PVdF-HFP をベースとしたゲル電解質およびリチウムイオン二次電池への適用

劉 興江*, 曾根 理嗣, 桑島 三郎

宇宙開発事業団技術研究本部 (〒305-8505 つくば市千現 2-1-1)

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-Based Gel Electrolytes for Lithium Ion Secondary Batteries

Xingjiang LIU, * Yoshitsugu SONE, and Saburo KUWAJIMA

Office of Research and Development, National Space Development Agency of Japan (2-1-1 Sengen, Tsukuba City, Ibaraki 305-8505, Japan)

Received February 17, 2000 ; Accepted July 31, 2000

For a thin film lithium-ion secondary battery, it is important to use a polymer or gel electrolyte with high ionic conductivity and good mechanical strength. In this work, two types of poly(vinylidene fluoride hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) were compared as preparing gel electrolyte for lithium-ion secondary battery. The PVdF-HFP copolymers polymerized by the emulsion method (PVdF-HFP_e) and the suspension method (PVdF-HFP_s), were applied in this study. The gel electrolyte was prepared by casting the THF solution of mixture of PVdF-HFP, ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) and LiClO₄ salt. All of the gel electrolytes exhibited a typical arrhenius behavior in temperature dependence of ionic conductivity, and gave a high ionic conductivity of 1-3 mS cm⁻¹ at ambient temperature when adding the 1.75 ml plasticizer to 1 g PVdF-HFP. Especially, the PVdF-HFP_s gel showed a higher mechanical strength over 4 M Pa. With the cyclic voltammetry, the PVdF-HFP_s gel electrolyte showed anodic stability up to above 4.0 V on Ni, Al, and stainless steel (SUS), and cathodic stability down to Li deposition potential on Cu, Ni and SUS. It was also suggested that the anode (MCMB) or cathode (LiCoO₂) active material could work in the PVdF-HFP_s gel electrolyte.

Key Words : Gel Electrolyte, Lithium-ion Secondary Battery, Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)

1 緒 言

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度を有しているため、近年、広く民生電子機器に使用される一方、電気自動車用大型セルの開発も積極的に進められている。また、人工衛星等の宇宙機においても、電源の小型軽量化を目指し、リチウムイオン二次電池の適用が検討されている¹⁾。中でも、リチウムポリマー電池は安全性、薄膜化に優れ、その形態の自由度から宇宙機における分散型エネルギー貯蔵用電源として、有望な候補に挙げられている。リチウムポリマー電池の電解質としては、室温でのイオン導電率が高く、有機電解液と固体電解質 (SPE) との利点を併せて持っているゲル電解質が広く注目を集めている²⁾。

ゲル電解質をリチウム系二次電池に適用する時に考慮すべき点は、以下の通りである²⁾。

- ①イオン導電率 (温度の依存性含め)。
- ②機械的強度。
- ③電極との化学、電気化学的界面安定性。
- ④Li⁺イオンの輸率。
- ⑤加工性。
- ⑥コスト。

ゲル電解質のベースポリマーとしては、PEO (Poly(eth-

ylene oxide)) およびその架橋体^{3, 4)}、PAN (Poly(acrylonitrile))、PMMA (Poly(methyl methacrylate))、PVC (Poly(vinyl chloride))⁵⁻⁹⁾ および PVdF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene))^{10, 11)} などが検討されている。特に、PVdF-HFP ポリマーは可塑化し易く、容易に有機溶媒に溶解し、優れた耐薬品性、耐燃性を持っているため、リチウム系電池用ゲル電解質の高分子ベース材料として期待される。

この PVdF-HFP においては、重合方法および重合条件の制御により-HFP のモル含有率や重合度および結晶性などの異なる PVdF-HFP を得ることが可能であり、ベルコア (Bell Communications Research) 社は乳化重合法により作製した PVdF-HFP_e を用いて、リチウム系電池への適用を検討してきている¹²⁻¹⁴⁾。一方、懸濁重合法で得られた PVdF-HFP_s は、結晶相含有量、Mw/Mn 値等が前述のポリマーと異なり、また高融点を有するなど、PVdF-HFP_e と異なる物性を有するため、得られる電解質の特性も異なることが予想される。本研究では、懸濁重合法により重合された PVdF-HFP_s を用いて、ゲル電解質の試作条件を検討するとともに、乳化重合法で得られた PVdF-HFP_e をベースとしたゲル電解質の特性の比較を行った。また、PVdF-HFP_s をベ

Table 1 Properties of various PVdF-HFP polymers.

Polymer	Kynar2801	KF2300	KF2000
Manufacturer	Elf Atochem.	Kureha Chem.	Kureha Chem.
$M_w (\times 10^5)$	3.80	2.53	3.20
M_w/M_n	3.3	1.8	1.8
HFP wt %	12	ca. 10	ca. 10
$T_m (^\circ\text{C})$	140	151	158
Polymerization	Emulsion	Suspension	Suspension

(Note) M_w : Weight average molecular weight.
 M_n : Number average molecular weight.
 T_m : Melting temperature.

ースとしたゲル電解質のリチウムイオン二次電池への適用可能性について評価を行った。

2 実験

2.1 試薬および材料

ゲル電解質を作製するために、重合度の異なる二種類の PVdF-HFP 共重合ポリマー（懸濁重合法）を用いた。また、比較として Kynar2801（乳化重合法）をも実験に供した。ポリマーの特性は Table 1 に示す。可塑剤は 1.0 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{EC}$ （何れも関東学社製、PC:EC=1:1、体積比；4 A モラキュラシーブによる脱水処理）を使用した。集電体には Cu 箔（18 μm ）、Al 箔（20 μm ）、SUS 316 板、Ni 板を用い、電極活物質には LiCoO_2 （宝泉社提供）をカソード、MCMB（Mesocarbon Microbeads, 6 μm 、黒鉛化品、大阪ガス）をアノードに使用した。また導電剤はアセチレンブラック（電気化学工業社）、結着剤は PVdF-HFP ゲルを用いた。

2.2 ゲル電解質および電極の作製法

ゲル電解質は PVdF-HFP を THF（Tetrahydrofuran, 無水）で溶かした後、キャスト法により作製した。試作手順は Fig. 1 に示す。得られたゲル膜は透明であった。膜厚は 100 ~ 300 μm にキャスト量により調整した。

カソード、アノード極はそれぞれ活物質と導電材（アセチレンブラック）および PVdF-HFP バインダーを（カソード：17/2/1；アノード：19/0/1、重量比）混合し、THF を

Fig. 1 Preparation procedure for PVdF-HFP gel electrolyte film.

Fig. 2 Schematic diagram of the cell.

添加し、加熱しながら攪拌することにより分散させて、スラリー状にしてから、各々 Cu, Al 箔上に塗布した。更に、自然乾燥して、スピードコントローラでプレスした後、110 $^\circ\text{C}$ にて12時間、真空乾燥を行った。その後、得られたアノード、カソードを電解液で膨潤させ、その表面にゲルキャスト液をキャストし、成膜してから試験に供した。

2.3 電気化学セルおよび測定法

電気化学測定は2極セルを用いた。セル構造は Fig. 2 に示す。対極は Li 箔を用いた。また、電気化学測定には Solatron 1280B 電気化学測定ユニットを用い、サイクリックボルタメトリー (CV)、交流インピーダンス ($f=20 \text{ k} \sim 0.1 \text{ Hz}$)、および定電流充放電を行った。一方、ほぼ同サイズのダンベル形サンプルを作成し（非 JIS 規格サイズ）、バンドテスター（SS-500EP, 西進商事）を用いて JIS 手順で引っ張り強度を測定し、これをゲル膜の機械的強度とした。

ゲルの作製、セルの組立はグローブボックス（Ar, 99.9999%）で行った。

3 結果及び考察

3.1 ゲル電解質試作条件の最適化

PVdF-HFP は結晶相とアモルファス相を含有し、結晶相が多いほど機械的強度が高くなり、ゲル化（膨潤）しにくくなる。逆に、アモルファス相が多いほど機械的強度は低下するが、ゲル化し易くなる。また、ゲル膜の機械的強度はゲル中の有機電解液量にも依存し、有機電解液相を増やすと、ゲル膜の機械的強度は低下する^{10, 15)}。

そこで、最初にゲル膜の導電率および膜強度に対する可塑剤添加量の影響を調べた。Fig. 3 にその結果を示す。可塑剤の添加量の増加に従い、ゲル電解質膜の導電率は向上したが、膜強度は著しく低下した事が分かる。また、添加量が 2.5 ml/g PVdF-HFP 以上では、イオン導電率はほとんど変化がなくなったのに対し、機械的強度は低下する一方であり、“自立膜”を形成する事は出来なかった。また、Fig. 4 に示すように、室温で自然成膜したゲル電解質（23 $^\circ\text{C}$ 、12時間）を、更に 45 $^\circ\text{C}$ にて2時間以上加熱処理すると、導電率が若干低下したが、十分な強度を有するゲル膜が得られた。これはゲル中に残留していた微量の THF の除去および PVdF-HFP 結晶化が進んだことによるものと考えられる。

以上より、イオン導電率および膜機械的強度に対する可塑剤添加量の影響、および加熱効果を総合的に考慮し、ゲル電

Fig. 3 Plasticizer content dependence of ionic conductivity and tensile strength of PVdF-HFP (KF2000) gel electrolyte at 24°C.

Fig. 4 Effects of heating time on the ionic conductivity and tensile strength of the PVdF-HFP (KF2000) gel electrolyte (45°C).

Fig. 5 Arrhenius plots of ionic conductivity for various PVdF-HFP gel electrolytes.

解質膜の作製条件を 1 g PVdF-HFP に対して 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{EC}$ 可塑剤 1.75 ml を添加し、室温にて自然成膜 (23°C, 12 時間) 後に、45°C にて 2 時間加熱処理するものとした。

3.2 異なるポリマーをベースとしたゲル電解質の比較

Table 1 に示したように、異なる重合方法で得られた PVdF-HFP の諸特性には差異が見られた。ここでは、異なる PVdF-HFP を用いたゲル電解質を作製し、それぞれのイオン導電率と機械的強度等を比較した。ゲル作製方法としては、何れの場合も上述の通りとし、PVdF-HFP 1 g に対して 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{EC}$ 可塑剤 1.75 ml を添加後、室温で自然成膜したものを 45°C にて加熱処理した。

得られたゲル膜について、以下のように、イオン導電率と機械的強度などを比較した。ゲル膜のイオン導電率の測定は同様な面積を有している銅電極の 2 極セルを用い、交流インピーダンス法により行った。

導電率の温度依存性 ($-10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$) の測定結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、三つのゲル電解質はすべて Arrhenius 式に従う導電率の温度依存関係を示した。この結果から、PVdF-HFP 系ゲル電解質において、イオンの移動が液相中での移動であり、ポリマーセグメントの局所運動にはほとんど影響されていない事が示唆された。

Fig. 5 の結果より、活性化エネルギーを求めると、Kynar 2801 > KF2300 > KF2000 の順となった (Table 2)。活性化エネルギーが低い事は、ゲル電解質導電率の温度による変化が小さく、ひいては、電池の出力における温度の影響が小さくなると予想される。

また、室温でのイオン導電率、活性化エネルギーおよび機械的強度の測定結果を Table 2 にまとめた。KF 系ポリマー、特に KF2000 を用いたゲル電解質は導電率が Kynar2801 より若干低いが、高い機械的強度を示した。これは-HFP のモル含量および-VdF 中の異常結合 (head to head, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$) 含量の差に起因すると考えられる。また、同様な構造を有している KF2000 と KF2300 を用いたゲル電解質の諸特性を比較すると、僅かながら、重合度の高い KF2000 の方が機械強度、イオン導電率、特に活性化エネルギーに優れている事が分かった。この実験結果から、異なる重合方法、重合条件により得られた PVdF-HFP の結晶性、重合度、-HFP 含量の違いは、PVdF-HFP 自体の物性に影響するだけでなく、種々 PVdF-HFP を用いたゲル電解質の諸特性にも影響を及ぼすことが分かった。

以上より、導電率、膜強度および活性化エネルギーを併せて考慮し、KF2000 を用いたゲル電解質はリチウム系薄膜電

Table 2 Comparison of various PVdF-HFP based gel electrolytes.

Base polymer		Kynar2801	KF2000	KF2300
Ionic conductivity (mS cm^{-1})	casting	4.94	4.33	4.01
	heating	2.31	1.97	1.71
Tensile strength (M Pa)	casting	1.08	1.84	1.28
	heating	2.95	4.26	4.21
Active energy (kJ mol^{-1})		8.74	7.64	8.65

Fig. 6 TGA and DGA profiles of PVdF-HFP (KF2000) gel electrolyte. Scanning rate: 5°C/min.

池への応用に KF2300 と比較して適していると判断した。以下, KF2000 を用いたゲル電解質に着目し, その熱安定性, 種々集電体との界面安定性および電極反応について考察する。

3. 3 KF2000 ベースとしたゲル電解質の特性

1) 熱安定性

ゲル電解質をリチウム電池に適用する場合, その熱安定性も重要である。Fig. 6 には窒素フローの状態測定した TGA (熱天秤分析) および DGA (質量減少率の微分分析) の結果を示す。試作したゲル電解質は約 80°C から質量の減少が開始し, 約 115°C においてその減少率がピークとなる。

熱測定結果および導電率の温度依存性測定結果から, 試作したゲル電解質は少なくとも $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で使用できるといえる。80°C を超えると, 可塑剤の有機溶媒相が揮発し, ゲル電解質の導電率の低下およびこのゲルを用いた電池の内圧の上昇を招き, 電池にダメージを与えるものと予想される。また, 同様な傾向は KF2300 および Kynar2801 をベースとしたゲル電解質においても確認された。

Fig. 7 Cyclic voltammograms (3rd cycle) of various anode current collector electrodes in PVdF-HFP (KF2000) gel electrolyte at 1 mV s^{-1} .

2) 集電体/ゲル電解質界面

種々集電体との界面電気化学安定性を評価するために, サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。アノード極集電体は Cu, Ni, SUS, カソード極集電体は Al, Ni, SUS を用いた。それぞれの CV 測定の 3 サイクル目の結果を Fig. 7, 8 に示す。

Fig. 7 のアノード極集電体の CV 測定結果より, Cu, Ni, SUS とともにリチウム析出, 溶解ピークが観察された。リチウム析出過程に過電圧が見られたのは, 主にリチウム核生成過電圧¹⁶⁾, 表面皮膜生成による貴になった Li^+/Li 基準電位 (参照極) およびゲル電解質の IR ドロップに起因したものと思われる。また, サイクル中におけるリチウム溶解過程の電気量がリチウム析出過程より少なかった。これは, 既に Aurbach, 内田等によって報告されている有機溶媒系 LiClO_4/PC , or $\text{PC}+\text{EC}$ 中でのリチウム析出, 溶解と類似のものであり, 析出したリチウム表面において, PC および EC が Li^+ の還元と共に分解し, 主に ROCO_2Li のような不活性物が生成されたためであると考えられる¹⁶⁻¹⁸⁾。更に, Ni, SUS の場合, アノード側の 1.05 V とカソード側の 0.43 V にて準可逆反応ピークが僅かに観察されたが, Cu の場合には, 観察されなかった。これは Ni あるいは SUS 中の Ni 成分の触媒作用を受け, 電解液中不純物のレドックス反応によるものと考えられる。

以上より, Cu は PVdF-HFP ゲル電解質を用いたリチウムイオン二次電池のアノード集電体として, これらの金属の中で最も適していると考えられた。

Fig. 8 にはカソード極集電体の CV 測定結果を示す。アノード方向に掃引すると, SUS, Ni には二つの電流立ち上がりが見られた。これらの電位は混合溶媒である PC+EC のアノード分解電位 ($5.77 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, 22°C)¹⁶⁾ より卑であるため, 溶媒の分解電流に起因するものとは考えられず, そ

Fig. 8 Cyclic voltammograms (3rd cycle) of various cathode current collector electrodes in PVdF-HFP (KF2000) gel electrolyte at 1 mV s^{-1} .

れぞれ ClO_4^- イオンの活性化分解 (4.0 V 以上) および金属の溶解に起因するものと考えられる¹⁶⁾。また、種々金属表面での活性化分解の過電圧の違いにより、 ClO_4^- イオンの活性化分解電位は SUS で ca. 4.5 V, Ni で ca. 4.2 V, Al で ca. 4.0 V の順となった。PVdF-HFP ゲル電解質中での金属溶解に関しては、SUS では ca. 4.9 V, Ni では ca. 4.5 V において溶解に伴う急激な電流立ち上がりが観察されたが、Al については 6 V 至るまで急な電流立ち上がりが観察されなかった。これは、Al 表面において不動態膜が存在するため、酸化溶解が進行しなかったためであると考えられる。更に、Al においては約 4.0 V vs. Li^+/Li 付近から酸化電流が流れはじめたが、イミド塩を用いた電解質中での Al 表面不動態膜の破壊 (および腐食の進行) のような挙動が示されず¹⁰⁾、比較的安定した傾向が観られた。

以上より、カソード集電体としては、その安定性から、表面不動態膜を有する Al が、PVdF-HFP ゲル電解質を用いたリチウムイオン二次電池の集電体として適用可能であると考えられた。

3) ゲル電解質中におけるリチウムイオン電池用活物質の応答特性

Fig. 9, 10 には、それぞれカソードの LiCoO_2 およびアノードの MCMB のレドックス挙動 (3 サイクル目) を示している。CV の測定結果から、可逆的な Li^+ のインタカレーション、脱インタカレーション挙動が確認された。CV 曲線の積分から求まるアノードおよびカソード反応過程の電気量をもとに、クーロン効率を計算すると、カソード極では 97% に対し、アノード極では 76% となった。本計算から、アノード極において得られたクーロン効率が高かったことは、副反応である PC の MCMB 表面での還元反応に起因するもの

Fig. 9 Cyclic voltammogram of LiCoO_2 in PVdF-HFP (KF 2000) gel electrolyte at 0.02 mV s^{-1} .

Fig. 10 Cyclic voltammogram of MCMB in PVdF-HFP (KF 2000) gel electrolyte at 0.02 mV s^{-1} .

Fig. 11 Typical charge-discharge curves for $\text{LiCoO}_2//\text{KF 2000 gel//MCMB}$ coin-cell (2016) operated between 4.1 V and 2.75 V at 0.3 mA.

Fig. 12 Cycle performance of the coin-cell (2016) at 23°C . Charge : CC, 0.3 mA to 4.1 V; Discharge : CC, 0.3 mA to 2.75 V.

と考えられる^{19, 20)}。

3. 4 $\text{LiCoO}_2//\text{KF 2000}$ ゲル//MCMB 式コイン型セルの充放電特性

Fig. 11 に $\text{LiCoO}_2//\text{KF 2000}$ ゲル//MCMB 式コイン型セル (サイズ : 2016) の充放電結果を示す。カソードおよびアノード極の面積は共に 2 cm^2 であり、定電流にて充放電を行った (CC-CC, 0.3 mA, 4.1 V ~ 2.75 V)。

充放電サイクル特性を調べた結果を Fig. 12 に示す。サイクル初期には放電容量は高いが、クーロン効率が高いことが分かる。その後、クーロン効率は向上したが、容量劣化は進行した。これは、上述のように、主に MCMB 表面での PC 還元の副反応に起因すると考えられる。また、この不可逆な副反応により、MCMB 表面への安定な被膜が形成できないため、充放電サイクルと共に電解液および Li^+ が消耗され、且つ、その生成物が MCMB とゲル電解質の界面に滞積することから、 Li^+ イオンの MCMB への拡散を阻害する一方、内部抵抗の増大を招き、セル容量の低下を導いたと考えられる。サイクル特性を向上するためには、ゲル電解質用の可塑剤として PC を使わずに、有機溶媒系リチウムイオン二次電池に用いられている DMC, DEC などと EC との混合溶媒を使用することが適当であると考えられる。

4 結 論

PVdF-HFP 系ゲル電解質の適合理化により、膜強度 4M Pa 以上、導電率が mS cm^{-1} オーダーの KF2000 ゲル電解質膜が得られた。この KF2000 ゲル電解質のリチウムイオン二次

電池への適用を目指し、種々集電体および活物質との界面適合性を検討した。その結果、アノード極集電体としてはCu, Ni, SUSともにリチウム析出電位至るまで安定した界面特性を示した。一方、カソード極集電体としては、集電体の安定性からは、表面不動態膜を有するAlが、6.0 V vs. Li^+/Li までも安定な挙動を示し、PVdF-HFP ゲル電解質を用いたリチウムイオン二次電池の集電体として使用可能であると判断された。

このゲル電解質を用い、MCMB アノードおよび LiCoO_2 カソードにおけるリチウムイオンインタカレーションおよび脱インタカレーション反応を確認した。更に、KF2000 ゲル電解質を用いた LiCoO_2 //KF2000 ゲル//MCMB 式コイン型セル (サイズ: 2016) を試作し、リチウムイオン二次電池への本ゲル電解質の適用可能性を示した。また、サイクル特性を改善するために、可塑剤として、PC 以外のエステル系混合溶媒の使用が必要であることが示唆された。

本研究は宇宙開発事業団宇宙開発特別研究費を受けて行った。記して謝意を表する。また、サンプルを提供していただいた関係各位に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) Y. Sone, H. Kusawake, K. Kanno, and S. Kuwajima, *Proc. The 1998 NASA Aerospace Battery Workshop*, p.141 (1998).
- 2) J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
- 3) M. Watanabe and A. Nishimoto, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
- 4) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, and W. S. Price, *Solid State Ionics*, **107**, 1 (1998).
- 5) F. Croce, F. Gerace, G. Dautzenberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **39**, 2187 (1994).
- 6) G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **40**, 991 (1995).
- 7) T. Osaka, T. Momma, H. Ito, and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **68**, 392 (1997).
- 8) H. Akashi, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 881 (1998).
- 9) A. Sukeshini, A. Nishimoto, and M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **86-88**, 385 (1996).
- 10) Z. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **42**, 2667 (1997).
- 11) A. M. Christie, L. Christie, and C. A. Vincent, *J. Power Sources*, **74**, 77 (1998).
- 12) A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J. M. Tarascon, *U. S. Patent*, 5296318 (1994).
- 13) A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, and P. C. Warren, *U. S. Patent*, 5418091 (1995).
- 14) A. S. Gozdz, J. M. Tarascon, and P. C. Warren, *U. S. Patent*, 5460904 (1995).
- 15) 宮木義行, J. Komorniucki, プラスチックス, **48**, 28 (1997).
- 16) X. Wang, T. Nishina, and I. Uchida, *Electrochemistry*, **67**, 145 (1999).
- 17) D. Aurbach, Y. Ein-Ely, and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L 1 (1994).
- 18) D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, and Y. Cohen, *J. Power Sources*, **81-82**, 95 (1999).
- 19) H. Nakamura, H. Comatsu, and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **62**, 219 (1996).
- 20) A. N. Dey and B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 222 (1970).