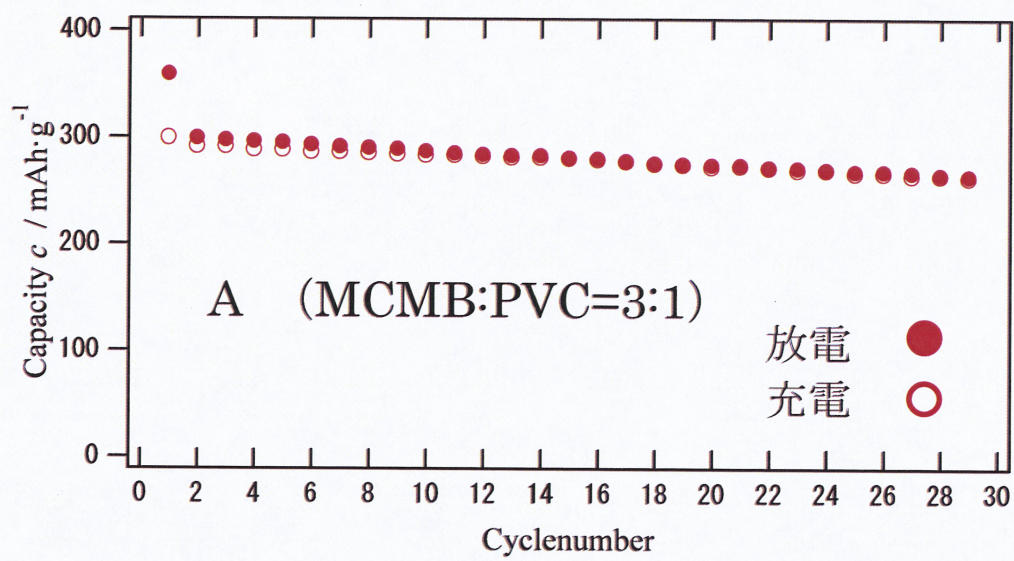
3-6 表面処理を行った MCMB の充放電試験の結果

3-5 の実験結果より 4 種類の中で MCMB が容量、充放電試験共に良好だった。しかし充放電効率だけでみると、周りを非晶質物質で覆われている AGM-Z が一番良好な結果を示していた。

そこで MCMB の周りに非晶質物質をコートすることで MCMB 単体より充放電効率が改善されるのではないかと考えた。その方法として、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 加熱すると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。

そして本研究では MCMB:PVC の比率が A(3:1)、B(5:2)のものを生成し電極を構成し今までの実験と同様に充放電試験を行った。充放電試験の結果を Fig3-6-1 に示し、さらに容量と充放電効率、サイクル特性の関係を Table3-6-1 に示す。

充放電試験の結果より、周りをコートすると充放電効率が上昇することがわかった。さらに PVC の比率が多いと充放電効率とサイクル特性がより良好になるとわかった。これは、黒鉛電極-電解質の接触性が上がる為だと考えられる。また充放電効率に関しては PVC でコートすることによりリチウムイオンが挿入する際に MCMB 単体と比べて副反応が起きなかったため上昇したと考えられる。しかし、容量に関して比較すると MCMB 単体が一番大きくなった。これは PVC をコートすることによりリチウムイオンの入るスペースが減少し容量の劣化に繋がったと考えられる。



