

リチウム二次電池用  
架橋ポリマー電解質に関する研究

A study on cross-linked polymer electrolyte  
for lithium batteries

平成 23 年 9 月

上野 雅弘

# 目次

1 序論	pp. 1-10	
1.1 エネルギーの変換と貯蔵	.....	1
1.2 電池	.....	1
1.3 リチウムイオン二次電池	.....	2
1.4 全固体リチウム二次電池	.....	3
1.5 固体電解質	.....	4
1.5.1 無機固体電解質	.....	5
1.5.2 有機ポリマー電解質	.....	6
1.6 結晶性ポリマー電解質の低温におけるイオン伝導性向上の試み	.....	7
1.6.1 可塑剤	.....	7
1.6.2 無機添加剤	.....	7
1.6.3 リチウム塩	.....	7
1.6.4 側鎖の付与	.....	8
1.6.5 ポリマーブレンド	.....	9
1.6.6 ポリマー分子鎖の架橋	.....	9
1.7 参考文献	.....	11
2 研究の目的	.....	14
3 架橋電解質膜の作製とその特性について	pp.15-61	
3.1 電解質材料	.....	15
3.2 電解質膜作製手順	.....	15
3.3 測定	pp.16-19	
3.3.1 ラミネート型セル	.....	16
3.3.2 固体分率測定(solid phase content)	.....	17

3.3.3	イオン伝導率評価	17
3.3.4	ガラス転移点評価	17
3.3.5	リチウムイオン輸率測定	17
3.3.6	熱安定性評価	18
3.3.7	電気化学安定性評価	19
3.3.8	Li/SPE 界面抵抗温度依存性評価	19
3.3.9	デンドライト形成評価	19
3.4	電解質膜組成の表記について	20
3.5	結果と考察 pp.21-59	
3.5.1	架橋電解質膜の外観	21
3.5.2	架橋電解質膜内の固体分率	22
3.5.3	架橋電解質膜のイオン伝導性	26
3.5.4	架橋電解質膜の安定性	37
3.5.5	Li/SPE 界面抵抗の温度依存性	45
3.5.6	界面抵抗低減の方策	47
3.5.7	リチウムデンドライト成長について	52
3.6	結論	60
3.7	参考文献	62
4	架橋電解質膜を用いた電池の充放電特性 pp.64-71	
4.1	電極材料	64
4.2	塗布電極作製手順	65
4.3	電池作製	65
4.4	充放電測定	66
4.5	電池構成の表記について	66

4.6 結果と考察	pp.67-70
4.6.1 架橋電解質膜を用いた電池の温度特性.....	67
4.6.2 架橋電解質に用いた PEGDME の分子量依存性.....	69
4.6.3 架橋電解質膜を用いた電池の電流密度依存性.....	69
4.7 結論.....	71
5 総括.....	72
6 謝辞.....	73
7 投稿論文・学会発表リスト.....	74

# 1 序論

## 1.1 エネルギーの変換と貯蔵

エネルギー分野に注目が集まっている昨今、エネルギーと一口に言っても位置エネルギー・運動エネルギーから始まり、熱エネルギー、電気エネルギー、光エネルギーなど、様々な形態がある。これらのエネルギーを、必要な時に必要な形で必要な量だけ上手く運用する事で我々の生活は成り立っている。但し、ある種のエネルギーを得るためには必ず同等のエネルギーを別の箇所（エネルギー源）から引き出す必要がある。また、我々の使用しているエネルギーは元のエネルギーの形態から変換されて利用されているものがほとんどである。殊、人類の産業的発展には石炭・石油に代表される化石燃料がエネルギー源として主要な役割を担ってきた。しかしながら、化石燃料の蓄積期間は非常に長期にわたるため、地球に数十億年かけて蓄積されたエネルギー資源が近年の人類の産業的発達により著しく消費され続けており、その消費スピードから石油で 42 年、石炭で 133 年後には完全に枯渇するとの報告もある（資源エネルギー庁 HP）[1]。

このような問題を鑑みて、人類は新たなエネルギー源の探索、または永続的に使用できるエネルギーを求め、自然エネルギーの利用やエネルギーの貯蔵、再利用という方向に技術的発展の歩みを進めている。

## 1.2 電池

我々の生活に深く関わるエネルギー形態の一つとして電気エネルギーが挙げられる。家庭で使用される電気は発電所から送電線を伝ってくるものが主流であるが、最近では太陽光発電や家庭用燃料電池などの自家発電方式も徐々にではあるが取り入れられつつある。いずれにしても、電気エネルギーを引込み線を通じて適所に割り当てているのが現状であるが、電気エネルギーは必ずしもコードつきで引き込むことでしか利用できないというわけではない。電池とい

う化学反応エネルギーを電気エネルギーに変換できるワイヤレスで持ち運び可能な電気貯蔵庫を人類は発見し、各々の生活に役立ててきた。この電池のおかげでTVのリモートコントローラーや、懐中電灯など、外部からの配線を必要としない電子・電気機器の使用が可能となっている。

電池の歴史は古く、2000年以上前にメッキ技術に利用されたと考えられるバグダッド電池をはじめ、イタリアのガルバーニが電池のきっかけを作り、ボルタが電池の原理を理論付けて(1800年)以来、ダニエル電池(1836年)、ルクランシェ電池(1866年)など様々な構成の電池が発明されてきた[2]。上記の電池は全て、一度化学物質の形で蓄えたエネルギーを電気として使い切った後(放電した後)再び充電する事のできない一次電池である。これに対して何度も繰り返し充電-放電が可能な二次電池は、プランテが1859年に鉛蓄電池を開発して以来、Ni-Cd電池やNi-金属水素化物電池など、いくつかの方式で実用化に成功している。特に近年では、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブルデバイスの発達と共に、これまでの二次電池に比べより高いエネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池の普及と性能の改良が目覚ましい。

### 1.3 リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は模式図 1.1 に示すように、正極材料と負極材料のそれぞれの結晶構造の中にリチウムイオンが挿入脱離することで、電流が生じる系である。充電時には正極材料の中から負極材料の中に電解質を通じてリチウムイオンが移動し、放電では逆に負極材料の中から正極材料の中にリチウムイオンが移動する。市販のリチウムイオン電池では正負極材料に層状化合物が用いられており、リチウムイオンは層間に位置する。充放電の間、リチウムイオンは正・負極の層間を出入りするだけで電極の結晶構造の再配列は基本的に生じない。これをインターカレーションまたはホスト・ゲスト反応と呼ぶ。電解質には、 $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiClO}_4$ などのリチウム塩をエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)の混合溶媒やプロピ

レンカーボネイト(PC)に溶かした電解液が一般に使用されている。また、正極と負極の短絡を防止するために、両極間にセパレータが配置されており、その中に電解液が含浸している形式をとる事が多い。

リチウムイオン二次電池の実用化はSONYが1991年に発表したものが先駆けとなり、携帯電話やノートパソコンなど、今日の我々の生活にとって欠かせないデバイスに組み込まれている。

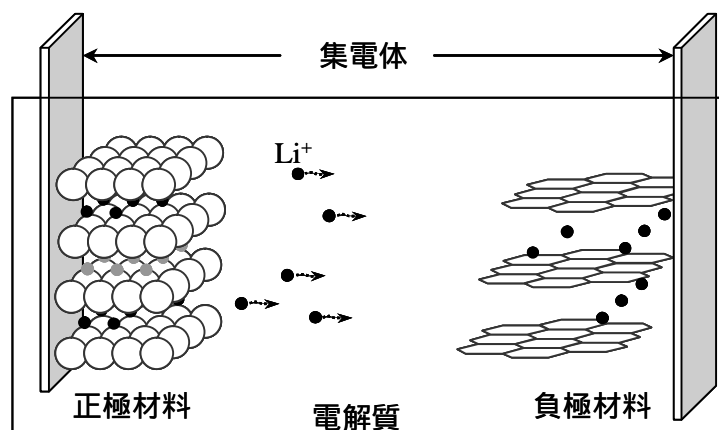


図 1.1 : リチウムイオン二次電池模式図

#### 1.4 全固体リチウム二次電池

リチウムイオン二次電池の近年の開発動向は、特に電気自動車への搭載を目的としたものが盛んであり、米国の ABR プログラムや中国の 863 プロジェクトなど、世界中で国家プロジェクトが組まれる動きもある[3]。

このような用途に対する電池には高出力・高容量が求められるとともに安全性への配慮も欠かす事は出来ない。安全性に大きく関わる電池構成部材には次の二種類が挙げられる。一つはリチウム金属である。リチウム金属は水との反応性が非常に高く、その反応過程で水素を発生

すると同時に非常に大きい発熱反応を示す。また、二次電池における充放電の繰り返しによりリチウム金属負極表面より樹枝状リチウム（リチウムデンドライト）を形成し、そのリチウムデンドライトが正極側に達する事で短絡/通電を起こし局所的な大電流が生じることで高熱を発生する。実用化されている電池系では負極材料にリチウム金属ではなく炭素系材料を用いており、過充電にならない限りデンドライト形成は生じにくいものとされているが、やはりその危険性はゼロではない。もう一つの要因は電解質成分である。従来の液体電解質は溶媒に可燃性の液体が用いられており、前述のような発熱挙動が生じた際に発火源となり得る可能性が大きい。これら二つの要因を解決する事で、リチウムイオン二次電池に対する安全性の飛躍的な向上が見込まれる。

リチウムイオン二次電池の安全性向上の方策として電解液に不燃性のイオン液体を使用する試みや難燃性の固体電解質の開発が挙げられる。中でも、固体電解質は上記の課題を解決できる上に、液漏れなどの危険性が少ないという利点がある。また、外装缶を必要としないため電池形状の自由度も高く、様々な用途への展開が容易である。このような固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池は今後の電池開発の主軸を担うと考えられる。

## 1.5 固体電解質

固体電解質とは従来は液体成分で構成されていた電解質（電解液）を固体で構成したものであり、安全性や漏液性に配慮したものを表す。固体電解質には、大きく無機固体電解質と有機ポリマー電解質の二種類が挙げられる。表 1.1 に代表的な固体電解質の例とその導電特性についてまとめたものを示す。



表 1.1 : 固体電解質の種類と導電特性

固体電解質種	組成	導電率 (S cm <sup>-1</sup> )	活性化エネルギー (kJ mol <sup>-1</sup> )
無機固体	Li <sub>1.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> Al <sub>0.3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7×10 <sup>-4</sup> (R.T.)	30
	Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (orthorhombic)	1.5×10 <sup>-4</sup> (5 )	37
	Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (glass)	10 <sup>-3</sup> (R.T.)	-
	Li <sub>3.3</sub> PO <sub>3.9</sub> N <sub>0.17</sub>	2.2×10 <sup>-6</sup> (R.T.)	54
	La <sub>2.3-x</sub> Li <sub>3x</sub> TiO <sub>3</sub> (x 0.1)	1×10 <sup>-3</sup> (R.T.)	29-31
有機ポリマー	HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>n</sub> -H - LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-6</sup> (R.T.)	結晶化前後で変化

### 1.5.1 無機固体電解質

電解質に無機固体材料を用いたものであり、主に硫化物系と酸化物系材料に関する研究報告が多数上げられている [4,5,6]。また、過冷却状態を経由して作製される固体ガラスセラミクスは室温におけるイオン伝導度が 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> 台を示すものも報告されている[7]。さらに、このようなガラスセラミクスの最大の特長はリチウムイオンの輸率が 1 ということである。しかしながら、これらの無機固体では電極材料との物理的接触性が悪いため、電極-電解質間の界面状態の改善が課題となっている。

## 1.5.2 有機ポリマー電解質

電解質に有機ポリマーを用いたものであり、極性を持つ有機ポリマーと有機または無機リチウム塩からなる。ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリエチレンイミン(PEI)などが研究対象として挙げられる。中でも PEO のようなポリエーテル系の材料は比較的高いイオン伝導性を示す。また、無機固体電解質に比べ電極材料との接触性にも優れる。

PEO を主体としたポリマー電解質については、Wright が 1975 年に PEO とアルカリ金属塩の組み合わせが固体のままイオン伝導性を示す事を明らかにした後[8]、Armand がそれをポリマー電解質材料として全固体ポリマー電池の可能性を示して[9]以降様々な報告がされている。

PEO 電解質内のリチウムイオンの配位状態を図 1.2 に示す。リチウムイオンはポリマー分子鎖中の 4 つの酸素に強く配位し、ポリマー分子鎖の運動(セグメント運動)によって電極間を輸送される。このようなリチウムイオン輸送機構のため、ポリマー電解質には大きな課題がある。上記のようにポリマー電解質内のリチウムイオンはポリマー鎖のセグメント運動によって輸送されているが、ポリマーの融点温度以下で分子鎖が整列する結晶化が始まり、リチウムイオンの輸送を阻害するため(図 1.3)、常温域でのイオン伝導性が極めて低くなってしまふ。

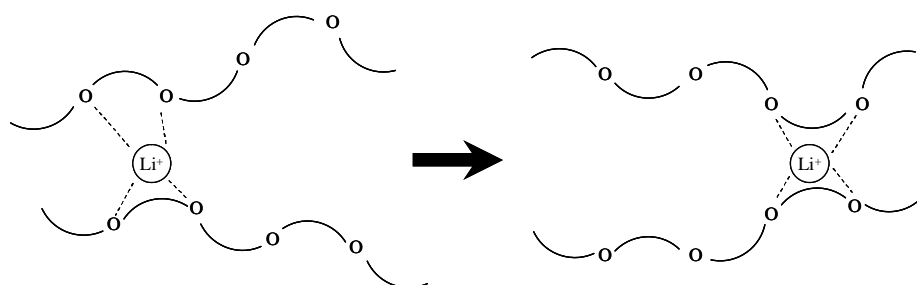


図 1.2 : PEO 電解質中のリチウムイオン移動

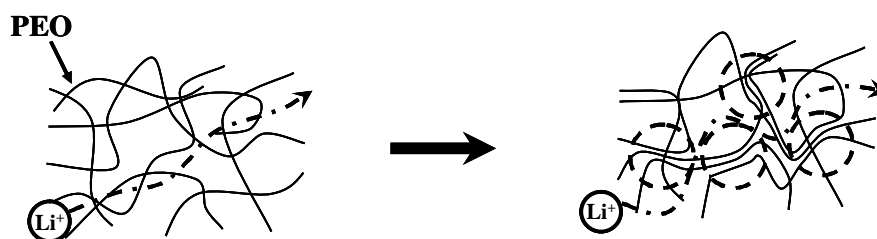


図 1.3 : PEO 鎖の結晶化によるリチウムイオン移動経路の阻害

## 1.6 結晶性ポリマー電解質の低温におけるイオン伝導性向上の試み

前項でも述べたように、比較的高いイオン伝導性を持つ PEO のようなポリエーテル系ポリマー電解質では、融点以下で生じるポリマー分子鎖の結晶化に伴い、常温域におけるリチウムイオン伝導性が大きく低下する。しかしながら、ポリマー電解質を用いたリチウムイオン電池を従来の電解液系リチウムイオン電池の代替として実用化を考える場合、我々が生活している常温域でのリチウムイオン伝導性の確保は必須となる。そのために最も効果的と考えられる手段は、リチウムイオン移動の妨げとなるポリマー分子鎖の結晶化を抑制することであり、これまでの研究においても以下の項目に示すような様々な手法がとられている。

### 1.6.1 可塑剤

高分子のポリマー電解質中に低分子溶媒を混入する事でポリマー分子鎖の結晶化を抑制する効果が得られると共に、選択する材料によってはポリマー分子鎖の運動性を向上させる。可塑剤の種類や外見上の判断によってゲルポリマー電解質と呼ばれる分類に入ることもある。しかしながら、混入する低分子溶媒が大量の場合には、その液性が大きく寄与する事になりポリマー電解質の特性である自立膜が得られなくなる上、漏液の危険性も増大する。

### 1.6.2 無機添加剤

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  などに代表される無機微粒子（フィラー）をポリマー内に添加することにより、結晶化を抑制する効果と共に電解質膜強度の向上にもつながる[10]。特に、ナノサイズの  $\text{BaTiO}_3$  を添加した系では、電極 - 電解質間の界面抵抗を低減する効果が大きいと言われている[11,12]。

### 1.6.3 リチウム塩

ポリマー電解質に使用するリチウム塩は、そのアニオン種によってイオン伝導性に大きな変

化を与える。特に大きなアニオンを持ち、電子が非局在化しているような  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  に代表されるリチウム塩はポリマー分子の可塑効果に大きく寄与することが確認されている[13]。また、図 1.4 に示すような相図からも確認できるように、そのリチウム塩濃度（ポリマー電解質内のリチウムイオン濃度）もポリマー分子の結晶化開始温度やポリマー内の結晶構造に大きく影響を与えている事が確認されている[14,15]

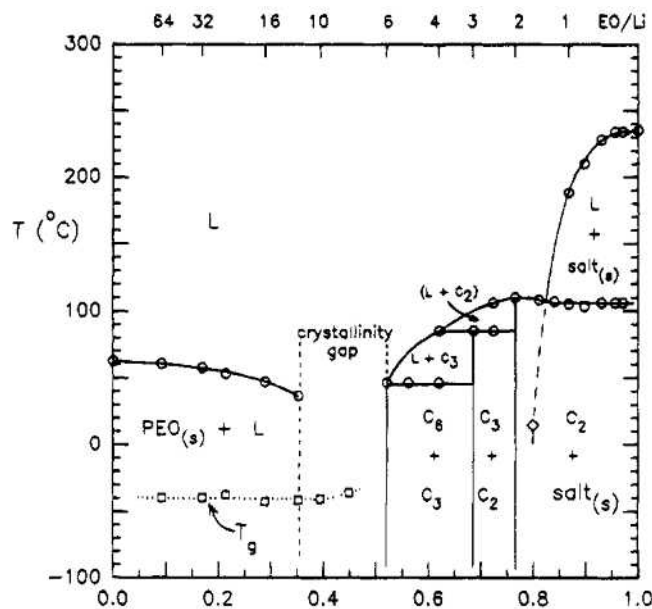


図 1.4 : PEO- $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  系状態図[14]

#### 1.6.4 側鎖の付与

PEO に代表されるポリマー電解質に用いられる高分子材料は、直鎖状のものが主体であるが、側鎖エーテルの方が分子運動性に優れていると言われており、側鎖の種類によってイオン伝導性も異なる。中でも  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$  基を側鎖とした材料では室温で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーのイオン伝導性が報告されている[16]。また、側鎖を不規則に多数備えた高分岐構造も高いイオン伝導性を示すとされている。

### 1.6.5 ポリマーブレンド

主材となるポリマー電解質内に異種のポリマーを混合する事で主材の結晶化を抑制する事ができる。ポリメチルメタクリレート(PMMA)はPEOとの組合せにおいて良好なイオン伝導性を示す報告がされている[17]他、PEOとポリプロピレンオキサイド(PPO)の組合せにおいて結晶構造の変化に言及した報告もある[18]。また、選択する材料によっては機械的強度の向上にもつながる。

### 1.6.6 ポリマー分子鎖の架橋

ポリマーの分子鎖をランダムに架橋する事で、分子鎖の整列を抑制する試みは非常に効果的であり、数々の報告がなされてきた[19,20,21]。しかしながら、これまでの架橋は一般に熱や紫外線(UV)を用いた方式がほとんどであり、これらの方式では、架橋開始材を導入することが必要となる為、電解質膜内の不純物として残ってしまう場合がある。

このような問題を払拭できる方法が電子線を用いた架橋である。電子線による架橋とその他の架橋方式の違いを表 1.2 に示す[22]。電子線による架橋は、先述のように架橋開始材を必要としないだけでなく、加速電圧や電流を変更することによって容易に照射線量を変える事ができ、架橋度の調整も可能である。また、対象物に電子線を照射する時間は数秒で済むため、生産性という観点においても優れた方法である。

表 1.2 : 架橋方式の違いによる特徴[22]

架橋方式	電子線	紫外線	熱
反応時間	数秒	数秒 - 数十秒	数分 - 数十分
反応温度	室温	40 - 80	80 - 250
深部硬化	加速電圧次第で 数 mm 深さまで可能	浅い 数十 $\mu$ m	十分な時間をかければ、深部硬化可能
触媒	不要	要	要
生産性	高	中	低
設備費用	高価	安価	中間
設備床面積	小	中	大
不活性ガス	要	不要	不要
作業環境への配慮	X 線、オゾン	紫外線 微量のオゾン	熱、排気溶剤
運転	ON-OFF 操作 起動まで数分	ON-OFF 操作 起動まで数分	起動まで 20-60 分
エネルギー消費	2	5	100

## 1.7 参考文献

[1] 資源エネルギー庁 HP

<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/energy-in-japan/energy2009html/world/index.htm>

[2] 電池ハンドブック 電気化学会 電池技術委員会編 オーム社

[3] 科学技術政策研究所 HP 科学技術動向 2010年 1月号

[http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt106j/1001\\_03\\_featurearticles/1001fa02/201001\\_fa02.html](http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt106j/1001_03_featurearticles/1001fa02/201001_fa02.html)

[4] J.H. Kennedy, Y. Yang, J. Solid State Chem., 69,2, (1987) 252

[5] S. Kond K. Takeda, Y. Yamamura, Solid State Ionics, 53, 6, (1992), 1183

[6] H.L. Tuller, D.P. Button, D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids 40 (1984) 201

