

## 第2節 カーボネート系ポリマーによるイオン伝導度の向上

(株)日立製作所 奥村 壮文  
九州大学 西村 伸

### はじめに

リチウムイオン電池は、種々の二次電池のなかで最も高いエネルギー密度・高い出力を持った二次電池である。その特長を生かしてすでに携帯電話、ノートパソコンなどの携帯機器に適用されており、加えて最近では、電気自動車等への適用も進んでいる。しかし、リチウムイオン電池は、電解液として有機溶媒を用いているため、保護回路や電流遮断素子の設置等の安全対策が不可欠である。このため、有機溶媒系電解液に代わる高安全電解質として、イオン伝導性のポリマーやセラミックスを用いた固体電解質の開発が進められている。イオン伝導性ポリマーとしては、ポリマー骨格内にエーテル酸素を含むポリエチレンオキシド(PEO)がよく知られている<sup>1)</sup>。

PEO系ポリマー電解質の場合、リチウムイオンはポリマー骨格中の酸素原子により配位結合し、ポリマー骨格が熱振動することによりイオンが輸送される。我々は、PEOの場合、ポリマー骨格とリチウムイオンの結合が強いためイオンが動きづらと考え、より弱い力で配位結合するカーボネートをポリマー骨格中に導入した。また、イオン伝導度は電解質中の電荷輸送のキャリアであるイオン濃度が高いほど向上するため、我々は電解質塩添加量を増やすことによりイオン伝導度向上を試みた。その結果、これまで報告されている値を上回る0.47mS/cmを実現した<sup>2,3)</sup>、またPEO系ポリマー電解質と比較し高いLi<sup>+</sup>輸率を示すこともわかった。

本節では、まずポリマー電解質の研究開発動向及び実用化への課題を概説し、次に日立が進めてきた脂肪族ポリカーボネート系ポリマー電解質に関し報告する。

### 1. ポリマー電解質の研究開発動向と実用化への課題

ポリマー電解質は、ポリエチレンオキシド(PEO)に代表されるドナー性の極性基を持つポリマーと電解質塩との複合体で、ポリマー中に溶解したイオンが伝導性を示すことを特徴とする材料である。Wright<sup>4)</sup>によってPEOと金属イオンとの錯体形成が発見され、Armand<sup>5)</sup>らによって電池の電解質への可能性が見いだされて以来、ポリマー電解質が研究されるようになった。リチウムイオン電池用ポリマー電解質の特徴は

### 第3節 イオン伝導性高分子

エレクセル(株) 河野 通之

#### はじめに

イオン伝導性高分子の研究は、Wrightによってポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の複合体が調製され、その複合体が比較的高いイオン導電率を示すとの報告に端を発している<sup>1)</sup>。その後 Armandらによって電池の電解質、特にリチウム電池の固体電解質に使用できる可能性がある<sup>2)</sup>と示唆されて以来、急速に研究が拡大してきた。イオン伝導性高分子はリチウム電池の固体電解質としての応用の他に、キャパシタや色素増感太陽電池の電解質としての応用も考えられ、従来の電解液のような可燃性液体を用いる事による、デバイスの潜在的な不具合の是正や、固体を用いる事の利便性から、実用化が大いに期待されてきている。

これらの応用の中、特に充電して再利用できる電池、いわゆる二次電池へのイオン伝導性高分子の応用は活発である。二次電池には様々な種類があり、用途も様々である。現在よく使用されている二次電池として、鉛電池、**見本**ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが挙げられるが、これら二次電池のうちリチウムイオン電池は最も歴史が浅いにも関わらず、発売以来十年足らずで二次電池の主流となっている。これはリチウム電池が他の二次電池に比べ、より高いエネルギー密度を持ち、また出力特性にも優れていることが理由である。

