

架橋密度の異なるホスト高分子を用いた リチウムイオンポリマー電池用ゲル電解質

Gel Electrolytes Prepared by Different Cross-Linked Host Polymers for Lithium-Ion Polymer Cells

中 川 裕 江* 小 園 卓*
稲 益 徳 雄* 温 田 敏 之*

Hiroe Nakagawa Suguru Kozono
Tokuo Inamasu Toshiyuki Nukuda

Abstract

The gel electrolytes were obtained by polymerizing (ethylene oxide-co-propylene oxide) macro-monomers with different methylated ratios in liquid electrolytes. The ionic conductivity of gel electrolyte is found out to increase with increasing the degree of swelling in proportional to a decrease in the cross-linked density of the host polymer, that is, an increase in the methylated ratio of the macro-monomer. The lithium-ion polymer cells applied the gel electrolyte with lower cross-linked density showed better high-rate discharge performances. Furthermore, the polymer cells showed the higher tolerance of electrolyte leakage compared with the case of liquid cells.

1 緒言

小形携帯用電子機器の電源として実績を有するリチウムイオン電池は、高効率・高エネルギー密度という特長から、例えば燃料電池自動車等の補助電源などの新たな用途が期待されている。一方、この電池の電解質が可燃性の液体であるために、漏液防止や安全性の向上を目的とした研究のひとつとして、電解質の固体化の検討がおこなわれている。そのアプローチとしては、液体を全く含まない高分子固体電解質や無機固体

電解質の他に、各種ホスト高分子を用いて液体電解質を固体化したゲル電解質がある。我々は、後者のゲル電解質に着目し、ポリエーテル系を始めとした種々の構造を持つ各種ホスト高分子を用いて、高分子構造の違いによるゲル電解質の基礎特性や、それを用いたリチウムイオンポリマー電池の諸特性との関係について報告してきた^{1~4)}。本研究では、架橋密度の異なるポリエーテル系ホスト高分子を用いて有機系液体電解質を固体化したゲル電解質およびそれを用いたリチウムイオンポリマー電池について、その各種特性と架橋密度の相関性を検討した結果について述べる。

* 研究開発センター 第六開発部

2 実験

2.1 ゲル電解質の基礎特性

ホスト高分子は、3官能アクリレートエチレンオキサイド (EO) - プロピレンオキサイド (PO) 共重合マクロモノマーを重合させることにより得た。なお、マクロモノマーの末端を一部メチル化することにより、ホスト高分子の架橋密度の制御をおこなった。以下、重合前のマクロモノマー末端の重合性官能基と非重合性官能基の比率を、マクロモノマーの末端メチル化率と称する。マクロモノマーの分子構造式を Fig. 1 に、本報告における略称を Table 1 に示す。なお、今回のような同一分子量・同一分子鎖末端数のマクロモノマーを用いた場合は、ホスト高分子の架橋密度は主に分子鎖末端の重合性官能基の割合により決定され、マクロモノマーの末端メチル化率が高いほど、重合して得られるホスト高分子の架橋密度は低くなる。また、得られたホスト高分子の膨潤度は、大過剰の γ -ブチロラクトン (GBL) 中にホスト高分子を1週間浸漬し、その前後のホスト高分子の質量を測定して (1) 式により求

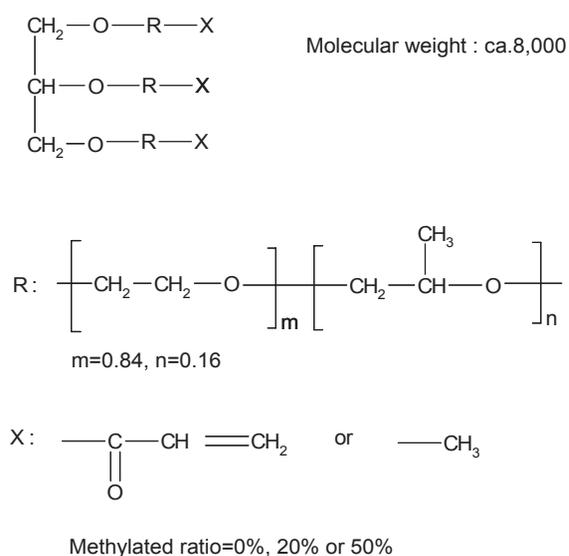


Fig. 1 Structural formula of (ethylene oxide-co-propylene oxide) macro-monomers for gel electrolyte.