[7] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Solid State Ionics 177 (2006) 2721

[8] P.V. Wright, Br. Polym J. 7 (1975) 319

[9] M. Armand, M. Chabagno, M.J. Duclot, in: P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. 301

Shenoy (Eds.), Fast Ion Transport in Solids, North-Holland, Amsterdam, 302 1979

[10] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, M.A. Hendrickson, Electrochimica Acta

46 (2001) 2457

- [11] H.Y. Sun, H.J. Sohn, Y. O. Yamamoto, N. Imanishi, J. Electrochem. Soc, 146 (1999) 1672
- [12] H.Y. Sun, H.J. Sohn, Y. Takeda N. Imanishi, O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc, 147 (2000) 2462
- [13] A. Vallee, S. Besner, J. Prud 'homme, Electrochim. Acta 37 (1992) 1579
- [14] S.Lascaud, M.Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud 'homme, M. Armand, Macromolecules 27 (1994) 7469
- [15] M. Marzantowics, J.R. Dygas, F. Krok, A. Lasinska, Z. Florjanczyk, E. Zygadlo-Monikowska, A. Affek, Electrochim. Acta 50 (2005) 3969
- [16] M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Oshinska, Electrochem. Commun 9 (2007) 1558
- [17] Z. Florjanczyk, W. Wieczorek, Solid State Phenomena, 39-40 (1994) 161
- [18] J.L. Acosta, E. Morales, Solid State Ionics 85 (1996) 85
- [19] D.R. Payne, P.V. Wright, Polymer, 23 (1982) 690
- [20] A. Killis, J.F. LeNest, H. Cheradame, A. Gandini, Makromol. Chem. 183 (1982) 2835



[21] M.C. Borghini, M. Mastragostino, A. Zanelli, *Electrochimica Acta*, 41, 15 (1996) 2369

[22] R. Uchiyama, K. Kusagawa, K. Hanai, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 180 (2009) 205

## 2 研究の目的（研究の課題と方策）

本稿で取り上げる研究課題は、ポリマー電解質の常温から低温域における電氣的抵抗の低減すなわち導電性の向上である。前述の通り、PEO系ポリマー電解質内のリチウムイオンは2本のPEO鎖の酸素原子によって静電的に強く束縛されており、その移動はポリマー分子の熱運動に大きく依存している。また、常温から低温ではポリマー分子鎖が整列する結晶化によってその運動性が大きく低下するため、リチウムイオンの動きは格段に遅くなる。この課題に対して様々な検討がなされているが、その報告例が未だ少ないながらも電子線架橋という方式が有用であることが明らかとなってきた。しかしながら、高分子PEO電解質を架橋する方法では、ポリマー分子の結晶化温度を低下させることは可能であったものの、結晶化の完全な抑制には至っていない。ポリマー電解質を用いた電池として常温作動させることを考慮した場合、その他の内部抵抗も加わってくるため、電解質には実用的な導電率として $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 以上が必要とされている。

上記の課題を鑑みて本研究では、常温から低温域にかけて結晶化を生じないオリゴマーのエーテル系ポリマー材料を主軸に材料を調製し電子線を用いて架橋する事で、十分な機械的強度と高いイオン伝導性を併せもつポリマー電解質の開発を第一の目的とした。さらに、作製した電解質膜の安定性や安全性についても調査する事で二次電池への適用性について検討し、実際に架橋電解質膜を用いて電池を作製してその充放電特性を評価する事で固体ポリマーリチウム二次電池の低温作動化に対する可能性を検証した。

以下、第3章では架橋電解質単体に関する研究結果について、第4章では架橋電解質膜を用いた電池特性に関する研究結果について論述する。

### 3 架橋電解質膜の作製とその特性について

#### 3.1 電解質材料

主材：poly ethylene glycol dimethyl ether (PEGDME)

リチウムは水酸基(OH)との反応性が高いため、OHを有する材料の使用を避ける必要があるが、従来の高分子 PEO を使用する場合はその末端数の少なさから大きな問題とはしていない。しかし、オリゴマーの PEG を電解質として用いる場合、PEO と同量を使用する際に末端基数が多くなるため、本研究では両末端をメチル基(-CH<sub>3</sub>)に置換した PEGDME を使用した。

架橋助材：poly ethylene glycol diacrylate (PEGDA)

主材の PEGDME のみでは架橋性に乏しく固体を得る事が困難なため、主材と同様のオリゴマー-PEG 系材料の中でも両末端に反応基を有する PEGDA を使用した。

リチウム塩：Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (LiTFSI)

電解質のイオン伝導性は用いるリチウム塩種にも大きく左右される[1]。特に高分子ポリマーに含まれるリチウム塩種にはポリマーの結晶化を抑制する可塑効果の期待も大きい。本研究では解離度が高く、かつ可塑効果に対する寄与の大きい巨大なアニオンをもつ Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N を使用した。

#### 3.2 電解質膜作製手順

以下の手順で固体電解質膜の作製を実施した。

アルゴン雰囲気グローブボックス内で PEGDME (Aldrich)および PEGDA (Aldrich)を混合し、LiTFSI (Wako chemicals)をポリマー内の酸素とリチウムのモル比が 10/1 になるように加えた後、およそ 6 時間の攪拌を行った。さらに、その混合液を銅箔上にキャストし、電子線照射装置

LB3000（岩崎電機）を用いて電子線を混合液に照射することで固体架橋電解質膜を作製した。電子線照射は窒素雰囲気中で加速電圧 220 kV で行った。また、照射エネルギーによる温度上昇を防ぐために一定の照射線量を数回に分けて照射を実施した。さらに、電子線照射による架橋後、電解質膜内の水分を完全に除去する為に、架橋電解質膜に 90 °C ・ 10 時間の減圧乾燥処理を施した。

### 3.3 測定

#### 3.3.1 ラミネート型セル

本研究では、作製した固体電解質膜の評価に、水分透過性の低い Al 蒸着ラミネートフィルムで封入したラミネート型セルを主に使用した。測定セルの基本構成を図 3.1 に示す。電極材料は各々の測定方法によって Cu などのリチウムイオンと合金化しないブロッキング電極やリチウム金属等のノンブロッキング電極、または活物質とポリマーを練りこんだ合材電極などを用いた。また、電解質の両側の電極が同種で構成されているものを対称セルと呼称する。

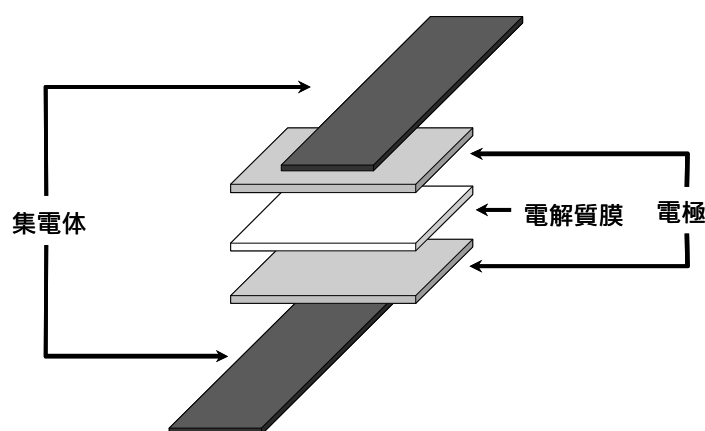


図 3.1：ラミネート型セル内構成

### 3.3.2 固体分率測定(solid phase content)

架橋電解質膜の固体分率を以下の手順に従って評価した。

作製した架橋膜（約 1 mg）をアルゴン雰囲気グローブボックス内でアセトニトリル(AN : nacalai tesque)（約 0.5 g）内に 2 日間浸漬し可溶成分を抽出した。その後 90 °C の減圧乾燥によって AN を完全に揮発させた試料の重量を測定し、浸漬前の重量と比較する事で電解質膜の固体成分の比率を次式のように算出した[2]。

$$\text{固体分率(\%)} = \frac{\text{AN浸漬および減圧乾燥後重量}(wt)}{\text{AN浸漬前重量}(wt)} \times 100 \quad (1)$$

### 3.3.3 イオン伝導率評価

電解質膜のイオン伝導率は、Cu/固体ポリマー電解質 (Solid polymer electrolyte : SPE) /Cu ブロッキングセルに対して周波数応答アナライザ Solartron1260 およびポテンシヨ/ガルバナスタット Solartron1287(東洋テクニカ)を用いた交流インピーダンス法測定から算出した。測定周波数帯は  $10^6$  Hz - 1 Hz、測定温度範囲は 60 °C - 0 °C とした。

### 3.3.4 ガラス転移点評価

架橋電解質膜の運動性を評価するために、示差走査熱量測定装置 DSC(Thermo Plus DSC 8230: Rigaku)を用いてガラス転移点を測定した。測定試料の初期状態を一定にするために、電解質膜を最初に 70 °C まで加熱し 10 分間維持した後、降温速度を  $5 \text{ min}^{-1}$  で -90 °C までの測定を実施した。

### 3.3.5 リチウムイオン輸率測定

一般的に固体ポリマー電解質膜内のリチウムイオンは配位した酸素に束縛され、ポリマー分

子のセグメント運動によって輸送されるため、上記の導電率測定によって得られるカチオンとアニオンの総合イオン伝導率に比べはるかに低い値を示す。そのため電解質内のリチウムイオンの輸率を知る事は、低温特性を評価する上で重要になる。

リチウムイオン輸率  $\tau_{Li^+}$  の測定は P.G Bruce らの研究に基づいて Li/SPE/Li ノンブロッキングセルを用いて次式から算出した[3]。

$$\tau_{Li^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0^i)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s^i)} \quad (2)$$

$I_0$  : 電圧印加直後の電流、 $I_s$  : 安定化後の電流、 $\Delta V$  : 印加電圧(10mV)、 $R_0^i$  : 電圧印加直前の Li/SPE 界面抵抗、 $R_s^i$  : 電流安定化後の Li/SPE 界面抵抗

### 3.3.6 熱安定性評価

#### 3.3.6.1 熱重量-示差熱測定(TG-DTA)による分解特性評価

作製した架橋電解質膜の熱特性評価として、熱分解反応評価に TG-DTA (Thermo plus EVO TG 8120; Rigaku)を用いた。測定は空気雰囲気で行われ、測定温度範囲は室温から 600 °C まで、昇温速度を 5 °C min<sup>-1</sup>とした。

#### 3.3.6.2 DSC による発熱特性評価

架橋電解質膜の安全性を評価するために、反応性の高いリチウム金属と架橋電解質膜を 1:1(weight ratio)で混合した試料の加熱による熱量変化を DSC(Thermo Plus DSC 8230; Rigaku)を用いて測定した。測定温度範囲は室温から 300 °C までとし、昇温速度を 3 °C min<sup>-1</sup>とした。尚、リチウム金属を使用していることから、水分の混入を避けるためにアルゴン雰囲気グローブボックス内で SUS 製の DSC 測定用特殊密閉容器内に混合物の封入を行った。

### 3.3.7 電気化学安定性評価

#### 3.3.7.1 電位窓評価

電気化学的な安定性の指標となる電位窓の測定には、サイクリックボルタンメトリー法(CV)を用いた。開回路電位(OCV)から 5 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )までの電位走査は集電体の溶出を避けるために Au 板を用いた Li/SPE/Au セルを、OCV から -0.3 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )までは Li/SPE/Al セルを用いて電位走査速度  $5 \text{ mV sec}^{-1}$ 、測定温度 20 (高分子 PEO 電解質膜の場合は 60 )で測定を実施した。

#### 3.3.7.2 対リチウム金属長期安定性評価

Li/SPE/Li セルを 60 に保持し、Li/SPE 界面抵抗の経時変化を評価した。

### 3.3.8 Li/SPE 界面抵抗温度依存性評価

導電率測定と同様に交流インピーダンス法を使用し、測定周波数帯  $10^6 \text{ Hz} - 0.1 \text{ Hz}$ 、測定温度範囲 60 - 0 で測定を実施した。

### 3.3.9 デンドライト形成評価

Li/SPE/Li 対称セルに大きさの異なる直流電流を印加することによって、リチウムデンドライトの成長を評価した。直流電流値の影響を評価するために 60 において 0.1, 0.3, 0.5  $\text{mA cm}^{-2}$ での試験を、温度依存性を評価する為に 0.1  $\text{mA cm}^{-2}$ において 20 -60 でのデンドライト形成試験を実施した。さらに電解質膜内のデンドライト形成状況を確認する為に、図 3.2 のような構成のセルを作製し、透明ガスバリアフィルムでラミネート封入した後、光学顕微鏡でその成長過程を観察した。

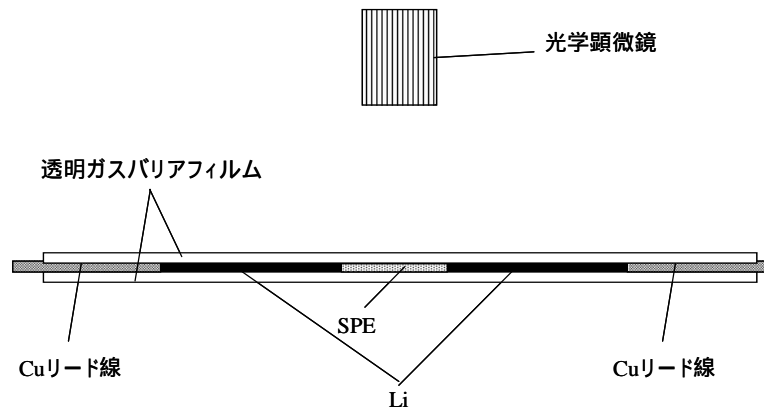


図 3.2 : デンドライト観察用セル

### 3.4 電解質膜組成の表記について

本研究では様々な種類の組成の架橋電解質膜を作製するため、組成に応じた表記を以下の例のように略記する。

【組成例】: 分子量 500 の PEGDME と分子量 575 の PEGDA の比率が 2 対 1、LiTFSI がリチウム塩濃度  $\text{Li}/\text{O}=1/10$  で混合されている組成の架橋電解質膜

【表記例】:  $[\text{PEGDME } 500 / \text{PEGDA } 575 (2/1)]_{10}\text{-LiTFSI}$

尚、架橋電解質膜を総称する際には cSPE と略称する。

また、本研究では比較対象としての非架橋高分子電解質膜の組成を以下の例のように簡略表記する。

【組成例】: 分子量  $6 \times 10^5$  の PEO と LiTFSI がリチウム塩濃度  $\text{Li}/\text{O}=1/10$  で混合されている組成の高分子 PEO 電解質膜

【表記例】:  $\text{PEO}(6 \times 10^5)_{10}\text{-LiTFSI}$



### 3.5 結果と考察

#### 3.5.1 架橋電解質膜の外観

図 3.3 に本実験で作製した電解質の架橋前後の観察写真を示す。電解質の組成には[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI を用いた。混合後の液体電解質 (図 3.3(a)) に電子線を照射することで、透明な固体架橋電解質膜が得られることが確認できる (図 3.3(b))。架橋前の電解液のキャスト厚さはおよそ 350 μm であり、電子線照射後に基材と架橋電解質膜の間に大量の液だまりなどは確認されなかったため、電子線照射によって厚み方向全長に渡り電子線が透過しているものと考えられる。また、従来の固体高分子 PEO 系電解質膜は常温で結晶化を生じ[4, 5]、外観は薄い白色膜となるが架橋電解質膜にはそのような傾向は見られなかった。さらに、図 3.4 に示す同組成の架橋電解質膜の XRD 測定結果から、20° および 30-50° 付近にブロードなピークが見られた。PEO-LiTFSI 系の結晶では同様の位置にシャープなピークが得られることから [6]、架橋電解質膜の結晶性が低いことが確認できる。これらの結果から、オリゴマーの PEGDME を架橋した電解質膜は固体で自立膜でありながら常温で結晶性が低い性質を示す事が明らかとなった。



(a) 架橋前 (液体)



(b) 架橋後 (固体膜)

図 3.3 : [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋前後の外観写真

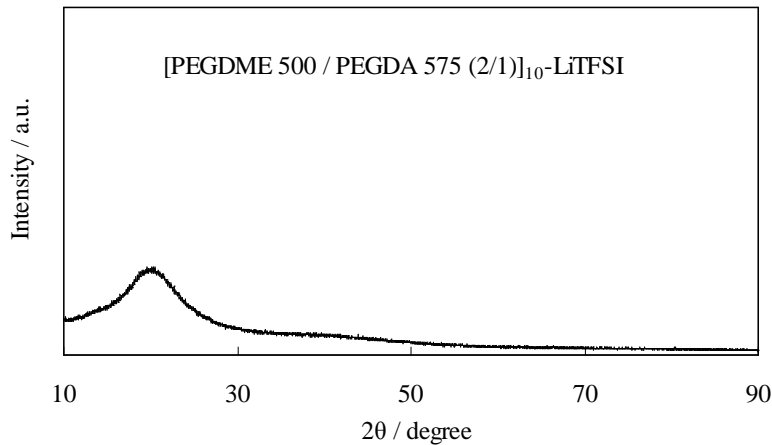


図 3.4 : [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI 電解質膜の結晶性評価

### 3.5.2 架橋電解質膜内の固体分率

図 3.5 に様々な電子線照射線量に対する種々の分子量の PEGDME を用いた架橋電解質膜内の固体分率を示す。固体分率は PEGDME の分子量に関わらずおよそ 45% から 70% の値を示した。図 3.5 に記載の条件は全て PEGDME と PEGDA の重量比が 2 対 1 の割合で作製されているため、反応基を持つ PEGDA-PEGDA 間のみで架橋が進行しているのであれば固体分率は最大でも 33% 程度に留まることが予想される。しかし、本実験で得られた固体分率は全て 40% 以上を示していることから、PEGDA-PEGDA 間だけでなく PEGDME-PEGDA 間でも架橋が進行していると考えられ、その構造は内山らの研究から図 3.6 に類似した構造をとっていると推察される[2]。また、30 kGy の照射線量では他の照射線量に比べわずかに低い固体分率を示す事が確認された。さらに 270 kGy の条件に対し 360 kGy の条件で作製した架橋電解質膜の固体分率の方が低下している事が確認できた。電子線照射エネルギーはポリマー分子鎖の架橋と切断の双方を促すが、一般的にポリエチレン系材料は架橋が優先的に進行すると言われている[7]。しかしながら本実験では、一定の照射線量以上では PEGDA による架橋の進行が終了し、一部の分子鎖が切断されているものと考えられる。

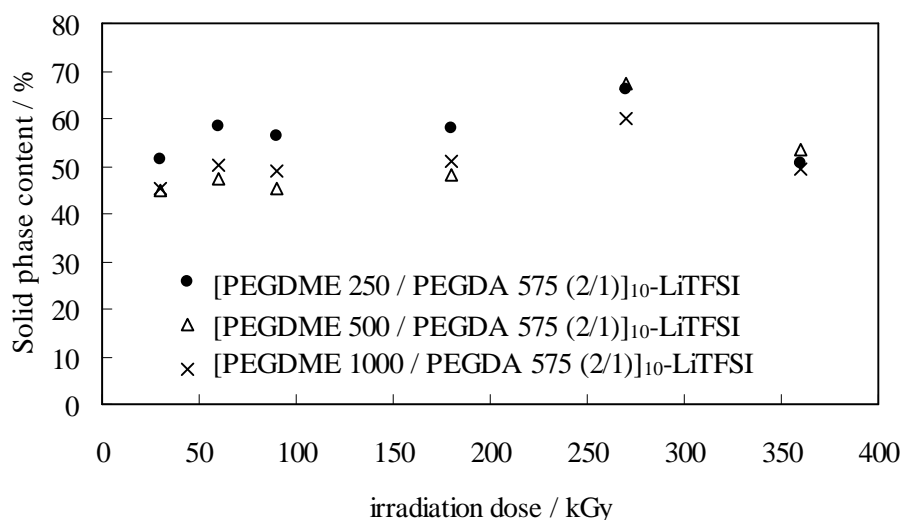


図 3.5 : 様々な分子量の PEGDME を用いた架橋電解質膜内の固体分率の電子線照射線量依存性

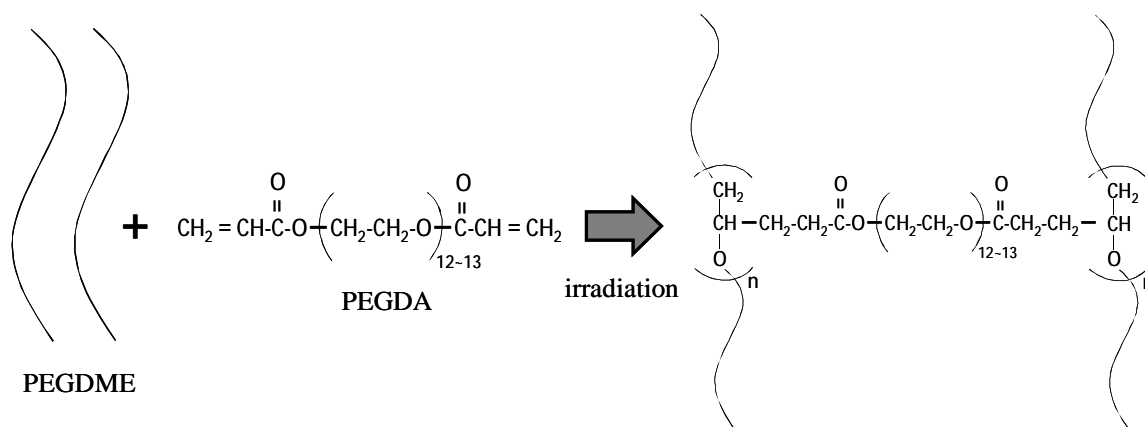


図 3.6 : PEGDME と PEGDA の架橋反応模式図

一方、PEGDME の分子量および PEGDME と PEGDA の比率を変化させた条件における固体分率評価結果を表 3.1 に示す。同じ分子量の PEGDME を用いた場合、架橋電解質膜内の PEGDA の比率が高くなるにつれ固体電解質の固体分率は向上する傾向が見られた。また PEGDME と PEGDA の比率が等しい条件では、PEGDME 分子量が大きくなるほど固体分率が低下する傾向を示した。本実験条件範囲内では [PEGDME 1000 / PEGDA 575 (4/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI および [PEGDME

2000 / PEGDA 575 (1/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI、[PEGDME 2000 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI、[PEGDME 2000 / PEGDA 575 (4/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の組成条件においては自立膜を得る事ができずワックス状の電解質が形成された。また、自立膜形成の可否を分ける境界条件での固体分率はおよそ 40%程度を示していた。電解質成分内の PEGDA 比率が増加するにつれ電解質内の架橋点が増加するため、固体化率は上昇する傾向を示す。一方、電解質に使用される PEGDME の分子量が大きくなるにつれ、PEGDA が同じ PEGDME 分子内で架橋する確率が増加するため、固体電解質の骨格形成に寄与する割合が低下し、固体分率の低下に繋がるものと考えられる。これらの結果から、本実験条件で作製した電解質膜は、40%以上の固体分率で自立膜を得られる事が確認できた。

表 3.1：電解質膜組成による固体分率の比較

<i>M<sub>w</sub></i> (PEGDME)	<i>Molar ratio</i> (PEGDME/PEGDA)	<i>Solid phase</i> content (%)	<i>M<sub>w</sub></i> (PEGDME)	<i>Molar ratio</i> (PEGDME/PEGDA)	<i>Solid phase</i> content (%)
250	4/1	60.2	1,000	4/1	-
	2/1	72.3		2/1	40.1
	1/1	90.2		1/1	60.0
	1/2	92.2		1/2	70.6
	1/4	89.6		1/4	86.2
500	4/1	49.4	2,000	4/1	-
	2/1	67.5		2/1	-
	1/1	76.0		1/1	-
	1/2	86.6		1/2	64.8
	1/4	93.8		1/4	78.1

-: 自立膜形成されず

また、電解質組成[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI において、アセトニトリルに溶かし抽出した可溶成分および原材料の PEGDME ( $M_w$ :500)の分子量分布を図 3.7 に示す。可溶成分の分布はおよそ 550-600 程度に最も強いピークを持っている事が確認された。一方、原材料の PEGDME ( $M_w$ :500)で得られた最も強いピークは 500-550 程度を示していた。両者のグラフを比較すると、最も強いピーク位置に少しのずれはあるものの、ほぼ同じ分子量分布を示している事が確認できる。可溶成分のピークは架橋されなかった原料である PEGDME ( $M_w$ :500)の他に、架橋はしたもののポリマー電解質の骨格としての役割をなさずに電解質内に閉じ込められている成分が混合したものと考えられる。また、この結果から本実験における電子線照射によってポリマー分子鎖の切断による極低分子材料などの生成は生じていないものと判断した。

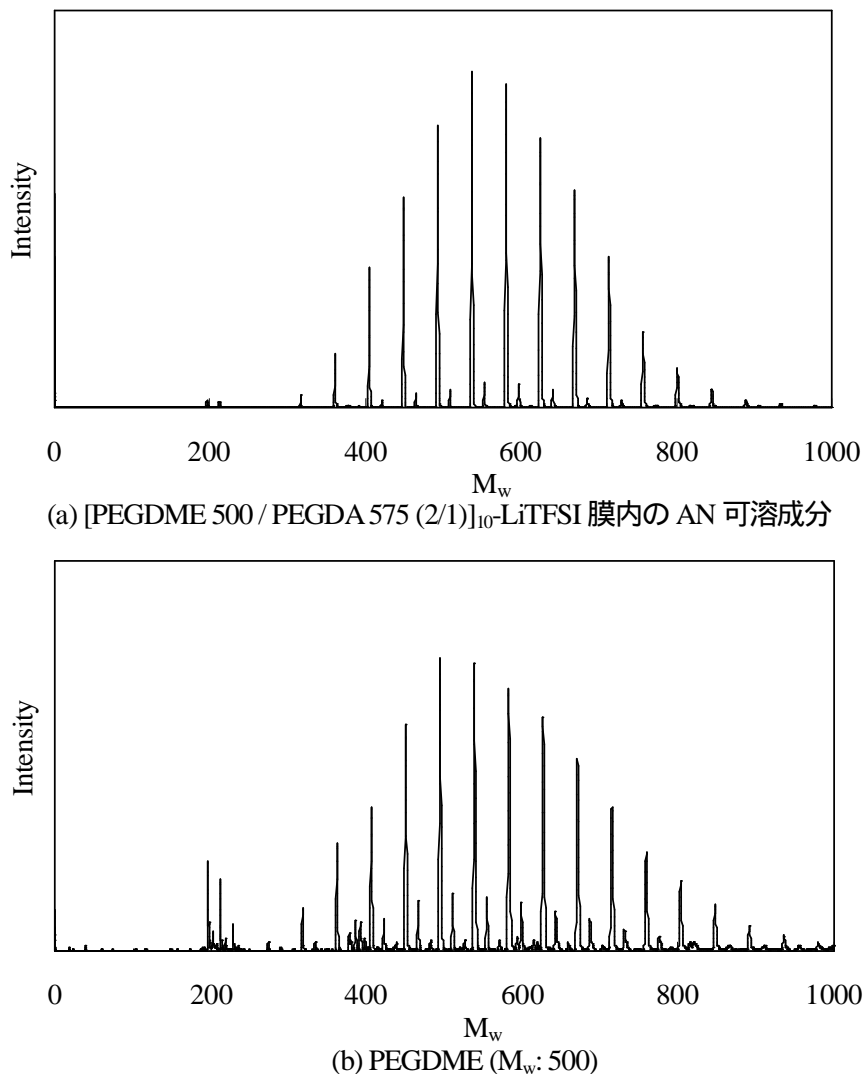


図 3.7 : AN 可溶成分および電解質原料の分子量分布

本項の結果から、以降の実験で用いる架橋電解質膜は、特に断りのない限り最も高い固体分率を得られる電子線照射線量 270 kGy で架橋したものを使用する。

### 3.5.3 架橋電解質膜のイオン伝導性

#### 3.5.3.1 架橋前後のイオン伝導性変化

図 3.8 に [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI を用いた Cu/cSPE/Cu セルのインピーダンス測定から得られた Cole-Cole プロットを示す。装置内やリード線などの電子抵抗はほぼ無視できるため、垂直に立ち上がっているプロットの実軸との交点の値が、電解質膜内のイオン移動の抵抗値（バルク抵抗）に相当する。架橋電解質膜のバルク抵抗は従来の固体 PEO 電解質膜と同等のおよそ  $10^6$ - $10^5$  Hz の周波数帯で観測する事ができ、温度の低下に伴いバルク抵抗値が上昇する傾向が見られた。また、図 3.9 に [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋前後の導電率に対するアレニウスプロットを示す。架橋前の電解液の測定はビーカーセルを用いて実施した。架橋前電解液の 20 °C における導電率は  $2.0 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> を示した。架橋電解質膜の導電率は架橋前に比べおよそ半桁程度低下しているが、20 °C において  $7.1 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> 程度のイオン伝導性を維持している事が確認できた。また、架橋により固体化しても高分子固体電解質に見られる結晶化に起因する導電率の急激な低下は見られなかった。この結果から、電子線照射を用いた架橋による高分子化に伴う結晶化は生じないものと判断した。

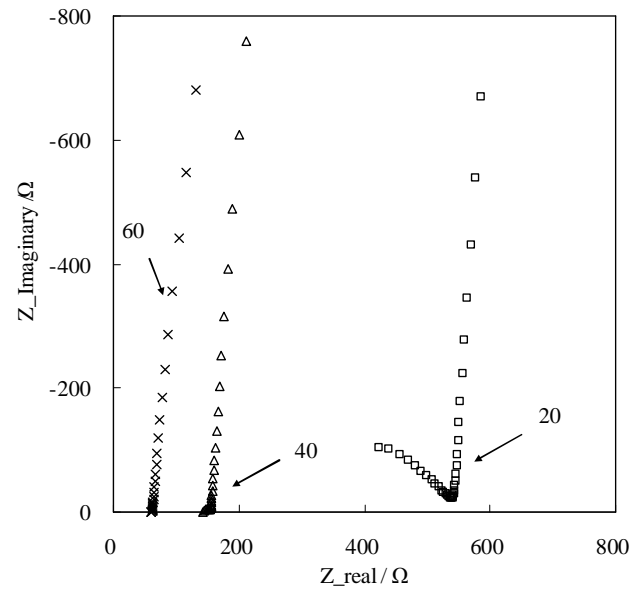


図 3.8 : Cu/cSPE/Cu セルのインピーダンス測定における Cole-Cole プロット

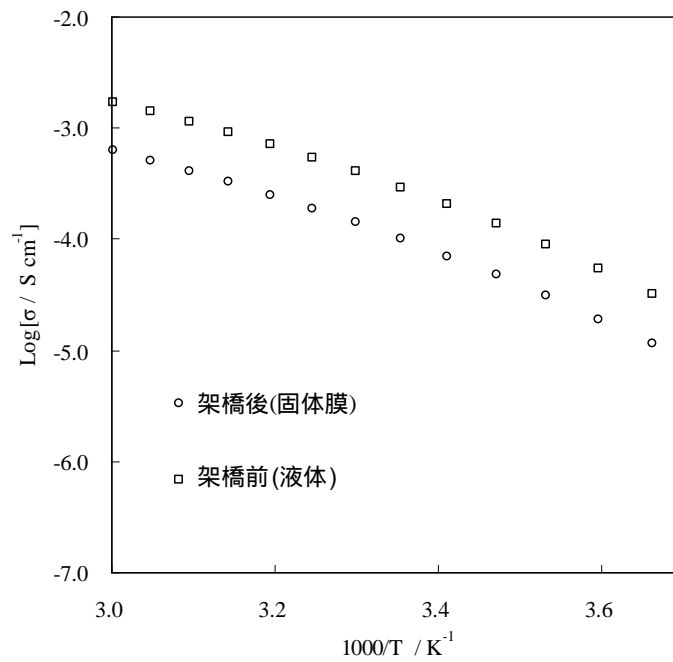


図 3.9 : [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋前後の導電率比較

### 3.5.3.2 電子線照射線量の影響

図 3.10 は前項で固体分率を示した電解質組成[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の様々な電子線照射線量による架橋電解質膜の導電率アレニウスプロットを示す。電子線照射線量によって架橋電解質膜の固体分率には 40% - 70%までの変化が見られていたが、各々の導電率には顕著な差は見られなかった。

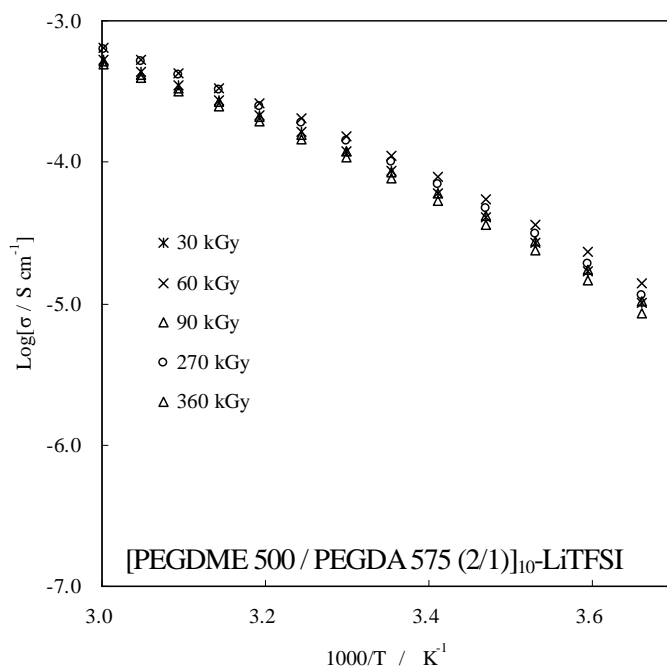


図 3.10 : 電子線照射線量による導電率の比較

### 3.5.3.3 PEGDME 分子量の影響

図 3.11 にリチウム塩濃度および PEGDME と PEGDA の比率を固定し、様々な PEGDME 分子量を用いて作製した架橋電解質膜の導電率測定結果をアレニウスプロットとして示す。分子量 8000 以上の PEO を用いた架橋電解質膜はおよそ 30 を境にプロットの傾きが変化している事が確認できた。これはポリマー分子の結晶化に起因するものであり、結晶化の前後での傾きから求められる活性化エネルギーは、結晶化前で 54.6 kJ mol<sup>-1</sup>、結晶化後で 135 kJ mol<sup>-1</sup>であった。一方、分子量 1000 の PEGDME を用いた場合には、傾きの変化点がおおよそ 10 付近



まで低下している傾向が見られた。これらの変化は原材料として用いた PEGDME の結晶化温度に起因するものであり、オリゴマーである分子量 500 および 250 の PEGDME を用いた架橋電解質膜においては、本実験の測定範囲である 0 まで結晶化に起因する導電率低下傾向の変化は見られなかった。またこの傾きから算出した活性化エネルギーはおよそ  $47.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ([PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI),  $38.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ([PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI)であり温度依存性に関しても優れている事が確認された。本実験条件で 20 において最も高い導電率が得られたのは[PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI で  $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

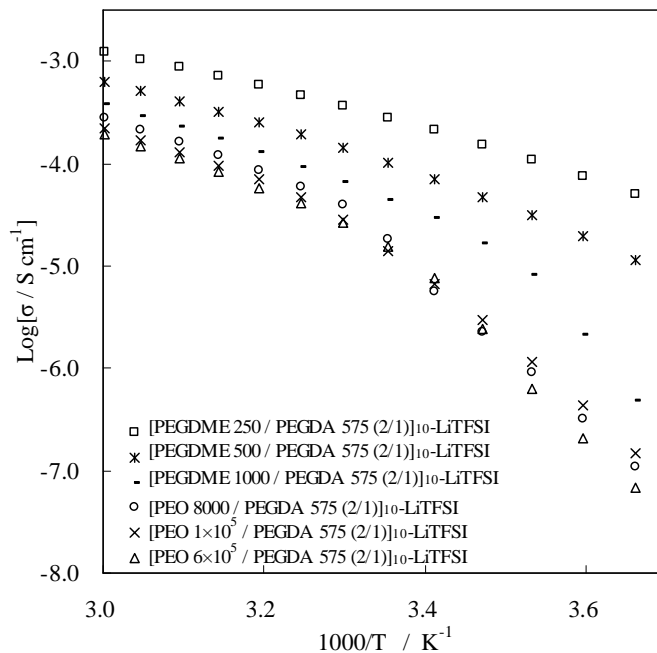
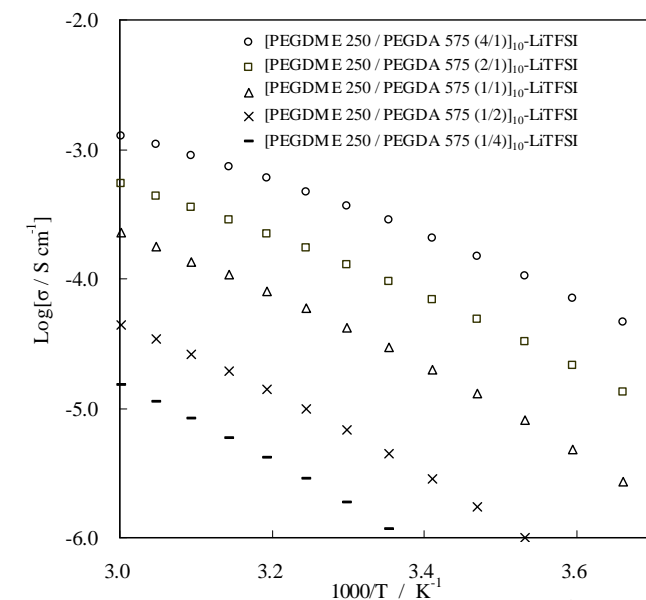


図 3.11 : PEGDME 分子量の違いによる導電率の比較

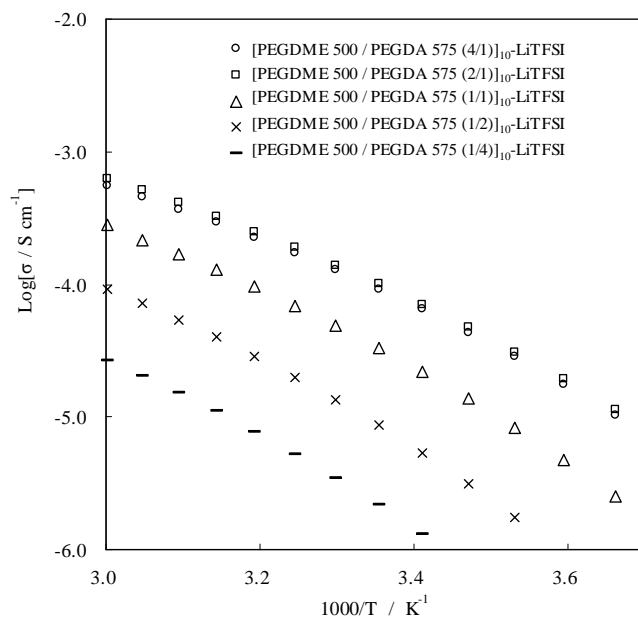
#### 3.5.3.4 PEGDME/PEGDA 比率の影響

前節で固体分率を示した PEGDME ( $M_w$ :250)および PEGDME ( $M_w$ :500)を用い、PEGDME と PEGDA の比率を変化させた条件における導電率アレニウスプロットを図 3.12 に示す。

PEGDME の分子量に関わらず、架橋電解質膜内の PEGDA 比率の増加に伴い導電率が顕著に低下する傾向が見られた。また、その低下傾向は PEGDME 分子量が小さくなるにつれ顕著である事が確認された。前節の結果から、PEGDA 比率の増加に伴い架橋点が増加することによって架橋電解質膜内の PEGDME 分子鎖のセグメント運動が阻害されている事を示しており、PEGDME 分子量の低下に伴い架橋された際の可動範囲が小さくなることを示していると考えられる。



(a) PEGDME ( $M_w:250$ )を用いた場合



(b) PEGDME ( $M_w:500$ )を用いた場合

図 3.12 : PEGDME / PEGDA 比率による導電率の比較

### 3.5.3.5 PEGDA 分子量の影響

前項までは PEGDME 分子量のイオン伝導性について述べてきたが、本項では架橋体である PEGDA の分子量によるイオン伝導性への影響を示す。図 3.13-3.15 は各々の PEGDME 分子量に対して、PEGDA の分子量を変化させた時の導電率アレニウスプロットを示している。PEGDME 分子量に関わらず、PEGDA の分子量を 575 から 1000 に変える事で導電率が增加する傾向が見られた。また、それぞれのプロットの傾きから、架橋電解質膜の温度依存特性は PEGDA の分子量の変化には大きく依存していない事が確認された。PEGDA 分子鎖が長くなることにより、両末端を架橋によって束縛されている PEGDA 自身の局所的なセグメント運動が容易になったためイオン伝導性が向上したものと推測される。この結果は架橋電解質膜内では PEGDME だけでなく PEGDA もリチウムイオンの輸送に寄与している事を示しており、その輸送機構は PEGDME と同様にリチウムイオンがポリマー内の酸素に配位し、ポリマー鎖のセグメント運動によってなされていると考えられる。

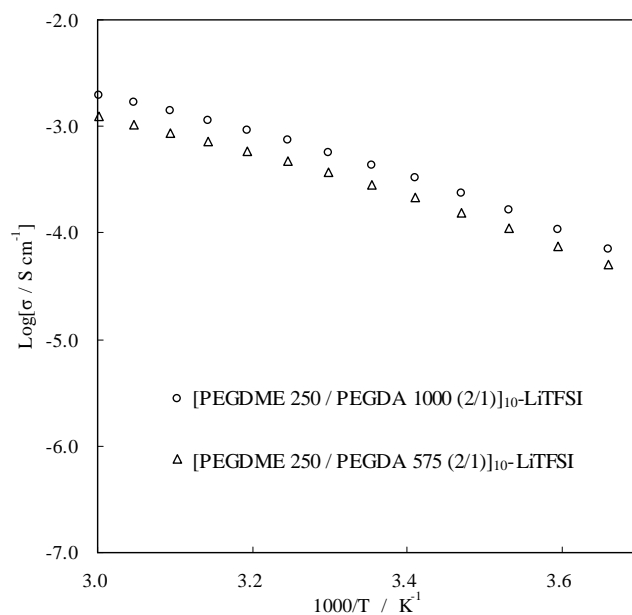


図 3.13 : PEGDA 分子量の違いによる導電率の比較 (PEGDME  $M_w$ :250)