リチウムイオン電池は電解質として可燃性の有機溶媒電解液を使用している。このリチウムイオン電池は、これまでポータブル機器用の小型電池を中心にマーケットが形成されており、小型化・軽量化のために、より高エネルギー密度化が図られている。それ故に動作条件が過酷となり、安全性に対する懸念が増大している。さらに昨今では電力貯蔵や電気自動車用電池のような、より大型のリチウム電池の開発が盛んとなってきている。このような大型の分野では、使用する電解液の量が多くなり、電池自身の持つエネルギーの絶対値も民生用機器に用いる小型電池と比較してはるかに大きくなるために安全性や長期信頼性が非常に重要な課題となる。これを解決に導く一助としてイオン伝導性高分子により形成される固体電解質が期待されている。

イオン伝導性高分子における高分子の役割は、イオンのソースとして溶解させるアルカリ金属塩などの電解質塩を高濃度に溶解し、かつ固体の状態ではイオンを速い速度で移動させることにある。従って高分子の構造としては、電解質塩を溶解するための極性基を高密度に有するこ

## 第5節 ポリエーテル系の固体電解質

日本ゼオン(株) 米丸 裕之

## はじめに

今日ポリエーテル系固体電解質は最も典型的な高分子型固体電解質としてよく知られている。その基本的な骨格であるポリエチレンオキシド構造は、“高分子の水”とも呼ばれ、水とよく似た化学的な雰囲気を提供する。ポリエーテル以外の多くの高分子は、イオン伝導に必要な塩を十分溶解しうるような極性を有していないが、ポリエーテルは特異的に高い溶解能を有し、過塩素酸リチウムのような無機の塩をよく溶解させる。

高分子が実用的なイオン伝導体として機能するためには、少なくとも2つの特性、

- ① 塩を多く溶解・解離させる
- ② イオンを速く移動させる

を有していることが重要であるが、ポリエーテルはエーテル酸素のローンペアに由来する配位力により“塩の溶解能力”を、主鎖骨格の柔軟性(低いガラス転移温度)に由来する高い分子運動性により“イオンの易動性”をバランスよく実現する優れた高分子である。

エチレンオキシドの単独重合体であるポリエチレンオキシド(PEO)とアルカリ金属イオンとの錯体がイオン伝導体として機能することは1975年にP.V.Wrightによって見いだされた<sup>1)</sup>が、そのときのイオン伝導度は室温で高々 $10^{-8}$ ・S/cmというレベルであった。その後開発されたポリエーテル構造を有するイオン伝導体のイオン伝導度は室温で $10^{-4}$ ・S/cmにまで向上しており、30年間でおよそ10000倍の改良がなされたことになる。電気化学デバイスにおいては、 $10^{-4}$ ・S/cmというイオン伝導度がデバイスが動作するかしないかの大体の目安とされており、ポリエーテルのイオン伝導体としての実用化へ向けて基本的な性能は達成されたと考えられる。

現在において、ポリエーテル系イオン伝導体がすでに適用されているかまたは今後の適用が期待されている用途としてはリチウムイオン電池電解質、色素増感太陽電池電解質、エレクトロクロミック表示素子電解質、高分子アクチュエータ、OAロールなどが主なものとして挙げられる。しかし、現在事業化されているといえるのはOAロール用途のみであり、その他のほとんどの用途においてポリエーテル系のイオン伝導体は実用面で十分な性能を達成できておらず、本格的な用途展開に至っていないのが実情である。

ここで、イオン伝導体の性能と一口にいても、そこには異なるいくつかの要求が存在する。

## 第2節 超イオン導電体の構造・物性と結晶化学

茨城大学 高橋 東之

## はじめに

融点よりはるかに低い温度でおおむね  $10^{-3}$  S/cm 以上のイオン伝導度を示す固体化合物を超イオン導電体と呼ぶ。 $10^{-3}$  S/cm というイオン伝導度は電解質溶液や熔融塩における典型的な値であるため、超イオン導電体は電解液の性質を合わせ持つ固体と考えることができ、しばしば固体電解質とも呼ばれている。超イオン導電現象の発見は Faraday による  $\text{Ag}_2\text{S}$  中の  $\text{Ag}^+$  イオン伝導にまでさかのぼると言われるが、現在に続く超イオン導電体研究の端緒となったのは、1914年の Tubandt と Lorenz によるハロゲン化銀の電気伝導度測定であろう。図1から明らかに、 $\text{AgI}$  では  $146^\circ\text{C}$  以上で  $1\text{S/cm}$  を超える高い電気伝導度を示し、これが  $\text{Ag}^+$  イオン伝導によるものであることが明らかにされた<sup>1)</sup>。特筆すべきことは、 $555^\circ\text{C}$  で融解するとむしろ伝導度はわずかながら減少し、固体のイオン伝導度が熔融状態のそれをも凌ぐことである。図1からは  $\text{AgCl}$  と  $\text{AgBr}$  も融点直下では  $0.1\text{S/cm}$  程度の伝導度に達することもわかるが、最初の定義から  $\text{AgCl}$  や  $\text{AgBr}$  を超イオン導電体と呼ぶことはできない。

このような高いイオン導電性を示す固体構造の特徴を明らかにすることは今後の超イオン導電体探索やイオン伝導機構を解明する上できわめて重要である。始めに、超イオン導電体の代表である  $\text{AgI}$  の構造を示し、次いで他のイオン導電体の構造を概観することで超イオン導電体の構造的特徴を明らかにする。

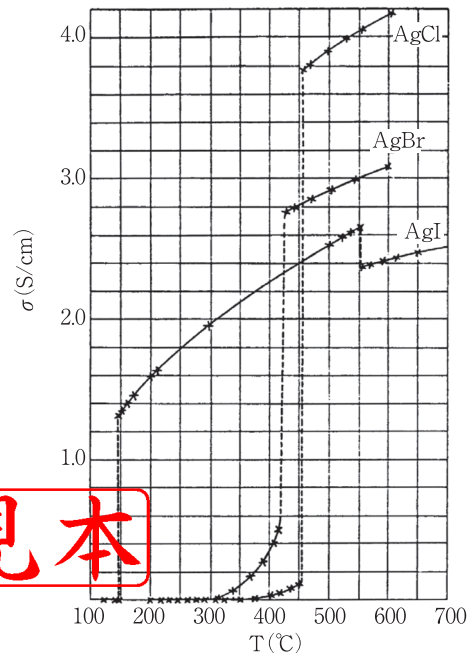


図1 ハロゲン化銀の電気伝導度

## 第5節 無機酸化物イオン導電体材料と薄膜化および応力センサー

群馬大学 古澤 伸一

### はじめに

携帯端末や通信機器、パーソナルコンピュータなどをはじめとする携帯機器の急激な発達には目覚ましいものがある。これらの携帯機器は常に小型化・薄型化・高性能化・多機能化が求められる、それに伴い電源としての二次電池も容量の増大と小型化が要求されている。しかしながら、二次電池の発達のスピードは電子機器や情報処理技術の発達のそれと比較して緩慢であるといわざるを得ない。すなわち、携帯機器の性能は二次電池の性能によって大きく左右され制限されているといえる。例えば、現在市販されている携帯機器の重量の約10%以上が電池であり、高い安全性を有する軽量小型・大容量の電池が求められている。このような背景から、次世代以降の電池として「究極の電池」といわれている全固体リチウム電池や薄膜リチウム電池の開発研究が精力的に行われている。一方、全固体リチウムイオン電池をはじめとするイオン伝導デバイスの性能は、デバイスを構成するイオン導電体の形態や物理的性質に大きく左右される。したがって、次世代イオン伝導デバイスの実用化のためには、イオン導電体のバルクや薄膜の作製とイオン伝導メカニズムに関する物性研究が重要である。