Table 1 (Ethylene oxide-co-propylene oxide) macro-monomers with different methylated ratio.

Macro-monomer	Methylated ratio
(EO-PO)	0%
(EO-PO)-M2	20%
(EO-PO)-M5	50%

めた。ここで、値が100%とは、膨潤前後で変化しないことを意味する。

$$\text{質量膨潤度} = \frac{\text{膨潤後質量}}{\text{膨潤前質量}} \times 100 / \% \quad \dots (1)$$

ゲル電解質は、リチウム塩として LiBF_4 を GBL に溶解した液体電解質と、末端メチル化率の異なる各マクロモノマーとを質量比を一定にして混合した後に、マクロモノマーを重合することによって固体化して作製した。そのゲル電解質のイオン伝導度は、白金電極を用いて交流インピーダンス法により求めた。

2.2 リチウムイオンポリマー電池の電池特性

各ゲル電解質を用いたリチウムイオンポリマー電池を作製し、各種電池特性とホスト高分子の架橋密度との関係を検討した。今回の評価に用いたリチウムイオンポリマー電池の構造を Fig. 2 に示す。正極にはコバルト酸リチウム、負極には黒鉛を用い、各ゲル電解質を含浸したセパレータとともに積層して極群を構成し、外装体にはアルミラミネートフィルムを用いた。その電池の設計容量は75 mAh とし、各率放電特性、放電温度特性およびサイクル寿命性能を評価した。その試験条件は、つぎのとおりである。

(1) 各率放電特性

充電：20℃、0.2 CmA の定電流で 4.1 V まで充電をおこない、その後、4.1 V の定電圧で合計 7.5 時間。

放電：20℃、0.2 C、0.5 C および 1.0 CmA の定電流で 2.7 V まで。

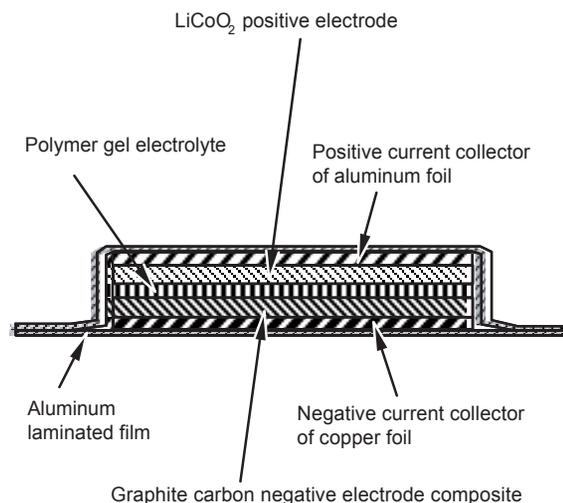


Fig. 2 Schematic construction of lithium-ion polymer cell.

(2) 放電温度特性試験

充電：20℃、0.2 CmA の定電流で4.1 Vまで充電をおこない、その後、4.1 Vの定電圧で合計7.5時間。

放電：-20℃、-10℃、0℃、20℃、40℃および50℃で0.2 CmAの定電流で2.7 Vまで。

(3) サイクル寿命性能

充電：20℃、0.2 CmA の定電流で4.1 Vまで充電をおこない、その後、4.1 Vの定電圧で合計7.5時間。

放電：20℃、0.2 CmA の定電流で2.7 Vまで。

なお、電池の漏液防止性およびゲル電解質の液保持性能の評価は、危険防止のために放電状態にした電池の一边を切り取り、電池をSUS板で挟み、上部より 9.8×10^6 Paの圧力をかけたときの漏液質量を測定することによりおこなった。

