

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：33302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870671

研究課題名(和文) 短絡防止素子内蔵型蓄電デバイス電極の創製に向けたコンポジットのPTC特性制御

研究課題名(英文) Control of positive temperature coefficient effect of electrical resistivity on conductive polymer composites for producing battery electrode with fuse function

研究代表者

河野 昭彦 (Kono, Akihiko)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号：40597689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヒューズ機能を備えた蓄電デバイス電極の創製に向けて、導電性ポリマーコンポジットにおけるPTC(正の抵抗温度係数)特性発現温度の制御、ヒューズ素子の特性制御、および蓄電デバイス電極への実装化の研究を行い、以下の成果を得た。(1) PVDF/Niコンポジットにおいて、Ni充填率によりPTC特性発現温度を制御する手法を構築した。(2) PVDF/Niコンポジットからなるヒューズを試作し、トリップ電流やトリップ時間を制御することに成功した。(3) 集電箔/コンポジット層(PTC層)/活物質層の3層構造蓄電デバイス電極の創製において、集電箔とコンポジット層の付着強度が重要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have studied control of onset temperatures on positive temperature coefficient (PTC) effect of electrically resistivity for conductive polymer composites, characteristics control of fuse devices composed of composites, and mounting techniques of composites to electrodes of batteries. We have obtained following results. (1) In polyvinylidene fluoride / Ni particle (PVDF/Ni) composites, onset temperatures of PTC effect were controlled by Ni concentrations. (2) In fuse devices composed of PVDF/Ni composites, control techniques of both trip currents and trip times were developed. (3) For development of the three layer structure electrode constructed with the current collector / the composite layer (PTC effect layer) / the active material layer, the bond strength between the current collector and the composite layer was important.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：導電性ポリマーコンポジット ヒューズ PTC特性 蓄電デバイス電極

## 1. 研究開始当初の背景

高密度ポリエチレンやポリフッ化ビニリデン等の高分子材料をマトリックスとし、ナノ・ミクロンオーダの導電性微粒子(導電フィラーとも言う)を分散させた導電性ポリマーコンポジットは、室温下では導電性を示し、温度上昇とともに電気抵抗率が桁違いに増大する PTC (Positive Temperature Coefficient: 正の抵抗温度係数)特性を示す。PTC 特性を示すコンポジットは、ヒューズに応用することができる。短絡事故等で大電流が発生するとジュール熱が生じ、コンポジットの温度が上昇する。この時、コンポジットは PTC 特性の発現に伴い絶縁体化するため、大電流を限流、遮断する。一方、大電流が消失すると、コンポジットの温度が低下し導電化することにより、コンポジットは再び通電状態に至る。すなわち、コンポジットをヒューズエレメントとするヒューズは、繰り返し使用することが可能となる。このように、コンポジットからなるヒューズは、従来のヒューズには無い優れた特性が期待できる。しかし、コンポジットの PTC 特性制御技術が成熟しておらず、ヒューズ特性を自在に設計することができない課題がある。特に、コンポジットの導体/絶縁体相転移点の目安となる PTC 特性発現温度は、マトリックスポリマーの融点で決まると言われてきており、PTC 特性発現温度を任意の温度に制御することは困難であった。

近年、リチウムイオン電池等の大容量蓄電デバイスは、携帯機器や自動車、飛行機に至るまで、システムの大小を問わず搭載されつつある。このような流れの中で、機器に実装された蓄電デバイスの事故が発生している。蓄電デバイスに関する重大事故は、多くの場合短絡が原因である。したがって、蓄電デバイスの安全性を高めるには、電極間や外部回路の短絡防止技術の開発が不可欠である。上記コンポジットにおける PTC 特性の制御法が構築できれば、コンポジットを蓄電デバイスの短絡防止素子として適用できる可能性が創出される。

## 2. 研究の目的

本研究では上記の背景に基づき、導電性ポリマーコンポジットの蓄電デバイス用保護素子への適用を目指し、以下の要素研究を実施した。具体的には、1) PTC 特性発現温度制御法の構築、2) ヒューズの試作と特性制御技術の開発、3) 蓄電デバイスへのコンポジットの実装化手法の検討、である。

## 3. 研究の方法

平成 26 年度～27 年度の研究期間内において、以下の(1)～(3)の研究を実施した。

### (1) PTC 特性発現温度の制御法の構築

マトリックスポリマーを PVDF (ポリフッ化ビニリデン) とするコンポジットにおいて、PTC 特性発現温度の制御を試みた。PVDF を選択した理由は、PTC 特性が発現しやすい結晶性高分子であること、またポリエチレン等に比較し高融点であること等である。また、導電フィラーには、室温下におけるコンポジットの低抵抗化を期待し、金属微粉末を主に検討した。PTC 特性のメカニズム解析のため、材料の融解挙動、導電フィラーの分散状態を解析した。

### (2) ヒューズの試作と特性制御技術の開発

前項(1)で開発されたコンポジットを用いてヒューズを作製し、その特性を解析した。素子が限流動作を生じる閾値電流(以下、トリップ電流と呼ぶ)、素子が限流を完了するまでに要する時間(以下、トリップ時間と呼ぶ)、動作時の素子温度解析等を実施した。また、素子の限流特性と素子を構成するコンポジットの PTC 特性との相関を解析し、素子に適用するコンポジットの材料および特性設計指針を検討した。

### (3) 蓄電デバイスへのコンポジットの実装化手法の検討

コンポジットの蓄電デバイスへの実装化技術開発のため、電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor: EDLC) の電極およびセル試作技術を構築した。また、コンポジットの EDLC 電極への実装を試み、その際の課題を抽出した。

## 4. 研究成果

### (1) PTC 特性発現温度の制御法の構築

PVDF にフィラメント状 Ni 微粒子(平均粒径 2.5  $\mu\text{m}$ ) を充填した PVDF/Ni コンポジットの抵抗率の温度依存性を図 1 に示す。Ni 充填率の増加とともに、PTC 特性発現温度が上昇した。この結果は、Ni 充填率により、コンポジットの PTC 特性を制御し得ることを意味している。また、室温下の抵抗率は、いずれのコンポジットにおいても  $10^{-2}$  cm 程度となるとともに、PTC 特性発現後の抵抗率は  $10^8$  cm 以上となった。室温下における導電性と高温下における絶縁性を両立出来ていると言える。

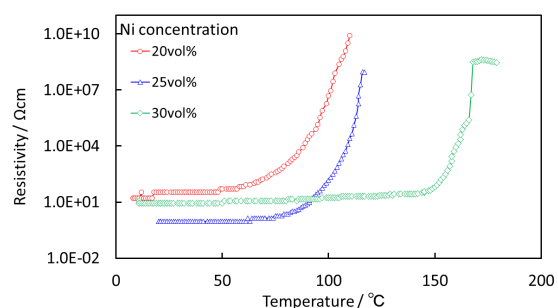


図1 Ni 充填率の異なる PVDF/Ni コンポジットの抵抗率の温度依存性

EDLC の電極は、活性炭、導電助剤、バインダーからなる多孔性含剤電極であり、その電子的な抵抗率は  $1000 \text{ cm}$  以下を狙って作製される。EDLC にコンポジットを実装する場合、室温下におけるコンポジットの抵抗率が EDLC 電極に比較し高ければ、セルの IR 損 ( $I$ : 充放電電流、 $R$ : セルの内部抵抗) の増加をもたらし、セル性能を劣化させる。また、高温下におけるコンポジットの抵抗率が EDLC 電極に比較し低ければ、PTC 特性によるコンポジットの抵抗率増加の効果が埋没し、事故が発生した場合の大電流を遮断、限流することは期待できない。今回開発した PVDF/Ni コンポジットは、室温下における抵抗率は EDLC 電極の電子抵抗率の目標値に比較し十分低く、高温下における抵抗率はそれに比較し十分高い。したがって、PVDF/Ni コンポジットは、EDLC セルにおける電流遮断、限流素子として適用可能であると考えられる。

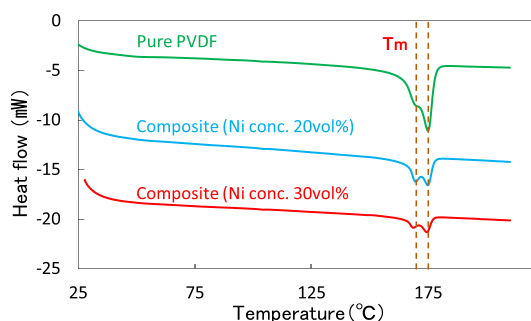


図 2 PVDF 単体、および PVDF/Ni コンポジットの DSC 曲線

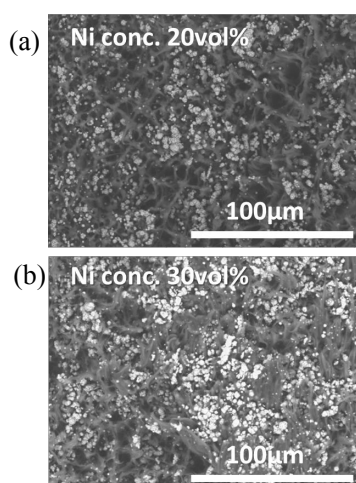


図 3 PVDF/Ni コンポジットの SEM 像 . (a): Ni 充填率=20vol%、(b): Ni 充填率=30vol% .

次に、PVDF/Ni コンポジットにおける PTC 特性のメカニズム解析を行った結果を述べる。PVDF 単体、Ni 充填率が 20 および 30vol% の PVDF/Ni コンポジットの DSC 曲線を図 2 に示す。PVDF 単体、および PVDF/Ni コンポ

ジットの双方において、結晶融解に対応する 2 つの吸熱ピーク (約 169、約 174) が観測された。174 に見られる吸熱ピークは  $\beta$  相 PVDF の融解に対応し、169 に見られる吸熱ピークは  $\alpha$  相 PVDF の融解に対応していると予想される。また、これらの吸熱ピークの位置は、Ni 充填率に依存しなかった。この結果は、PVDF の融点は Ni 粒子を充填しても変化しないことを意味している。すなわち、図 1 に示した、Ni 充填率による PTC 特性発現温度の変動現象は、PVDF の融点とは無関係である。

Ni 充填率が 20 および 30vol% の PVDF/Ni コンポジットの SEM 像を図 3 に示す。SEM 像中の白い箇所が Ni 粒子である。Ni 粒子は、PVDF 内で均一に分散せず、クラスターを構成していることが確認される。

以上の結果をもとに、PVDF/Ni コンポジットにおける PTC 特性発現温度の変動現象を考察する。Ni 充填率が 20vol% の場合、Ni 粒子が形成するクラスターサイズが小さく、導電パスが発達していないと考えられる。したがって、PVDF の体積が僅かに膨張することにより導電パスが切断するため、PTC 特性が低い温度で発現したと考えられる。Ni 充填率が 25、30vol% と増加するに従い、Ni 粒子クラスターが成長し、導電パスが発達することになる。したがって、導電パスを切断するには PVDF の体積が大きく膨張する必要があるため、PTC 特性発現温度が高温側にシフトしたと考えられる。

## (2) ヒューズの試作と特性制御技術の開発

前述のように、PVDF/Ni コンポジットにおける PTC 特性発現温度を Ni 充填率により制御し得ることが判明したため、図 4 に示すような素子を作製し、そのヒューズ特性を評価した。コンポジットの両面に粗面化処理が施された Ni 箔を熱融着して両面電極とし、直流安定化電源を用いて種々の電圧を印加した際の電流応答波形、および素子表面温度を計測した。

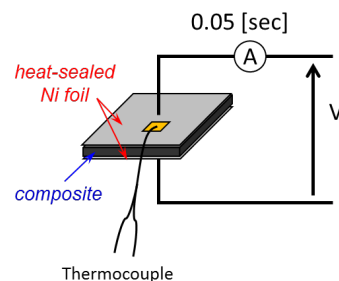


図 4 PVDF/Ni コンポジットからなるヒューズの構造と特性評価方法

Ni 充填率が 20 および 30vol% の PVDF/Ni コンポジットからなる素子の電流限流特性を図 5 に示す。Ni 充填率が 20vol% の素子においては、0.2V の電圧印加時において約

0.35A の電流が観測され、ほぼ安定した通電が認められた。0.4V 印加時においては、初期に約 0.9A の電流が流れたが、時間の経過とともに電流が僅かに減少した。0.6V 以上の電圧印加時は、明らかな電流限流効果が認められた。特に 1V 印加時は、初期には約 1.5A の電流が観測されたが、約 5 秒後には約 0.4A まで電流が限流された。Ni 充填率が 30vol% の素子では、約 2.2A 以下の電流レンジ（印加電圧が 0.6V 以下）において、安定した通電が見られた。一方、初期に 3.6A 以上の電流が流れた場合、素子は限流動作を示し、最終的に 0.45A 程度まで電流が絞られた。

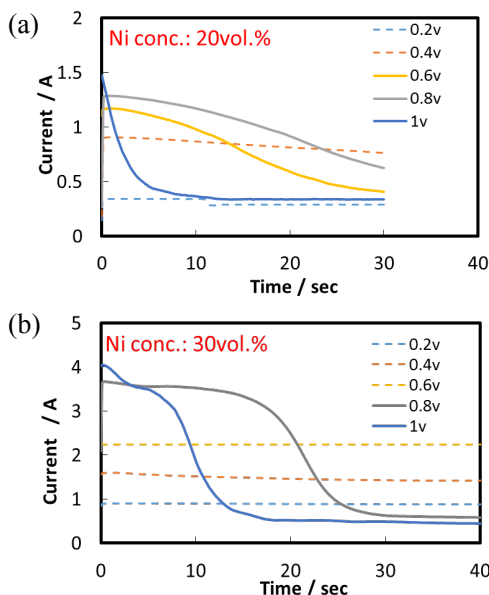


図5 PVDF/Ni コンポジットからなるヒューズの通電・限流特性。(a): Ni 充填率=20vol%、(b): Ni 充填率=30vol%。

以上の結果は、PVDF/Ni コンポジットからなるヒューズにおいて、Ni 充填率を制御することにより、素子のトリップ電流値を制御し得ること意味している。

Ni 充填率が 20 および 25vol% の PVDF/Ni コンポジットからなるヒューズの電流限流特性と素子温度特性を図 6 に示す。Ni 充填率が 20vol% の素子は、電圧を印加した直後には約 6A の電流が流れたが、時間とともに電流が減少し限流効果が認められた。素子の表面温度は、約 60℃ までは急速に上昇し、その後約 76℃ で安定した。Ni 充填率が 25vol% の素子は、電圧を印加し約 12A の電流が 10 秒程度流れた後、限流効果が表れ始め電流が急速に減少した。試料の表面温度は、約 94℃ で安定した。また、両素子とも、電流が急速に減少した直後の素子温度は、図 1 に示した PTC 特性発現温度とほぼ等しかった。この結果は、素子の限流特性は、PVDF/Ni コンポジットの室温から PTC 特性発現温度までの温度領域における抵抗率上昇により発現していることを示唆している。

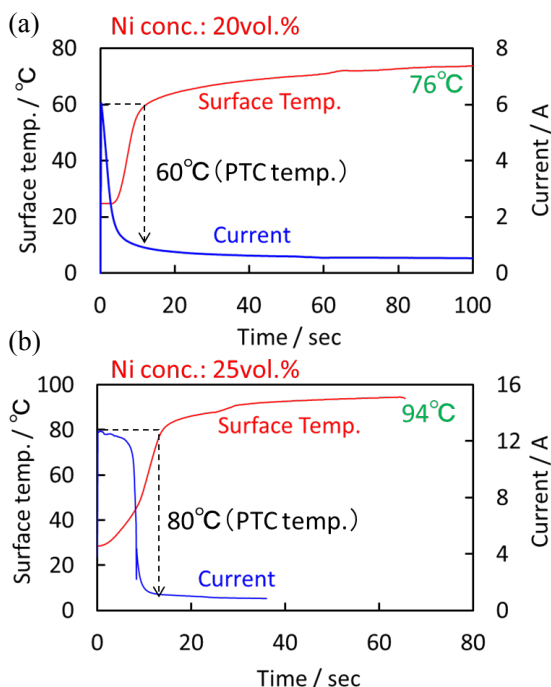


図6 PVDF/Ni コンポジットからなるヒューズの限流特性および素子温度特性。(a): Ni 充填率=20vol%、(b): Ni 充填率=25vol%。印加電圧は 2.5V である。

従来の『導電性ポリマーコンポジットからなるヒューズ』では、トリップ電流値やトリップ時間等の詳細な制御は困難であった。これは、素子に用いられるコンポジットの PTC 特性発現温度が、マトリックスポリマーの融点で決まっていたためである。これに対し、本研究では、同一ポリマー（PVDF）同一フィラー（Ni 微粒子）からなるヒューズの素子特性を、フィラー充填率により制御し得ることを実証することが出来た。すなわち、本成果は導電性ポリマーコンポジットを用いたヒューズの素子設計に対する一つの知見になり得ると考えている。

また、作製したヒューズの動作時の素子温度は 100℃ 前後であり、PVDF の融点（170℃）や分解温度（>375℃）に比較し十分低い。すなわち、本素子は形状安定性や耐熱性に優れた素子になり得ると考えている。

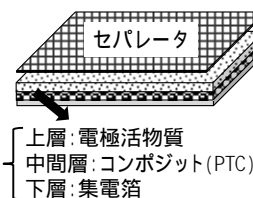


図7 短絡防止素子内蔵型蓄電デバイス電極構造の概念図

### (3) 蓄電デバイスへのコンポジットの実装化手法の検討

筆者が想定する最終的な蓄電デバイス電極構造の概念図を図7に示す。本構造は、PTC特性を有する導電性ポリマーコンポジットの層を、電極活物質層と集電箔の間に新規に設ける。これにより、電極表面でのデンドライト成長や活物質粒子の滑落等による正極/負極間の短絡事故を回避する。正極/負極が短絡した場合、一般的な電極構造であれば電極間に大電流が流れ、事故を誘発することになる。しかし、PTC機能層が電極に内包されていれば、大電流に伴ってPTC特性が発現し、電極自身が高抵抗化することにより過大電流を限流し、事故を回避できる可能性がある。

このような新構造電極の開発を目指す場合、コンポジット作製プロセス開発に加えて、蓄電デバイス電極作製プロセス開発が必要になる。そこで本研究では、蓄電デバイスとしてEDLCを選択し、電極およびセル試作プロセス開発を実施した。以下では、この結果の概略を述べる。

EDLC電極の作製には、活物質には活性炭、導電助剤にはカーボンブラック(CB)、バインダーにはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)水性分散液を使用した。これらを乳鉢にて混練し、カルボキシメチルセルロース(CMC、増粘剤)と精製水を適量加え、電極前駆体スラリーを作製した。組成比は、活性炭:CB:PTFE:CMC=81:10:3:6(wt%)とした。作製したスラリーをアルミ箔(集電箔)上に塗工し乾燥させた後、36kNの荷重でロールプレスし、電極シートを作製した。電極のSEM像を図8に示す。活性炭が電極全体に分散しているとともに、EDLCで一般的に用いられる多孔質構造となっていることが確認された。電極厚みは約100 $\mu$ m、電極多孔度(=電極気孔体積/電極幾何体積)は70%程度となった。

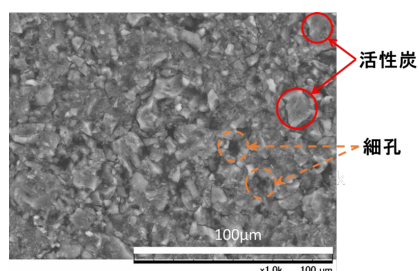


図8 試作EDLC電極表面のSEM像

試作した電極を用いて、グローブボックス内にてラミネート型EDLCセルを作製した。電解液には、1.5M トリエチルメチルアンモニウム-テトラフルオロボレート(TEMA-BF<sub>4</sub>)/プロピレンカーボネート(PC)を用いた。

作製したセルに充放電試験、および電気化学測定を適用し、電極およびセルの作製精度を評価した。作製したセルを2Vまで定電流-定電圧充電し、その後10時間開回路状態

とした後のセル電圧保持率は96.3%となった。この値は、一般的なEDLCの電圧保持率(約97%)に比較し遜色なく、自己放電の少ないセル作製プロセスが確立できた。また、電極活物質層単位体積当たりの静電容量は38F/cm<sup>3</sup>であった。高容量を目指して作製されたEDLCでは、60F/cm<sup>3</sup>程度の静電容量が得られることが知られており、今回作製したセルはこの値の約63%程度となった。混練ノウハウの改善や電極組成最適化等を継続して行う必要がある。

以上のように、静電容量には改善の余地はあるが、EDLCセルに用いることが出来る多孔質合剤電極の作製プロセスを一通り確立できたため、導電性ポリマーコンポジットと本電極の複合化プロセスを検討した。コンポジットにはPVDF/Niコンポジットを用い、EDLC電極用材料および部材は上述したものと同様とした。

図7のような電極構造を想定する場合、PVDF/NiコンポジットをEDLCの一般的な集電箔であるアルミ箔に接着する必要がある。そこで、アルミ箔上へのPVDF/Niコンポジットの熱融着を試みた。融着にはホットプレス機を使用し、温度を200、圧力を1MPa、加圧時間を2分間とした。熱融着を試みた結果、コンポジットに対するアルミ箔の付着強度が極めて弱い問題が発生した。今回試行したプロセスでは、図7に示す構造の電極を形成することは困難であった。

図4に示したヒューズでは、電極としてNi箔を使用している。Ni箔は、融着面の粗面化処理が施されており、コンポジットへの付着強度が良好であった。一方、EDLC集電箔用のアルミ箔は、両面とも粗面化処理等は施されていない。このような箔であっても、PVDF/NiコンポジットはPVDFが70~80vol%を占めるため、熱融着が可能であると期待したが、実際はアルミ箔はコンポジットから容易に剥離する結果となった。

これらの検討より、図7に示す構造の電極形成に向けて、アルミ集電箔とPVDF/Niコンポジットの付着強度の向上が重要な研究課題であることが判明した。今後も継続的に検討を重ね、短絡防止機能が付与された新構造蓄電デバイス電極の創製を目指す予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- 堀邊英夫, 河野昭彦, “フィラー分散高分子の温度に対する電気特性”, 工業材料, 64, 47-51 (2016) (査読無).

〔学会発表〕(計3件)

- 河野昭彦, 吉良和真, 花岡良一, 藤田洋司, 小山正人, 漆畑広明, “非晶性ポリ

マー / Ni 微粒子コンポジットにおける PTC 特性発現”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学, 北海道.

- 2) 河野昭彦, 吉良和真, 藤田洋司, 小山正人, 漆畑広明, “ PVDF/カーボンブラック複合体の電気特性と PVDF の結晶化度との相関”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場, 愛知.
- 3) 河野昭彦, 関口岬, 樋口智哉, 吉良和真, 藤田洋司, 小山正人, 漆畑広明, “ PVDF/Ni 複合体における電流限流能評価”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場, 愛知.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

- 1) <http://kitnet.jp/laboratories/lab0045/index.html>
- 2) [http://www.kanazawa-it.ac.jp/wwwr/seeds/data2015/KIT\\_seeds2015-64.pdf](http://www.kanazawa-it.ac.jp/wwwr/seeds/data2015/KIT_seeds2015-64.pdf)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河野 昭彦 (KONO AKIHIKO)

金沢工業大学・工学部・電気系・講師

研究者番号: 40597689

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし