

博士論文概要

論文題目

Development of Lithium Battery Materials
Using Phase Separated Electrolytes
相分離電解質を用いたリチウム二次電池材料
の開発

申請者

Hiroki	Nara
奈良	洋希

応用化学専攻 応用電気化学研究

2007年 12月

近年、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器の著しい発達に伴い、それらの電源となるより高性能な二次電池の開発が強く望まれている。Liは金属中で最も酸化還元電位が卑であるため、高い作動電圧を有し、かつ理論電気量（単位グラムあたりに発生する電気量）が大きいため、Li金属を負極とすることで高エネルギー密度を有する電池が作製可能となる。このLi金属を負極とした一次電池は実用化されており、幅広く利用されている。しかし、Li金属を二次電池用負極に適用し、充放電を繰り返すと、Li金属負極上にデンドライト析出が生じる。このデンドライト析出が正極に達すると短絡するといった安全性の不安や、折れることによる容量の劣化が起こる、といった欠点から、現在実用化にはいたっていない。

そこで、デンドライト析出抑制のため、新規電解質や負極の開発が行われている。電解質では、短絡による発火、爆発の危険のある有機系電解液に代わり、ポリマー電解質や、無機固体電解質の研究が盛んに行われている。中でも、比較的イオン導伝率の高いポリマーゲル電解質が現状では実用性が最も高い。一方で、電解質にはデンドライト析出の物理的抑制や成形性のため、十分な機械的強度が求められる。このポリマーゲル電解質のイオン導伝率と機械的強度は相反する特性である。その両特性を併せ持つ電解質作製手法として、異なる材料を溶融ブレンドして相界面を制御することにより、相互連続性のあるミクロ相分離構造を有するポリマーブレンドを得るポリマーブレンド法が提案されており、Polyethylene oxide (PEO)とPolystyrene (PS)から成るPEO/PSポリマーブレンドゲル電解質が報告されている。しかし、この電解質は、多量の可塑剤添加によりイオン導伝相であるPEOが液化し、PSマトリックスから流出してしまう問題があった。他方、負極では、現在Li金属としてではなく、Liイオンとしてリチウムを貯蔵することでデンドライト析出を抑制した炭素負極が製品として広く出回っているが、すでにその作動容量は理論容量の372mAh/gにほぼ達している。そのため、さらなる高容量化を図るには新規な負極材料の開発が必要である。Snは、994mAh/gという炭素の約2.7倍という高い理論容量を有することから合金系負極として、注目を浴びている。しかし、Sn電極がLiイオンと合金化・脱合金化する際に大きな膨張・収縮を起こす結果、崩壊・欠落することが報告されている。この結果、充放電サイクルに伴う放電容量の著しい低下を招くことが問題となっている。

本論文では、相分離構造を材料作製手法に用い、ポリマーブレンドゲル電解質のイオン導伝相保持特性の向上、Sn合金系負極の長寿命化を目的に、作製した材料の特性について議論した。電解質には、異なる特性を有する2種のポリマーをブレンドする事によって得られるミクロ相分離構造を有するゲル電解質の作製および評価、負極では、界面活性剤と水相から成るリオトロピック液晶めっき浴を用いて、多孔質構造を有する電極の作製および評価を行った。

本論文は全5章から構成されている。以下にその概要を示す。

第1章では、高出力高容量を有する二次電池開発の中での、Li二次電池、特にそれを構成する電解質、負極の進展、またそれらの課題について記述した。

第2章では、PEO/PSポリマーブレンドゲル電解質について、加熱混合時にLiBF₄を添加することにより、イオン導伝相保持特性の向上を図った。これは、Liと酸素の相互作用によりPEO鎖同士を架橋し、可塑剤によるPEOの液化を制御し、PSマトリックスから流出するのを抑制するためである。得られたポリマーブレンドを加熱圧延により薄膜化し、可塑剤を適量加え、ゲル電解質としたところ、十数μmオーダーで相互連続性のあるミクロ相分離構造を有し、0.93 mS/cmという、二次電池に必要とされる1 mS/cmに迫る高いイオン導伝率を示すと同時に、十分な機械的強度を示すゲル電解質の作製に成功した。PEO-LiBF₄/PSポリマーブレンドゲル電解質は、加熱混合時にLi塩未添加のPEO/PSポリマーブレンドゲル電解質に比べ、時間経過後の界面抵抗値の増加が抑制されることを見出した。これは、PEO相の液化が抑制されたためと考えられ、PEO相の液化を抑える事で、界面抵抗値の増加抑制の可能性を示唆する結果と考える。また、このゲル電解質の酸化に対する安定性は、約4.5 V vs. Li/Li⁺まであり、正極には現在Liイオン二次電池で実用化されているLiCoO₂が適用可能であることが示された。Li/電解質/LiCoO₂の全電池を組んで定電流充放電試験を行ったところ、一部のサイクルを除き、90%の充放電効率を示し、40サイクル後で、80 mAh/gの放電容量を示した。安価な材料、単純なプロセスで高いイオン導伝率、十分な機械的強度を併せ持つゲル電解質作製プロセスの可能性を示した。