3 結果および考察

3.1 ゲル電解質の基礎特性

マクロモノマーの末端メチル化率とホスト高分子の膨潤度の関係をFig. 3に示す。図より、末端メチル化率が高いマクロモノマーを重合したホスト高分子は

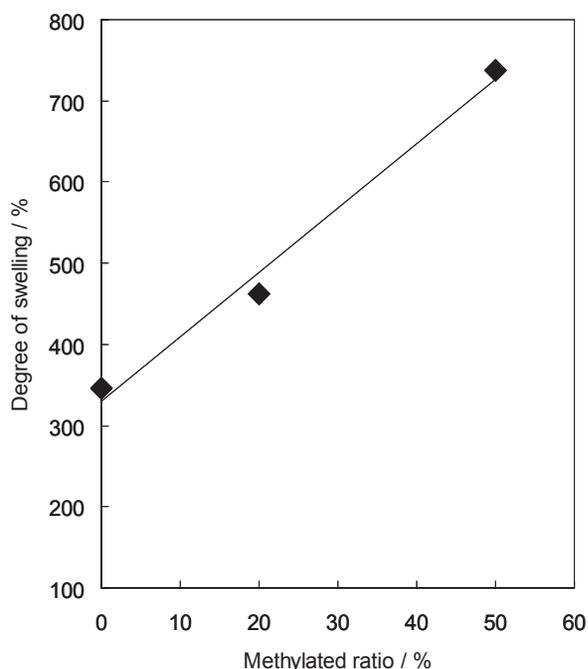


Fig. 3 Degree of swelling after soaking with GBL for 1 week of host polymer obtained by polymerizing (ethylene oxide-co-propylene oxide) macro-monomers.

ど膨潤度が高く、マクロモノマーの末端メチル化率と膨潤度には、ほぼ直線関係が得られることがわかる。今回の場合、同一分子量・同一分子鎖末端数のマクロモノマー間の比較であるため、ホスト高分子の架橋密度は主に分子鎖末端の重合性官能基の割合により決定される。したがって、マクロモノマーの末端メチル化率はホスト高分子の架橋密度に反映され、末端メチル化率が高いマクロモノマーを用いるほど、重合して得られるホスト高分子の架橋密度は低くなる。今回の結果は、ポリエーテル骨格部分が同じ構造を持つホスト高分子間の比較であることから、重合前のマクロモノマーの末端メチル化率が高く、架橋密度の低いホスト高分子ほど多量の溶媒、すなわち液体電解質を保持できる性質を有していることを意味している。

つぎに、末端メチル化率の異なる各マクロモノマーを用い、液体電解質とマクロモノマーとの質量比を一定にして固体化した各ゲル電解質のイオン伝導度のArrhenius plotをFig. 4に示す。なお、比較のために液体電解質のイオン伝導度も合わせて示した。図から、明らかに末端メチル化率が高いマクロモノマーを用いたものほど、ゲル電解質のイオン伝導度は高いことがわかる。すなわち、ホスト高分子の膨潤度と、それによって固体化された電解質のイオン伝導度との間には明確な相関性があり、ホスト高分子の膨潤度が高いほ

