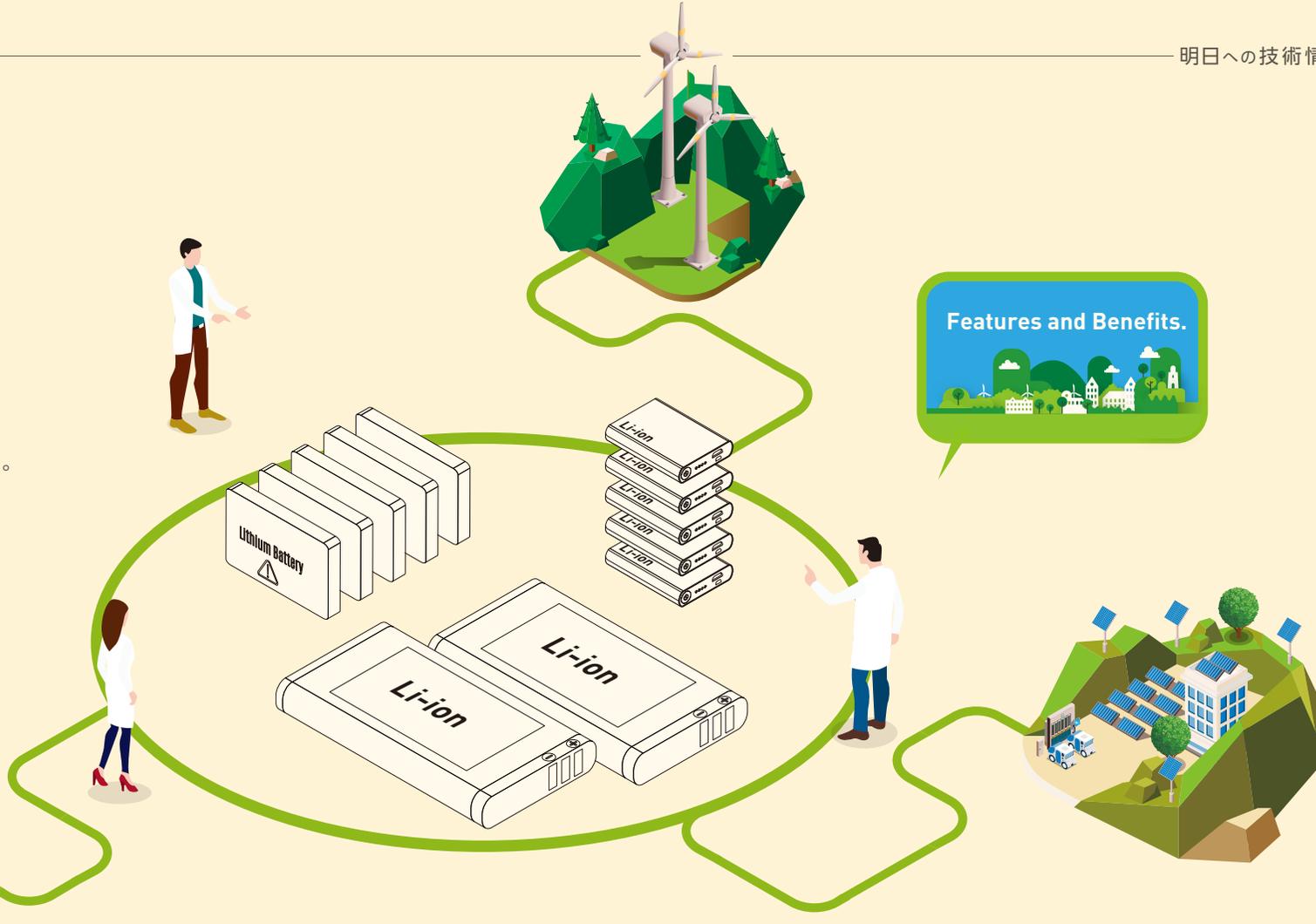


リチウムイオン電池向け ポリマー電解質材料の開発

星原 悠司 | 研究本部 エレクセル開発部 京都研究グループ

カーボンニュートラル実現のためには再生可能エネルギーの普及と有効利用が不可欠であり、カギを握るといわれるのが蓄電池である。安全性の高い電池として全固体電池が注目を集めているが、実用化にはまだまだ課題が多い。そのため電池の高性能化と高安全性を両立できるような電解質材料が望まれている。本稿では当社が開発した電解質材料「エレクセル® ACG-127」を用いたリチウムイオン電池への応用例について述べる。



