

氏 名	小 槻 勉 おお づく つとむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 556 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	小型高エネルギー密度電池に関する基礎研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 澤 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

近年電子機器の発達に伴い、それに内蔵する小型、軽量でしかも高いエネルギー密度を有する電池が要望されるようになった。本論文はこれに応え得る電池としてリチウム非水溶液系電池の可能性を基礎的に検討し、その結果を総合して工学的に最適構成を求め評価することを目的として研究した結果をまとめたもので4編20章ならびに総括とからなっている。

第1編には小型高エネルギー密度電池開発の現状と問題点を示し、上に記した本研究の目的と概要をのべている。

第2編ではリチウム負極、正極活物質、電解液、隔膜などの電池の構成要素について検討している。

まず、負極リチウム及び電解液に関して、電解質の脱水、有機溶媒の脱水及び不純物除去方法を明らかにした後、過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート電解液中でのリチウムのアノード分極を測定して、交換電流密度 0.2 mA/cm^2 の値を得ている。この値から考えてリチウム極の表面積増大のための処理が必要であるとのべている。

正極活物質として、プロピレンカーボネートをはじめ非プロトン性有機溶媒電解液で種々の酸化物について放電性能を測定して、 CuO , Cu_2O , Ag_2O , SiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , MnO , MnO_2 , Fe_2O_3 が優れていることを明らかにした。なかでも Fe_2O_3 , TiO_2 は放電性能がよく、資源的にも、価格の点からも有利で、且つ安全性がよい意味で推奨できるとしている。つぎに有機化合物について検討してキノン類、ニトロ化合物、酸無水物が電気化学的に活性であり、十分な電位と容量を示すことを明らかにした。特に無水ピロメリト酸が自己放電も少なく優れているとしている。

さらに正極活物質に導電性を付与するために加える炭素系物質としてはアセチレンブラックがよいことを認め、正極活物質にアセチレンブラックを混合し、正極合剤を実際に作製して、利用率、出力特性、見掛密度等を測定し、その負荷に応じて適当なアセチレンブラック添加量を求めている。また正極合剤に十分な機械的強度をもたせるために、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の粉末の添加が有効なことを認めている。

その他電池ケース、正極集電子、負極基板、隔膜などの構成材料についても検討を加え、耐食性、電気抵抗等に関する基礎資料を得ている。

第3編は、第2編の結果に基づいてリチウム—酸化鉄電池、リチウム—二酸化チタン電池、リチウム—無水ピロメリト酸電池等の完備電池を組み立て、その性能、反応機構を検討し、あわせてリチウム—黒鉛・過塩素酸化合物二次電池の構想について確かめた結果をまとめたものである。

リチウム—酸化鉄系については、 α - Fe_2O_3 と非晶質 Fe_2O_3 について検討し、前者の開路電圧 3.0V は、後者のそれは 3.35V で、両者とも放電性能はよく、自己放電が少ないことを明らかにした。そして α - Fe_2O_3 の場合の活物質調製法の最適条件を決定し、放電生成物の X 線回折により固相反応による放電反応機構を解明している。これらの結果を総合してこの系の電池は高エネルギー密度電池として極めて有望であるとの確信を得ている。

つぎにリチウム—二酸化チタン系については、ルチルよりアナターゼ型の二酸化チタンの方がよく、放電生成物が $\text{Ti(III)(Li}^+)\text{O}_2$ を経て LiTiO_2 となることを X 線回折により認め、これが生成する反応を電気化学的に証明している。そしてこの機構から考え、高分子粘結剤を用いるホットプレス法により合剤を作成し、その放電性能が優れしかも自己放電も少ないことを実証した。そしてリチウム—無水ピロメリト酸系について特徴的なこととして、アセチレンブラックの配合比に要望出力に見合った最適値があり、高負荷用にはそれを大きくすればよいことなどを明らかにした。自己放電が小さく、平均電圧 2.0V、利用率 70% 以上のボタン型電池の開発の可能性を認めている。

