法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-28

リチウム塩を含む電解液をゲル化した新固体 電池の開発:リチウムイオン電池の製造技 術と機材を活用した

山崎, 友紀 / YAMASAKI, Yuki / 笹, 雪乃 / 臼田, 昭司 / USUDA, Shouji / SASA, Yukino

(出版者 / Publisher) 法政大学多摩研究報告編集委員会

(雑誌名 / Journal or Publication Title) 法政大学多摩研究報告 / Bulletin of Hosei University at Tama

(巻 / Volume) 37 (開始ページ / Start Page) 33 (終了ページ / End Page) 42 (発行年 / Year) 2022-10-30 (URL)

https://doi.org/10.15002/00026157

リチウム塩を含む電解液をゲル化した新固体電池の開発 ーリチウムイオン電池の製造技術と機材を活用した-

山﨑友紀¹¹·笹 雪乃²¹·臼田昭司³¹

Development of new solid state battery with gelatinized electrolyte solution containing lithium salt —Utilizing lithium-ion battery manufacturing technology and equipment—

Yuki YAMASAKI, Yukino SASA and Shouji USUDA

1. はじめに

リチウムイオン電池は、正極と負極の電極シート と有機電解液で構成されている。正極は活物質とし てLiCoO₂を、負極は活物質としてGraphiteを使用し ている。電解液は、EC(エチレンカーボネート)と DEC(ジエチルカーボネート)を体積比1:1または 3:7で混合した混合有機溶液に、1モルのLiTFSI(リ チウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド) やLiFSI(リチウムビス(フルオロスルホニルイミ ド))、またはLiPF₆(六フッ化リン酸リチウム)の電 解質を溶解した有機液体である。電解質としては、溶 液性(解離性)やイオン伝導性に優れたリチウム塩 が使用されている。電解液のイオン伝導率が極大を 示す電解質塩の濃度として1 mol/Liter(1 mol/dm³)で あることが知られている。

実用化された代表的な有機電解液として、1 mol LiTFSI in EC/DEC (1:1vol%)、1 mol LiPF₆ in EC/DEC (1:1vol%)、1 mol LiPF₆ in EC/DEC (3:7vol%) などが リチウムイオン電池に使用されている。EC は解離性 が高くリチウムイオン (Li^{*})の生成量が多い高誘電 率溶媒として、DEC は低粘度溶媒として使用されて いる。特に、EC/DEC (3:7vol%) は、DEC の混合割 リチウムイオン電池における重要な課題の一つは、 電解液漏れ(漏液)の抑制である。漏液の大部分は、 電池の誤使用によるもので、例えば、電池の逆装填、 ショート、過充電や過放電などによるものである。こ れらの誤使用によって漏液が起こらないような電池 構造が求められている。

現在、漏液抑制を目的にした全固体電池として、硫 化物系固体電池と酸化物系固体電池が開発されてい る⁽¹⁾。前者は現行の電解液よりも高いイオン伝導度 が得られるが、製造プロセスで室温かつ不活性ガス 中における加圧成型技術が必要となり、後者は現行 電解液と同程度のイオン伝導度でありながら、大気 中における高温での焼結技術が必要となる。いずれ も多大な開発費用と長いスパンの開発が余儀なくさ れている。

筆者らは、これまでのリチウムイオン電池の研究 過程で培ってきた製造ノウハウと電極材や機材をそ のまま生かして電解液のみをゲル化する新しいコン セプトの固体電池の試作に挑戦した。流動性を失っ

合を高めて、混合溶液全体の減粘性とイオン伝導性 の向上を考慮したものである。電解液の誘電率を考 慮すると、溶液の粘度が低い方が溶液中のイオンの 移動に対する粘性抵抗が低くなる。

¹⁾ 法政大学経済学部 教授

²⁾ 法政大学経済学部現代ビジネス学科

³⁾ 法政大学大学院気候変動エネルギー政策研究所 特任研究員

た高分子ゲルによるゲル化媒質にイオンを含有され れば、電池セルとして構成した場合、セルからの液 漏の心配がなくなり、安全性の向上に寄与する電池 が実現できる。

2. 有機電解液のゲル化テスト

有機電解液のゲル化には、Li 塩の溶解性が高く、 加熱による架橋が可能なゲル電解質用ポリマーと架 橋促進剤のラジカル開始剤が必要となる。本研究で 使用する電解質用ポリマーは、多くの有機溶媒に溶 解が可能であり、比較的高い耐熱性(熱分解温度は 大気中で200℃~250℃)を有する。また、40℃、12 時間の真空乾燥処理をすることにより含水量は 1000 ppm レベルとなる。ラジカル開始剤には、半減 期温度によりいくつかのバリエーションがある(表 1)。ラジカル開始剤の半減期温度の違いによりゲル 化のための硬化条件が異なる。表1の硬化条件(温 度と時間)を選択すれば、ラジカル開始剤から高分 子に対して十分なラジカルが供給され、電解液のゲ ル化が期待できる。本研究では、ラジカル開始剤と して Perkadox 16 を選択し、硬化条件は、温度 60℃、 硬化時間 1hour を採用した⁽²⁾。

ゲル化テスト用として調合した電解液は、1 mol LiTFSI in PC(炭酸プロピレン)である。この電解液 とゲル電解質用ポリマー、ラジカル開始剤の混合割 合を表2に示す。

電解液ゲル化のための作製手順を以下に示す。 ステップ1:精密重量測定器を用いて、電解液20g をビーカに秤量する(電解液の秤量する 量は一例である)。

- ステップ2:電解液20gに電解質LiTFSI6g(1モル) を秤量し、スタラー式撹拌機でLiTFSI が完全に溶解するまで攪拌する。
- ステップ3:LiTFSIが溶解した PC 溶液(26g)にゲル電解質用ポリマーを1.355g(5%)秤量し、スタラー式撹拌機でポリマーが十分に溶解するまで攪拌する。
- ステップ4:上記の溶液にラジカル開始剤 Perkadox 16を0.136g(ゲル電解質用ポリマーの 約1/10)秤量し、スタラー式撹拌機で十 分攪拌する。
- ステップ5:上記の溶液を60℃に設定した定温乾燥 器に1時間静置する。

ステップ1~4の作業は、アルゴンガスがパージ されたグローブボックス内で実施した。

電解液 1 mol LiTFSI in PC のゲル化に成功した例を 図1に示す。

ゲル化前のゲル化液の導電率を測定した(表3)。

比較のために電解質 LiFSI を使用したゲル化液につ いても導電率を測定した。測定に用いた導電率計は、ア タゴ製 EC メーター PAL-EC (導電率 0.00 ~ 19.9 mS/ cm, 分解能 0.01 S/cm, 測定精度± 0.04 mS/cm) である。

ゲル化液の導電率の値から、電解液からゲル化液 した状態でも十分なイオン伝導性を維持していると 推察される。

	1時間半減期	10時間半減期	硬化	条件
ラジカル開始剤	温度(℃)	温度 (℃)	温度(℃)	時間 (hour)
過酸化ベンゾイル	92	73	80	$8 \sim 12$
ナイパー BMT-K40*1	92	73	80	$8 \sim 12$
Derles dass 16*2	C A	40	60	1
Perkadox 10	04	48	80	0.5

表1 ラジカル開始剤の半減期と硬化条件

^{*1} http://www.nof.co.jp/ ^{*2} https://www.nouryon.com/

表 2 電解液 PC のゲル化混合割合

	(a) 混合割合		
電解液	炭酸プロピレン (PC)	20	g
電解質	LiTFSI	6	g
ポリマー	Polymers for Gel Electrolyte	1.355	g
架橋剤	Perkadox 16	0.136	g

(b) PC と LiTFSI の混合割合の計算例					
	PC			LiTFSI	
А	1.204	Specific gravity (g/mL)	1.334	Specific gravity (g/mL)	Р
в=1000-р	785	mL	287	g/mol	Q
C=A*B	945	g	215	mL/mol	R=Q/P
		LiTFSI : PC=	287	945	
		(Weight ratio)	6	20	





表3 ゲル化液の導電率測定

(a) 電解質 LiTFS	を使用	した場合
---------------	-----	------

項目	内容	導電率	低下割合	温度
		[mS/cm]	[%]	[°C]
電解液	PC	0	-	13.0
LiTFSI を入れた電解液	LiTFSI dissolved	4.0	-	14.4
ゲル化電解溶液	Perkadox 16 injected	3.8	5.0	16.8

(b) 電解質 LiFSI を使用した場合

項目	内容	導電率	低下割合	温度
		[mS/cm]	[%]	[°C]
電解液	PC	0	-	17.0
LiFSI を入れた電解液	LiFSI dissolved	5.7	-	17.9
ゲル化電解液	Perkadox 16 injected	5.5	3.5	18.9