脱炭素化に向けて、欧米を中心とした環境規制が進む中、我が国においても経済産業省より2050年にカーボンニュートラル（温室効果ガス排出の実質ゼロ）社会の実現を目指すことが宣言されている。このカーボンニュートラル実現のためには再生可能エネルギーの普及と有効利用が不可欠であり、そのカギを握るといわれるのが蓄電池である。

中でもリチウムイオン電池は鉛蓄電池など他の二次電池と比べてエネルギー密度が高く、小型で軽量化が可能なことからスマートフォンなどのモバイル機器やEV(電気自動車)など幅広い用途で活用されており、今後も大きな市場成長が期待される分野である。また最近では、ドローンやロボットなど用途の多様化にともない、電池の高性能化

への要求が強まっており、出力特性（大電流放電）やサイクル寿命特性（耐用年数）のさらなる向上が求められている。

電池の大容量化や大型化にともない、安全性への基準も高くなる。従来のリチウムイオン電池は電解質材料として、可燃性の有機電解液を使用することから漏れなどの潜在的な危険性を有する。そこで可燃性の電解液を使用せず、安全性の高い電池として全固体電池が注目を集めているが、実用化にはまだまだ課題が多い。そのため電池の高性能化と高安全性を両立できるような電解質材料への要望が市場で高まっている。

このような電解質材料に対するニーズに応えるため、当社はエレクセルACG-127(以下、ACG-127)を開発した。ACG-

127をリチウムイオン電池のポリマー電解質(ゲル系電解質)として用いることにより、電池の高電圧化および高出力、長寿命化が可能となる。電解液のゲル化により液漏れを防止し、機械的強度を付与することができるため、高い電池性能と安全性を有するリチウムイオン電池用電解質として非常に有望な材料である。

ポリマー電解質の特徴と課題

まずはリチウムイオン電池の電解質として開発が進められているポリマー電解質について簡単に触れておきたい。ポリマー電解質は系中に低分子量成分を含まない「ドライ系電解質」と、ホストポリマー中に電解液を内包させた「ゲ

ル系電解質」の二つに分類される。ここで、リチウムイオン電池にポリマー電解質を適用する利点としては、以下のよう
なことが挙げられる。

- 1) 電解液漏れがなく、信頼性が向上
- 2) 電池形状の自由度が向上
- 3) 液体電解質では適用が困難な金属リチウムも負極として使用可能

このような多くの利点をもつポリマー電解質であるが、ポリエチレンオキシド(polyethylene oxide: PEO)に代表されるドライ系ポリマー電解質では、側鎖の導入や異種ポリマーの共重合などこれまでさまざまな改良が試みられたが、室温におけるイオン導電率の値が実用基準となる液系レベル(10^{-3} S/cm)を達成することができないために、室

温以下では実用化に至っていなかった。

そこで実用化レベルまでイオン導電率を向上させるための手段として、低分子量の有機溶媒を可塑剤としてポリマー電解質に添加した系、または液系電解質を特定のポリマーを用いてゲル化させた系が提案された。これらはいずれもゲル系ポリマー電解質と呼ばれるもので、当社のACG-127を用いた電解質はこちらに分類される。ゲル系電解質では高いイオン導電率が得られるため、液系電解質を用いる従来のリチウムイオン電池と同等の性能を示すものもあるが、蓄電池の用途拡大にともなう高電圧作動や出力特性などさらなる性能向上が今後の課題となっている。

ACG-127の特徴

ACG-127はポリマー固形分濃度約8wt%の透明な粘稠液体であり、重合開始剤を追添加することなく加熱処理のみでゲル化できるのが特徴である。当該材料に一般的なLi塩であるLiPF₆とEC/DEC溶液*1を混合して所定組成の前駆体溶液を調製し、電池に電解液として注入した後に、例えば60℃×20時間の加熱処理を行うことで電解液をゲル化させて使用する。

この前駆体溶液は良好な流動性を示すため、従来のリチウムイオン電池の注液工程にそのまま適用できるという利点がある。また、この前駆体溶液は比較的長いポットライフ(可使用時間)を有しており、室温において約60時間はゲル

