

学 位 論 文 題 名

リチウムイオン二次電池の実用化に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、エレクトロニクスの進歩により電子機器が小型化・軽量化・高機能化・パーソナル化して来ている。そのコードレス電源には、機器の大きさに適合し、且つ、軽量・高容量の電池の開発・実用化が強く求められている。この要請に応える電池として、繰り返して充電／放電のできる二次電池（蓄電池）が、使い捨ての乾電池に比して省資源と廃棄物処理の点で優れている。しかし、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池等の従来型の二次電池では、1個あたりのエネルギー密度が、乾電池より小さいため、電池容量の向上が技術課題であった。更に、鉛、カドミウムは、有害物質に指定されており、その取扱いが、環境規制上の課題となっている。

本研究は、かかる課題を克服した新しい二次電池の実用化に関する基礎研究についてまとめたものである。即ち、（１）電池の負極活物質にコア・シェル構造を持つ炭素質材料を用い、（２）正極活物質にはリチウム・遷移金属・酸素からなる複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）を用い、また、（３）著者が有効であることを初めて見いだした、通気性を示さない新規な電池用セパレーター膜（擬高分子電解質）として、非溶解性を有するポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）とセルロース繊維系膜にエチレンカーボネート等を含浸させて用い、更に、（４）このセパレーターに電解液として、フッ素化合物（ LiBF_4 及び LiPF_6 ）を溶解したプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブチロラクトン（BL）の混合溶液を用いることにより、電圧4Vを有する新しい非水系二次電池の開発とその実用化に成功した。

第1章は、序論である。本研究の背景、経緯について説明し、著者らが、1986年には、プロトタイプのリチウムイオン二次電池の開発を始めていたこと、資源面、汎用性の面から更なる実用化研究を着手するに至ったことを述べている。

第2章では、従来使用されていた微孔性ポリオレフィンセパレーターを代替できる新規なセパレーター（擬高分子電解質膜）として非溶解性の特徴を持ち、電解液の成分であるエチレンカーボネート（EC）を含浸したポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）系とセルロース繊維系材料を見出した。これらのセパレーター材料は室温では、固体フィルムであり、ミクロ孔からなる多孔性ポリオレフィンセパレーターに見られる空気の通気性はほとんど無い特徴を有する。

また、現行のリチウムイオン二次電池の製造工程により電池組み立てを行うことができる利便さがあり、電解液を注入するとリチウムイオン導電性を示す。従来の高分子固体電解質膜は、非水系有機電解液に熱可塑ポリマーを溶解して得たゲルフィルムないし紫外線、電子線

を照射して得たアクリル系架橋フィルムからなる電解液含有物であった。

これに対し本研究では、不溶融性で且つリチウムイオン電導性を得るために、含水ゲルフィルムの等方性ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）フィルムとセルロース繊維補強セルロースフィルムを加熱したエチレンカーボネート（EC）等中に浸漬することにより水を揮散して乾燥状態にするとともに50–100 nmのマイクロ孔を形成し、 $\text{LiBF}_4/\text{PC}:\text{EC}:\text{BL}$ （容積比25:25:50）電解液等を、含浸させる手法を考案した。これらのホストポリマーからなるセパレーターは全く電解液には溶解せず、また高いリチウムイオン電導性を発現した。

第3章では、電池の正極活物質として、希少資源であるコバルトを使用しない、スピネル型リチウムマンガン酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）の再現性のある製法確立をめざし、また、付帯する導電補助剤、バインダーの検討を行った。

スピネル型リチウムマンガン酸化物が4 V–5 Vのリチウムイオン二次電池に使用し得ることが、先行技術として1991年に提案されているが、この活物質の合成再現性に難があり、また、容量も理論値を発現できなかった。本研究では、 Li/Mn モル比を0.525程度とし、低温（700℃程度）で空气中焼成し、冷却を窒素雰囲気で行うことにより、製造再現性が得られることを見出した。

また、導電補助剤の検討により、ほぼ理論充電容量を得ることができた。本正極活物質のリートベルト構造解析により、リチウム過剰のスピネル構造であること、組成分析から、3価のマンガンをほぼ半分含有することが判明した。また、活物質中の含有酸素分析法として、黒鉛ルツボ中溶融ニッケルの存在下、酸素を一酸化炭素に転換して検出する簡便な乾式法が、分析法として有効であることを見出した。