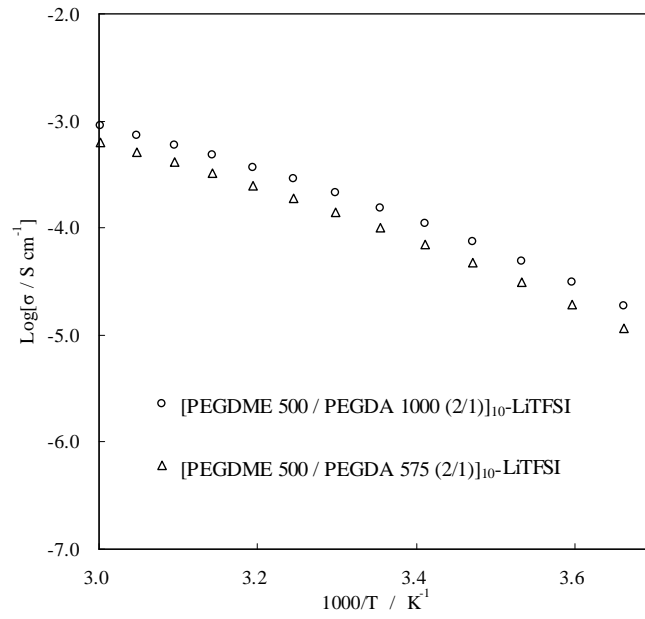


図 3.14 : PEGDA 分子量の違いによる導電率の比較 (PEGDME  $M_w$ :500)

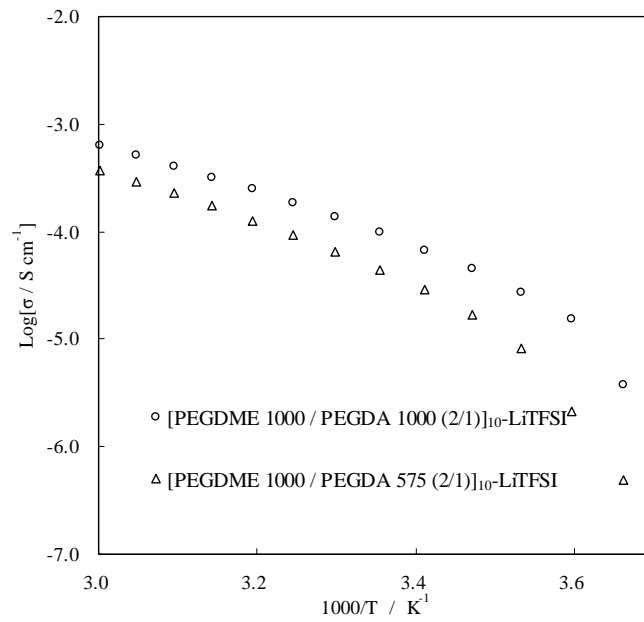


図 3.15 : PEGDA 分子量の違いによる導電率の比較 (PEGDME  $M_w$ :1000)

### 3.5.3.6 ガラス転移点(Tg)測定による架橋電解質膜の運動性

本項では、架橋電解質膜のイオン伝導性の変化の原因となるポリマー鎖の運動性をより詳細に評価するために、ポリマー電解質のガラス転移点を測定した。図 3.16 に架橋電解質膜組成 [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の DSC 測定結果を示す。測定温度の低下に伴い、-20 付近と-60 付近に測定プロファイルのベースラインに変化が現れた。これらはそれぞれ、架橋されたポリマーマトリクス成分と未架橋の原料成分の T<sub>g</sub> を示しているものと考えられる。

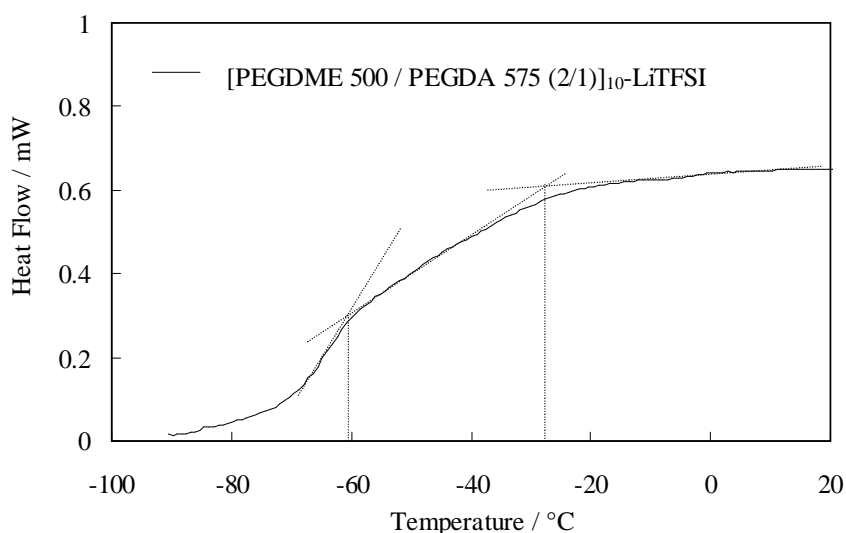


図 3.16 : 架橋電解質膜のガラス転移点評価

また、表 3.2 に前項までにイオン伝導性を示したいくつかの架橋電解質膜の T<sub>g</sub> の測定結果を示す。架橋電解質の作製に用いた PEGDME 分子量の低下に伴い、架橋電解質膜のポリマーマトリクス成分および未架橋原料成分の T<sub>g</sub> が共に低下している事が確認された。さらに、PEGDME と PEGDA の比率の変化に対しては、電解質膜中の PEGDA 量の増加と共にポリマーマトリクス成分の T<sub>g</sub> が上昇する傾向が見られた。T<sub>g</sub> はポリマー鎖の運動性の指標とみなすことができ、架橋に用いる PEGDME 分子量の低下および膜中の PEGDME 比率の増加に伴い、ポリマーマトリクスの運動性が向上しているものと考えられる。

表 3.2：様々な組成の架橋電解質膜のガラス転移点

Materials	Tg (°C)
	架橋部, 未架橋部
[PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	-29 , -62
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	-27 , -60
[PEGDME 1000 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	-25 , -52
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (1/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	-23 , -59
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (1/4)] <sub>10</sub> -LiTFSI	-11 , NA

### 3.5.3.7 非架橋高分子量 PEO 電解質膜との比較

図 3.17 にリチウム塩濃度(Li/O=1/10, 1/18)における非架橋の高分子 PEO( $M_w:6 \times 10^5$ )電解質膜および架橋電解質膜(PEGDME  $M_w:500$ )の導電率アレニウスプロットを示す。高分子 PEO 電解質膜では、Li/O=1/10 のリチウムイオン濃度は PEO-LiTFSI 系相図における共晶領域に位置し[8]、30 -40 付近に結晶化による導電率の変化点がある。また、Li/O=1/18 では 45 付近に明確な導電率変化点が見られる。一方、架橋電解質膜では Li/O=1/10 および 1/18 の条件で導電率に明確な差が生じなかった。また、高分子固体電解質膜と架橋電解質膜の 60 における導電率を比較すると、リチウムイオン濃度に関わらず、架橋電解質膜の方が高い値を示していることが確認された。60 においては固体高分子電解質膜もリチウムイオン濃度によらず液相であるが、同様の液相状態において架橋電解質膜の方が高いイオン伝導性を示していることから、セグメント運動が活発に行われているものと考えられる。

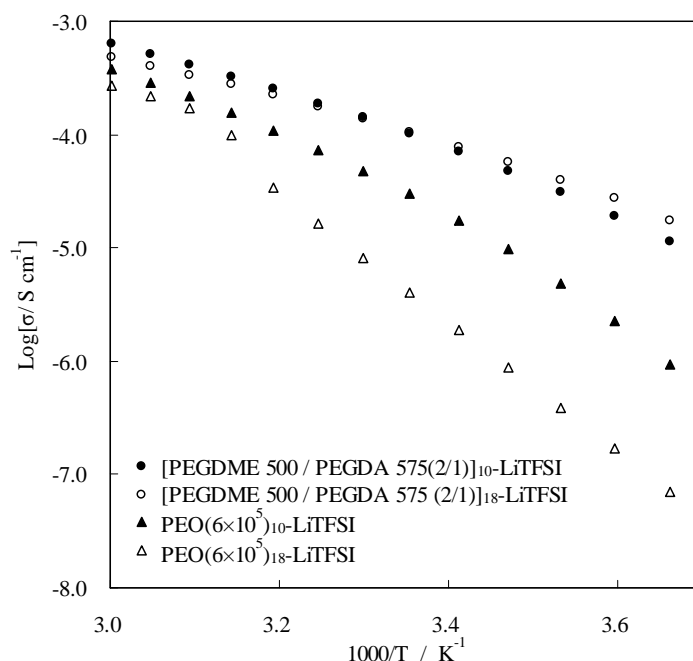


図 3.17：リチウムイオン濃度の違いによる架橋電解質膜と高分子 PEO 電解質膜のイオン伝導性の比較

### 3.5.3.8 リチウムイオン輸率

前項までは、主に架橋電解質膜の導電率について述べてきた。しかしながら、これまで示してきた導電率はカチオンである  $\text{Li}^+$  とアニオンである TFSI 両方のイオン伝導性が含まれた結果である。そこで、本項では電解質内のイオン伝導体のうちリチウムイオンの移動度の割合を示すリチウムイオン輸率の評価について示す。表 3.3 は架橋電解質膜内の PEGDME 分子量および非架橋の高分子 PEO 電解質膜のリチウムイオン輸率を示している。架橋の有無や PEGDME 分子量に関わらず、リチウムイオン輸率は 0.17-0.19 の値を示した。一般的に、固体内を自由に動く事が可能で輸率の値が 1 を示すような無機固体電解質に比べ、ポリマー電解質内のリチウムイオンは周囲に配位する酸素原子に強く束縛され、ポリマーのセグメント運動によってのみ移動が可能となるため、輸率は低い値をとる事が知られている[9]。この結果から架橋電解質膜がポリマー電解質特有のポリマー鎖のセグメント運動によるイオン移動機構を有している事が窺える。

表 3.3 : 架橋電解質膜と高分子 PEO 電解質膜のリチウムイオン輸率の比較

Materials	Lithium ion transport number
[PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	0.19
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	0.19
[PEGDME 1000 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	0.19
PEO(6×10 <sup>5</sup> ) <sub>10</sub> -LiTFSI	0.17

### 3.5.3.9 輸率のリチウムイオン濃度依存性

図 3.18 に [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>x</sub>-LiTFSI および PEO(6×10<sup>5</sup>)<sub>x</sub>-LiTFSI 電解質膜に関して、リチウムイオン濃度 X を 6-54 まで変更した条件に対してリチウムイオン輸率を測定した結果を示す。架橋の有無に関わらず、リチウムイオン濃度が高い条件において輸率の低下傾向が見られた。これは、リチウム塩の会合やアニオンの相互作用が起因しているためと考えられるが、電解質膜内のリチウムイオンに対する局所的な環境は、架橋の影響を大きく受けていないものと考えられる。

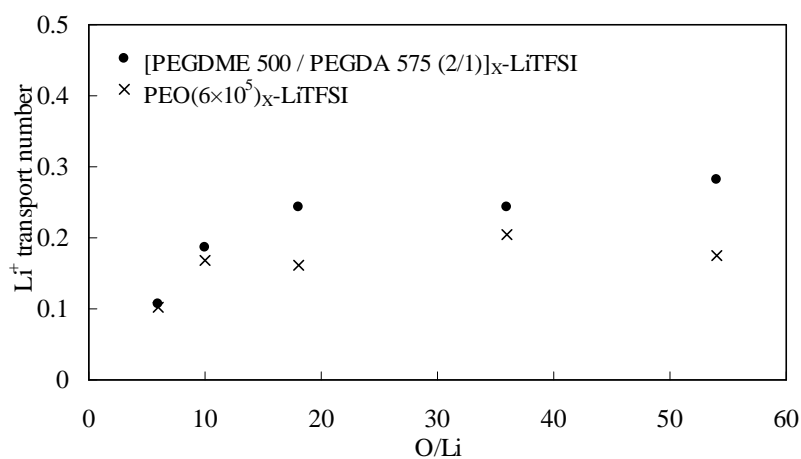


図 3.18 : 架橋電解質膜と高分子 PEO 電解質膜のリチウムイオン濃度に対するリチウムイオン輸率の比較



### 3.5.4 架橋電解質膜の安定性

前節では、架橋電解質膜の形成からその固体分率およびイオン伝導性について述べてきた。結果、固体電解質膜として自立性を保ちつつ、イオン伝導性について、高分子量の PEO 系電解質膜では極端な導電率の低下傾向が確認された常温域において、良好な値を維持する事が明らかとなった。しかしながら、イオン伝導が良好な固体膜という観点のみからでは、架橋膜をリチウムイオン電池の電解質膜としての使用に適していると判断することはできない。そこで本節では、主に架橋電解質膜の熱的安定性および電気化学的安定性についての評価結果について述べ、電池に使用する電解質としての安定性について言及する。

#### 3.5.4.1 熱的安定性

##### 3.5.4.1.1 熱分解特性

図 3.19 に様々な分子量の PEGDME を用いた架橋電解質膜と  $\text{PEO}(6 \times 10^5)_{10}\text{-LiTFSI}$  の TG-DTA 曲線を示す。およそ 180 °C、320 °C、400 °C 付近に 3 つの特徴的な重量の減少が確認された。架橋に用いた PEGDME 分子量が 250 および 500 の試料では 180 °C 付近での重量変化が確認されているが、PEGDME 分子量が 1000 の架橋電解質膜および高分子量の PEO 電解質膜の試料ではこの温度での重量変化はほとんど確認されていない。一方、320 °C および 400 °C 付近の重量減少は全ての試料に見られた。このことから、低温側から未架橋 PEGDME、PEGDA または低架橋ポリマーの分解 / 架橋ポリマーまたは高分子 PEO の分解 / リチウム塩の分解に相当すると推測される。上記の 3 点の顕著な重量変化点において、図 3.20 に示された発熱挙動を表す DTA 曲線ではどの点においても顕著な発熱挙動は確認できなかった。また、DTA 曲線において、高分子 PEO 電解質膜のみに 40 °C 付近にポリマー結晶の融解に起因する吸熱ピークが見られるのに対し、架橋電解質膜には同様のピークが見られないことから架橋電解質膜が

結晶化をしていない事が確認できる。

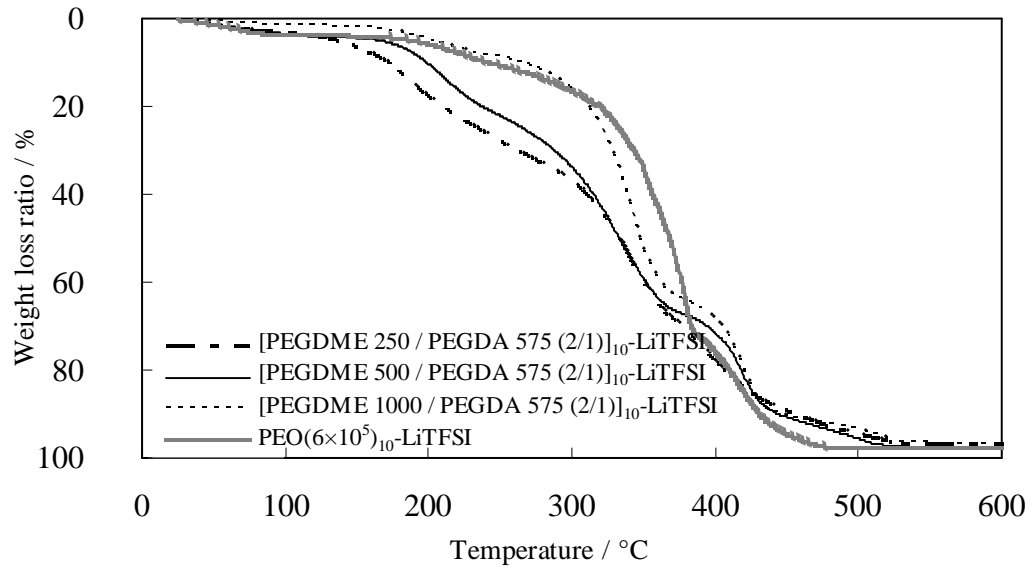


図 3.19：電解質膜の熱重量変化曲線

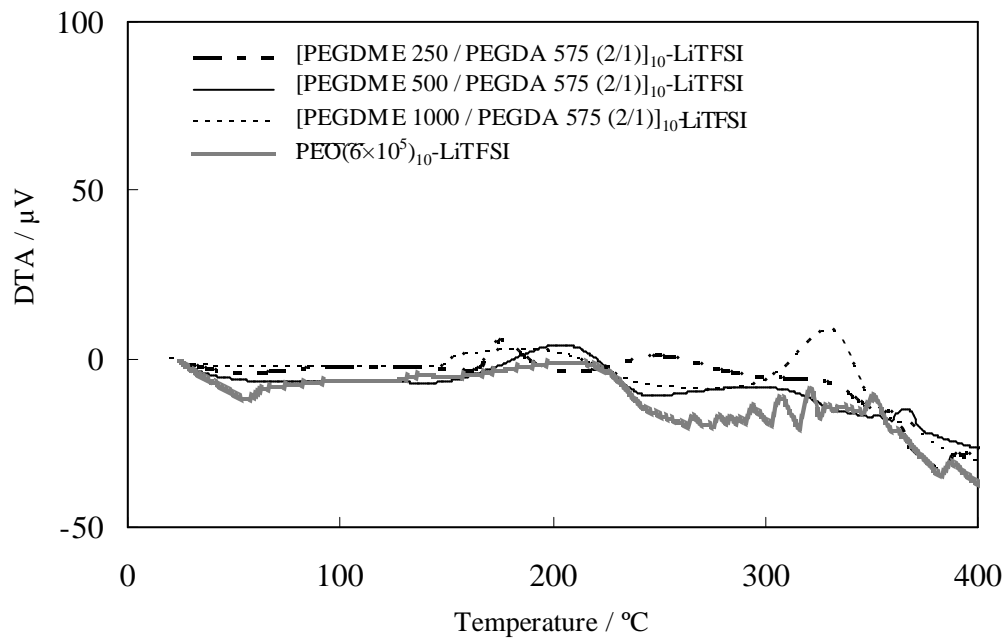


図 3.20：電解質膜の熱分解に伴う発熱挙動

### 3.5.4.1.2 熱反応安定性

図 3.21 に組成[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋電解質膜および参照試料として 1M の LiPF<sub>6</sub> 塩を溶解したエチレンカーボネイト(EC)/ジエチルカーボネイト(DEC) (1/1 volume ratio)電解液に対して、各々と同重量のリチウム金属を混合した試料の DSC 曲線を示す。架橋電解質膜および電解液試料において共に確認された 180 °C の吸熱反応はリチウム金属の融解に起因するものである。このリチウム金属融解後の両者のピークの変化を比較すると、電解液系ではリチウム金属の融解の直後に強い発熱ピークが得られたのに対し、架橋電解質膜とリチウム金属の組合せでは、本実験条件の 300 °C の範囲までほとんど発熱ピークを示さない事が確認された。この結果から、架橋されたポリマー電解質はリチウム金属との組合せにおいて反応性が低く 300 °C まで安定性を保つものと判断した。

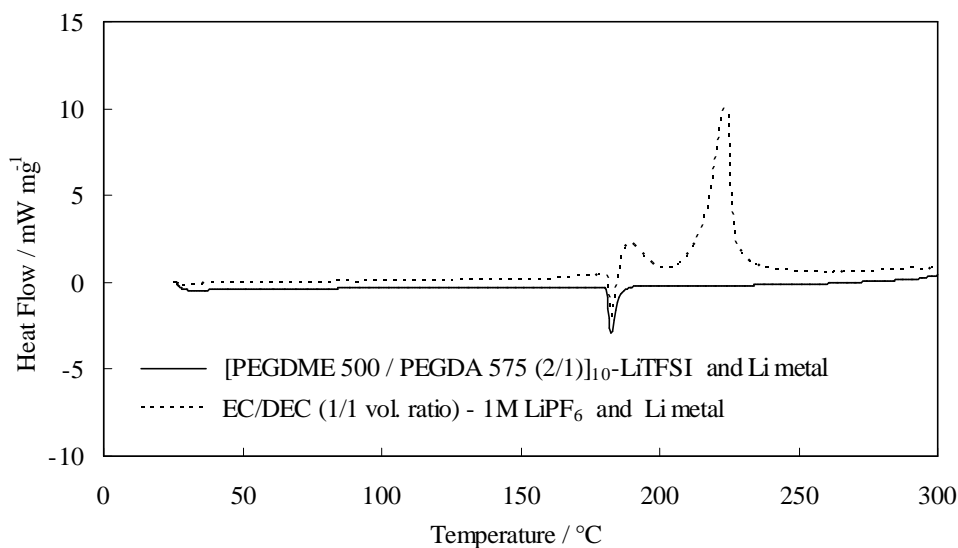


図 3.21 : 電解質とリチウム金属の混合試料における DSC 評価

### 3.5.4.2 電気化学的安定性

#### 3.5.4.2.1 電位窓

図 3.22 に、[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋電解質膜および、PEO(6×10<sup>5</sup>)<sub>10</sub>-LiTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す。0 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) 付近の電位に着目すると、双方の電解質膜ともに還元側への電位走査と酸化側への電位走査において、可逆的な電流が生じる事が確認された。この可逆電流はリチウムの析出・溶解に起因しており、その電流量は架橋電解質膜の方が大きい傾向を示していた。これは架橋電解質膜内のリチウムイオン移動速度が高分子固体電解質膜内のものに比べ早いこと示唆している。一方、5 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) 近傍では、酸化側において不可逆な電流が生じた。この不可逆電流は電解質成分の分解に起因していると考えられる。図 3.23 に示した架橋電解質膜および高分子 PEO 電解質膜における電流の立ち上がり始める電位を比較すると、架橋電解質膜の方が若干早く立ち上がる傾向を示し、架橋電解質膜の電位窓は 3.7 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) であると考えられる。

