

『土に還る』高性能二次電池の開発

研究代表者 工学部 堤 宏守

研究の目的

携帯電話やノート型コンピュータなどの携帯電子機器の発展に伴い、その電源となる電池、特に充電により再利用が可能な電池に大きな注目が集まっている。例えば、化学電池には、大きく分けると、充電できない電池（一次電池）と充電し再利用可能な電池（二次電池）の2つが有り、それぞれの利点を生かした使用方法が行われている（図1）。

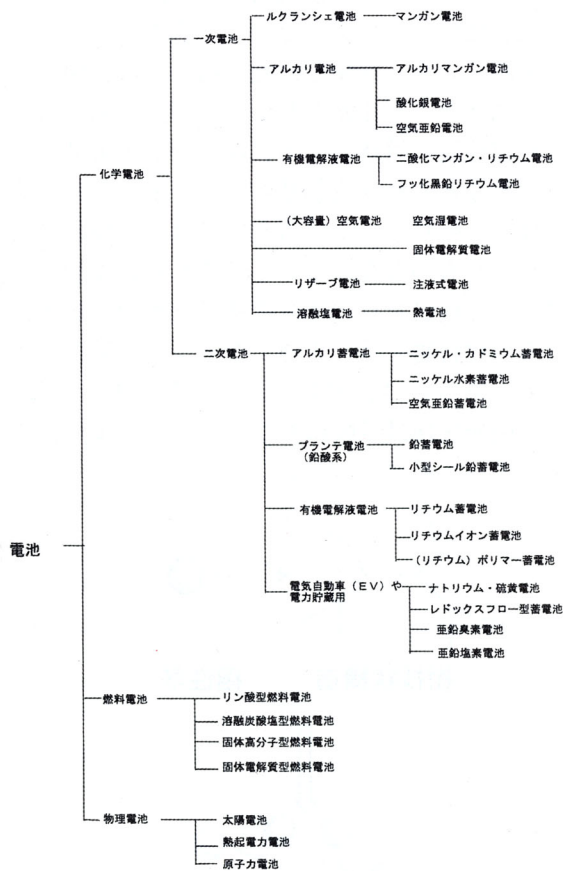


図1 電池の分類

しかしながら、一次電池のトータルのエネルギー利用率、即ち、電池構成材料の調製段階や電池寿命の尽きた後の処理段階に必要なエネルギーまでを考えると、その利用率は、表1に示すように、わずか0.9%以下である。これに対して火力発電所などでは、この効率は、37%程度とされている。

このように比較してみると、エネルギー利用率の低い電源でありながら、広く使用されていることは、その携帯性に大きな付加価値を見いだしていることを意味している。従って、エネルギー利用率が高く、しかも携帯性に優れた電池を供することは、エネルギーの有効利用のみならず、携帯機器の応用の観点からも極めて意味がある。

表1 電池の構成成分とエネルギー効率[1]

電池の種類	マンガン	アルカリマンガン
亜鉛 / g	4.5	2.8
二酸化マンガン / g	3.0	6.5
外装材 / g	4.5	8.5
エネルギー利用率 / %	0.39	0.89

本研究では、充放電を繰り返し使用できるという特徴を有する二次電池をさらに環境対応型のものとするために、以下のような考えに基づいて研究を行った。

- (1) 電池性能は、現在使用されている二次電池と同等あるいは、それを越える性能を目指す。
- (2) 電池の構成材料には、環境に対して影響の少ない材料を使用する。
- (3) また、(2)の材料で、環境中に放出されても、分解されるような材料を使用する。

以上のような考えをまとめたものが、『土に還る』高性能二次電池の開発、という本研究のタイトルに集約されている（図2）。このような考えは、我々の研究グループでは、以前より表に出して研究を行ってきた。しかしながら、実際の場合には、性能的に相反する点、例えば、化学・電気化学的安定性と環境中での分解性など、が有るため、これらの因子を総合的に判断する必要が有ると思われる。以下では、本年度の研究成果を中心に述べる。