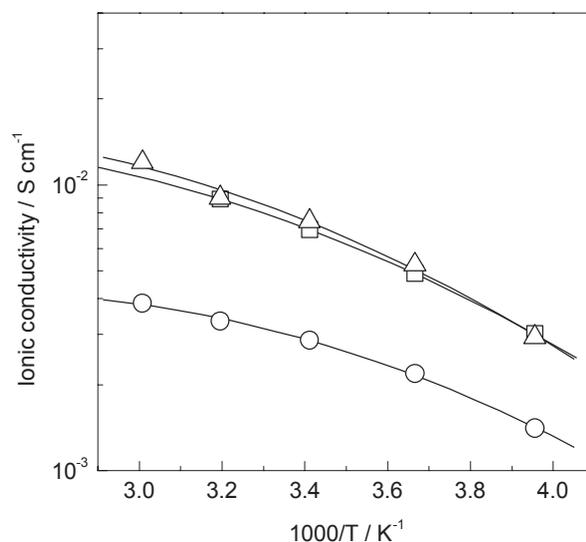


Fig. 4 Ionic conductivities of various electrolytes. The electrolytes are gel electrolyte using macro-monomer (EO-PO) (○), gel electrolyte using macro-monomer (EO-PO)-M2 (△), and liquid electrolyte consisting of LiBF₄ / GBL (□).

ど、より高いイオン伝導度を示すものと結論づけることができる。また、末端メチル化率が20%のマクロモノマーを用いることにより、液体電解質とほぼ同等のイオン伝導度が得られることもわかる。なお、末端メチル化率が50%のマクロモノマーを用いたゲル電解質は、非常に柔らかく自己支持性に乏しかったので、本評価はおこなわなかったが、そのイオン伝導度は、末端メチル化率が20%のマクロモノマーを用いた場合と同様に、液体電解質の値とほぼ同等になるものと推測される。このように末端メチル化率が高いマクロモノマーを用いたゲル電解質が高いイオン伝導度を示したのは、マクロモノマーの末端メチル化率が高いほど、得られるホスト高分子の架橋密度が低くなるので、液状の非水溶媒に対する膨潤度が高くなり、ホスト高分子鎖の影響を受けず、より運動性が高く液体状態に近い電解質部を多量に保持することができ、その結果として液体電解質と同等のイオン伝導度が得られたものと推察される。

3.2 リチウムイオンポリマー電池の電池特性

種々のゲル電解質を使用したリチウムイオンポリマー電池の設計容量を100%とした場合の放電容量の

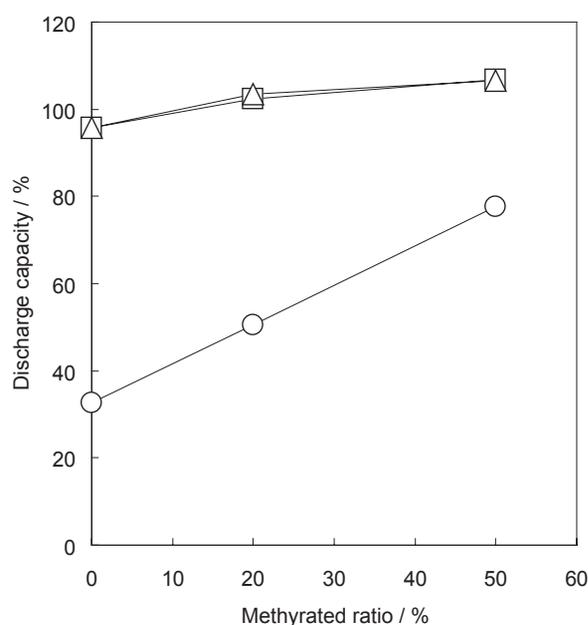


Fig. 5 Dependence of discharge capacity of polymer cells on the methylated ratio of macro-monomers for gel electrolyte at different rates of 0.2 C (□), 0.5 C (△) and 1.0 C (○).

Charge : 20°C, 0.2 CmA to 4.1 V followed by constant voltage of 4.1 V for total 7.5 h.
Discharge : 20°C, various rates to 2.7 V at 20°C.