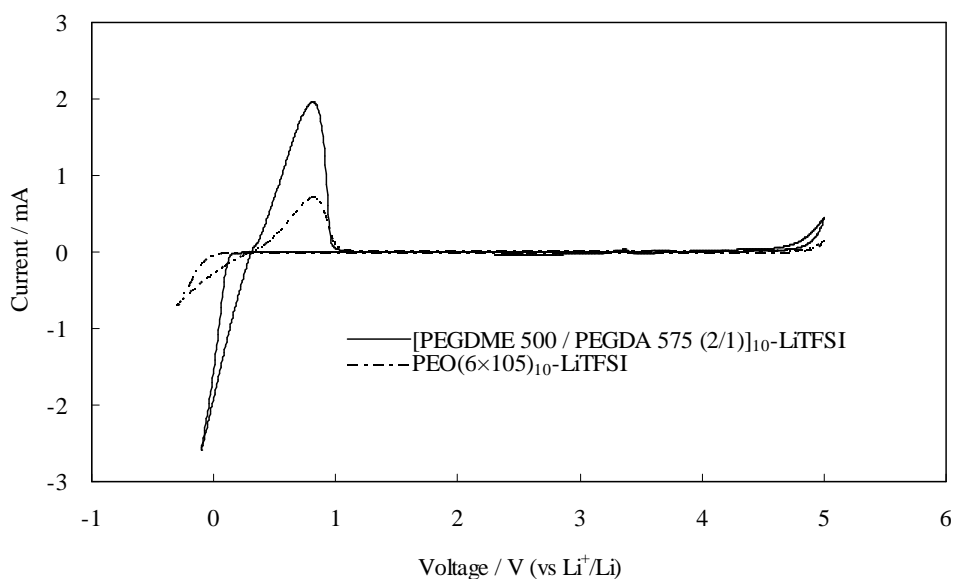


図 3.22 : 電解質膜の電位窓

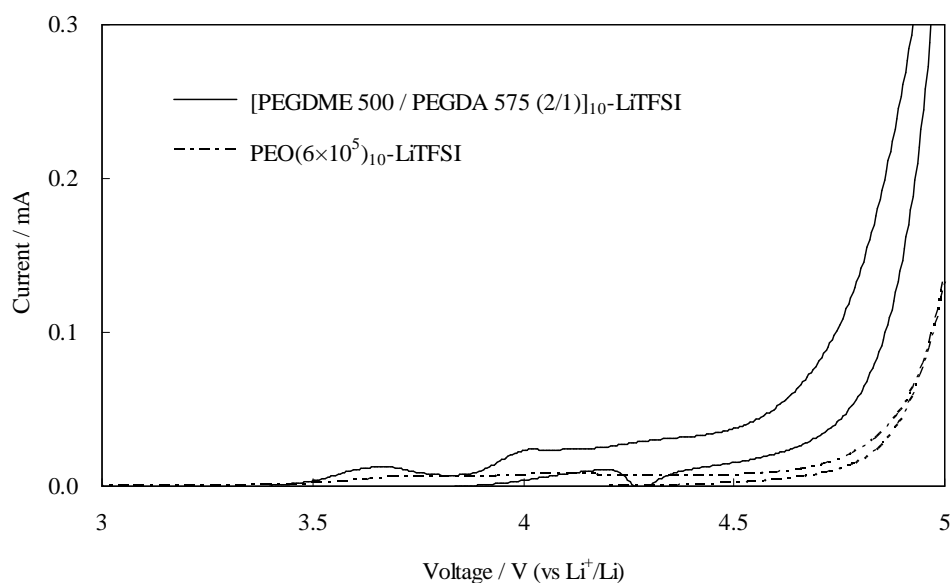


図 3.23 : 架橋電解質膜と高分子 PEO 電解質膜の酸化分解挙動比較

#### 3.5.4.2.2 架橋電解質膜内の PEGDME 分子量による分解電位に対する影響

図 3.24 に架橋電解質膜内の PEGDME 分子量に対する OCV から 5 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) までのサイクリックボルタモグラムを示す。分子量の違いによって電流値に若干のずれはあるものの、概ね 3.7 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) において電解質成分の分解に起因すると思われる立ち上がり電流が確認された。電解質の酸化分解挙動は電解質成分そのものに由来する為、分子量が変わっても PEGDME と PEGDA の組合せである限り分解電位は等しくなるものと考えられる。

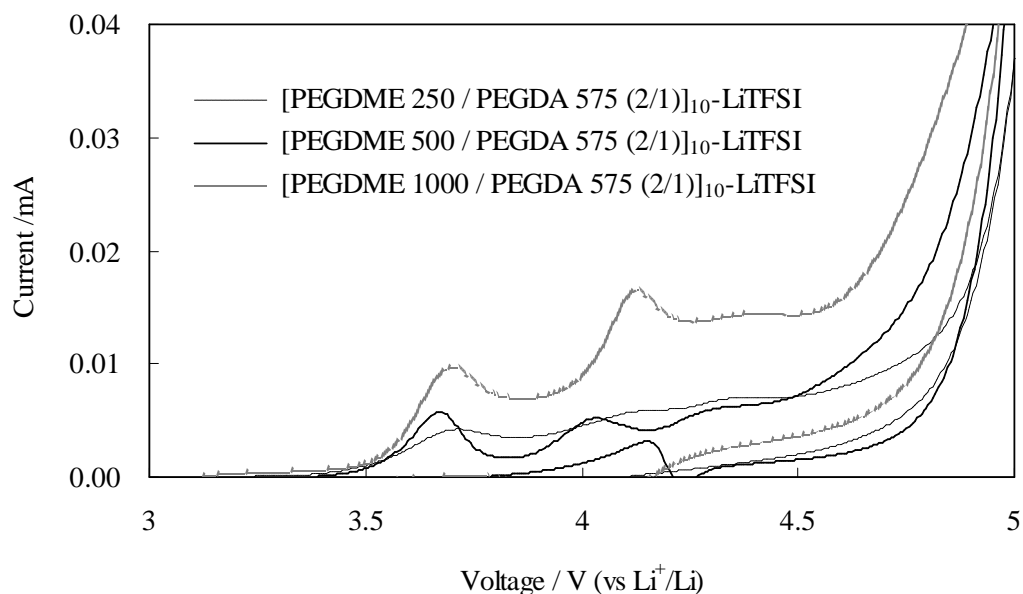


図 3.24 : 架橋電解質膜内の PEGDME 分子量による酸化分解挙動比較

### 3.5.4.2.3 対リチウム還元耐性

一般的に、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質とリチウム金属の間には、両者の間に形成される固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface : SEI)という被膜成分のため高い抵抗が生じる事が知られている[10,11]。図 3.25 に 60 における[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI および PEO(6×10<sup>5</sup>)<sub>10</sub>-LiTFSI を用いた Li/SPE/Li セルでの Cole-Cole プロットの経時変化を示す。3.5.3.1 項に示したような比較的高周波数に表れる図中 A に相当する抵抗成分が電解質内のバルク抵抗であり、10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> Hz の周波数帯に出現する B の半弧に相当する抵抗成分が、Li/SPE 間の界面抵抗であると判断した[12]。60 での保持時間の経過に対する抵抗成分の推移は、バルク抵抗においてはほぼ変化がなく、Li/SPE 界面抵抗のみが増加する傾向が示された。さらに、スペクトルから界面抵抗値のみを抽出し、架橋電解質膜および高分子 PEO 電解質膜を用いた測定において時間に対してプロットしたものを図 3.26 に示す。

60 保持における初期の抵抗値に大きな差は見られないが、時間経過につれ高分子 PEO 電解質膜の抵抗が増大しているのに対して、架橋電解質膜の界面抵抗は低い値を維持している。高分子 PEO 電解質膜の抵抗値が安定したおよそ 300 時間後には高分子 PEO 電解質膜の界面抵抗が 96.4 Ω (初期抵抗 : 15.8 Ω)、架橋電解質膜の界面抵抗が 18.2 Ω (初期抵抗 : 7.3 Ω) を示した。この結果から、架橋電解質膜がリチウムの還元性に対しても長期的な安定性を維持するものと判断した。これは電子線照射や架橋剤によってリチウムとの反応を行う部位が先に消費されたためと考えられる。

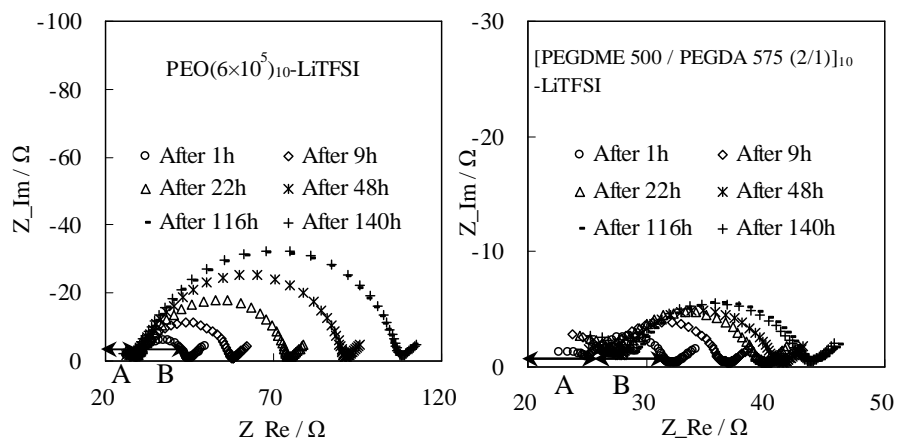


図 3.25 : 60 での Li/SPE/Li セルにおける Cole-Cole プロットの変化

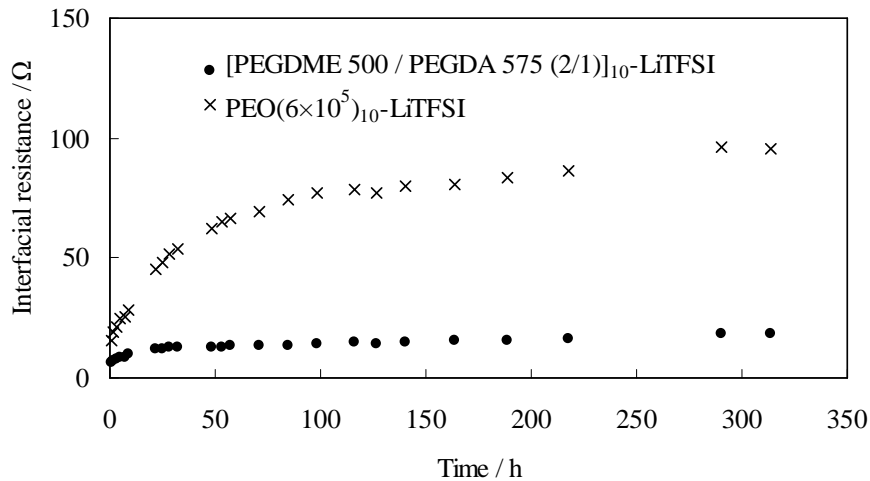


図 3.26 : 60 での Li/SPE 界面抵抗の経時変化

#### 3.5.4.2.4 界面抵抗の解析

前述のように Li/SPE 間の表面では、図 3.27 のような SEI という被膜成分が形成されることが知られている。そこで、前項で評価した界面抵抗成分に関してさらに解析を進めるために、図 3.28 のような等価回路を考え、界面抵抗の分離を試みた。等価回路の R1 を電解質膜のバルク抵抗とし、R2 と R3 のどちらかが SEI に起因する抵抗(SPE/SEI 界面抵抗または SEI 内のリチウムイオン移動抵抗)で、もう一方が電荷移動抵抗と定義した。この定義の基、図 3.26 の界面抵抗をフィッティングプログラム (Z-plot) を用いて R2 および R3 に分離して時間経過にそってプロットしたものを図 3.29 に示す。架橋電解質膜および高分子 PEO 電解質膜共に、R2 は時間経過によらず低い値を維持し、R3 は経時的に増加する傾向が見られた。電荷移動抵抗はリチウムイオンを授受する接触二相成分の物性に依存し、相の状態が変わらない限り経時的な変化は見られないと考えられる。一方 SEI に起因する抵抗は、その厚さや形成領域に起因する為、経時的に被膜が増加する場合には抵抗に変化が生じるものと考えられる。この事から、R2 が電荷移動抵抗、R3 が SEI に起因する抵抗であると帰属判断した。

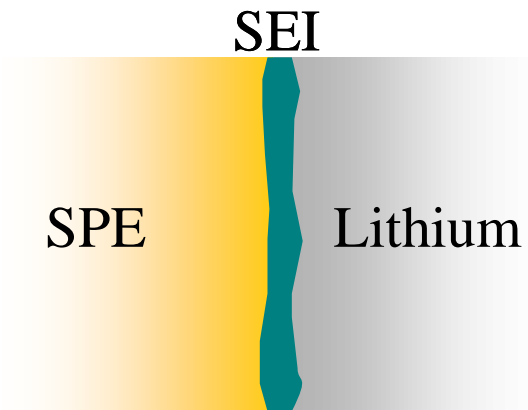


図 3.27 : SPE/Li 界面模式図

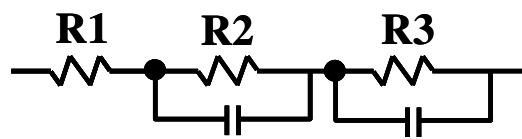
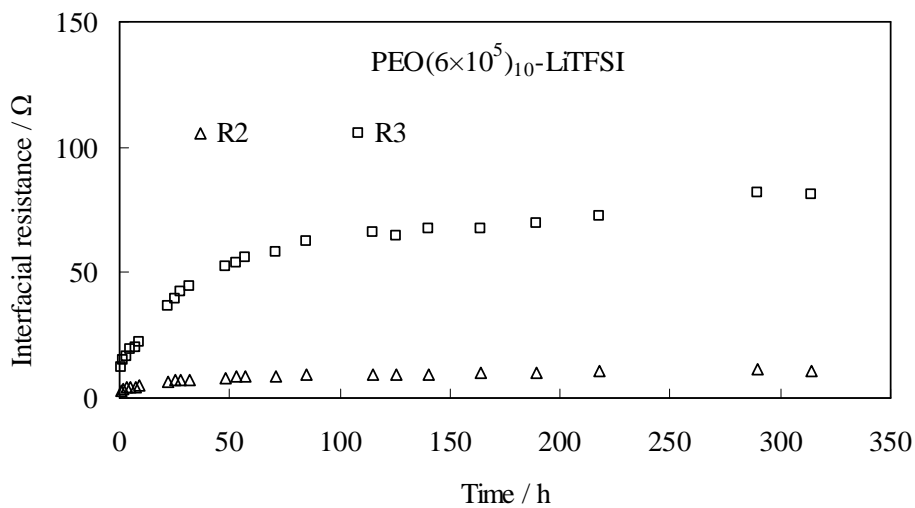
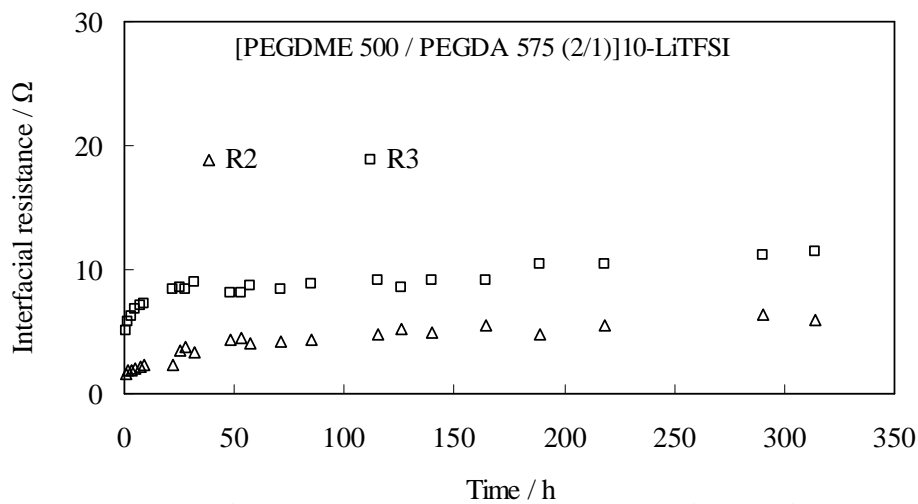


図 3.28 : SPE/Li 界面における等価回路





(a) Li / PEO( $6 \times 10^5$ )<sub>10</sub>-LiTFSI / Li



(b) Li / [PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI / Li

図 3.29：界面抵抗の 2 成分分離

### 3.5.5 Li/SPE 界面抵抗の温度依存性

これまでは、一定温度における Li/SPE 界面抵抗について評価してきたが、電池の電極としてリチウム金属の使用を考慮する場合、温度変化に伴う界面抵抗への影響も評価する必要がある。そこで、イオン伝導性評価と同様の温度範囲(60 - 0 )で界面抵抗の測定を実施した。図 3.30

に架橋電解質膜および  $\text{PEO}(6 \times 10^5)_{10}\text{-LiTFSI}$  電解質膜の Li/SPE 界面抵抗から得られたアレニウスプロットを示す。また、表 3.4 に各々のプロットから算出した活性化エネルギーを示す。架橋電解質膜の 20 における界面抵抗値は 500-1000  $\Omega$  程度で、高分子 PEO 電解質膜の値とほぼ同様の結果を示した。また、活性化エネルギーに関しても架橋する PEGDME の分子量に関わらずおよそ 80  $\text{kJ mol}^{-1}$  前後の比較的高い値を示した。界面抵抗から得られる活性化エネルギーは、電解質に溶媒和した  $\text{Li}^+$  がその結合を切断するエネルギーに強く依存すると考えられており、液系電解質などでは 50  $\text{kJ mol}^{-1}$  程度の値を示すが、ポリマー電解質の場合、配位した酸素の結合が強いため高い値をとると言われている[13]。この結果から、架橋電解質膜においても従来の高分子 PEO 電解質膜と同様に酸素に配位してリチウム輸送がなされているものと考えられる。また、 $[\text{PEGDME } 500 / \text{PEGDA } 575 (2/1)]_{10}\text{-LiTFSI}$  組成に関して、前項のように電荷移動抵抗と SEI 抵抗に分離して活性化エネルギーを算出したところ、電荷移動抵抗に起因する活性化エネルギーは 77.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、SEI 抵抗側に関しては 84.7  $\text{kJ mol}^{-1}$  とどちらも 80  $\text{kJ mol}^{-1}$  前後の値を示す事がわかった。

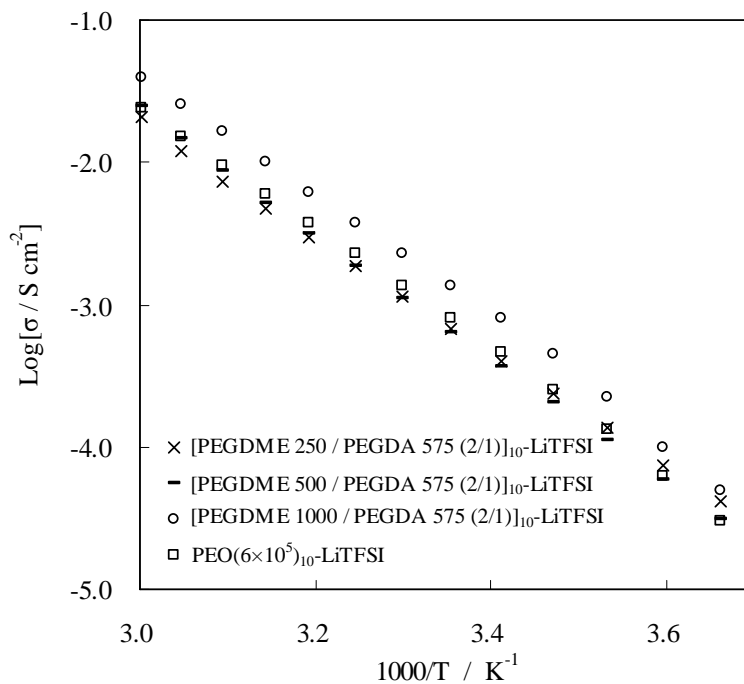


図 3.30 : Li/SPE 界面抵抗の温度特性比較

表 3.4 : Li/SPE 界面抵抗(20 )および活性化エネルギーの比較

<i>Materials</i>	<i>Interfacial Resistance</i> ( $\Omega$ at 20 °C)	<i>Activation energy</i> $\text{kJ mol}^{-1}$
[PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	1098	77.2
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	1224	83.5
[PEGDME 1000 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	559	83.1
PEO(6×10 <sup>5</sup> ) <sub>10</sub> -LiTFSI	961	83.0