3. リチウムイオン電池用電解液のゲル化

これまで研究室で実施してきたリチウムイオン電 池セルの組み立てに使用した2種類の電解液である1 mol LiPF₆ in EC/DEC(1:1vol%)と1 mol LiPF₆ in EC/ DEC(3:7vol%)についてゲル化を試みた⁽³⁾。

2種類の電解液のゲル化のためのゲル化剤(ゲル電 解質用ポリマー、ラジカル開始剤)の混合割合を表4 に示す。電解質 LiPF₆の溶解量はいずれの電解液の場 合も1モルである。ゲル化のための作製手順はゲル 化テストの電解液 PC の場合と同様である。

電解液 1 mol LiPF₆ in EC/DEC (1:1vol%) の場合の ゲル化の例を図2に示す。1 mol LiPF₆ in EC/DEC (3:7vol%) の電解液のゲル化についても同様のゲル化 手順で確認することができた。2種類の混合溶液の導 電率の測定例を表5に、キャノンフェンス型粘度計 で測定した動粘度の測定例を表6に示す。比較として、 ゲル化テストした LiTFSI in PC の粘度測定例を示す。

ゲル化液前後(ゲル化剤を溶解しない電解液であ る非ゲル化液とゲル化前のゲル化液)の電解液の導 電率には大きな差異は認められない。

一方、ゲル化液の動粘度については、非ゲル化液 である元々の電解液にゲル電解質用ポリマーを溶解 させるとゲル化液の粘性が大きく増加することが確 認できる。ゲル化液の粘性は、電池セルを組み立て る過程で、ゲル化液注入時の正負電極材へのゲル化 液の浸透性に影響を及ぼすことが考えられる。なお、 通常の非ゲル化液である電解液中の充放電時の自由 イオンの移動度は電解液の粘度と密接に関係してい る。

電解液	EC/DEC(1:1vol%) または EC/DEC(3:7vol%)	20 g
電解質	LiPF ₆	1 mol
ポリマー	Polymer for Gel Electrolyte	1.052 g
架橋剤	Perkadox 16	0.105 g

表 4 1 モルの LiPF6 に溶解させた EC/DEC(1:1vol%)または(3:7vol%)のゲル化混合割合



図2 電解液1 mol LiPF6 in EC/DEC (1:1 vol%)のゲル化

表5 EC/DEC 混合溶液を使用したゲル化液の導電率測定

項目	内容	導電率	低下割合	温度
		[mS/cm]	[%]	[°C]
電解液	1M LiPF ₆ in EC/DEC(1:1vol%)	5.8	-	16.7
ポリマーと架橋剤を入れた電解液*	With Polymer & Perkadox 16	4.9	15.5	16.8

(a) EC/DEC(1:1vol%) を使用した場合

(b) EC/DEC(3:7vol%) を使用した場合

内容	導電率	低下割合	温度
	[mS/cm]	[%]	[°C]
1M LiPF ₆ in EC/DEC(3:7vol%)	5.8	-	24.7
With Polymer & Perkadox 16	4.3	25.9	25.8
	内容 1M LiPF ₆ in EC/DEC(3:7vol%) With Polymer & Perkadox 16	内容 導電率 [mS/cm] 1M LiPF ₆ in EC/DEC(3:7vol%) 5.8 With Polymer & Perkadox 16 4.3	内容 導電率 [mS/cm] 低下割合 [%] 1M LiPF ₆ in EC/DEC(3:7vol%) 5.8 - With Polymer & Perkadox 16 4.3 25.9

* ゲル化電解液

表 6 電解液 1mol LiPF6 in EC/DEC(1:1vol%)と電解液 1mol LiTFSI in PC の動粘度測定例

(a) EC/DEC(1:1vol%)	1mol LiPF6	を入れた場合
---------------------	------------	--------

溶液	動粘度	温度
	$[mm^2/s]$ or $[cSt]$	[℃]
電解液	3.6	24.0
ゲル化電解液(ポリマーと架橋剤を混入)	63.6	23.5

(b) PC に 1 mol LiTFSI を入れた電解液

溶液	動粘度	温度
	$[mm^2/s]$ or $[cSt]$	[℃]
電解液 (PC)	2.3	17.5
LiTFSI を入れた PC	6.5	18.0
ゲル化電解液(ポリマーと架橋剤を混入)	158.8	18.0