第3章では、PEO/PSポリマーブレンドゲル電解質のイオン導伝相液化を完全に防ぐ事を目的に、PEO-PSジブロックコポリマーの自己組織化を利用し、ミクロ相分離構造を有する電解質膜の作製を行った。これは、PEO鎖とPS鎖が末端同士で化学結合したジブロックコポリマーを用いることで、可塑剤を加えた際の、イオン導伝相の流出を完全に防ぎながらも、高いイオン導伝率と十分な機械的強度を併せ持つ電解質の作製が期待できるというものである。このジブロックコポリマーを除去溶媒に溶かし、PEO用可塑剤であるLiBF₄/EC-PCとPS用可塑剤である酢酸エチルヘキシルを加え、テフロンシート上でガラス繊維ろ紙にキャストする事で電解質膜を作製した。酢酸エチルヘキシルは、PEO-PSジブロックコポリマーのPS含有量が64 wt.%と高く、得られた電解質膜は堅く脆いものであったため、膜に柔軟性を与えるため添加した。酢酸エチルヘキシルを添加することにより、電解質膜の脆さは改善されたが、実験の都合上、念のためガラス繊維ろ紙を支持体とすることで、完全な強度を有する電解質膜とした。このガラス繊維ろ紙は、電気化学的特性への影響のほとんどないものである。その相分離構造を確認するためAFMによる表面観察を行ったところ、PS相が球状、または柱状の相分離構造をとることが示唆された。また、最大で約2.7 mS/cmという高いイオン導伝率を示すことを確認した。PEO/PSジブロックコポリマーゲル電解質

の最大のメリットは、Liと電解質界面の安定性において示された。Liと電解質界面抵抗の経時変化を観察したところ、PEO/PSポリマーブレンドゲル電解質では大きく増加した界面抵抗値が、ジブロックコポリマーゲル電解質では可塑剤として用いたLiBF₄/EC-PCと同等の変化であった。これは、PEO/PSブレンド電解質において、界面抵抗が増加する要因は、PEOにあり、PEOとPSが化学的に結合したジブロックコポリマーでは、その増加が抑制されるということを証明するものとする結果ある。この電解質の酸化に対する安定性は、約3.9 V vs. Li/Li⁺であり、正極にLiFePO₄を用い、全電池評価を行ったところ、99%を上回る充放電効率でサイクルし、30サイクルにおいて、124 mAh/gの放電容量が得られた。以上より、PEO/PSブレンド系電解質のLi二次電池用電解質使用可能性が示唆された。

第4章では、Sn負極について、その問題点となっている充放電反応に伴う著しい体積膨張・収縮による劣化を抑制するため、界面活性剤と水相からなるリオトロピック液晶をめっき浴とし、その界面活性剤を鋳型としたメソポーラスSn負極の電析による作製を試みた。電析後、界面活性剤を除去する事に得られる空隙が、Snの充放電に伴う体積変化による影響を緩和すると期待される。また、比表面積増加、Li固体内拡散距離が減少することにより、レート特性の向上も期待される。充放電前の電析Snについて、TEM観察を行ったところ、メソポーラス構造を有することが確認された。このメソポーラスSnについて、比較的速い1 Cレートで充放電を行ったところ、同様に充放電を行った平滑Snでは100サイクル目で放電容量が46 mAh/gであったのに対し、メソポーラスSnでは425 mAh/gという高い放電容量を示した。この原因として、第1に、活物質の欠落の抑制による効果が考えられる。これは、電極が多孔質であるため、充放電時の体積変化の緩和、また、Liの固体内拡散距離の減少による、より均一なLi合金・脱合金化反応が起こったためではないかと考えられる。第2に、結晶構造の変化が考えられる。充放電を100サイクル行ったサンプルについてTEM観察を行ったところ、平滑Snでは単結晶、多結晶相が観察されたのに対し、メソポーラスSnでは、アモルファスが主に観察された。Snをアモルファスにする事によって、サイクル特性を改善するという報告もされている。これらの要因が複合し、サイクル特性改善につながったのではと考えられる。また、メソポーラスSnの比表面積拡大、Li固体内拡散距離減少による、充放電レート特性の改善も確認され、電極へのメソポーラス構造導入は、非常に大きな可能性を秘めている事が示された。

第5章では、第2章、第3章、第4章で得られた研究結果を総括し、相分離技術の可能性、今後の研究展望について議論した。

最後に博士論文審査の対象外である内容を付録として載せた。ここでは、直接型メタノール燃料電池と電気二重層キャパシタから成るハイブリッド電源について作動シミュレーションを行い、ハイブリッド電源の小型化について議論した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 奈良 洋希 印