### 3.5.6 界面抵抗低減の方策

これまでの結果から、界面抵抗の大きさは、架橋の有無や使用する PEO 系ポリマーの分子量に大きく影響されない事がわかった。しかしながら、固体ポリマー電池の低温作動を進めていく上で、電池内部のあらゆる抵抗の低減に取り組む必要がある。これまでの研究から、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)などのナノサイズ無機フィラーを高分子PEO 電解質内に添加する事で電極 - 電解質間の界面抵抗を低減する効果が報告されている[14]。本項では、無機フィラーを架橋電解質膜内に添加する事で Li/SPE 界面抵抗にどのような変化が生じるのかを評価した。

#### 3.5.6.1 フィラー添加電解質膜の作製

フィラーには高分子 PEO 電解質系で効果が報告されている BaTiO<sub>3</sub> (粒径:0.5  $\mu\text{m}$ , 0.1  $\mu\text{m}$ )を使用した[14]。フィラーは PEGDME 重量に対して 2wt%、5wt%、10 wt%量を添加し、3.2 項の

架橋電解質膜の作製法に倣って電解質膜の作製を実施した。尚、添加した電解質膜の組成表記を $[\text{PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)}]_{10}\text{-LiTFSI} + \text{BaTiO}_3 (0.5 -10)$ のように括弧内を粒径-添加量の順で示した。

### 3.5.6.2 フィラー添加による界面抵抗への影響

図 3.31-3.32 に様々なフィラーを添加した際の架橋電解質膜の Li/SPE 界面抵抗から得られたアレニウスプロットを示す。また、それぞれのプロットから算出した活性化エネルギーおよび 20 °C における抵抗値を表 3.5 に示す。フィラーの添加によって抵抗値が低減する事が確認された。しかしながら、活性化エネルギーは最も低い値で  $75.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  とフィラーを添加しない場合に比べ多少の改善はあったものの依然高い値を示した。これは、フィラー添加が電荷移動反応のメカニズムには変化をもたらさないが、電解質-電極間の接触状態には影響を及ぼしていることを示しているものと考えられる。

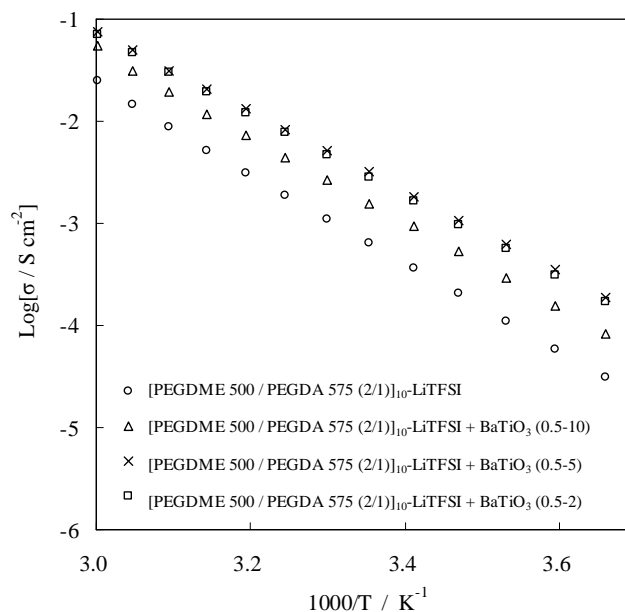


図 3.31 : フィラー添加量に対する界面抵抗アレニウスプロットの比較 (BaTiO<sub>3</sub> 粒径 0.5μm)

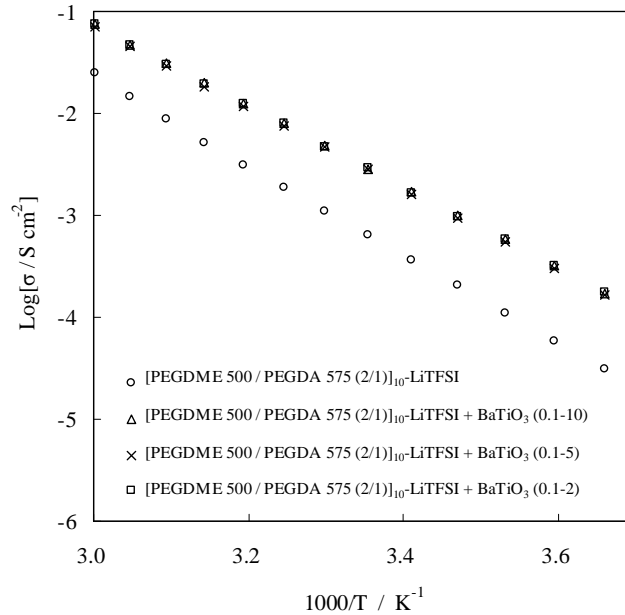


図 3.32 : フィラー添加量に対する界面抵抗アレニウスプロットの比較  
(BaTiO<sub>3</sub> 粒径 0.1μm)

表 3.5: フィラー添加に伴う界面抵抗(20 )と活性化エネルギーの変化

<i>Materials</i>	<i>Interfacial Resistance</i> ( $\Omega$ at 20 °C)	<i>Activation energy</i> ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI	1224	83.5
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.5 -10)	299	80.6
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.5 -5)	246	75.2
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.5 -2)	269	75.9
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.1 -10)	260	76.1
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.1 -5)	275	76.0
[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)] <sub>10</sub> -LiTFSI + BaTiO <sub>3</sub> (0.1 -2)	264	76.0

### 3.5.6.3 長期安定性

3.5.4.2.3 項より、リチウムとの接触による還元への耐性として、60 における長期保存特性を評価した結果、本研究における架橋電解質膜は非架橋高分子 PEO 電解質膜に比べ、低い Li/SPE 界面抵抗値を維持する事が確認された。また、前項からフィラー添加によって界面抵抗の低減効果が得られる事が確認された。そこで本項では両者を組み合わせたフィラー添加架橋電解質膜のリチウムの還元性に対する長期安定性を評価した。図 3.33 に 60 での保存時間に対する Li/SPE 界面抵抗の変化を示す。100 時間までの抵抗値は BaTiO<sub>3</sub> を添加した架橋電解質膜の方が低い抵抗値を維持していたが、徐々に無添加の架橋電解質膜の値に近づき、100 時間以降は、フィラーを添加していない試料とほぼ一致する傾向を示した。短期的な界面抵抗の低減には寄与するものの長期的な観点においては BaTiO<sub>3</sub> 無添加の架橋電解質膜と同等である事が明らかになった。BaTiO<sub>3</sub> は SEI 形成の反応速度を低下させることに効果があると考えられ、反応物質を供与する SPE が同じであれば、生成する SEI の量は BaTiO<sub>3</sub> の有無によらず最終的に同じになることを示しているという。

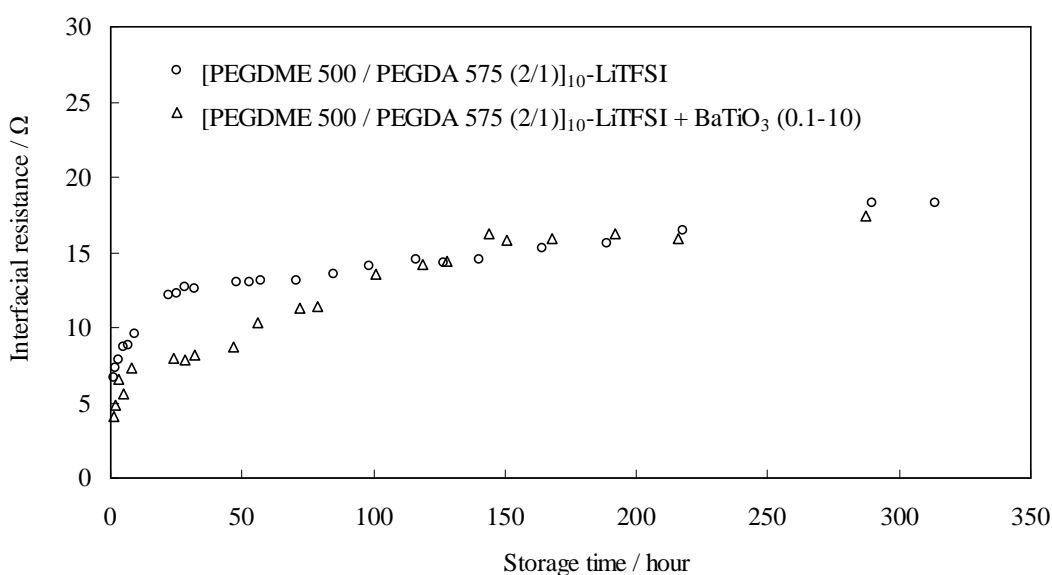


図 3.33 : フィラー添加に対する Li/SPE 界面抵抗の経時変化

### 3.5.6.4 イオン伝導性への影響

前項において、架橋電解質膜内へのフィラー添加は Li/SPE 界面抵抗の低減に一定の効果を示す事が確認された。本項ではフィラー添加による電解質バルクのイオン伝導性への影響を評価した結果を示す。フィラー添加の有無に関わらず架橋電解質膜の導電率アレニウスプロットはほぼ一致している結果が得られた(図 3.34)。高分子 PEO 電解質への無機フィラーの添加に関しては、微粒子が分子鎖間に留まることにより結晶化の抑制効果を得られる事が知られているが[15]、もともと結晶化を生じない架橋電解質膜の場合にはイオン伝導性への影響は確認されず、また 10 wt%までの添加量では絶縁物である無機フィラーの混入によるイオン伝導性の低下も生じなかったものと考えられる。

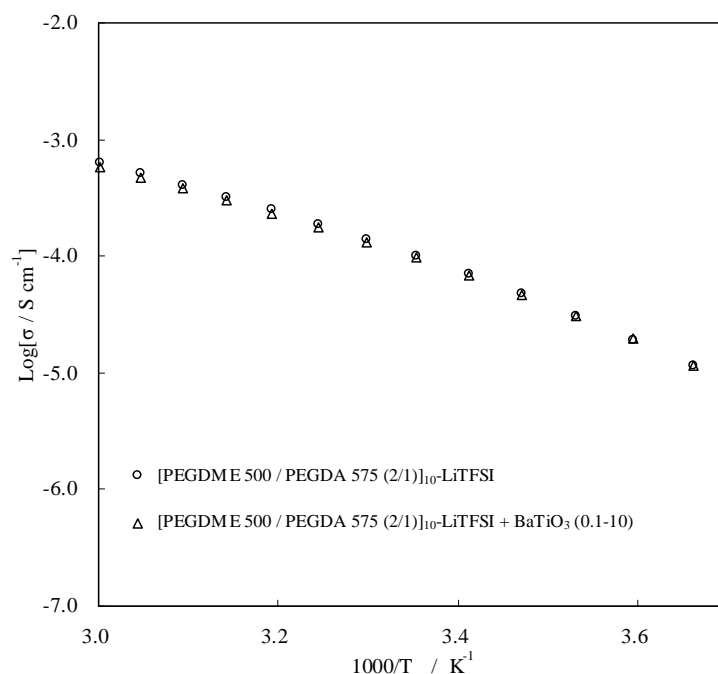


図 3.34：フィラー添加に伴う導電率アレニウスプロットの比較

以上の結果から、架橋電解質膜内への無機フィラー添加は、短期的に Li/SPE 界面抵抗を大きく減少させる一方でポリマー電解質のバルクイオン伝導性に影響を及ぼさない事が示された。

### 3.5.7 リチウムデンドライト成長について

充放電の繰り返しに伴うリチウムデンドライトの成長は電池の内部短絡を引き起こす危険性がある。正極-負極間のセパレータも兼ねる固体電解質膜にはデンドライトを抑制する効果も求められる。

#### 3.5.7.1 デンドライト成長による内部短絡までの時間

図 3.35 に Li/[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI /Li 対称セルを用いて 60 において  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流を印加し続けた条件での時間に対する分極の変化を示す。時間の経過と共に分極は徐々に大きくなり、100 時間を少し越えたところで分極に乱れを生じる結果が得られた。さらに、電流を流し続けて 160 時間程度のところで急激に分極が低下している事が確認できた。分極のゆるやかな上昇は電解質内の SEI 形成に起因するものと考えられ、その後、デンドライトの形成に伴いリチウム表面に変化が生じ、100 時間後の分極の乱れとして現れたものと推察される。一旦デンドライトが形成され始めると形成された突起部分が最も対極との距離が短くなるため、局所的に電流が集中し、より、デンドライトの成長を促進する。さらにデンドライトが形成され続けると短絡に至り、分極を生じなくなる。この結果から、およそ 160 時間における分極の極端な低下位置を短絡までの時間と判断した。尚、電解質の膜厚はおよそ 0.36 mm であった。一方、高分子 PEO 電解質膜を用いた対称セルに同じ電流量を印加した際に、1 mm 厚さの電解質膜が短絡するのにおよそ 225 時間の時間を要したという報告がされている[16]。それぞれの電解質膜の厚さが違う上にデンドライトの成長速度に対する言及がないために一概に比較は出来ないが、本研究で作製した架橋電解質膜は良好なリチウムデンドライト抑制効果を備えているものと推測される。



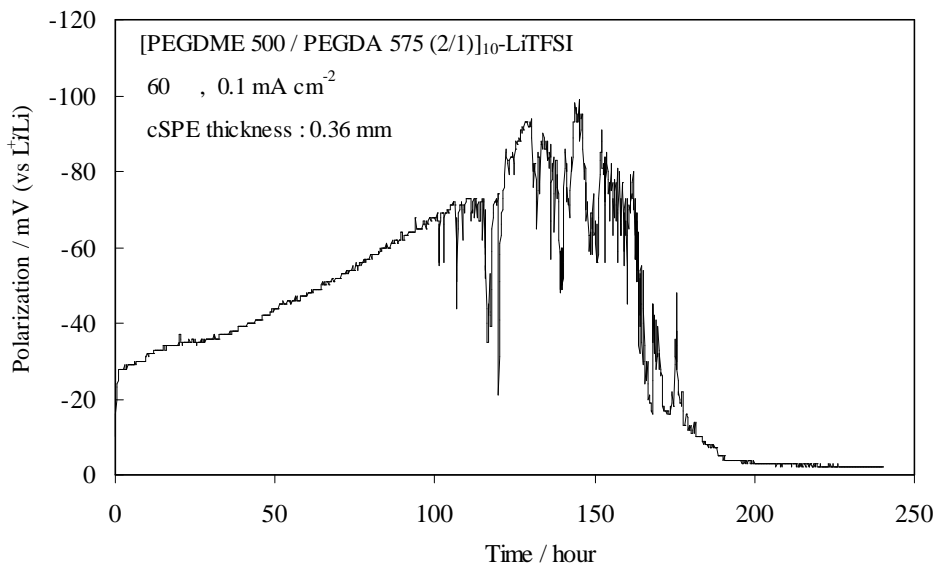


図 3.35：直流電流の継続印加による分極の時間変化

### 3.5.7.2 インピーダンス測定による抵抗の変化

図 3.36 には前項と同様のセルを作製し、電流を印加して 2 時間おきに交流インピーダンス測定を実施した際に得られたセルの内部抵抗の変化を示す。3.5.4.2.3 項の結果から、Li/SPE 界面抵抗は Li/SPE/Li セルの測定から得られる Cole-Cole プロットの半円成分に当たる事が確認されている。およそ 70 時間程度までは電流を流した時間に対して Li/SPE 界面抵抗が増加している傾向が確認された。さらに、70 時間以降では抵抗の急激な低下が見られ始め、80 時間以上の測定においては極端に界面抵抗が小さくなる結果が得られた。これは、前項と同様に電流印加後数時間は SEI の形成に伴い Li/SPE 界面の抵抗成分が増加し、その後デンドライトの形成に伴う SEI 形成面の破壊や、デンドライトの成長に伴う電極表面積の増加、電極間距離の短縮などが生じるため電解質膜内の抵抗および Li/SPE 界面の抵抗が共に低下する傾向を示しているものと考えられる。また、図 3.37 に Li/SPE 界面抵抗成分のみを抽出し、時間経過に沿ってプロットしたものを示す。このプロットの傾向は前項で示した分極の電流印加時間に伴う変化とほぼ同様の推移を示しており、リチウムイオンの物質輸送による影響が見られない事がわかる。

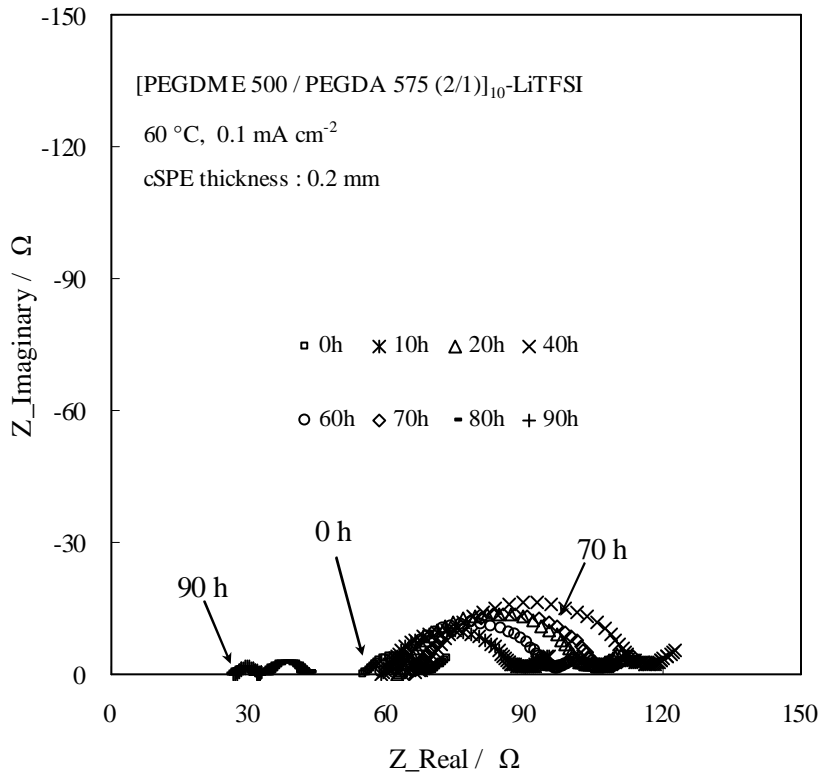


図 3.36 : 直流電流の継続印加による Cole-Cole プロットの変化  
( $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ )

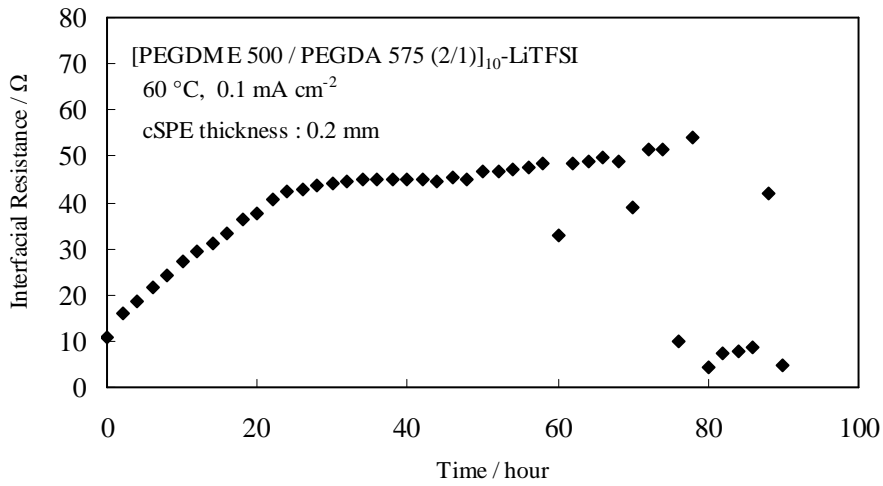


図 3.37 : 直流電流の継続印加による Li/SPE 界面抵抗の経時変化

### 3.5.7.3 電解質膜内のデンドライト成長観察

図 3.38 に Li/[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI /Li セル内のデンドライト成長の様子を光学顕微鏡で観察した結果を示す。電流は観察写真において右側のリチウム金属から左側のリチウム金属にイオンが移動するように印加しており、電流値は  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  となるように設定した。電流を印加する前および電流印加後 48 時間までの光学顕微鏡写真では両側のリチウム金属と接触している架橋電解質部分に変化は見られないが(図 3.38(a),(b))、電流印加後 96 時間以降では、左側のリチウム金属から右側のリチウム金属に向けて、架橋電解質膜の中をデンドライトとして成長する様子が観察された(図 3.38(c),(d))。

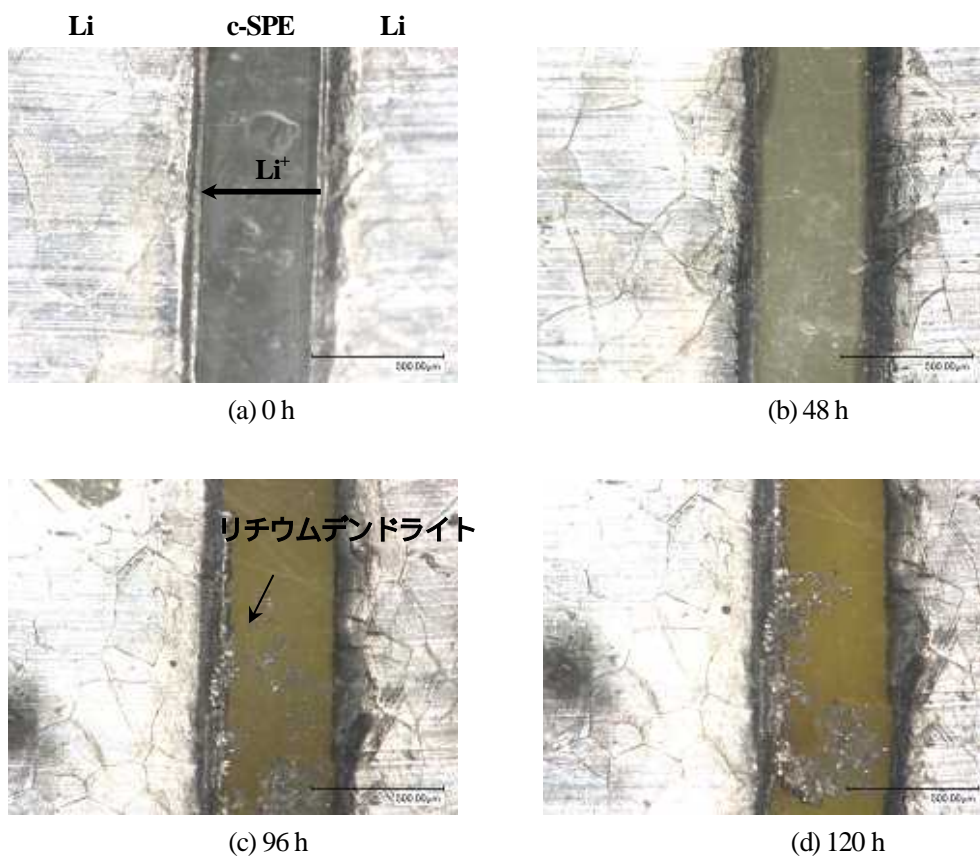


図 3.38：直流電流の継続印加によるデンドライト成長観察

#### 3.5.7.4 電流量に対するデンドライト成長への影響

図3.39は60℃においてLi/[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI/Liセルに様々な大きさの電流量を印加した条件におけるセル内の分極傾向を評価した結果を示す。電流密度が0.1, 0.3 mA cm<sup>-2</sup>の条件では、前項に挙げたようにある一定時間までは分極が進み、デンドライトの形成・成長に伴い分極が乱れながら小さくなり、短絡する結果を示している。一方0.2, 0.5 mA cm<sup>-2</sup>の条件では、分極が途中で急激に上昇し始める傾向が見られた。分極が急上昇し始める時間は、0.2 mA cm<sup>-2</sup>条件の時は62時間後、0.5 mA cm<sup>-2</sup>条件の時は18時間後であった。また、分極が急上昇する瞬間の分極は、0.2 mA cm<sup>-2</sup>で-112 mV(vs Li<sup>+</sup>/Li)、0.5 mA cm<sup>-2</sup>で-163 mV(vs Li<sup>+</sup>/Li)を示していた。そこで、0.5 mA cm<sup>-2</sup>の条件に対して、Li/[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI/Liセルに電流を印加しながら2時間おきにインピーダンスを測定し抵抗の変化を測定したところ、18時間までは3.5.7.2項と同様に、Li/SPE界面抵抗が徐々に増加する傾向を示していたが、18時間後からCole-Coleプロットに大きな変化が生じた(図3.40)。この時間は前述の分極が急上昇し始める時間とほぼ同程度である。18時間後からのCole-Coleプロットは二つの大きな半円成分から形成されており、架橋電解質膜のバルク抵抗と見られる高周波数側(左側)の抵抗でさえ、元のバルク抵抗の3倍程度の値を示している。このようにバルク抵抗・界面抵抗ともに大きく変化していることから、架橋電解質膜の還元分解が急激に促進されることによりリチウム金属-架橋電解質膜間にイオン伝導を妨げる絶縁性物質が形成されている、もしくは極端に厚いSEI膜が形成されていると推測される。しかしながら、0.3 mA cm<sup>-2</sup>では分極の急激な上昇は生じていないことから、還元分解を促進する要因は単純に電位だけではないことも窺える。

いずれにしても、還元分解が起こり絶縁性物質を生じてしまえば電解質としての役割を果たせなくなるため、短絡する時間または還元分解するまでの時間を、電解質が有効に使用できる時間と考えた。そこで、印加した電流密度に対してプロットしたグラフを図3.41に示す。短絡までの時間は印加電流の上昇に対して短くなる傾向が見られ、およそ0.1 mA cm<sup>-2</sup>の電流を流し続けた場合の有効時間はおよそ160時間となった。しかしながら、実際のリチウムイオン二次

電池では充電と放電を交互に繰り返すため、より長期の間、電池を有効に使用できるものと考えられる。

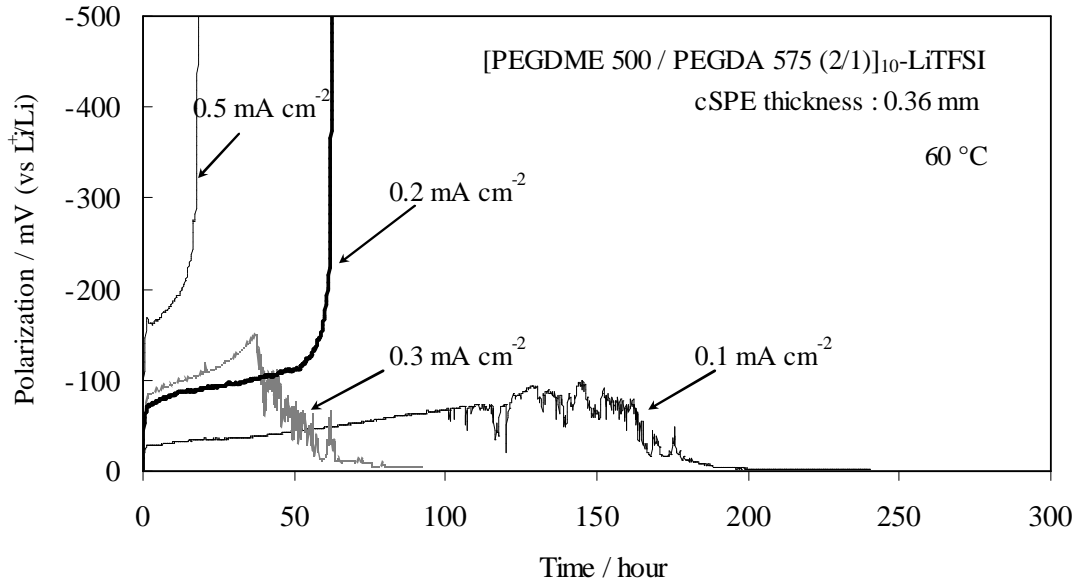


図 3.39：直流電流量の変化に伴う分極の経時変化

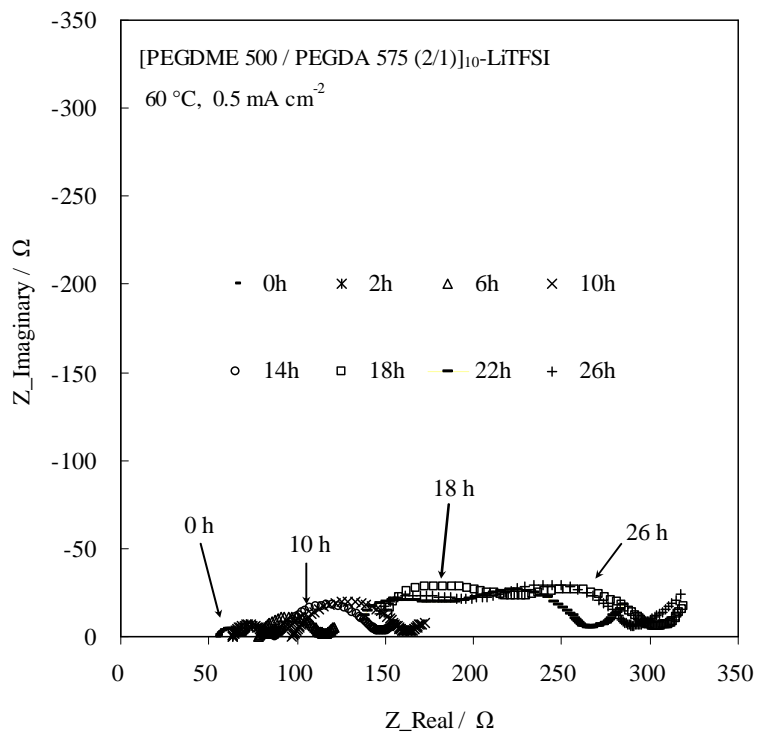


図 3.40：直流電流の継続印加による Cole-Cole プロットの変化  
( $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ )

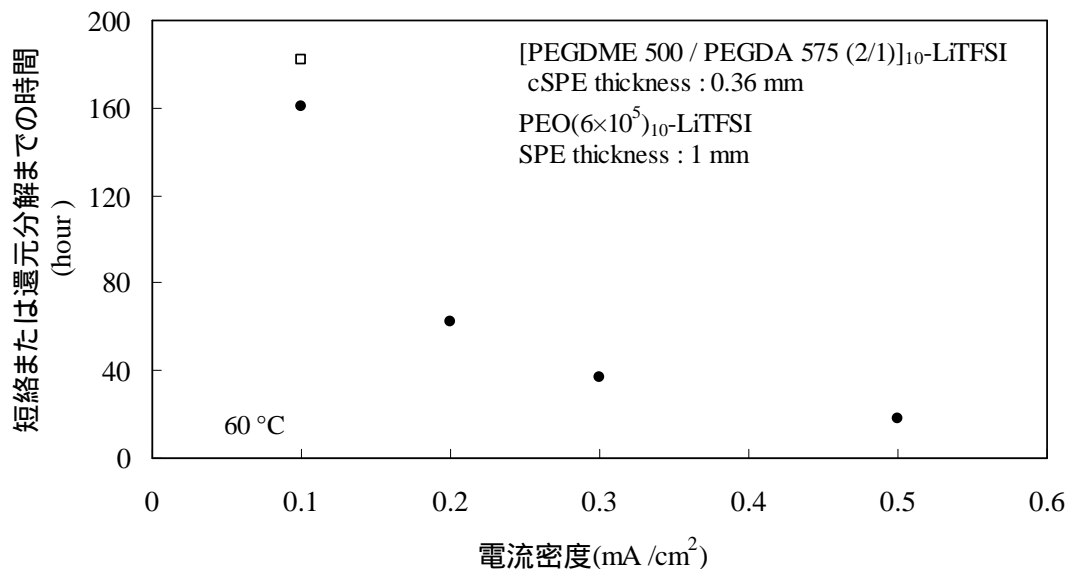


図 3.41：直流電流量の変化に伴う内部短絡までの時間

### 3.5.7.5 温度による影響

図 3.42 は  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流印加条件で測定温度を  $20^\circ\text{C}$  から  $60^\circ\text{C}$  までの各温度における印加時間に対する分極を示す。 $60^\circ\text{C}$  の条件では還元分解することなく短絡までの時間を評価できたのに対し、 $20^\circ\text{C}$  から  $40^\circ\text{C}$  の条件では分極が大きくなり電極間が絶縁される挙動が観測された。また、図 3.43 には、短絡する時間または還元分解するまでの時間を測定温度に対してプロットしたグラフを示す。短絡までの時間を評価する事ができた  $60^\circ\text{C}$  の条件では、温度の低下に伴いゆるやかに短絡までの時間が長くなる事が示された。3.5.5 項に示したように cSPE を用いた場合の Li/SPE 界面抵抗および活性化エネルギーは非架橋高分子電解質膜を用いた場合と同等の値を示し、低温での界面抵抗が非常に高くなる。そのため、低温になるほど分極が大きくなり、より低い電位に曝された電解質の還元分解が促進するために低温域では短い時間で絶縁物が形成されているものと考えられる。

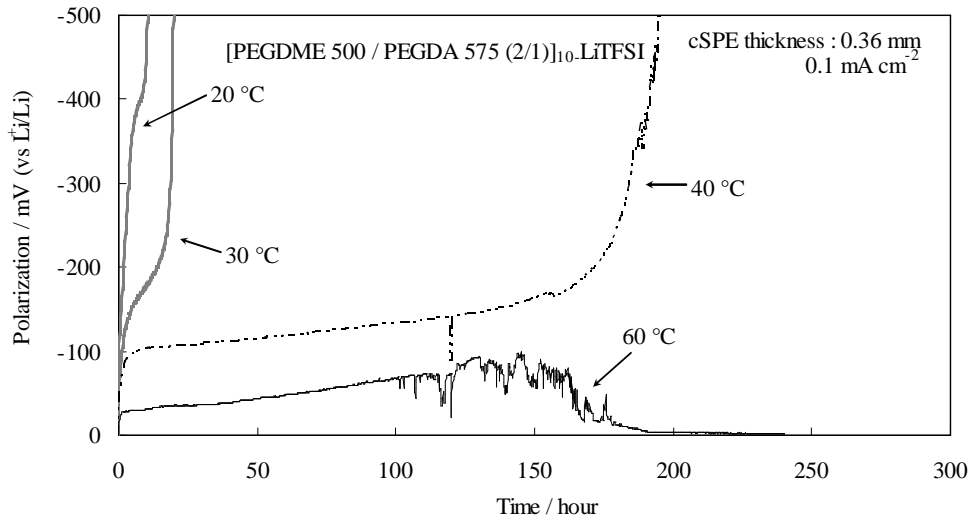


図 3.42 : 測定温度の変化に伴う分極の変化

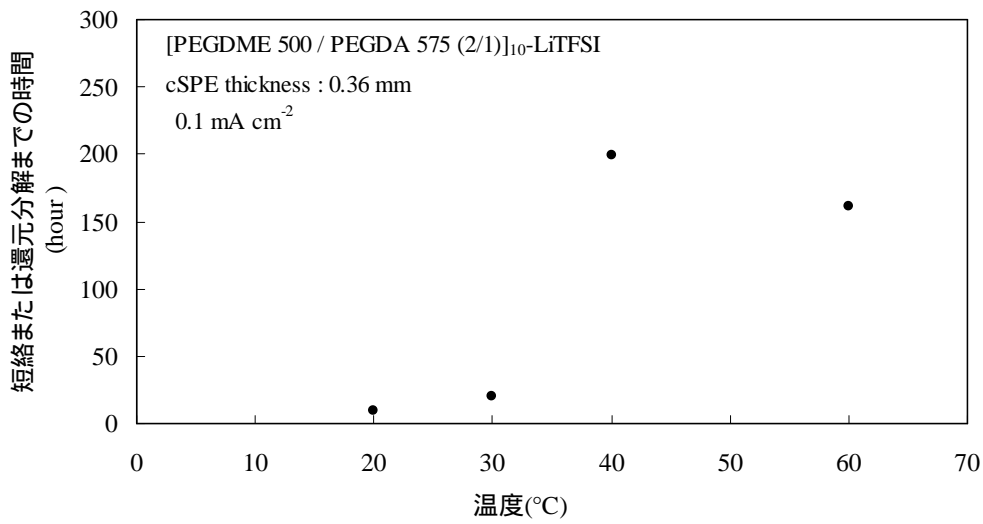


図 3.43 : 測定温度の変化に伴う内部短絡までの時間

### 3.6 結論

本章では、電子線照射を用いてオリゴマーの PEGDME と PEGDA を架橋する事で固体ポリマー電解質を作製し、電解質膜単体での特性評価を実施したところ以下の知見を得る事ができた。

#### 自立膜

電子線による架橋において、およそ固体分率が 40 %以上となる条件で自立膜としての電解質を作製する事ができた。また、電解質膜内の固体分率は電子線照射量よりも PEGDME の分子数および電解質組成内の PEGDA 比率に大きく影響されることを確認した。

#### 常温におけるイオン伝導性

自立膜でありながら 20 °C において最大値  $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  (組成[PEGDME 250 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI)のイオン伝導性を示した。また、リチウムイオン輸率はおよそ 0.2 であり、従来の高分子 PEO 電解質膜と同等の値を示した。

#### 安定性

熱的安定性に関して、電解質材料そのものは 200 °C 程度まで分解せず、また反応性の高いリチウム金属との組合せにおいても 300 °C まで大きな発熱挙動を示すことはなかった。

電気化学的安定性に関して、架橋電解質膜の電位窓はおよそ 3.7 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) であり、還元力の強いリチウム金属との接触実験においても、60 時間の静置状態においては長期的に低い界面抵抗を維持していた。



## リチウムとの相性

界面抵抗の温度依存性は高分子 PEO 電解質膜と同程度の活性化エネルギーを示し、抵抗値そのものも同等であった。リチウム dendrite の抑制効果に関しては、非架橋高分子 PEO 電解質膜と同等の抑制効果を示した。

これらの知見から、本研究で作製した架橋電解質膜は、固体ポリマーリチウム電池の低温作動に寄与し得るものであると判断した。

次章では実際に本架橋電解質膜を用いてラミネート型電池を作製し評価した充放電特性について論述する。

### 3.7 参考文献

- [1] A. Vallee, S. Besner, J. Prud 'homme, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1579
- [2] R. Uchiyama, K. Kusagawa, K. Hanai, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 180 (2009) 205
- [3] J. Evans, C.A. Vincent, P.G Bruce, *Polymer* 28 (1987) 2324
- [4] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91
- [5] M. Armand, M. Chabagno, M.J. Duclot, in *Fast ion transport in solids*, eds, P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy (North-Holland, Amsterdam, 1979)
- [6] M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, J.L. Nowiński, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *J. Power Sources* 159 (2006) 420
- [7] 田川、高分子、45 (1996) 782
- [8] S.Lascaud, M.Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud 'homme, M. Armand, *Macromolecules* 27 (1994) 7469
- [9] L. Edman, M.M. Doeff, A. Ferry, J. Kerr, L.C. De Jonghe, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3476
- [10] G.B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastragostino, F. Ronci, B. Scrosati, F. Soavi, A.

Zanelli, F. Alessandrini, P.P. Prosini, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4126

[11] Q. Li, T. Itoh, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Solid State Ionics 159 (2003) 97

[12] S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Yang, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A1092

[13] GS Yuasa Technical Report 2004 年 12 月 第 1 卷 第 1 号  
[http://www.gs-yuasa.com/jp/technic/no1/pdf/001\\_1\\_005](http://www.gs-yuasa.com/jp/technic/no1/pdf/001_1_005)

[14] N. Imanishi, T. Zhang, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, 217th ECS Meeting abstract #748

[15] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, M.A. Hendrickson, Electrochimica Acta 46 (2001) 2457

[16] S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Yang, Journal of Power Sources 195 (2010) 6847

## 4 架橋電解質膜を用いた電池の充放電特性

前章までは本研究の目的である低温における高イオン伝導性固体電解質膜の作製を基に、オリゴマーの PEGDME と架橋末端を持つ PEGDA の複合電解液に電子線のエネルギーを用いて架橋する事で固体架橋電解質膜を作製し、その性質を評価したところ低温においても高いイオン伝導性を維持し、熱的安定性や電気化学的安定性の面においても従来の高分子 PEO 系固体電解質に対して遜色のない結果が得られた事を述べてきた。この事から、架橋電解質膜は固体ポリマー電池の低温作動に寄与できるものと判断した。そこで本章では架橋電解質膜を用いた電池を作製し、その充放電特性について述べる。

### 4.1 電極材料

正極活物質：LiFePO<sub>4</sub>C

前章の結果より、架橋電解質膜の酸化側電位窓が 3.7 V (vs Li<sup>+</sup>/Li)であるため、酸化還元電位が 3.5 V (vs Li<sup>+</sup>/Li)のリン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)を使用した。また、LiFePO<sub>4</sub>は電子伝導性が著しく低いため、本研究ではLiFePO<sub>4</sub>の周囲を炭素コーティングした LiFePO<sub>4</sub>C (宝泉)を用いた。

導電補助材：気相成長炭素繊維 (VGCF)

電解液を用いた電池系では活物質・導電補助材・結着材を混練したスラリーを集電体に塗布し、後から電解液を含浸する手法が一般的である。また、電極内の電子伝導パスを構築する事が比較的容易なため、導電補助材には球状の炭素材料であるアセチレンブラック(AB)が一般的に用いられる。しかし、固体電解質を用いる場合には活物質・導電補助材と共に結着材を兼ねた固体電解質を同時に混練するため、電極内の電子伝導パスが分断されやすく、より強固な電子伝導パス確保材料が必要となる。そのため、本研究では繊維状の炭素である VGCF (昭和電

工)を用いた。

負極材料：Li

本研究で作製された架橋電解質膜は、従来の高分子 PEO 電解質膜と同等のリチウムデンドライトの生成抑制効果が見られたため、リチウム金属(膜厚：200 $\mu\text{m}$ 、本城金属)を使用した。

#### 4.2 塗布電極作製手順

次の手順で塗布電極を作製した。

アルゴン雰囲気グローブボックス内で正極活物質、導電補助材、架橋電解質材料をそれぞれ 5.6 対 1.4 対 3.0 の割合で秤量し、アセトニトリル (AN) を溶媒として 6 時間攪拌した後、アプリケーションを用いて正極スラリーをアルミニウム集電体箔に電極膜厚が 40  $\mu\text{m}$  程度となるように塗布した。その後、グローブボックス内で塗布電極内の AN 成分をある程度揮発させてから電子線照射装置 LB-3000 を用いて、270 kGy の照射線量で架橋処理を行った。さらに、AN および含有水分を完全に揮発するために 90  $^{\circ}\text{C}$  で 10 時間の減圧乾燥処理を実施した。