本研究で開発する電池の最終目標

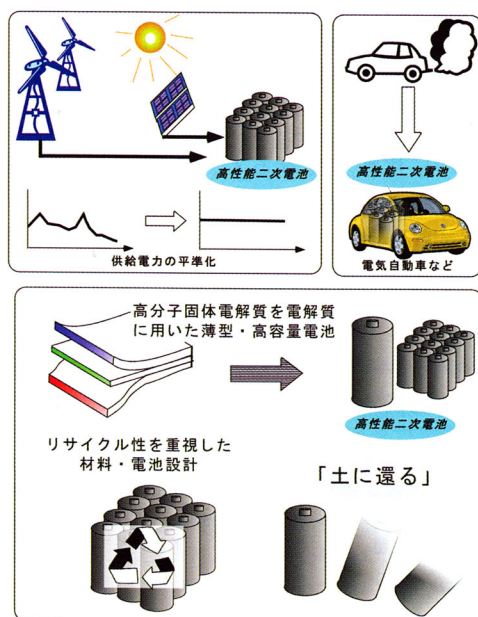


図2 本研究で目指す電池の基本概念

研究成果

(1) 樹枝状構造を有する添加剤による高分子固体電解質の高伝導化の試み

高分子固体電解質の電池への適用は、電池を構成する材料、正極・負極の間を切り離すセパレータとしての役割の他に、正極・負極間の電子的な接触を妨げ、イオン移動のみを起こさせる役割を担っている。従って、単にセパレータとしての機械的強度を有するだけではなく、イオン伝導度が十分に高いことが必要となる。そこで本研究では、汎用ポリマーを用いた高分子固体電解質の高伝導化を可能とする添加剤の開発を試みた。汎用高分子材料として、繊維などによく用いられているポリアクリロニトリル (PAN) は、高分子固体電解質用の材料としても検討が行われているものの、ガラス転移点が高いなどの問題点から、いわゆる溶媒を含まない電解質ではなく、自重の60~70%程度の有機溶媒を含む系 (いわゆるゲル電解質) として、広く研究が行われている。しかしながら、このようなゲル電解質は、基本的に大量の有機溶媒を含んでおり、基本的には有機電解液の持っている欠点である、液体の漏れや漏れを防ぐための電池容器重量の増加などの問題点を抱えている。そこで我々は、PAN系高分子電解質の伝導度を向上させる添加剤の開発を行ってきた [2]-[6]。今回は、その研究のさらなる展開として、他の構造を有する添加剤の開発を行った。

添加剤設計の基本的な考え方を以下に示す。高

分子固体電解質の伝導度を上昇させるためには、(1) 電荷を輸送するキャリアとなるイオン濃度を高くする。(2) キャリアの移動度を高くする、の2点が挙げられる。高分子固体電解質中において、(1) を実現するためには、添加した無機塩をイオンへと解離させる極性環境を作り出す必要があり、(2) を実現するためには、室温付近で、高分子鎖が十分に分子運動可能な環境となる必要がある。前者を実現するためには、無機塩の解離が十分に起こるための極性基を有する化合物である必要があり、後者を実現するためには、高分子化合物から形成されるマトリックスのガラス転移点を下げる作用のある物質 (可塑剤) で有る必要がある。既に我々は、このようなことを可能にする化合物群として、模式的には、図3に示すような化合物について検討を行ってきた。

実際に合成、使用した化合物の例は、図4に示す。図3および4からわかるように、系内に添加した無機塩の解離のためには、分子鎖末端のニトリル基などの極性官能基が、高分子マトリックスのガラス転移点を下げるためには、樹枝状に枝分かれしたもとなっている。これらの添加した系について検討を行ってきた結果を集約すると、これらの化合物では、先述した2つの効果を与えるもの、あるいは、どちらか一方を示すものなど、その機能発現は多岐にわたっていた。また、添加量によっても異なっていた。