*1 EC/DEC溶液: エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = 3/7(vol%)

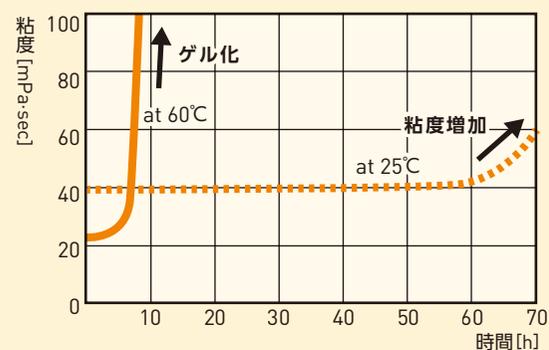


図1 ACG-127前駆体溶液の粘度挙動(2wt%)

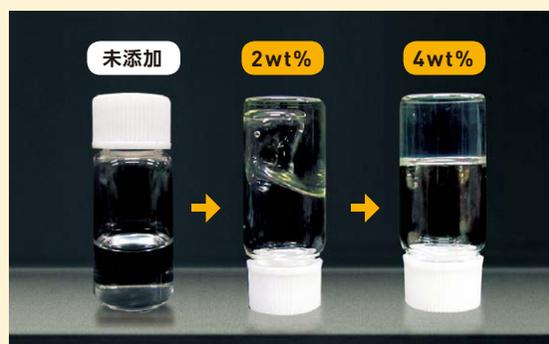


図2 加熱処理前後の電解質外観変化

化による粘度増加はみられず、安定に保管できる図1。

なお、ACG-127の添加量によって加熱処理後のゲル形態をコントロールすることが可能であり、2wt%ではソフトゲル状を示すが、4wt%では硬いゲルとなる図2。このようにソフトな半固体状態で電解液を保持することにより、良好な電極—電解質界面を形成することができるためLiイオンの移動を阻害せず、良好な電池性能を示す。

図3には、ACG-127添加量の異なる電解質(0、2、4、6wt%)について、電気化学用途で重要なイオン導電率の温度依存性を示した。ACG-127を添加した電解質では添加量の増加にともなってイオン導電率は低下する傾向は見られたが、2wt%では液系電解質

(0wt%)と比較して実用上許容できるレベルの値を示すことが確認できた。なお、ACG-127添加量にともなうイオン導電率の低下はゲルの硬さを反映したものと考えられる。

ACG-127のリチウムイオン電池への応用

正極にNCM111(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)を、負極に黒鉛を用いて作製したリチウムイオン電池の高電圧サイクル寿命試験の結果を示す図4。電解質へのACG-127添加量は2wt%に設定した。試験条件は電圧2.7-4.4Vの範囲とし、1C電流値^{★2}にて充放電を実施した。液系電解質では200サイクルあたりから顕著な放電容量の低下挙動が確認されるのに対して、ACG-127を用い

たゲル系ポリマー電解質では500サイクルまで比較的安定なサイクル挙動を示した。従来のリチウムイオン電池では充電電圧4.2Vに設定するのが一般的である。この理由の一つは液系電解質の分解を抑制するためである。4.4Vサイクル試験における劣化挙動は液系電解質の分解によるものと考えられるが、ACG-127を添加したゲル系ポリマー電解質では液体を固定化することによって連続的な分解を抑制したと考えられる。

また、表1にはICP発光分光分析装置による4.4Vサイクル試験前後における負極中の金属元素含有量の測定結果を示した。サイクルにおいて顕著な容量低下がみられた液系電解質では試験後に多くの金属元素を含むのに対して、ACG-127を用いたゲル系ポリマー電解

質ではいずれの元素においても低い値を示した。これは高電圧充放電に由来する正極活物質からの金属元素の溶出が抑制されたことを示唆しており、高電圧サイクル特性向上の一因になっているものと推察される。

次に、図5では正極にNCM811を、負極に黒鉛を用いて作製したリチウムイオン電池の放電負荷試験の結果を示した。電解質へのACG-127添加量は2wt%に設定した。試験条件は2.7-4.2Vの電圧範囲とし、0.2C電流値^{★3}および2.0C電流値^{★4}にて放電試験を実施した。0.2C放電はいずれの電池もほぼ同等の放電曲線および容量を示したが、より大きな電流値である2C放電ではACG-127を用いたゲル系ポリマー電解質の方がより高い放電電圧を示す傾