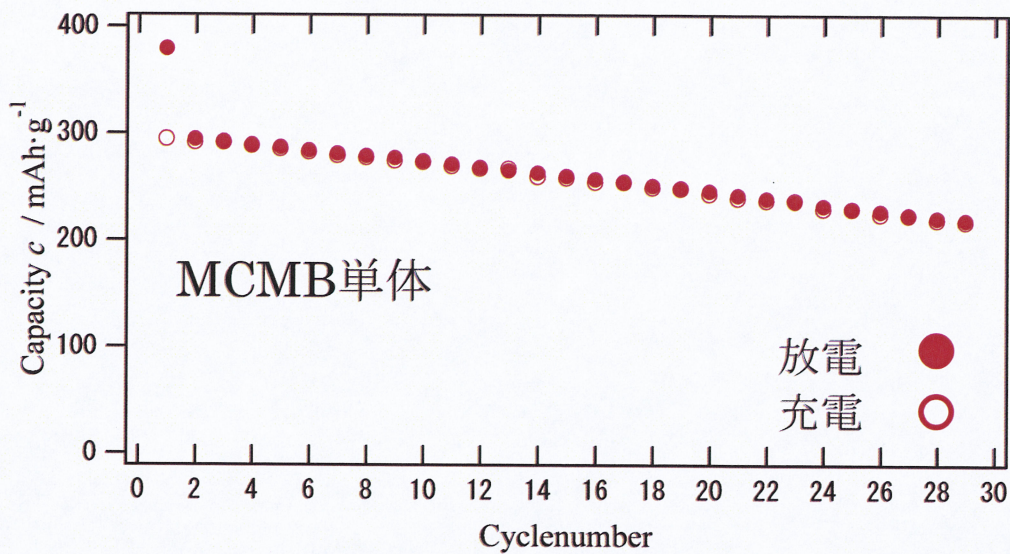


Fig3-6-1 充放電試験の結果

	第 1 放電容量 [Ah/kg]	第 1 充電容量 [Ah/kg]	第 20 放電容量 [Ah/kg]	充放電効率 [%]
A (MCMB:PVC=3:1)	360	300	280	83
B (MCMB:PVC=5:2)	310	270	265	86
MCMB 単体	380	295	240	76

Table3-6-1 容量、サイクル特性、充放電効率関係図

3-7 表面処理を行った MCMB のインピーダンス測定の結果

今回も前回の実験と同様にインピーダンス測定を行い充放電容量と充放電効率が界面抵抗値とどのような関係にあるかを調べた。その結果を Fig3-7-1 に示す。また放電容量、黒鉛電極・電解質の界面抵抗値の関係を Table3-7-1 に示す。

インピーダンス測定の結果は前回の実験の結果と同様に抵抗値の小さいものほど容量が大きくなることがわかった。また抵抗値と充放電効率の関係も今回の実験では関連しなかった。

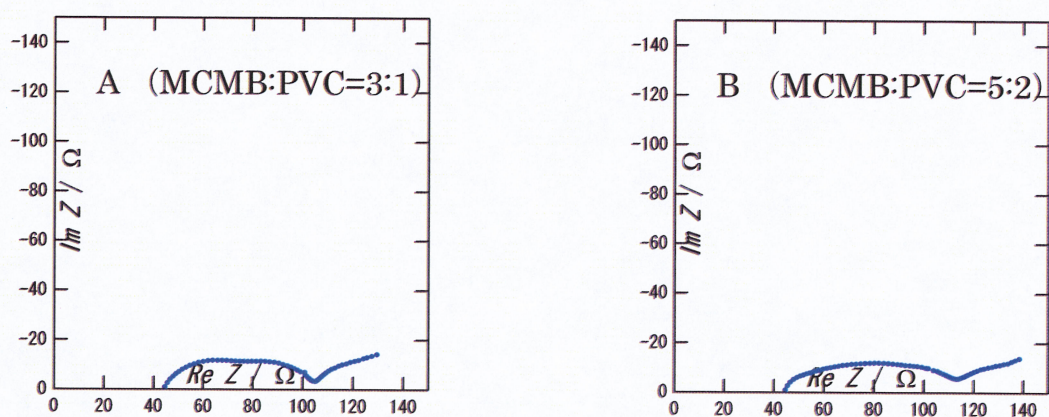


Fig3-7-1 インピーダンス測定の結果

黒鉛の種類	第一放電容量 [Ah/kg]	充放電効率 [%]	G/PEO 界面の抵抗 [Ω]
A (MCMB:PVC=3:1)	360	83	30
B (MCMB:PVC=3:1)	310	86	40
MCMB	390	76	25