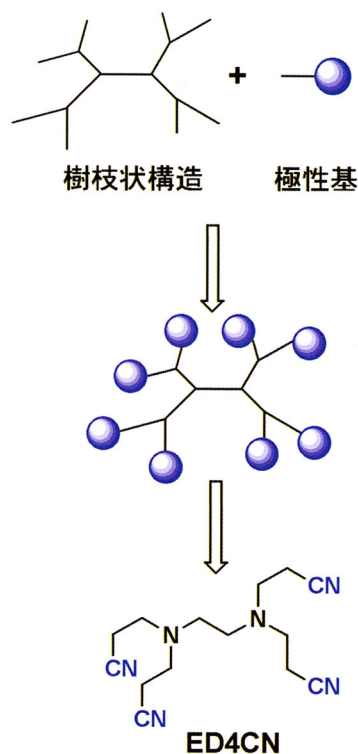


図3 樹枝構造を有する添加剤の概念図

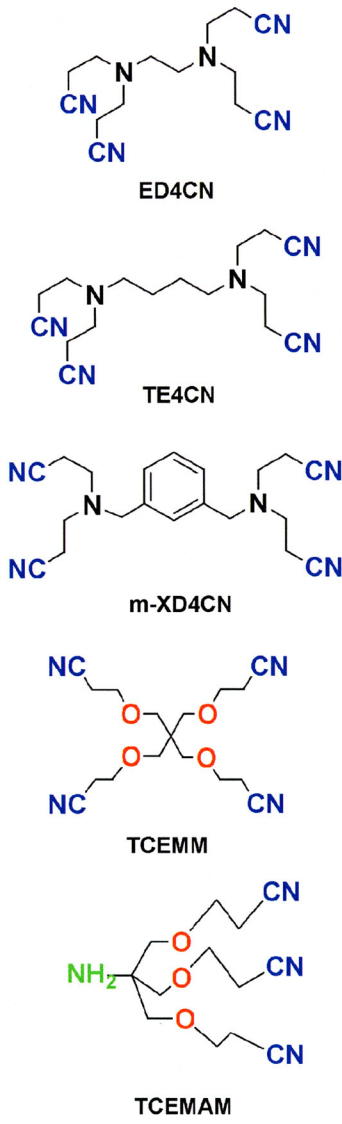


図4 今までに検討を行ってきた添加剤の構造

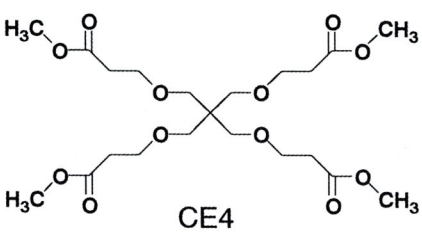


図5 添加剤CE4の構造

次に今年度、検討した添加剤の構造を示す(図5)。今までに検討を行ってきた添加剤と同様に枝分かれ構造を基本骨格とし、その末端に高分子電解質内に添加したりチウム塩などの無機塩を解離するような極性基を有する添加剤を合成した。合成は、文献[7]を参考に行い、合成物の同定は、

NMRなどの各種分光法により行った。次にこのような構造を有する添加剤を加えた電解質膜を調製し、その伝導度測定などを行い、評価を行った。以下に結果を述べる。

図6にCE4を添加した電解質の温度依存性を示す。図6の結果からも明らかなように、CE4を添加した複合体膜は、CE4を添加しない複合体に比べ、室温付近で約10倍伝導度が高くなった。さらにプロピレンカーボネート(PC)の量を増やした複合体と比較しても、伝導度は高くなり、PCに比べ、CE4の添加に伴う伝導度上昇の程度の方が大きいことが明らかになった。このような伝導度の上昇が引き起こされた原因を探るために、種々の測定を行った。熱分析を行ったところ、作製した複合体のガラス転移温度(T_g)は、CE4の添加により余り変化しなかった。このことは、CE4はPAN系高分子固体電解質の可塑剤としては機能していないことを示している。一方、得られた複合体のX線回折を測定したところ、無添加あるいは、CE4の添加量が少ない複合体では、未解離のLiClO₄に基づくピークが観測されたのに対して、CE4の添加量を増加させた複合体では、これらの塩に基づくピークは減少する傾向にあった。従って、この添加剤は、可塑剤としてではなく塩の解離促進剤として機能していることが明らかとなった。

リチウム二次電池用高分子固体電解質に添加することが可能かどうかについては、単に伝導度を上昇させるだけではなく、電気化学的安定性も重要であるので、この添加剤の安定性について検討

