

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 —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¹⁾・笹 雪乃²⁾・臼田昭司³⁾

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 LiCoO_2 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 (フルオロスルホンイミド))、または LiPF_6 (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 LiPF_6 in EC/DEC (1:1vol%)、1 mol LiPF_6 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

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。

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を得られるが、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

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20 g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20 gに電解質LiTFSI 6 g（1モル）を秤量し、スター式攪拌機で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（26 g）にゲル電解質用ポリマーを1.355 g（5%）秤量し、スター式攪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0.136 g（ゲル電解質用ポリマーの約1/10）秤量し、スター式攪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。

表1 ラジカル開始剤の半減期と硬化条件

ラジカル開始剤	1時間半減期 温度（℃）	10時間半減期 温度（℃）	硬化条件	
			温度（℃）	時間（hour）
過酸化ベンゾイル	92	73	80	8～12
ナイパー BMT-K40 ^{*1}	92	73	80	8～12
Perkadox 16 ^{*2}	64	48	60	1
			80	0.5

^{*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	
A	1.204 Specific gravity (g/mL)	1.334 Specific gravity (g/mL)	P
B=1000-P	785 mL	287 g/mol	Q
C=A*B	945 g	215 mL/mol	R=Q/P
	LiTFSI : PC= (Weight ratio)	287	945
		6	20



図 1 電解液 1 mol LiTFSI in PC のゲル化

表 3 ゲル化液の導電率測定

(a) 電解質 LiTFSI を使用した場合

項目	内容	導電率 [mS/cm]	低下割合 [%]	温度 [°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 [mS/cm]	低下割合 [%]	温度 [°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 LiPF_6 in EC/DEC (1:1vol%) と 1 mol LiPF_6 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 LiPF_6 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 LiPF_6 in EC/DEC (1:1vol%) の場合のゲル化の例を図2に示す。1 mol LiPF_6 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。

表4 1モルの LiPF_6 に溶解させた EC/DEC (1:1vol%) または (3:7vol%) のゲル化混合割合

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



図2 電解液 1 mol LiPF_6 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

(a) EC/DEC(1:1vol%) を使用した場合

項目	内容	導電率 [mS/cm]	低下割合 [%]	温度 [°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

(b) EC/DEC(3:7vol%) を使用した場合

項目	内容	導電率 [mS/cm]	低下割合 [%]	温度 [°C]
電解液	1M LiPF ₆ in EC/DEC(3:7vol%)	5.8	-	24.7
ポリマーと架橋剤を入れた電解液 *	With Polymer & Perkadox 16	4.3	25.9	25.8

* 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%) に 1mol LiPF₆ を入れた場合

溶液	動粘度 [mm ² /s] or [cSt]	温度 [°C]
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 [mm ² /s] or [cSt]	温度 [°C]
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气中に静置し、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°C、硬化時間 1hour）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ー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

表7 巻き回工程で使用する電池材料

材料	活物質	活性層厚み* [μm] (Double-sided coating)	電極密度 [g/cm^3]	電極容量 [mAh/cm^2]	集電体	長さ [mm]	幅 [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 [$16\mu\text{m}$]	335	22	
負極シート	グラファイト	130	420	2.7	銅箔 [$9\mu\text{m}$]	355	23	
セパレータ	ポリオリフィン	微細孔: $0.1\mu\text{m}$ less					840	26

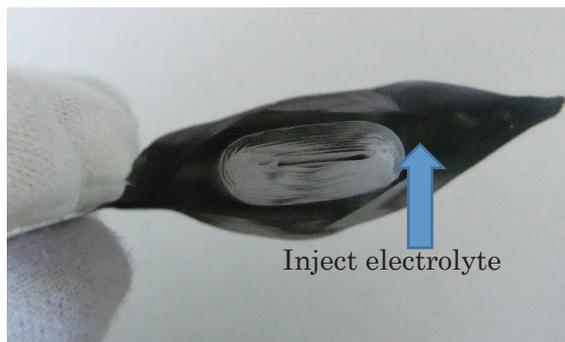
* 総厚



(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%))