放電率依存性を Fig. 5 に示す。図より、マクロモノマーの末端メチル化率と電池の放電特性の間には相関性があり、ゲル電解質のホスト高分子の架橋密度が低いものほど高率放電特性は良好になることがわかる。すでに、ホスト高分子の膨潤度と電池の高率放電特性には相関があることを報告しているが^{1,2)}、今回の結果からは、その膨潤度を支配する一因となる架橋密度と電池の高率放電特性にも同様に相関があることが明らかとなった。つぎに、末端メチル化率が50%のマクロモノマーを用いたゲル電解質を用いた電池の20°C, 0.2 CmA 放電容量を100%とした場合の放電容量の温度依存性を Fig. 6 に示す。放電容量の温度依存性は、1 CmA の高率放電性能の場合のような明確な差は見られず、いずれの電池においてもほぼ同等であった。また、末端メチル化率が50%のマクロモノマーを用いたゲル電解質を用いた電池の1 サイクル目における放電容量を100%とした場合の20°Cにおけるサイクル寿命性能を Fig. 7 に示す。図から、充放電サイクルの経過にともなう放電容量の低下は、いずれの電池においてもほぼ同等であることがわかる。以上のように、架橋密度が低く膨潤度が高いホスト高分子をゲル電解

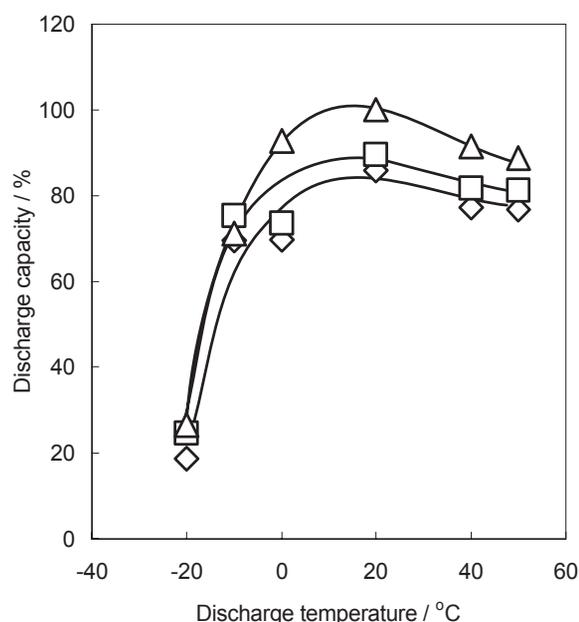


Fig. 6 Discharge capacities of polymer cells with various gel electrolytes of EO-PO (◇), (EO-PO)-M2 (△), (EO-PO)-M5 (□) at various temperatures.

Charge : 20°C, 0.2 CmA to 4.1 V for total 7.5 h.
Discharge : 0.2 CmA to 2.7 V at each temperature.

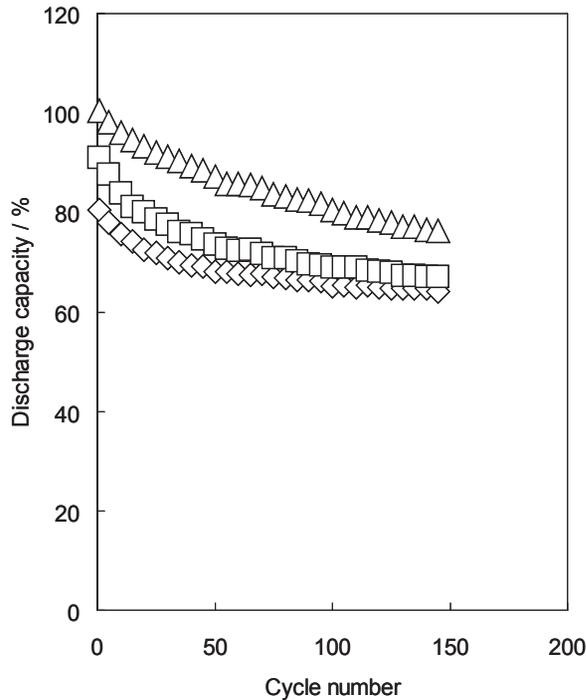


Fig. 7 Cycle life performance of polymer cells with various gel electrolytes of EO-PO(◇), (EO-PO)-M2(□) and (EO-PO)-M5(△).
 Charge : 20 °C, 0.2 CmA to 4.1 V for total 7.5 h.
 Discharge : 20 °C, 0.2 CmA to 2.7 V.