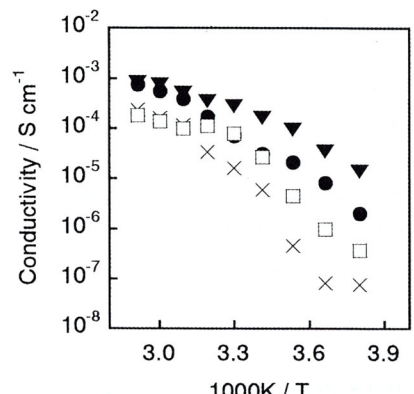


図6 Temperature dependence of conductivity for PAN-based electrolytes, (PAN)₂₀(LiClO₄)₄(CE4)_x(PC)₄ complex.
×: x=0, ●: x=1, ▼: x=2, □: x=3

を行った。CE4を添加した電解液を用いて電気化学的な酸化に対する安定性を試験したところ、約5V程度の安定な電位窓を有していることが明らかとなった。

さらに、CE4を添加した複合体中におけるリチウムの溶解・析出が可逆的に行われるかどうかについて次に検討を加えた。その結果を図7と表2に示す。無添加の複合体(▽)では、カソード分極時(リチウムイオンの析出に対応)に分極曲線に大きな履歴現象が見られた。これは、電極近傍のリチウムイオンがリチウムとして電極に析出した際に、電極近傍のリチウムイオン濃度の減少に対応しているものと考えられる。言い換えると、電極上にリチウムイオンがリチウムとして析出する際に、周辺からのイオン移動が間に合わないために、電極近傍のイオン濃度が低下し、このような分極曲線となったものと考えられる。

表2 Exchange current density (i_0) of lithium electrode in PAN-based electrolytes

(PAN)20(LiClO ₄) ₄ (CE4) _x (PC) _y		$i_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$
x	y	
0	6	0.084
1	4	0.18
2	4	2.31
3	4	2.38

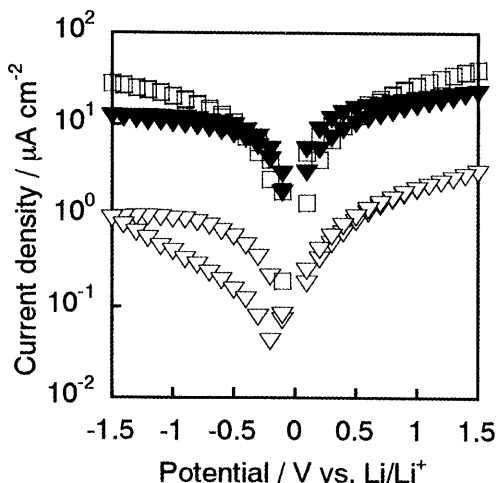


図7 Polarization curves of lithium in PAN-based electrolytes, (PAN)20(LiClO₄)₄(CE4)_x(PC)_y complex.

▽: x=0, y=6
▼: x=2, y=4 □: x=3, y=4

また、交換電流密度の値を複合体間で比較すると、伝導度ではさほど差の見られなかった無添加系とCE4添加系では、約2桁程度CE4添加系の電流密度が高くなった。この点については、詳細な点は不明なことも多いが、電解質中のリチウムイオンの配位環境が添加剤により大きく変化し、そのためにリチウム電極へのリチウムイオンの析出・再溶解が活性化されたものと考えられる。

今回、開発した添加剤は、以上のように高分子固体電解質のイオン伝導度の向上という機能の他に、リチウム電極上へのリチウムイオンの析出・再溶解を促進する機能を有することが明らかとなった。

(2) スピロ環構造を有するポリマーをマトリックスとする高分子固体電解質の開発

次に、ポリマーマトリックスの構造に検討を加えた系について結果を述べる。従来の高分子固体電解質では、エチレンオキシド鎖によるイオンの溶媒和を利用した添加無機塩の解離、イオン化を利用し、それにより生成したイオンの輸送をポリマー主鎖の運動により行うというのが研究の中心となっていた。今回、我々は、エチレンオキシド鎖を持たないようなポリマーを調製し、その高