4. 電解液ゲル化電池セルの製作と充放電評価

コバルト系リチウムイオン電池の電極材料を使用 し、Winding処理した電極体とアルミラミネートポー チセルを用いて電池セルを組み立てた後、上記で説 明したように、ゲル化剤(ゲル電解質用ポリマー、ラ ジカル開始剤)を用いたゲル化手順で電解液のゲル 化を試みた。我々はこのセル電池を"ゲル化固体電池" と呼称する。Winding に使用した正負電極シートとセ パレータを含む電池材料を表7に示す。製作した電 極体を図3に示す。

表4の配合で調合したゲル化液は、図3(c)に示 すポーチセル下部より注入する。注入量は計量され、 大略10 mL である。ゲル化液注入後は、注入口を熱 圧着治具で封止し密閉する。その後、密閉状態のポ ーチセルを半日程度空気中に静置し、ゲル化液の電 極シートへの浸透を促す。

静置処理後、ゲル化液が注入されたポーチセルを 定温乾燥器にセットし、既定のゲル化条件(温度 60℃、硬化時間 lhour)で加熱する。この際に、ゲル 化を目視モニターするためビーカにゲル化液を小分 けし、ポーチセルと同時に定温乾燥器にセットして おく。

また、将来のパイロットラインによるゲル化固体 電池の製作を念頭に、2種類のサイズが異なるポーチ セルがセットできるように設計製作したブロックヒ ータによるゲル化実験を試みた(図4)。ラジカル開 始剤に Perkadox 16 を用いた場合、比較的短い時間で

材料	活物質	活性層厚み * [µ m]	電極密度	電極容量	集電体	長さ	幅
		(Double-sided coating)	[g/cm ³]	[mAh/cm ²]		[mm]	[mm]
正極シート	コバルト酸リチウム	140	190	2.7	アルミニウム箔 [16µm]	335	22
負極シート	グラファイト	130	420	2.7	銅箔 [9µm]	355	23
セパレータ	ポリオリフィン	微細孔: 0.1 µ m less				840	26

表7 捲き回工程で使用する電池材料

* 総厚



(a) 正極シート(下)、負極シート(上)、セパレータ



(b) ポーチセルにセットされた電極体



(c) ポーチセル底面から見た電極体

図3 ゲル化電池の製作に使用される電池電極材料

ゲル化するので、流れ作業に導入しやすいブロック ヒータによるゲル化を含めた電池製作の作業性など について調査した。ブロックヒータによるゲル化実 験の場合は、ゲル化モニターとしてゲル化液を注入 した後、開放状態のポーチセルを準備した。

ゲル化液を注入後、密閉したポーチセルを定温乾 燥器とブロックヒータに個別にセットし、同じ硬化 条件でゲル化処理を行った。硬化時間後のゲル化用 モニターであるビーカと開封状態のポーチセルのゲ ル化状態を図5に示す。ブロックヒータを使用した 場合でもゲル化液のゲル化を確認することができる。

このようにして2種類の電解液(1 mol LiPF6 in EC/ DEC(1:1vol%)、1 mol LiPF6 in EC/DEC(3:7vol%)) について、ゲル化固体電池セルを製作したので、充 放電評価を実施した。比較のために、元々の電解液(非 ゲル化の電解液)を使用した従来タイプの電池セル についても充放電評価を行った。

充放電時の測定結果を図6、図7に示す。充電特性 は、CCCV方式(設定電圧4.2 V、設定電流50 mA) で測定し、放電特性は、定電流方式(設定電流 100 mA、放電終了電圧2.7 V)で測定した。

充電特性において、溶液 EC/DEC (1:1vol%)、EC/ DEC (3:7vol%)のゲル化いずれの場合も非ゲル化に 比べてセルに注入される充電電流が抑制され、充電 電圧は見かけ上早く設定値(4.2 V)に到達する傾向 がみられる。このことからゲル化によるバルク抵抗



図4 ブロックヒータを用いたゲル化実験



図5 ポーチセルのゲル化状態とモニタリング用のビーカのゲル化状態

が非ゲル化溶液に比較して大きいためであると考え られる。このことは、表5の導電率測定結果からも 想定できる。ゲル化により15%~30%程度の導電率 の低下が確認できる。