#### 4.3 電池作製

前項の塗布電極を用い、図 4.1 に示すような構成で評価セルを作製した。セルは真空ラミネート処理により大気圧をかけ、さらに外部からガラスプレートで押圧することで電極-電解質間の密着を確保した。電極面積は 2.25  $\text{cm}^2$  (1.5  $\text{cm} \times 1.5 \text{cm}$ ) とした。

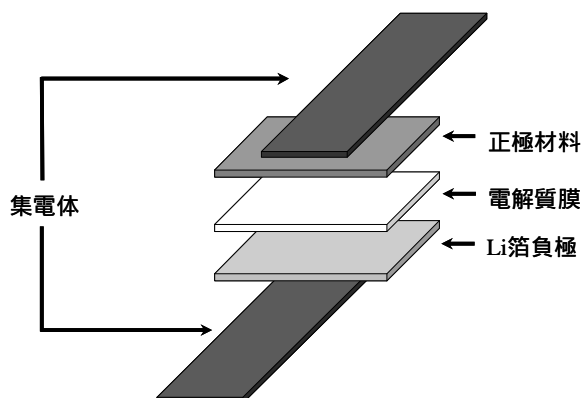


図 4.1：充放電評価セル構成

#### 4.4 充放電測定

作製した電池の充放電評価は、充放電試験機（株式会社ナガノ）を用いて評価した。測定温度を実験条件とするために、評価セルは恒温槽内に設置し外部にリードタブを延長することで充放電装置との接続を図った。電流密度は C/10 を基本条件としカットオフ電圧を 2.5 V-4.1 V、測定温度を 20、40、60 とした。

#### 4.5 電池構成の表記について

本章で用いる架橋電解質膜は[PEGDME X / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の構成で、組成内の X (PEGDME 分子量) を変化させた時の充放電挙動を評価する。そこでセル構成の表記を以下のように簡略する。

【セル構成例】：架橋電解質膜[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI を Li / SPE / LiFePO<sub>4</sub>\_C の構成で評価セルを作製した時

【表記例】：Li / cSPE-500 / LiFePO<sub>4</sub>\_C

【セル構成例】：高分子 PEO 電解質膜 PEO(6×10<sup>5</sup>)<sub>10</sub>-LiTFSI を Li / SPE / LiFePO<sub>4</sub>\_C の構成で評価セルを作製した時

【表記例】：Li / PEO-6×10<sup>5</sup> / LiFePO<sub>4</sub>\_C

## 4.6 結果と考察

### 4.6.1 架橋電解質膜を用いた電池の温度特性

図 4.2 に組成[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI の架橋電解質膜を用いたセル Li / cSPE-500 / LiFePO<sub>4</sub>-C および高分子 PEO 電解質膜を用いて作製したセル Li / PEO-6×10<sup>5</sup> / LiFePO<sub>4</sub>-C の 60、40、20 °C での初回充放電曲線を示す。60 °C における充放電曲線は、Li/cSPE-500/LiFePO<sub>4</sub>-C、Li / PEO-6×10<sup>5</sup> / LiFePO<sub>4</sub>-C 共に 140 mAh g<sup>-1</sup> 程度の容量を示した。一方 40 °C、20 °C と測定温度が低下するにつれて Li / PEO-6×10<sup>5</sup> / LiFePO<sub>4</sub>-C の充放電容量が低下する傾向を示したのに対して、Li / cSPE-500 / LiFePO<sub>4</sub>-C は高い容量値を維持する事が確認された。

3.5.3.6 項より、60 °C におけるリチウムイオン伝導率は[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI が  $6.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  に対して PEO(6×10<sup>5</sup>)<sub>10</sub>-LiTFSI では  $3.75 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と少し差はあるものの  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  台を維持している。しかしながら 20 °C におけるイオン伝導性を比較すると[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI が  $7.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  に対して高分子 PEO 電解質膜では  $1.75 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  と一桁近くの差が生じている。この導電率の差が 20 °C における充放電での過電圧の差に相当する。しかしながら、Li / PEO-6×10<sup>5</sup> / LiFePO<sub>4</sub>-C における 20 °C での充放電測定で生じた過電圧の大きさは充放電カットオフ電位を超えるほどでなかった。一方、Li/SPE 間の抵抗値は前章から[PEGDME 500 / PEGDA 575 (2/1)]<sub>10</sub>-LiTFSI と高分子 PEO 電解質膜でほとんど変化がなく、本項における充放電容量特性の差には影響していないものと考えられる。これらの結果から、常温域における充放電容量の差は単純な電解質内のイオン伝導性のみ影響されているのではなく、合材電極に含まれるポリマー電解質内を移動するリチウムイオンの状態と関係していると推測される。合材電極内ではポリマー電解質以外にも導電補助材や活物質が均一に混練されているため、リチウムイオンの移動経路が通常の電解質バルクを通る場合に比べて大きく制限される。そのため、電極厚さ方向に対してリチウムイオンの移動距離が長くなり、常温で抵抗の高い高分子 PEO 電解質膜を用いたセルでは集電体側の活物質までリチウムイオンが届かず、充放電に使用されない活物質が増えるために、容量が低下するもの

と考えられる。尚、全ての充放電測定において初回充電における容量が初回放電容量に比べて大きいのは本実験で用いた正極試料に起因するものと推測される。

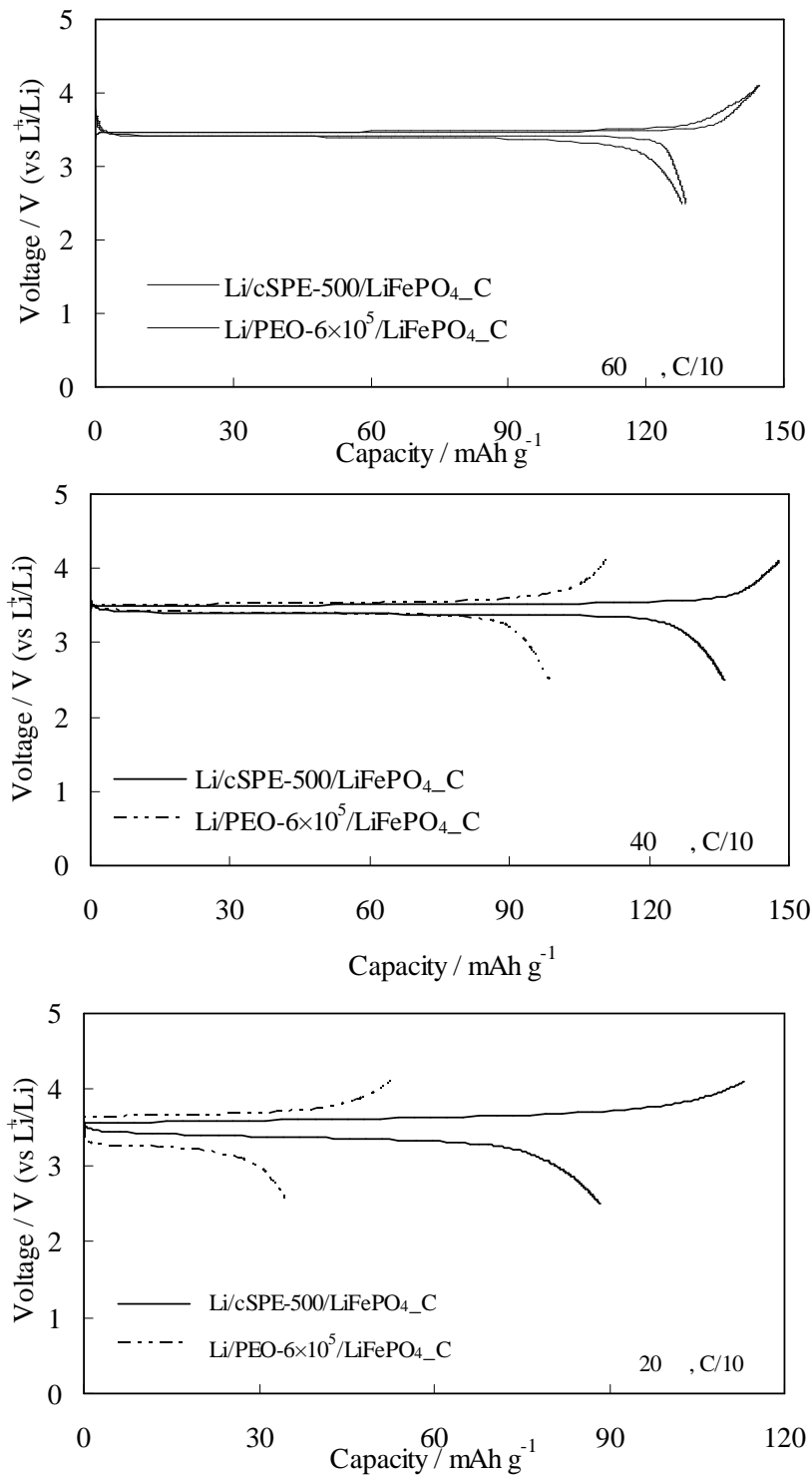


図 4.2: 測定温度の違いによる架橋電解質膜と高分子 PEO 電解質膜の充放電曲線比較



#### 4.6.2 架橋電解質に用いた PEGDME の分子量依存性

図 4.3 に異なる PEGDME 分子量の架橋電解質膜を用いて作製したセル Li/cSPE-500/LiFePO<sub>4</sub>\_C、Li/cSPE-250/LiFePO<sub>4</sub>\_C、Li/cSPE-1000/LiFePO<sub>4</sub>\_C の 20 における初回充放電測定結果を示す。充放電容量は Li/cSPE-250/LiFePO<sub>4</sub>\_C を用いた時に最大値 96.0 mAh g<sup>-1</sup> が得られ、PEGDME 分子量の低下に伴い充放電容量が向上する傾向を示した。この結果も前項同様、リチウムイオン伝導性の傾向に連動した結果を示しているものと考えられる。

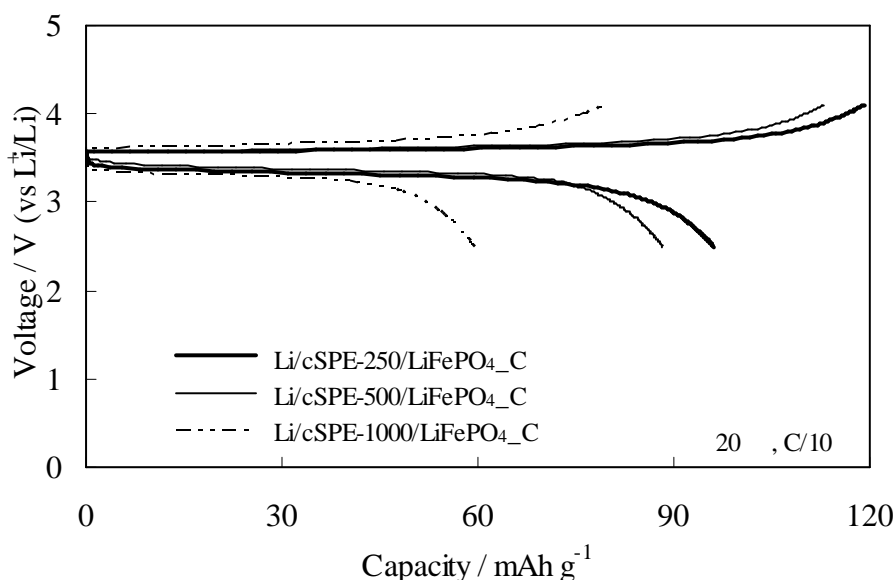


図 4.3 : PEGDME 分子量の違いによる充放電曲線

#### 4.6.3 架橋電解質膜を用いた電池の電流密度依存性

前項までの結果から架橋電解質膜を用いた評価セルは常温において良好な容量特性を示す事が示され、さらに架橋電解質膜内の PEGDME 分子量が低いほど良好な値を得られることがわかった。そこで本項では、本実験条件範囲で最も良好な充放電特性を示した Li/cSPE-250/LiFePO<sub>4</sub>\_C セルを用いて、電流密度の変化に対する容量依存性を評価した。電流密度はこれまでの C/10 および C/5、C/2 を測定条件として 20 における容量特性とサイクル特

性を評価した。図 4.4 に各電流密度における初回充放電曲線を図 4.5 にそのサイクル特性を示す。電流密度の上昇に伴い充放電容量が低下する傾向を示したが、サイクルに伴う容量維持率に関してはどの電流密度条件においても 99% 以上の良好な値を示す事が確認された。

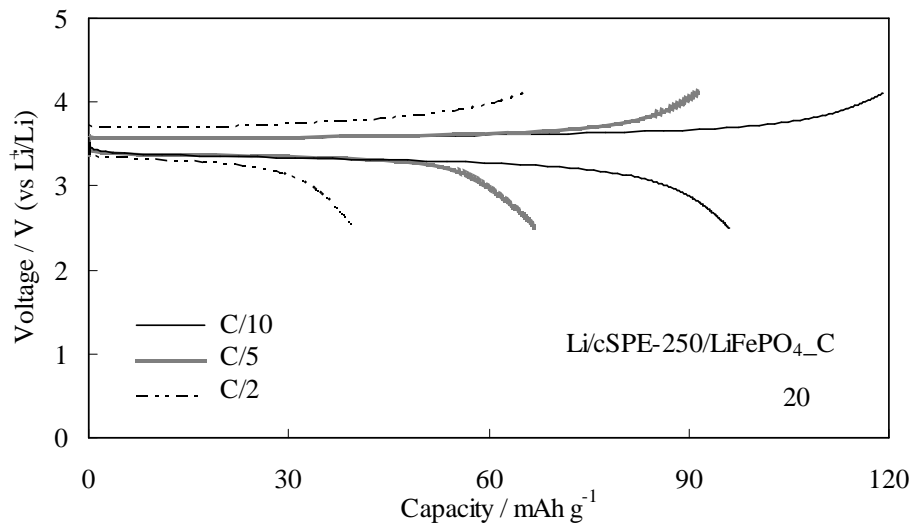


図 4.4 : 電流密度の違いによる充放電曲線

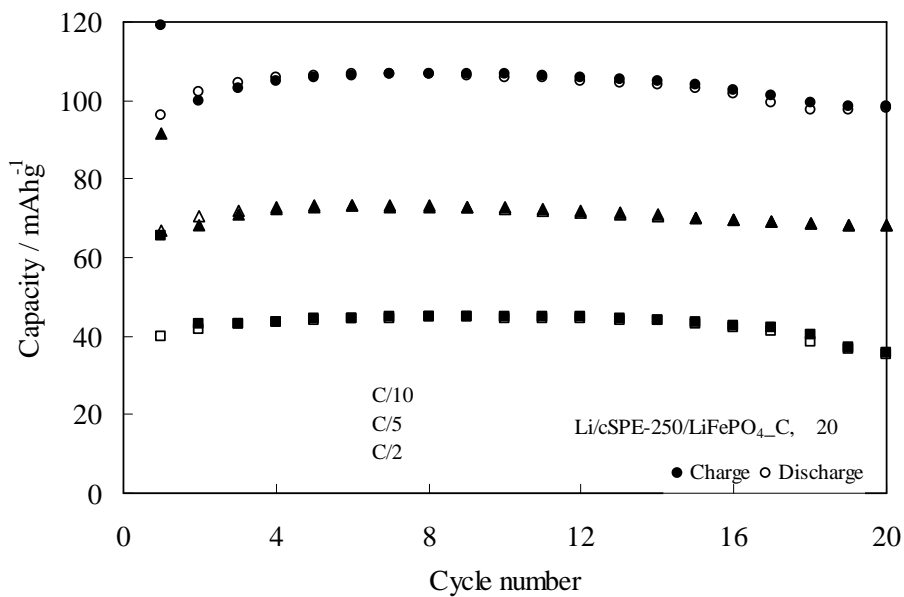


図 4.5 : 電流密度の違いによるサイクル特性

## 4.7 結論

本章では、第3章で得られた架橋電解質を用いてリン酸鉄リチウム正極と組み合わせた固体ポリマーリチウム電池を作製し、その充放電特性を評価したところ以下の知見を得る事ができた。

### 高分子 PEO 電解質を用いた電池との比較

高温(60 )においては非架橋高分子 PEO 電解質系とほぼ同程度の充放電容量を示し、かつ高分子 PEO 電解質系では極端に充放電容量の低下する常温(20 )においても、高い充放電容量 (最大初回充放電容量 :  $96 \text{ mAh g}^{-1}$ ) を維持する事が確認された。

### 架橋電解質膜内の PEGDME 分子量の影響

架橋電解質膜の作製に用いる PEGDME 分子量の低下に伴い、低温側で高い充放電容量が得られる事が確認できた。

### 電流レート特性とサイクル特性

電流レートの増加 (電流密度の上昇) に伴い、得られる充放電容量は低下する傾向がみられたが、20 サイクルの試験範囲内では 99%以上の容量維持率を示し、どのレートにおいても充放電サイクルに伴う容量劣化は確認されなかった。

## 5 総括

本研究は電子線架橋という手段を用いてオリゴマーの PEGDME と PEGDA を架橋する事で固体電解質膜を作製し、その単膜での特性や電池材料としての適用性を評価した。さらに、実際に架橋電解質膜を用いたリチウム電池を作製する事で、その電池特性評価を行った。

その結果、得られた架橋電解質膜の特性は固体自立膜でありながら高いイオン伝導性を示し、熱的安定性や電気化学的な安定性の面においても優れた性質を示した。また、電池構成の上で欠かせない材料であるリチウム金属負極に対しても界面特性やデンドライト抑制の面で良好な性質を示した。この電解質膜単体の評価を基に作製した架橋電解質膜を部材とする実際の電池特性においても常温域で従来の高分子 PEO 電解質膜を用いた固体ポリマーリチウム二次電池の特性に比べて、充放電容量特性やサイクル特性の面に関して大きく改善された結果を得た。

以上の成果から、オリゴマーを架橋により固体化しこれを電解質としたものは、固体ポリマーリチウム二次電池の低温作動化に寄与できる材料であり、新型電池の開発と新しい応用の創出につながるものと結論される。

## 6 謝辞

社会人博士課程研究の締め括りとして本論文を完成するに当たり、たくさんの方々のご指導やご協力をいただきました。ここに、お世話になった方々への感謝の意を表します。

武田保雄教授、今西誠之准教授、平野敦助教、市川貴之技官、山本治名誉教授からは終始適切な助言を賜ることで研究を順調に進める事ができ、また、そこから多くの知識や経験を得る事ができたことに大変感謝しております。

Michael Brian Phillips 教授には論文投稿を提出する際に、英語の訂正にご助力いただきました。また、事務の小倉篤子さんには社会人博士課程としての学生生活に対するサポートをしていただきました。本当にありがとうございました。

花井一真氏には研究の実務的なご指導から学生生活に関するアドバイスまで幅広くフォローしていただき、深く感謝しております。

高分子設計化学研究室の伊藤敬人教授、宇野貴浩助教には都市エリアプロジェクトを通じて、私の研究に関わる装置を快くお貸しいたいただき、誠にありがとうございました。

西岡輝明氏には都市エリアプロジェクトを通じ、有意義な議論を交わすことが出来ました。

そして、エネルギー変換化学研究室に在籍する皆さん、並びに共に研究室生活を過ごした OB の方々のおかげで有意義な研究生生活を過ごすことができました。特に下西裕太、伊藤大介両氏および川久保舞子氏には、研究を通じて活発な議論にお付き合いいただきました。本当にありがとうございました。

また、私が勤めている凸版印刷株式会社にはこのような研究の機会を与えていただくだけでなく、授業料や学生生活に関わる費用などについて全面的にバックアップしていただき、誠に感謝致しております。

最後に、この社会人博士課程としての生活を含め、これまでの私の人生を支えてくれた家族に深く感謝致します。

2011年9月 上野 雅弘

## 7 投稿論文・学会発表リスト

### 【投稿論文】

“Electrochemical properties of cross-linked polymer electrolyte by electron beam irradiation and application to lithium ion batteries”

M. Ueno, N. Imanishi, K. Hanai, T. Kobayashi, A. Hirano, O. Yamamoto, Y. Takeda

Journal of Power Sources 196 (2011) 4756-4761

### 【学会発表】

220<sup>th</sup> ECS Meeting with EuroCVD 17 and SOFC XI – 11<sup>th</sup> International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells

“Effect of Molecular Weight in Composite Polymer Electrolyte for All Solid Lithium Polymer Battery”

M. Ueno, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto

### 第 50 回電池討論会

“電子線架橋ポリマー電解質の電気化学特性およびリチウムイオン二次電池への応用”

上野 雅弘、花井 一真、小林 輝明、平野 敦、今西 誠之、武田 保雄、山本 治

The 15<sup>th</sup> international Meeting on Lithium Batteries (IMLB2010)

“Electrochemical Property of Cross-Linked Polymer Electrolyte by Electron Beam Irradiation and Its Application for Lithium-Ion Battery”

M. Ueno, N. Imanishi, K. Hanai, T. Kobayashi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto

第 51 回電池討論会

“オリゴマー架橋型ポリマー電解質の電気化学特性”

上野 雅弘、花井 一真、小林 輝明、平野 敦、今西 誠之、山本 治、武田 保雄