Table3-7-1 放電容量、充放電容量、黒鉛電極-電解質の界面抵抗値の関係図

4 総括

本研究では黒鉛電極中に含まれる PEO の分子量を増加させると容量が向上する事がわかった。また放射状の構造を持っている MCMB を用いると他の構造の黒鉛に比べて容量が上昇する事もわかった。さらに、MCM に PVC をコートすることで充放電効率、サイクル特性共に良好になる結果を示した。

先行研究において固体の PEO 電解質を用いた電池と液系の PEO 電解質を用いた電池を比べると容量や充放電効率やサイクル特性が劣化する結果が報告されていた。

そこで電極中に含まれる PEO 分子量を変化させる事で黒鉛電極-電解質の接触性を向上させることで容量が増加すると考えた。その結果、PEO の分子量が高いほど放電容量が増加する傾向が得られた。また、その際の電池内部の抵抗を交流インピーダンス法により測定した結果、分子量が増加すると黒鉛電極-電解質の抵抗が減少する傾向が得られた。これらのことから、黒鉛電極中の PEO 分子量を増加させると黒鉛電極の抵抗が減少し、放電容量が向上したと考えられる。

次に黒鉛の種類によって容量や充放電効率や界面抵抗値などがどのように変化するか実験した。使用した黒鉛は CGB-20,AGM-Z,MCMB,KS-6 の 4 種類である。その結果容量の面では MCMB が良好であった。この理由として、MCMB は放射状構造になっているためにどの方向からでもリチウムイオンが入りやすく容量が大きくなったと考えられる。また充放電効率の面では AGM-Z が良好であった。これは AGM-Z の表面が非晶質物質で覆われており初期の副反応が起きにくくなり充放電効率が良好であったと考えられる。またインピーダンス測定から黒鉛電極-電解質の抵抗値が小さいほど放電容量が大きくなる関係性が見られた。

以上のことから、容量が大きかった MCMB に非晶質物質をコートすると充放電効率も良好な黒鉛ができると考えた。そこで MCMB に PVC 処理を施すことで電極材料表面に非晶質炭素をコーティングし同実験を行った。その結果、容量は MCMB 単体には劣るが充放電効率、サイクル特性が向上する結果になった。容量が減少した理由は、非晶質物質をコートすることによりリチウムイオンが入るスペースが少なくなり容量の劣化に繋がったと考えられる。充放電効率が上昇したのは非晶質物質をコートすることにより、リチウムイオンが挿入する際に起きる副反応が減少したためと考えられる。また、サイクル特性が向上した理由は、黒鉛電極-電解質の接触性が高まったためと考えられる。非晶質物質の量によって容量、充放電効率、サイクル特性に互いが出ることもわかった。

これらのことから黒鉛電極に含まれる PEO の分子量の大きいものと MCMB に PVC をコートした黒鉛を用いると容量、充放電効率、サイクル特性がさらに良好な電池が期待できる。

PEO の分子量の変化や黒鉛の表面処理などで全ての面で良好な結果が出たものの実現にはまだ時間がかかるのでもう少し細かい実験とさらなる改善をしなければいけない。

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) Yong-Tae Kim, Eugene S. Smotkin Solid State Ionics 149(2002)29-37
- 8) S.Lascand, M.Perrier, A.Vallee, S.Besner, and J.Prud'homme Macromolecules, 1994, 27(25), pp7469-7477
- 9) J. Przyluski, K. Such, H. Wycisłk, W. Wieczorek, Synthetic Metals, 35, 241-247 (1990)
- 10) H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, H. J. Sohn, J. Electrochem. Soc. 147, 2462 (2000).
- 11) 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).
- 12) 齊藤 大樹 三重大学博士前期課程論文、平成 21 年度
- 13) 伊藤 友一 三重大学博士前期課程論文、平成 22 年度