向がみられ、より大きな放電容量が得られた。ここで、ACG-127はリチウムイオン電池の負極表面に形成されるSEI被膜(Solid Electrolyte Interface)に一部取り込まれることが確認されており、ACG-127の構造由来の良好なSEI被膜を形成することで電池の出力特性を向上させたと考えられる。

おわりに

今回開発したエレクトセル ACG-127は、従来のリチウムイオン電池の注液工程にそのまま適用できるゲル系ポリマー電解質である。液体電解質に少量添加することで、電池の電圧や出力を向上させることが確認できた。さらにはゲル化によって漏液防止および機械的

強度付与などの効果も期待できる。

今後も、次世代電池システムへの応用など、顧客ニーズを先取りしながら、リチウムイオン電池の性能をさらに向上させ、脱炭素社会の実現に貢献できるポリマー電解質材料を開発・提供していく。



星原 悠司
研究本部 エレクトセル開発部
京都研究グループ長

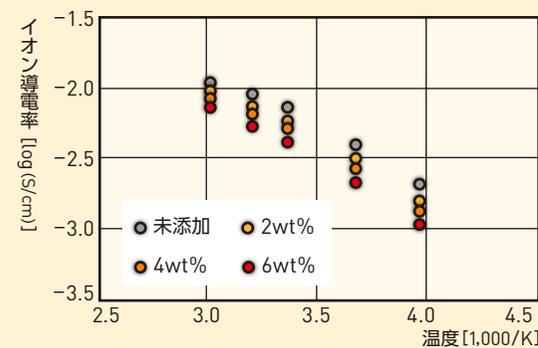


図3 電解質のイオン導電率の温度依存性

・液系電解質：1M LiPF₆ in EC/DEC = 3/7 [vol%]
・ゲル系ポリマー電解質：Xwt% ACG + 1M LiPF₆ in EC/DEC = 3/7 [vol%]

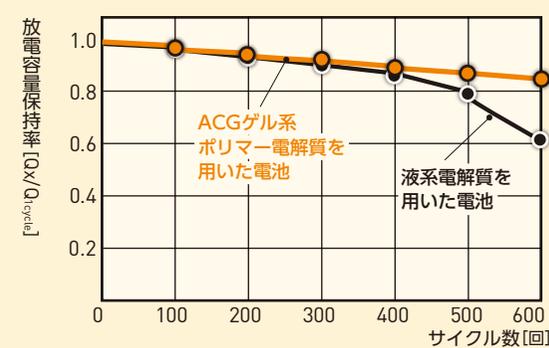


図4 ACG-127を用いたリチウムイオン電池のサイクル特性

★2 1C電流値：電池容量を1時間で放電するときの電流値

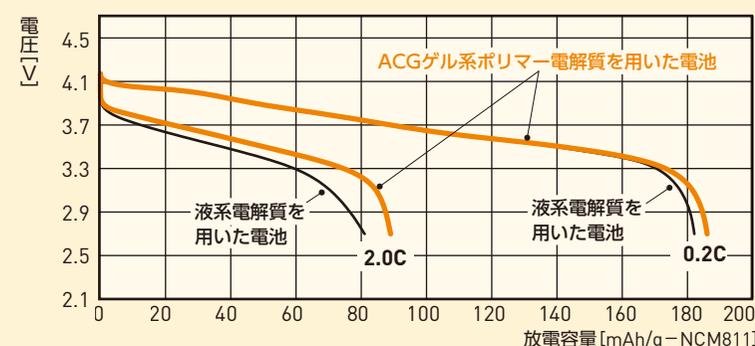


図5 ACG-127を用いたリチウムイオン電池の放電負荷特性

表1 4.4Vサイクル試験前後における負極中の金属元素含有量

評価電池		含有量[ppm]		
		Mn	Ni	Co
液系電解質	サイクル試験前	90	40	35
	サイクル試験後	1,300	400	350
ACGゲル系ポリマー電解質	サイクル試験前	70	20	20
	サイクル試験後	1,000	120	140

★3 0.2C電流値：電池容量を5時間で放電する電流値 ★4 2.0C電流値：電池容量を0.5時間で放電する電流値