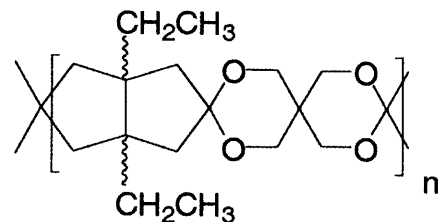


図8 Structure of spiroketal polymer (SP)

分子固体電解質としての可能性を探った。今回検討を行ったポリマーの構造を図8に示す。

このポリマーは、1つの原子を2つの環で共有するような構造(スピロ環)を有しており、機械的な強度などが強くなることが予想される他、化学的な安定性も増加するものと考えられた。今までにこのような構造を有するポリマーが検討されなかった背景には、スピロ環の形成に伴いポリマーが不溶化する問題点があった。今回、図8に示すようなポリマーは、各種の有機溶媒に可溶であり、高分子固体電解質の調製にも適しているものと推察された。また、このポリマーの合成過程は、ジケトンとペンタエリスリトールとの脱水縮合により得られるものであり、加水分解可能な構造であることから、使用後の分解・回収などが可能と

考えられる。以上のような考えに基づき検討を行った。ポリマーの合成は文献[8]に従って行い、得られたポリマーの構造は、NMRなどの各種分光法により行い、分子量はGPC測定により決定した。実験に使用したポリマーは、分子量1815 (6量体に相当、SP1) および7095 (24量体に相当、SP2) をそれぞれ使用した。合成したポリマーに所定量の過塩素酸リチウムなどを加え、複合体を合成し伝導度の測定を行った。調製した複合体を (SP)n(LiClO₄)₁ と表わす。なおnは、LiClO₄ 1mol に対するポリマーの繰り返し単位のモル数を示す。

伝導度の測定結果を図9に示す。

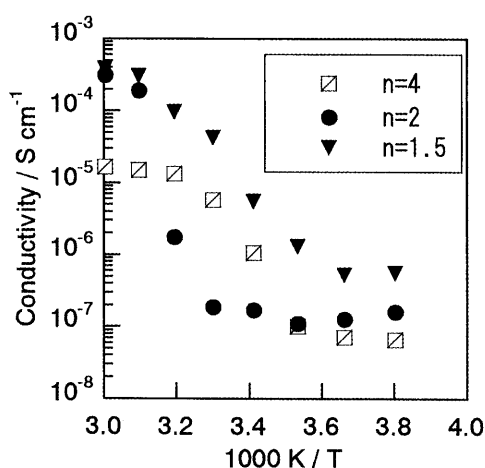


図9 Temperature dependence of conductivity for (SP1)n(LiClO₄)₁

(SP1)1.5(LiClO₄)₁ 複合体の伝導度は、30℃で $4.24 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、60℃では $3.83 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。各複合体において程度の差はあるものの、ある温度領域での伝導度の急激な上昇が観察された。SP2を用いて調製した複合体の伝導度は、比較的低い値となった。表3にSP1および (SP1)n(LiClO₄)₁ 複合体のDSC測定の結果を示す。

表3 DSC results of SP1 and (SP1)n(LiClO₄)₁ complexes.

Sample	T _g ℃	T _{p1} ^{a)} ℃	ΔH ₁ J/g
SP1	b)	89.7	14.4
(SP1)4(LiClO ₄) ₁	-38.8	59.3	2.4
(SP1)2(LiClO ₄) ₁	-39.7	81.6	18.8
(SP1)1.5(LiClO ₄) ₁	-31.8	49.0	22.8

a) Temperature of endothermic peak.

b) Not observed.