質に用いた電池の高率放電性能が向上するのは、このゲル電解質が、より運動性が高く液体状態に近い電解質部を多量に保持しているために、充放電中にゲル電解質中を移動するリチウムイオンの運動も宿主高分子鎖に影響されにくくなるためであると考えられる。さらに、電解質漏液試験の結果を Fig. 8 に示す。図には、同じ極群構成で液体電解質を用いた電池の漏液量を100%としたときの割合で表示した。図から、ゲル電解質を用いることによって、液体電解質を用いた場合と比較して、電池の漏液を防止あるいは抑制できることがわかる。なお、末端メチル化率が50%のマクロモノマーを用いたゲル電解質を用いた電池において若干の漏液が見られているが、その理由はゲル電解質の機械的強度が低いため、加圧によりゲル電解質が破壊されたか、もしくは高分子鎖の影響を受けず漏液しやすい状態で存在する液状電解質が漏液したものと考えられる。したがって、リチウムイオンポリマー電池の漏液防止の観点からは、架橋密度の高い宿主高分子を用いることが好ましいといえる。

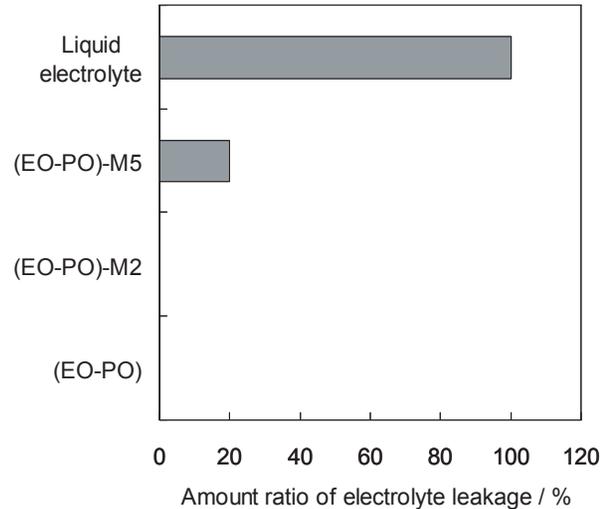


Fig. 8 Electrolyte leakage test of the cells with various gel electrolytes or liquid electrolyte.

4 結論

架橋形ポリエーテル系宿主高分子を用いて、液体電解質を固体化したゲル電解質およびそれを用いたリチウムイオンポリマー電池の性能とその高分子の架橋密度の相関性について検討した。その結果、架橋密度の低い宿主高分子ほど電解液による膨潤度が高く、より運動性が高く液体状態に近い電解質部を多量に保持できるため、それを用いたゲル電解質のイオン伝導度も高くなることがわかった。また、架橋密度の低い宿主高分子を用いたゲル電解質を用いたリチウムイオンポリマー電池ほど良好な特性を示した。なお、電解質の固体化の大きな目的である漏液防止の観点からは、架橋密度が高い宿主高分子を用いた方が良好な結果であった。したがって、良好な電池特性と電池の漏液の防止・抑制の両立をはかるためには、マクロモノマーの末端メチル化率、すなわち宿主高分子の架橋密度を適切に制御する必要があることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省補助金事業「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発 高性能リチウム電池要素技術開発」(平成15年度より新エネルギー・産業技術開発機構/NEDOの委託事業)の一環として実施したものである。

文献

- 1) 中川裕江, 井土秀一, 電気化学会第66回大会講演要旨集, p.302 (1999).
- 2) 中川裕江, 落合誠二郎, 井土秀一, ユアサ時報, **87**, 4 (1999).
- 3) 中川裕江, 渡辺俊行, 落合誠二郎, 井土秀一, 電気化学会第67回大会講演要旨集, p.23 (2000).
- 4) 渡辺俊行, 落合誠二郎, 中川裕江, 井土秀一, ユアサ時報, **88**, 28 (2000).