第4章では、負極の活物質としてグラファイト粒子（コア）上にコークス炭素質（シェル）を被覆した構造を有すると考えられるコア–シェルカーボンを考案・製造し、その電気化学的挙動を検討した。その結果、グラファイト単独とは、異なる電池特性を示し、被覆の効果が認められた。すなわち、利点として負極活物質のコークス類に適用実績のある電解液をそのまま使用することにより、コークス類との任意比率での混合が可能となり、放電末期に傾斜電圧を持たせることができ、残留容量表示が容易なまま高容量化が可能となった。また、低温焼成（700–900℃）で得たメソフェーズピッチ小球体と比べ急速放電性に優れる利点もあることが判明した。

第5章では、本研究の結論及び総括として、電池主要構成要素である正極、負極、及びセパレーターに本研究で得られた材料を組み合わせ、小型簡易セル装置を組み、その電池挙動を調べた。

即ち、空气中で低温焼成（675℃）し、窒素冷却により得られたスピネル型リチウムマンガン酸化物（ $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ ）を正極活物質にコア–シェルカーボンを負極活物質として、EC含浸セルロース繊維補強セルロースコンポジットフィルムをセパレーターとして組み合わせた新規の電池系を LiBF_4 系の電解液を使用し、小型簡易セル装置にて電池挙動を調べた。その結果、高容量であり、サイクル特性に優れていることが見出された。即ち、第一世代電池（最初の工業化リチウムイオン二次電池）の特長の一つの安全性を保持したまま、原料価格と資源制約のあるコバルト系から経済性が高く原料資源として潤沢なマンガン系に移行できると同時に電池容量向上と放電電圧をより平坦にできる新規な、いわば第二世代電池の一つとなる可能性を有する電池構成であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 古 市 隆三郎

副 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 横 田 和 明

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 高 橋 英 明

学 位 論 文 題 名

リチウムイオン二次電池の実用化に関する研究

近年のエレクトロニクスが進歩に伴って、電子機器の小型化・軽量化・高機能化・パーソナル化が著しく進行している。そのコードレス電源には、機器の大きさに適合し、且つ、軽量・高容量の電池の開発・実用化が強く求められている。この要請に応える電池として、繰り返して充電／放電ができる二次電池（蓄電池）が、使い捨ての乾電池に比べて省資源と廃棄物処理の点で優れている。しかし、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池等の従来型の二次電池では、1個あたりのエネルギー密度が、乾電池より小さいため、電池容量の増大が技術上の課題であった。更に、鉛、カドミウムは、有害物質に指定されており、その取り扱いが、環境規制上の重要課題となっている。

本研究は、このような諸課題を克服した新しい二次電池の実用化に関する基礎研究についてまとめたものである。即ち、（1）電池の負極物質にコア・シェル構造を持つ炭素材料を、（2）正極活物質にはリチウム・遷移金属・酸素からなる複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）を、また、（3）著者が有効であることを初めて見出した、通気性を示さない新規な電池用セパレーター膜（擬高分子電解質）として、非溶解性を有するポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）とセルロース繊維系膜にエチレンカーボネート等を含浸させたものを、更に、（4）このセパレーターに電解液として、フッ素化合物（ LiBF_4 及び LiPF_6 ）を溶解したプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、 γ -ブチロラクトン（BL）の混合溶液を用いることにより、電圧4Vを有する新しい非水系二次電池の開発とその実用化に成功したものであり、以下の5章から構成されている。

第1章は、序論であり、本研究の背景、経緯について説明し、著者等が、1986年には、プロトタイプのリチウムイオン二次電池の開発に着手していたこと、資源面および汎用性の面から更なる実用化研究を開始するに至ったことを述べている。

第2章では、従来使用されていた微孔性ポリオレフィンセパレーターを代替できる新規なセパレーター（擬高分子電解質）として非溶解性の特徴を持ち、電解液の一成分であるエチレンカーボネート（EC）を含浸したポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）系とセルロース繊維系材料を見出している。これらのセパレーター材料は室温では、固体フィルムであり、ミクロ孔からなる多孔性ポリオレフィンセパレーターに見られる空気の通気性はほとんど無い特徴を有することを示した。