(2007年11月20現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	“Characteristics of Interpenetrated Polymer Network System made of Polyethyleneoxide-LiBF ₄ Complex and Polystyrene as the Electrolyte for Lithium Secondary Battery”, <i>Electrochemistry</i> , Vol.71 No.12, (2003) 1182-1186, Toshiyuki Momma, Hiroaki Ito, Hiroki Nara, Hitomi Mukaibo, Stefano Passerini, Tetsuya Osaka.
論文 (投稿中)	“Numerical Simulation of DMFC-Capacitor Hybrid Power Supply System for Small Electric Devices”, <i>Electrochemistry</i> , Toshiyuki Momma, Hiroki Nara, Tetsuya Osaka.
論文 (投稿中)	“Characteristics of Interpenetrated Polymer Network System made of Diblock Copolymer composed of Polyethyleneoxide and Polystyrene as the Gel Electrolyte for Lithium Secondary Batteries”, <i>Electrochemistry</i> , Hiroki Nara, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka.
論文 (投稿中)	“Cycle and Rate Properties of Mesoporous Tin Anode for Lithium Ion Secondary Batteries”, <i>Chem. Lett.</i> , Hiroki Nara, Yoshiki Fukuhara, Hitomi Mukaibo, Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Kazuyuki Kuroda, and Tetsuya Osaka.
講演	“Cycle Property of Mesoporous Sn Anode for Lithium Ion Secondary Batteries”, 212 th Meeting of The Electrochemical Society, October 2007, Washington, DC (USA), Hiroki Nara, Yoshiki Fukuhara, Hitomi Mukaibo, Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Kazuyuki Kuroda, Tetsuya Osaka.
講演	“Application of Diblockpolymer Gel Electrolyte having Micro Phase Separation Structure to Lithium Secondary Batteries”, The 56th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, September 2005, Hiroki Nara, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka.
講演	“Gel Electrolyte having Micro Phase Separation Structure for Lithium Secondary Batteries”, 2nd International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, June 2005, Las Vegas (USA), Toshiyuki Momma, Hiroki Nara, Stefano Passerini, Tetsuya Osaka.
講演	“Preparation of Gel Electrolyte using Self-assembling Diblockpolymer for Lithium Secondary Battery”, The Electrochemical Society (ECS) 2004 Joint International Meeting, Honolulu, Hawaii. October 2004, Hiroki Nara, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	“TFSI アニオン系イオン液体を添加した有機電解液中のリチウム金属負極充放電特性に与える溶存酸素の効果”，第 48 回電池討論会，2007 年 11 月，福岡（日本），巽智香，奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌，岩城仁．
講演	“表面酸化物制御によるリチウム二次電池用 NiSn 合金粉末負極の改良”，第 48 回電池討論会，2007 年 11 月，福岡（日本），高田一昭，奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌．
講演	“リチウムイオン二次電池用電析 Sn 負極へのメソポーラス構造の導入とその充放電特性”，電気化学秋季大会，2007 年 9 月，東京（日本），福原佳樹，奈良洋希，向坊仁美，山内悠輔，門間聰之，黒田一幸，逢坂哲彌．
講演	“リチウム二次電池用ジブロックポリマーゲル電解質の膜特性改良および評価”，日本化学会第 87 春季年会，2007 年 3 月，大阪（日本），奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌．
講演	“DMFC キャパシタハイブリッドシステムの作動シミュレーションのための DMFC 電解質内での物質移動による電圧損失の計算”，第 47 回電池討論会，2006 年 11 月，東京（日本），門間聰之，三枝香織，清水貴弘，向坊仁美，奈良洋希，逢坂哲彌．
講演	“小型電子機器用燃料電池・キャパシタハイブリッドシステムの作動シミュレーション”，（春）電気化学会第 73 回大会，2006 年 4 月，東京（日本），三枝香織，門間聰之，清水貴弘，奈良洋希，逢坂哲彌．
講演	“ジブロックポリマーゲル電解質のリチウム二次電池への適用”，（春）電気化学会第 72 回大会，2005 年 4 月，熊本（日本）奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌．
講演	“ジブロックポリマーの自己組織化を用いたリチウム二次電池用ゲル電解質の作製”，日本化学会第 84 春季年会，2004 年 3 月，兵庫（日本）奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌．
講演	“PEO-LiX 錯体を用いたポリマーブレンドのリチウム二次電池用電解質特性”，（春）電気化学会第 70 回大会，2003 年 4 月，東京（日本）奈良洋希，伊藤弘顕，門間聰之，逢坂哲彌，Stefano Passerini．
講演	“PEO-LiX と PS の複合によるポリマーブレンドゲル電解質”，電気化学秋季大会，2002 年 9 月，東京（日本），伊藤弘顕，奈良洋希，門間聰之，逢坂哲彌，Stefano Passerini．

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 特許	逢坂哲彌，門間聰之，巽智香，奈良洋希，小島邦彦，多田健太郎，小原智，岩城仁，“電解液、リチウム二次電池、及びリチウム二次電池の製造方法”， 特願 2007-293318，2007,11,12．
特許	逢坂哲彌，門間聰之，奈良洋希，臼田雅彦，武内正隆，“複合電源”， 特願 2007-119848，2007,4,27．