そして第3編の最後にリチウム—黒鉛・過塩素酸化合物二次電池では、開路電圧 4.65V、充放電効率 90% 以上、サイクル寿命 250 サイクル以上などの性能が認められたが、自己放電の大きい点に対して将来の改良を必要とすると指摘している。

第4編では、活物質、電解液、隔膜、電池ケースなどの構成材料を全て考慮した状態での単位重量当たりのエネルギー密度または単位体積当たりのエネルギー密度を最大にするような電池の構成を考え、評価函数を求め、問題点の把握及び電池の評価について論じている。そして具体的に著者が提案したリチウム—酸化鉄、リチウム—二酸化チタン、リチウム—無水ピロメリト酸の各系に適用して、一般的には単位重量当たりのエネルギー密度を高くするためには電池ケースの軽量化、正極合剤の配合比を高くすることが必要であり、単位体積当たりのエネルギー密度を高くするためには正極合剤の密度を高くすることが効果的であることを示している。この検討の結果、リチウム—酸化鉄電池で 200~220WH/kg, 500~540 WH/ℓ, リチウム—二酸化チタン電池で 200~110~170 WH/kg, 290~300 WH/ℓ, リチウム—無水ピロメリト酸電池で 130~250 WH/kg, 270~420 WH/ℓ となり、いずれも資源的、経済的に有利なことを考え合わせて実用的であるとの結論を得ている。

最後に本研究を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子機器に内蔵する小型高エネルギー密度を有する電池としてリチウム非水溶液系電池の可能性を基礎的に検討し、その結果を総合して工学的に最適構成を求め評価することを目的として研究した

結果をまとめたものである。

まず、電池活物質、電解液の諸因子と電池性能との関連性を追求している。非プロトン性有機溶媒中におけるリチウム負極、種々の無機化合物及び有機化合物正極の電極としての挙動を電気化学的に検討した結果、リチウム負極に対し酸化鉄、二酸化チタン、無水ピロメリト酸を正極とする組合せに、プロピレンカーボネートあるいはこれと 1, 2-ジメトオキシエタンとの混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶解した電解液を用いる電池が、性能、安全性、資源、経済性からみて可能性があることを見い出している。さらに電解質及び有機溶媒の脱水及び正極活物質への導電性付与のための炭素系物質、正極集電子、負極基板、隔膜等の構成材料の研究を行っている。

そして以上の各構成要素の基礎研究結果に基づき、リチウム-酸化鉄、リチウム-二酸化チタン、リチウム-無水ピロメリト酸の完備電池を組み立て、その性能、反応機構を、電気化学的方法ならびに X 線回折法により調べ、いずれも極めて優れた放電性能を有し、自己放電も少なく高エネルギー密度電池として極めて有望なことを実証している。さらにリチウム-黒鉛・過塩素酸二次電池の構想について検討して、自己放電の大きい欠点を除き、高エネルギー密度の二次電池としての特徴を認めている。

著者は以上の研究を工学的立場から評価することを試み、新しい方法を提案している。すなわち電池としての機能を具備するためには、活物質以外に、電解液、隔膜、電池ケースなどのエネルギーを生み出さない構成材料が必要である。これら構成材料を含めた電池の性能を判断する評価関数を電池の構成及び形状によって決まる形状因子、電池の活物質の利用率、電圧効率から求め、最適条件を求めることに成功している。そしてこの方法をリチウムを負極に、酸化鉄、二酸化チタン、無水ピロメリト酸を正極に用いた電池に適用し、それぞれ重量基準で 200~220 WH/kg, 110~175 WH/kg, 130~250 WH/kg, 容量基準で 500~540 WH/l, 290~300 WH/l, 270~420 WH/l と極めて優れていることを明らかにした。

以上要するに、本論文は小型高エネルギー密度電池に関し、電気化学的ならびに材料化学的な立場から基礎的に研究し、新たに提案した工学的な方法論による検討を経て、新型電池の実用の可能性を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。