このような背景の中で、無機酸化物リチウムイオン導電体は、化学的安定性に優れ、環境負荷が小さく、高い機械的強度を有するものが多いことから、全固体リチウム電池や薄膜リチウム電池材料として期待されている。そこで本節の前半ではPulsed Laser Deposition (PLD) 法による無機酸化物リチウムイオン導電体薄膜の作製とイオン伝導の評価について述べ、後半ではイオン導電体の電池以外の応用例として、応力センサーへの応用について述べる。

### 1. Pulsed laser deposition (PLD) 法による薄膜作製

無機酸化物イオン導電体薄膜の作製にはPLD法が有効である。固体にあるしきい値を超えるエネルギー密度のレーザー光線が照射されると、照射された光のエネルギーはその表面で熱的、機械的、光化学的、電子的なエネルギーに変換され、中性原子や分子または正負のイオンなどの爆発的な蒸散が起こる。この現象をレーザーアブレーション (laser ablation) という。PLD法は高出力のパルスレーザー光線を用いて原材料物質をレーザーアブレーションさせ、蒸散した微粒子を基板に堆積させることで薄膜を作製する物理蒸着法である。1970年代には

## 第8節 イオン伝導性ガラスセラミックス

(株)オハラ 印田 靖

### はじめに

リチウムイオン二次電池は、従来からのニッカド電池やニッケル水素電池と比較して高容量であるため、携帯機器をはじめ、様々な電化製品の電源として用いられている。携帯機器等の多機能化が進む中、電池には更なる高容量化が要望されている。そこで、各社が電池の高エネルギー密度化を進めたところ、携帯電話やノートパソコン、ゲーム機などのリチウムイオン電池が異常発熱したり、発火・爆発したりする事故が発生し、リコール件数が増加するという結果を招いた。その原因は、製造時の異物混入や、充電回路の不備など様々あり、現在では電池の設計段階から安全性試験まで厳しい基準が追加され、安全対策が講じられている。

現行のリチウムイオン電池は電極間の薄いセパレータを介した構造であり、これらがリチウム支持塩を含有した有機電解液に含浸されている。製造時に金属などの小さな異物が混入すると、その異物がセパレータを突き破り、正極・負極の短絡の結果、発熱・発火を起こすことがある。また、電池が過充電状態になると、電解液の分解後、正極活物質からの酸素放出も伴い、発火の危険性がある。

特に、自動車用や電力貯蔵用の定置型という大型用途では、安全性に関して十分な対策を講じる必要がある。安全性対策としては、例えばセパレータに過熱時のシャットダウン機能を持たせる、セパレータの表面または内部に絶縁性であるセラミックス層を薄く形成する、あるいはセパレータを厚くして機械的強度を向上させる、などにより安全性を向上させている。しかし、現行のリチウムイオン電池内には元々燃えやすい有機電解液が充填されているため、液漏れや、高温になると電解液が分解、発火してしまう危険性は常に有している。電池の中に可燃性の液体が大量に含まれている以上、完全な安全性を確保することは難しいと考えられる。

そこで、電池の安全性を向上するための試みとして、電解質を液体ではなく固体にすることで、漏液や発火性の危険性を下げる研究開発がなされている。その一つは高分子化合物からなる高分子固体電解質、もう一つは有機系ではなく、全て無機系で構成されている無機固体電解質である。これらと汎用で使われている有機電解液との比較を表1に示す。

この節では、無機固体電解質に分類される酸化物系固体電解質およびイオン伝導性ガラスセラミックスの開発動向と電池への応用について述べる。



## 第1節 リチウムイオン二次電池

LIB 技術アドバイザー & コンサルタント 中島 薫

### 1. LIBのビジネス現状・将来展望

リチウムイオン二次電池(以下LIB)は、1991年にソニーによって世界で初めて商品化され、その後エネルギー密度の向上が継続して行われ、モバイル機器の小型軽量化に貢献してきた。携帯電話やノートパソコンの爆発的な普及は周知のとおりである。増え続ける炭酸ガスが引き起こす環境問題に対して、その重要な抑制策である自動車の電池駆動化にも、LIBに寄せられる期待は非常に大きい。LIBの基本的技術はモバイル機器用電源の歴史の中でほぼ出来上がっているが、低温での大電流特性、高温環境下での長期寿命と大規模な電源としての安全性は大きな課題となる。電気自動車の普及のためには、価格も含めてガソリン自動車に劣らぬ商品訴求力が求められている。自動車の寿命は十数年と見なされているので、電気自動車<sup>1)</sup>に搭載される電池も同等の「長期寿命」が必要で、温度範囲が狭く、商品寿命も短いモバイル機器に比べて格段に厳しい劣化対策に大きな努力が必要である。

### 2. LIBの技術

代表的なLIBは、リチウム遷移金属炭化物の正極材と黒鉛構造をもった負極材、セパレータ、電解液から構成される。充電は、正極から負極へリチウム(Li)が移動し、吸蔵(ドープあるいはインターカレート)される。Liが1価の電荷を運ぶので、その移動量が充電量であり、放電量となる。正極材も負極材も層状構造を有しているのが特徴で、Liはそれらの層間を繰り返し移動して、充放電が機能する。これをロッキングチェア型とかスウィング・バッテリーとも呼ぶ。

充電時には、正極の電位が上昇し、負極はLi電位付近にまで下降する。その電位差が電池の電圧になる。放電では、Liは負極から正極に逆方向に戻る。その間、電子回路に電気が流れて種々の価値ある仕事をする。

通常、充放電は、上限と下限を決めて、その間で行われる。充電を進めると、充電電圧は4.2V以上にでも増加するが、正極材が熱的に不安定性な領域に入るので、これを過充電状態と呼び、保護回路で4.2V以上にならないように制御する。放電する場合も電池電圧が下がった状態にしておくと、負極の電位が上がり、集電体に使っている銅が溶解、析出して短絡し、電池として役立たなくなる場合があるので、放電側も保護回路でリミットを設ける。放電カットオフ電

見本

## 第2節 イオン液体を用いた色素増感太陽電池

(独)物質・材料研究機構 韓 礼元 柳田 真利

### はじめに

地球規模での環境・エネルギー問題がクローズアップされる中で、再生可能なエネルギーのひとつである太陽光発電が注目を集めている。シリコン系太陽電池はすでに商品化されているが、従来型のエネルギー源と比較して発電コストが高いという欠点を持つ。さらに、シリコン系太陽電池の低コスト化には限界があるため、飛躍的な普及拡大を実現していくためには、新材料を用いた低コスト次世代太陽電池の開発が必要不可欠である。一方、色素増感太陽電池は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、増感色素、ヨウ素系電解質など、資源的な制約が少ない廉価な材料で構成され、電池は、高温・高真空プロセスを必要とせず、大量生産に適した構造であることからモジュールの生産コストを大幅に下げる可能性を有している。そのために低コスト次世代太陽電池の有力な候補として位置づけられ、活発な研究開発が行われている<sup>1-7)</sup>。表1には色素増感太陽電池とシリコン系太陽電池の現状を示した。現在、色素増感太陽電池では集積モジュールの効率が8%を超え、耐久性

も2～5年程度といわれている。しかしシリコン太陽電池がそれ以上の性能を有していることからみても、色素増感太陽電池を実用化するには、今後さらなる高効率と高信頼性が求められる。

表1 色素増感太陽電池の現状とシリコン系太陽電池との比較

	変換効率		耐久性
	セル	モジュール	
色素増感太陽電池	11.4%	8～9%	2～5年
単結晶シリコン	25.0%	16～18%	20年以上
多結晶シリコン	20.5%	12～16%	
薄膜シリコン	16.7%	6～10%	

色素増感太陽電池は、図1で示すように、導電性透明電極(TCO電極)、光を吸収する役割を担う増感色素、増感色素が吸着した $\text{TiO}_2$ などの多孔質半導体膜、ヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )およびトリヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ )を含む電解質溶液(電解液)、白金または黒鉛などの対極から構成されている。増感色素が光を吸収することで発生した光励起電子は、 $\text{TiO}_2$ 多孔質膜に注入され、TCO電極から外部回路を通して対極に移動する。一方、電子を放出して酸化状態にある増感色素は、電解液中の $\text{I}^-$ から電子を受け取り再生される。その際、 $\text{I}^-$ は酸化され $\text{I}_3^-$ の形になる。対極表面に達した $\text{I}_3^-$ は、対極からの電子によって還元され $\text{I}^-$ を再生する。従来のpn接合型太陽電池では電荷の輸送媒体が固体であるのに対し、色素増感太陽電池は正孔輸送層(p



## 第3節 電気二重層キャパシタ用電解液の性能向上

パナソニック エレクトロニックデバイス(株) 島本 秀樹, 前嶋 宏行

### はじめに

イオン伝導性材料の応用技術として、電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor : 以下EDLCと略す) の重要材料である電解液について述べる。

電解液を含むデバイスの種類は少なく、大きく括れば電池とキャパシタ(コンデンサ)が主なものと考えられる。いずれの場合も電解液がデバイス内部構造の直列に配置されるため、電解液の抵抗がデバイスの抵抗を決めることとなり、電気伝導度の向上が、大きな課題となっているが、信頼性など、さまざまな規制条件を考えると限界に近づいている。また、電気化学的な安定性もデバイスの耐電圧を決める上で重要であり、この特性は改善する余地がある。液体を使っていることから液漏れもデバイス設計の上で大きなポイントとなる。このことから、それぞれのデバイスでイオン伝導性固体の応用検討が行われているが、必須の特性を達成して固体化するのはかなり困難であり、電解液を使用せざるを得ない状況は当分続くと考えられる。今回はEDLCの電解液の特性向上の取り組みについて述べる。

## 1. 電気二重層キャパシタ

### 1.1 電気二重層キャパシタの歴史

「キャパシタ」は英語表現で、古くからある「蓄電器」は「コンデンサ」と呼ばれることが多い。しかし、「コンデンサ」は化学プラントなどで使用される濃縮器や復水器の意味で使われることもあり、新しい方式の蓄電器は、「キャパシタ」と呼ばれることが多い。

EDLCは、1978年にパナソニックとNECで開発販売され、メモリーのバックアップ等の用途に使用されてきた。2000年代になり、先駆メーカーの基本特許が失効して以降新規メーカーが参入し、比較的新しい蓄電器=キャパシタと呼ばれることが多くなった。

EDLCは、回路部品として使用される誘電体を電極ではさんで構成されるセラミックコンデンサ、アルミ電解コンデンサなどと比較して静電容量は、サイズ、電圧を合わせて比較した場合、数千倍程度大きい計算となる。一方EDLCは原理上電圧を高くすることが困難で、さまざまな電圧が必要な回路用のコンデンサには不向きで、エネルギーを貯める用途のほうが向いており、二次電池的な使われ方をすることが多い。

## 第4節 燃料電池への応用

旭化成イーマテリアルズ(株) 三宅 直人

### 1. 固体高分子形燃料電池について

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、作動温度が低く起動性に優れ、発電効率も高いので、携帯用途、定置型用途、自動車用途など多くの分野で実用化が期待されている。定置型用途に関しては、家庭用燃料電池エネファームとして2009年に商品化された。また、自動車用途に関しても、2015年燃料電池車量産を目指して開発が進められている。

固体高分子形燃料電池(PEFC)の原理と特長

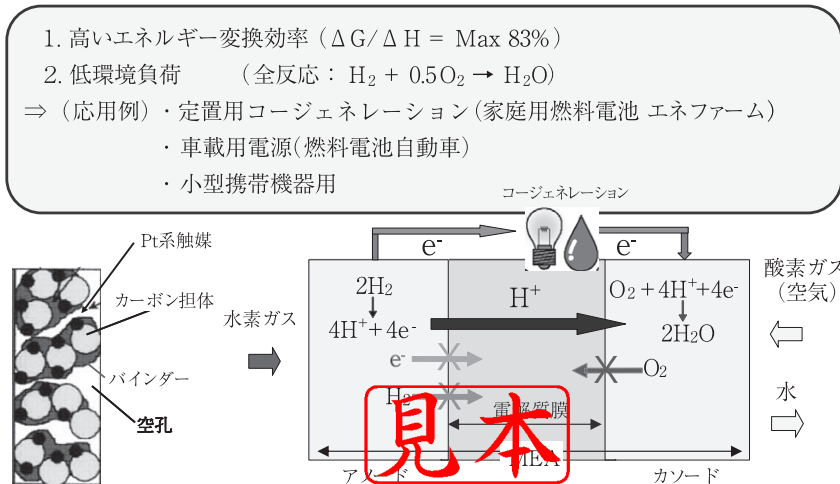


図1 固体高分子形燃料電池の原理と特長

### 2. フッ素系電解質膜について

電解質膜はPEFCの心臓部であり、プロトン伝導、電子遮断及びガス遮断の3つの基本的な機能を果たす必要がある。更にこの機能を長期間維持し、高い耐久性がもつことが求められる。

PEFC実用化の歴史は、古くは1965年に米国のジェミニ宇宙船に遡るが、当時は電解質膜としてポリスチレンスルホン酸膜が搭載された。その後、1960年代後半にフッ素系電解質膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸(PFSA)膜が開発された。PFSAポリマーは、疎水性の主鎖骨格に親水性のスルホン酸基を有する側鎖がぶらさがった化学構造をしている。パーフ

## はじめに

本書では、最近のイオン伝導体研究について基礎から最先端の応用まで、様々な例について紹介されている。本章では、これらの研究の基礎となるイオン伝導度の測定方法について解説する。

電解質溶液のイオン伝導度測定や、金属や半導体の電子(ホール)伝導度測定については、ほぼ技術的に確立しているが、固体や複合体のイオン伝導度測定法は未だ完全には確立していないため、対象とする物質に応じて多彩な測定技術が開発されてきた<sup>1-6)</sup>。幸い、近年の交流インピーダンス法<sup>7)</sup>の進歩により、誰でも比較的簡単にイオン伝導体の「電気伝導度」を測定できるようになった<sup>8-13)</sup>。しかし、物質の種類や温度範囲などで、イオン伝導度は大きく変化し、また競合する電子・ホール伝導なども同時に変化するため、真のイオン伝導度を決めるには、個々の物質に対応したノウハウと工夫が必要となる。

本章では、現時点で最も実用的な交流インピーダンス法を中心に、液体・固体・高分子・複合体など多様な物質に対するイオン伝導度測定法の概要と、幾つかのノウハウ、さらに測定や解析に当たっての注意点を紹介する。

## 1. イオン伝導度の測定手法

### 1.1 分極とイオン伝導

イオンは電荷  $q = z_i |e|$  を持っているため、試料の両端に電極を付けて電圧  $V$  [単位 V] をかければ、イオン電流が流れる。この電流量  $I$  [単位 A] を測れば、オームの法則により、試料のイオン抵抗  $R$  [単位  $\Omega$ ] が求まる。試料の抵抗値  $R$  は、電極間の距離  $d$  [m] に比例し、電極の面積  $S$  [m<sup>2</sup>] に逆比例するから、

$$R = \rho \left( \frac{d}{A} \right) \quad (1)$$

その比例係数として、物質定数の比抵抗  $\rho$  [単位  $\Omega/\text{m}$ ] が求まる。

イオン伝導度  $\sigma$  [単位 S/m] は、比抵抗  $\rho$  の逆数である。

見本