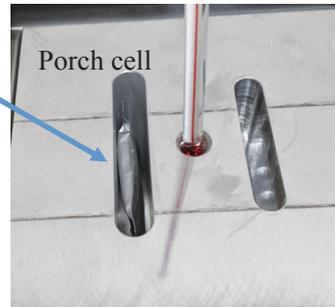
について、ゲル化固体電池セルを製作したので、充放電評価を実施した。比較のために、元々の電解液(非ゲル化の電解液)を使用した従来タイプの電池セルについても充放電評価を行った。

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4.2V、設定電流50mA)で測定し、放電特性は、定電流方式(設定電流100mA、放電終了電圧2.7V)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(4.2V)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



(a) ブロックヒータ



(b) 長形状固定穴を加工したアルミブロック

図4 ブロックヒータを用いたゲル化実験



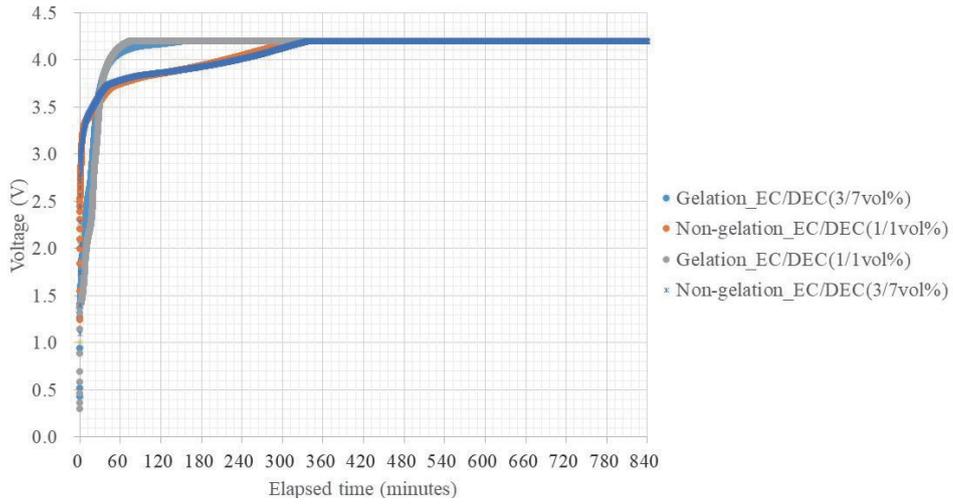
図5 ポーチセルのゲル化状態とモニタリング用のビーカのゲル化状態

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。

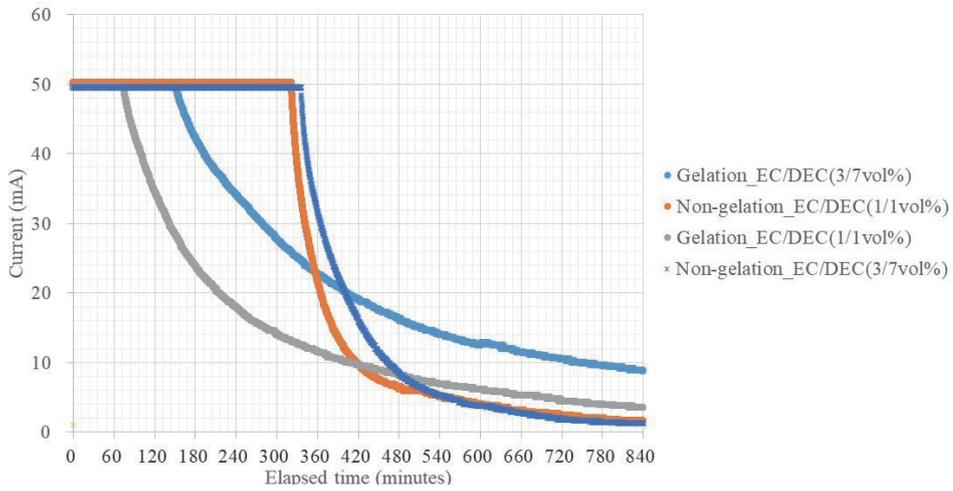
放電特性において、溶液EC/DEC (1:1vol%)とEC/DEC (3:7vol%)いずれの場合もゲル化固体電池の電池容量は、非ゲル化に比較して1/2程度低下することが確認できる。また、非ゲル化およびゲル化いずれの場合も、溶液EC/DEC (3:7vol%)の電池容量はEC/DEC (1:1vol%)に比べて約2倍の大きさである。