各複合体において、-40~-30℃でガラス転移が観測された。また、SP1では吸熱ピークが1つであるのに対し、複合体では吸熱ピークが50~80℃付近と130℃付近の2カ所に現れた。

各複合体で観察された低温側のピークの吸熱量 (ΔH₁) は、複合体中の塩の比率が高くなるにつれて増加した。この結果から、複合体中にはLiイオンがSP1のポリマー鎖に配位された錯体が形成されており、温度上昇に伴う錯体構造の崩壊が吸熱ピークとして現れたものと考えられる。また、低温側の吸熱が始まる温度と各複合体の伝導度が急に上昇する温度とが、ほぼ一致することから、温度の上昇によって、それまで主鎖に強く束縛されていたLiイオンが移動するために、伝導度が上昇したと考えられる。

次に、⁷Li NMRにより複合体中の⁷Li核のスピン格子緩和時間 (T₁) を測定した。(SP1)2(LiClO₄)₁ 複合体と (SP1)1.5(LiClO₄)₁ 複合体のT₁と比較すると、-30℃~50℃において (SP1)1.5(LiClO₄)₁ 複合体の方が全体的に小さな値であった。このことから (SP1)1.5(LiClO₄)₁ 複合体中のLiイオンの方が動きやすいものと考えられる。この結果は (SP1)1.5(LiClO₄)₁ 複合体の伝導度が他の複合体に比べて高かったこととも一致する。

得られたT₁の値からK (緩和機構に関連したパラメータ)、τ₀ (停滞時間: ポテンシャル井戸内にあるLiイオンが次のサイトへと移動するまでの平均時間)、E_a (見かけの活性化エネルギー) を算出した。得られた結果を表4に示す。

表4 Fitting parameter of T₁

Sample	K 10 ⁹ s ⁻²	τ ₀ 10 ⁻¹² s	E _a kJ mol ⁻¹
(SP1)2(LiClO ₄) ₁	1.6	8.36	12.7
(SP1)1.5(LiClO ₄) ₁	2.7	4.92	14.0
(PPO)30(LiCF ₃ SO ₃) ₁ ^{a)}	2.8	0.64	22.2

a) Ref. 9

また Chung等によって報告されているポリプロリレンオキシド (PPO) をマトリックスとする複合体、(PPO)30(LiCF₃SO₃)₁ 複合体のデータを併せて示す[9]。Kの値から、(SP1)n(LiClO₄)₁ 複合体のスピン-格子緩和機構がPPOをベースとした系のものと類似していることが分かった。また、τ₀の値は、(PPO)30(LiCF₃SO₃)₁ 複合体で報告されて

いる値よりも1桁程度大きい値であることから、 $(\text{SP1})_n(\text{LiClO}_4)_1$ 複合体中におけるLiイオンの低い移動度は、Liイオンとポリマー主鎖中の酸素原子との錯形成に伴うものと推察される。

参考文献

- [1] 村田徳治, 現代化学, 1991年10月号, 18-23
 [2] H. Tsutsumi, E. Tanaka, K. Onimura, T. Oishi, *Reactive & Functional Polymers*, **37**, 289-292 (1998).
 [3] H. Tsutsumi, A. Matsuo, K. Onimura, T. Oishi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**(6),244-245 (1998).
 [4] H. Tsutsumi, A. Matsuo, K. Takase, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources*, **90**, 33-38 (2000).
 [5] H. Tsutsumi, K. Takase, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources*, **104**, 40-45 (2002).
 [6] H. Tsutsumi, S. Doi, K. Onimura, T. Oishi, *Electrochemistry*, **70**(2), 94-98 (2002).
 [7] G. R. Newcome, X. Lin, *Macromolecules*, **24**, 1443-1444 (1991).
 [8] S. Makhseed and N. B. Mckeown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 255.
 [9] S. H. Chung, K. R. Jeffrey, and J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1803-1811 (1991).

研究発表

論文

- 1) H. Tsutsumi, K. Takase, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources*, **104**, 40-45 (2002).
 2) H. Tsutsumi, S. Doi, K. Onimura, T. Oishi, *Electrochemistry*, **70**(2), 94-98 (2002).
 3) H. Tsutsumi, R. Shirohani, K. Onimura, and T. Oishi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**, A195-A196 (2001) .

特許

- 「高分子固体電解質」 特願2000-43473
 (山口TLOに譲渡)
 「高分子固体電解質」 特願 2000-324709

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
堤 宏守	工・応用工学	助教授
城谷瑠美子	理工・応用工学	M2
住吉 優	理工・応用工学	M2

連絡先

電話 0836-85-9282 (ダイヤルイン)
 FAX 0836-85-9201 (学科事務室)
 E-mail: tsutsumi@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp