



Title	フッ化黒鉛ーリチウム電池に関する研究
Author(s)	飯島, 孝志
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35395">https://hdl.handle.net/11094/35395</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・（本籍）	い 飯	しま 島	たか 孝	し 志
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7 4 4 2	号	
学位授与の日付	昭和 61 年 9 月 26 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	フッ化黒鉛ーリチウム電池に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授 塩川 二郎			
	教授 岡原 光男	教授 野村 正勝	教授 田中 敏夫	
	教授 米山 宏	教授 永井 利一		

## 論文内容の要旨

本論文は、新しい高エネルギー密度の電池の開発を目指した「フッ化黒鉛ーリチウム電池」に関する研究である。

第 1 章の緒論では、リチウム電池研究の背景と本研究の概要を述べている。

第 2 章では、フッ化黒鉛正極に関する研究を行っている。まず、フッ化黒鉛の放電性能を各種の金属化合物と比較し、その優れた特徴を明らかにしている。次に、異なる炭素材料をフッ素化した各種フッ化黒鉛の諸物性と放電特性の関係を詳しく調べ、石油コークスから得たフッ化黒鉛が、結晶性で層間距離が広く比表面積も大きいことから、活物質として最も優れていることを示すとともに、これに活性炭から生成したフッ化黒鉛を適量添加して高性能化を実現している。

一方、フッ化黒鉛の放電反応に関して、放電生成物やカチオンの影響を調べ、反応は  $(\text{CF})_n + n\text{Li}^+ + n\text{e}^- \rightarrow n\text{C} + n\text{LiF}$  であり、フッ化黒鉛の表面近傍のフッ素と液中の  $\text{Li}^+$  カチオンとが反応し、微細化した炭素粒子と  $\text{LiF}$  を生成しながら順次内部まで放電が進む不均一化反応であることを明らかにしている。

第 3 章では、有機電解液に関する検討を行なっている。まず各種の有機電解液が放電特性におよぼす影響を検討し、 $1\text{M LiBF}_4$  を溶解した  $\gamma$ -ブチロラクトン (BL) が最も優れているとの結果を得ている。さらに、混合溶媒に関する研究を行ない、炭素プロピレン (PC) や BL にテトラヒドロフラン (THF) などを混合すると低温での高率放電性能が大幅に向上することを示している。

また電池の無漏液化の試みの中で、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) が電解液のゲル化剤として優れていることを見出し、固形状で高い導電率を得るには、重合度の高い PMMA を必要最少量用いることが有効であることを認めている。たとえば、 $1\text{M LiBF}_4/\text{BL}$  に重合度 7,000 の PMMA を 15wt%

混合して固化した電解質は比導電率が約  $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高く、これを採用することによって、軽負荷分野における優れた放電性能と貯蔵性を有する漏液の無い新しい電池の実現に成功している。

第4章では、フッ化黒鉛ーリチウム電池の諸特性に関する研究を行い、まず、開路電圧におよぼす電池の構成材料などの影響を調べ、フッ化黒鉛の遊離フッ素量、集電体材料、導電剤の混合量、電解液の種類などの影響が大きく、また、水分などによる電池の外部回路の形成が開路電圧に大きなバラツキをもたらすことを明らかにしている。

次に、電池の複素インピーダンスを40Hzから5 KHzの周波数で測定し、このインピーダンス値はおもにリチウム負極と電解液抵抗に起因すること、さらに放電の開始とともに電荷移動抵抗が大幅に減少し、放電中はほぼ一定で、放電末期にオーミック抵抗と電荷移動抵抗が急速に増大することを明らかにしている。また、放電電流は電荷移動抵抗に、温度は電解液抵抗に大きな影響をおよぼすことを認めている。

最後に各種形状の電池を試作して諸特性を従来の電池と比較し、フッ化黒鉛ーリチウム電池は、従来のマンガン乾電池の2セル分の高電圧と約5倍に相当する300Wh/kg、510Wh/dm<sup>3</sup>の高いエネルギー密度を有し、作動温度範囲が広く放電電圧の平坦性は水銀電池に匹敵し、極めて少ない自己放電のため貯蔵性は酸化銀電池より大幅に勝る信頼性の高い電池であることを実証している。

第5章は、本研究の総括である。

## 論文の審査結果の要旨

最近の著しい電子機器の進歩にともなって、その電源として各種多様の電池が用いられるようになった。このような電池の高度で多様な用途拡大に伴い、電池にとっても一層の小形軽量化、高性能化、高信頼性が求められるようになっている。なかでも、化学電池の小形軽量化、すなわち高エネルギー密度化の要望が強い。

本論文は、新しい高エネルギー密度電池の開発を目指してフッ化黒鉛ーリチウム電池の研究を行ったもので、その結果を要約するとつぎのようである。

- (1) 電池の正極活物質として、フッ化黒鉛が他の金属化合物よりも優れていることを確認するとともに、その特徴を明らかにしている。
- (2) 異なる炭素材料をフッ素化した各種フッ化黒鉛を詳細に比較検討し、石油コークスから得たフッ化黒鉛が正極活物質として最も優れていることを見出している。
- (3) フッ化黒鉛の放電反応機構を解明している。
- (4) 各種の溶媒、溶質からなる有機電解液が放電性能や貯蔵性におよぼす影響を詳細に検討し、最適電解液の組成を決定している。
- (5) ゲル化による電解液の固化化を行い、漏液のない新しい電池の実現に成功している。
- (6) フッ化黒鉛ーリチウム電池の諸特性について研究し、電池を構成する要素材料が開路電圧に大きく

影響することを明らかにしている。

- (7) 電池の複素インピーダンスを測定し、インピーダンスに影響を与える諸因子を明らかにしている。
- (8) 最後に各種プロトタイプの電池を開発し、電池諸特性を従来の電池と比較することによって、エネルギー密度、放電電圧の平坦性、貯蔵性、信頼性に優れた電池であることを実証している。

以上のように、本論文はフッ化黒鉛ーリチウム電池に関する研究において、基礎から応用にわたる貴重な知見を提供しており、電池工業に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。