放電特性において、溶液 EC/DEC(1:1vol%)と EC/ DEC(3:7vol%)いずれの場合もゲル化固体電池の電 池容量は、非ゲル化に比較して 1/2 程度低下すること が確認できる。また、非ゲル化およびゲル化いずれ の場合も、溶液 EC/DEC(3:7vol%)の電池容量は EC/ DEC(1:1vol%)に比べて約2倍の大きさである。

ゲル化固体電池セルの初期充電時には、従来の非 ゲル化の電池セル同様に内部ガスの発生が認められ た。そのためポーチセルにはガスポットを設け、セ ル全体の膨らみを和らげている。また、充電終了後 には針などの治具を用いてガス抜き行っている(図8 (a))。3D プリンタにより造形した透明収納ケースを 用いて初期充電時のガス発生を経時観察した。充電 開始から2~3時間以内が最もガス発生量が大きい ことが観察された(図8(b))。2回目以降の再充電 においては、ガス発生はほとんど観察されなかった。



図7 放電特性



(a) ニードルによるガス抜き処理(b) 透明図8 ゲル化電池セルにおけるガス発生

5. 結言

既存のリチウムイオン電池の製造で得られた知見 やノウハウを活用し、電解液のみをゲル化した新し いコンセプトのゲル化固体電池の試作に挑戦した。

本研究で得られたことを以下に要約する。

- (1) 日本の化学メーカ (Japanese chemical manufacturers) から特別に提供されたゲル電解質ポリマーと独 自に調査して入手したラジカル開始剤を用いて、 電解液のゲル化を実現するために、これらゲル 化剤の配合割合や架橋条件を試行錯誤し、最適 な配合条件を得ることができた。
- (2) 電解液のゲル化テストとして、PC(炭酸プロピレン)に電解質 LiTFSIと LiFSIを1モル溶解した電解液を調合し、上記ゲル化剤を用いてゲル化することができた。ゲル化前後の導電率を測定した結果、大きな導電率の差異は認められなかった。
- (3) リチウムイオン電池に使用されている代表的な2
 種類の電解液(1 mol LiPF6 in EC/DEC(1:1vol%), 1 mol LiPF6 in EC/DEC(3:7vol%))をゲル化する ことができた。ゲル化前後の導電率には10数% 程度の低下がみられたが大きな差異は確認でき なかった。許容できる導電率の範囲内であると 考えている。また、ゲル化液の動粘度を測定し

た結果、電解液にゲル電解質ポリマーを溶解さ せると粘度は大きく増加することが確認できた。 このためゲル化液注入時の正負電極材へのゲル 化液の浸透性を考慮して、半日程度静置後にゲ ル化を開始した。

- (4) 電解液をゲル化したリチウムイオン電池を"ゲル 化固体電池"と呼称した。ゲル化固体電池の充放 電評価を実施した。充電特性における電流注入 の経時特性にはゲル化電池と非ゲル化電池との バルク抵抗の差異によると考えられる特性差が 確認できた。放電特性から見積もったゲル化固 体電池の電池容量(mAh)は、混合溶液 EC/DEC (1:1vol%)、EC/DEC(3:7vol%)のいずれの場合 も非ゲル化の場合に比べて約1/2 程度の低下がみ られた。具体的には、EC/DEC(3:7vol%)の場合 の電池容量の低下は、約 280 mA → 150 mAh で あり、EC/DEC(1:1vol%)の場合は、約 160 mAh → 75 mAh の低下であった。
 - (5)造形した透明収納ケースを使用することにより、 ゲル化固体電池内のガス発生の経過を観察する ことができた。初期充電開始後、2~3時間以内 のガス発生量が最も多いことが確認できた。
 - (6) これまで得られて研究成果をベースに、混合溶液である電解液の組み合わせや配合割合などのバリエーションを選択し、ゲル化に最適な電解液の調査を目的にゲル化実験を継続していく予

定である。また、電動バイクや電気自動車、電 力協調システム^[2]における小容量から大容量の ゲル化固体電池の電池形状や実装の可能性など について調査を進めていきたい。

参考文献

- (1) 佐藤登, "電池の覇者", 日本経済新聞社, 2020年
- (2) Shouji USUDA, Shunji HASUO and Moh Moh Shwe, "Development of new solid state battery with gelatinized electrolyte solution containing lithium salt", Batteries International (British Scientific Journal), Issue 120, 2021
- (3) 笹雪乃, リチウムイオン電池の電解液ゲル化についての報告書, ゼミ研究報告, 2022 年