また、現行のリチウムイオン二次電池の製造工程をそのまま用いることにより電池組立を行うことのできる利便性があり、電解液を注入するとリチウムイオン導電性を示す。従来の高分子固体電解質膜は、非水系有機電解液に熱可塑性ポリマーを溶解して得たゲルフィルム

ないし赤外線、電子線を照射して調製したアクリル系架橋フィルムからなる電解液含有物であった。これに対し本研究では、非溶解性で且つリチウムイオン電導性を得るために、含水ゲルフィルムの等方性ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)フィルムとセルロース繊維補強セルロースフィルムを加熱したエチレンカーボネート(EC)等中に浸漬することにより水を揮散して乾燥状態にするとともに50-100nmのミクロ孔を形成し、 $\text{LiBF}_4/\text{PC}:\text{EC}:\text{BL}$ (容積比25:25:50)電解液等を含浸させる手法を考案した。これらのホストポリマーからなるセパレーターは全く電解液には溶解せず、また高いリチウムイオン電導性を発現した。

第3章では、電池の正極活物質として、希少資源であるコバルトを使用しない、スピネル型リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)の再現性のある製法確立をめざし、また、付帯する導電補助剤、バインダーの検討を行っている。

スピネル型リチウムマンガン酸化物が4V-5Vのリチウムイオン二次電池に使用し得うることが、先行技術として1991年に提案されているが、この活物質の合成再現性に難があり、また、容量も理論値を発現できなかった。本研究では、 Li/Mn モル比を0.525程度とし、低温(700℃程度)で空气中焼成し、冷却を窒素雰囲気で行うことにより、製造再現性が得られることを見出した。

また、導電補助剤の検討により、ほぼ理論充電容量を得ることができた。本正極活物質のリートベルト構造解析により、リチウム過剰のスピネル構造であること、組成分析から、3価のマンガンをほぼ半分含有することを明らかにしている。また、活物質中の含有酸素分析法として、黒鉛ルツボ中溶融ニッケルの存在下、酸素を一酸化炭素に転換して検出する簡便な乾式法が、分析法として有効であることを見出した。

第4章では、負極の活物質としてグラファイト粒子(コアー)上にコークス炭素質(シェル)を被覆した構造を有すると考えられるコアー・シェルカーボンを考案・製造し、その電気化学的挙動を検討している。その結果、グラファイト単独とは異なる電池特性を示し、被覆の効果が認められた。即ち、利点として負極活物質のコークス類に適用実績のある電解液をそのまま使用できることにより、コークス類との任意比率での混合が可能となり、放電末期に傾斜電圧を持たせることができ、残留容量表示が容易なまま高容量化が可能となった。また、低温焼成(700-900℃)で得たメソフェーズピッチ小球体と比べ急速放電性に優れる利点もあることも明らかにした。

第5章では、本研究の結論及び総括として、電池主要構成要素である正極、負極、及びセパレーターに本研究で得られた材料を組み合わせ、小型簡易セル装置を組み、その電池挙動を調べている。

即ち、空气中で低温焼成(675℃)し、窒素冷却により得られたスピネル型リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$)を正極活物質にコアー・シェルカーボンを負極活物質として、EC含浸セルロース繊維補強セルロースコンポジットフィルムをセパレーターとして組み合わせた新規の電池系を LiBF_4 系の電解液を使用し、小型簡易セル装置を用いて電池挙動を調べている。その結果、高容量であり、サイクル特性に優れていることが見出された。このように、第一世代電池(最初の工業化リチウムイオン二次電池)の特長の一つの安全性を保持したまま、原料価格と資源制約のあるコバルト系から経済性が高く原料資源として潤沢なマンガン系に移行できると同時に電池容量向上と放電電圧をより平坦にできる新規な、いわば第二世代電池の一つとなる可能性を有する電池構成であることが明らかにしている。

これを要するに、著者は新しいリチウムイオン二次電池の実用化のために、負極活物質にコアー・シェル炭素材料を、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物を、セパレーターには非溶解性を有するポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)とセルロース繊維系膜にエチレンカーボネート等を含浸させた膜を、更に、電解液にフッ素化合物(LiBF_4 及び LiPF_6)を溶解したプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、 γ -ブチロラクトン(BL)の混合溶液を、それぞれ開発し、電圧4Vを有する新しい非水系二次電池の開発とその実用化に成功したものであり、電池工業、電気化学、材料科学に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学(工学)の学位を授与される資格あるもの認める。