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を行っている(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多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。



(a) 電圧特性



(b) 電流特性

図 6 充電特性

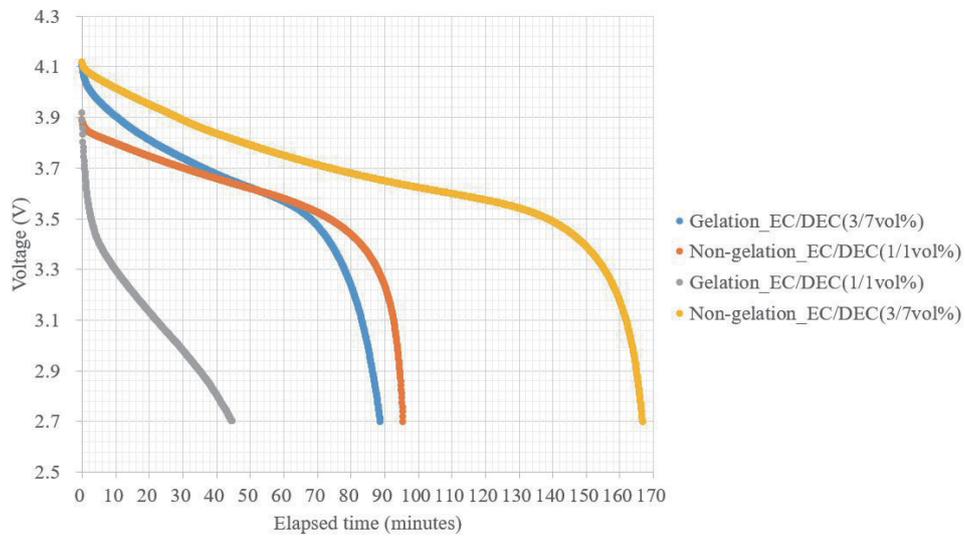
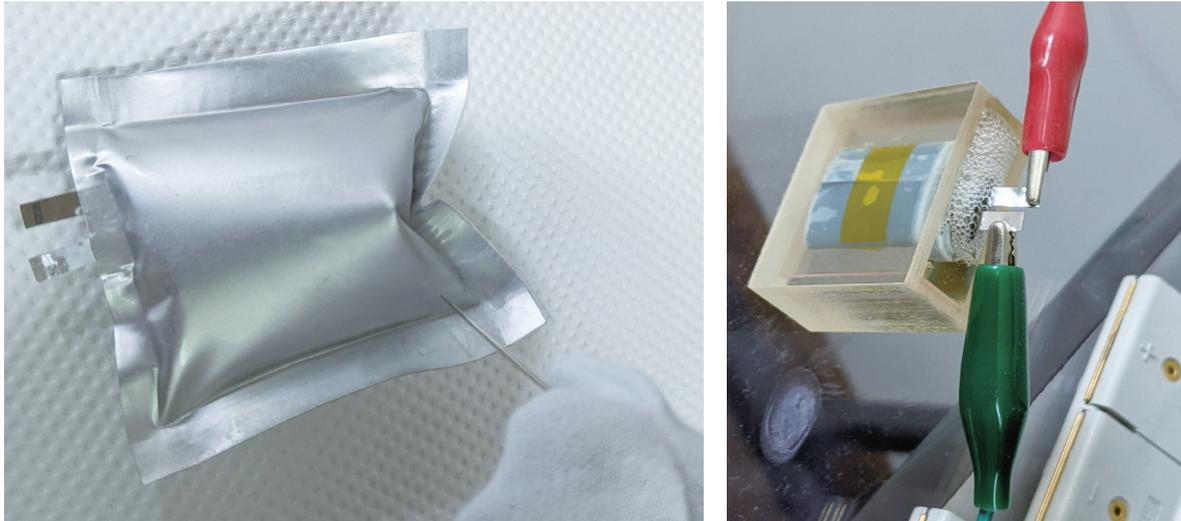


図 7 放電特性



(a) ニードルによるガス抜き処理

(b) 透明容器におけるガス発生の観測

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) 日本の化学メーカー (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り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