

令和 4 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

船舶向け軽量不揮発性高エネルギー密度 二次電池の開発

令和 5 年 5 月
株式会社日立製作所

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、株式会社日立製作所が実施した令和4年度「船舶向け軽量不揮発性高エネルギー密度二次電池の開発」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

脱炭素化に対する規制強化を受け、自動車、鉄道、航空機、船舶・潜水艦といったあらゆるモビリティの電化が進行する。これらモビリティ用電源には、電源占有率削減の観点から高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池（以下LIB）が広く応用されているが、モビリティユーザーと電池が同じ密閉空間に存在することになるため、その安全性への要求は非常に高い。特に現行のLIBでは揮発温度が20℃以下で、かつ、室温で揮発しやすい引火性材料を含んでおり、材料漏洩時の発火および人体リスクが懸念される。以上の観点から、本研究では、不揮発性電解質を用いた高エネルギー密度二次電池（以下、不揮発性二次電池、図1）により、船舶から排出されるCO₂等の温室効果ガスや騒音の抑制等、海洋環境負荷の低減に貢献しうる基礎技術を確立することをめざす。

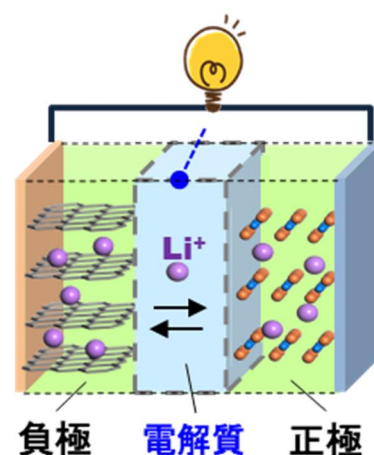


図1 不揮発性二次電池

不揮発性電解質は、電解質の揮発温度を鉛電池同等の100℃以上に高めた電解質であり、リチウム塩とこれを溶解させるための低揮発性溶媒からなる。有機電解液を用いたリチウム二次電池(現行電池、揮発温度20℃)では電池異常時に電池内部から船舶内部および海洋上の大気へ有毒な電解質成分が揮発、漏洩するリスクがある一方、不揮発性電解質を適用することで、この漏洩を本質的に抑制できる。また、現行電池では、安全上の理由から高いエネルギー密度を実現することが困難である。これに対し、不揮発性二次電池を適用することで、電池の本質的な安全性を担保しつつ、エネルギー密度を高めることができる。本研究で開発する不揮発性二次電池では、300 Wh/kgのエネルギー密度の実証が可能である。そのため、船舶の軽量化による推進性能向上、および、一充電あたりの航行距離を飛躍的に伸ばすことができる。

以上の観点で、不揮発性二次電池の開発により、電池式船舶の普及率を高めることができる。現行の船舶は主に化石燃料燃焼によるエンジン駆動を推進力としており、本研究により電池式船舶の普及率を高めることで、船舶航行時のCO₂排出量が削減され、地球温暖化による海面上昇等の地球規模の課題解決の一助になる。本研究の研究代表者らは、2019年度末まで「安全保障技術研究推進制度（タイプA、以降“先行研究”）」において、揮発温度>100℃およびエネルギー密度300 Wh/kgとなる材料の基本組成を見出した。本技術の船舶への実装に向けた課題として、エネルギー密度と電池容量および充放電サイクル時の寿命との両立が課題として残っている。本研究では、先行研究での電池性能を維持しつつ、電池容量1Whおよび充放電100サイクル時点での容量維持率80%を実現するための材料、プロセス、解析技術を開発した。

1. 委託業務の目的

1.1 研究課題の最終目標

不揮発性電解質を用いた二次電池を作製し、その電気化学試験によって客観的かつ定量的に評価することにより、以下の目標の達成をめざす。

- 電池容量：1Wh
- 充放電100サイクル経過時の容量維持率：80%以上（初期容量を基準とする）
- 電解質揮発温度：100℃以上
- エネルギー密度：300Wh/kg

1.2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

本研究の不揮発性電解質を用いたリチウム二次電池の長寿命化および大容量化に関して、不揮発性電解質固有の技術課題（ボトルネック）を明らかにする必要がある。本研究に着手するに当たり、以下の要素課題がある。

<課題1：不揮発性電解質の電気化学的安定性向上>

2017年度～2019年度の安全保障技術研究推進制度（タイプA）による研究(以降、先行研究)にて開発した不揮発性電解質は、リチウム塩とこれを溶解させるための低揮発性溶媒、および電解質のイオン伝導度を向上させるための低粘度化溶媒からなる。この不揮発性電解質を用いることで揮発温度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 、エネルギー密度 300Wh/kg の小型電池(0.07Wh)を実現できているが、電池寿命の指標となる 100 サイクル充放電後の電池容量維持率は 40%と低い。この要因として、不揮発性電解質の電気化学安定性が不十分であることが推察される。すなわち、上述の電解質構成成分が、電池の充電中に正極で酸化、あるいは、負極で還元され、充電した電気量はその反応に消費され、電池反応に寄与できない反応生成物が形成されることで、次第に電池容量が低下すると考えられる。そのため、電気化学的安定性を向上させるために、電解質の分解反応を詳細に解析して反応機構を解明すること、反応機構に基づいて高耐久電解質の設計指針を構築すること、およびこれを実現することが第一の要素課題となる。

<課題2：大面積電極と高エネルギー密度を両立するための電池設計>

不揮発性二次電池の船舶用電源としての適合性を検討するにあたり、電池容量の増加に対して実用に資する高エネルギー密度を発現させる必要がある。電池容量を増大させるために電極サイズを大きくする必要があるが、単純に電極を大面積化、および厚膜化させると、電極内で電池反応の分布が不均一になりやすく、これに伴いエネルギー密度や出力密度といった電池性能の低下が懸念される。電池反応の分布は電池設計に依存するため、大面積電極と高エネルギー密度を両立する電池設計を行うことが必要となる。

先行研究では 0.07Wh の小型試験電池を用いて、不揮発性電解質を開発し、高エネルギー密度二次電池を開発したが、本研究では、不揮発性二次電池の船舶用途での実現性を検証するため、電池容量を 1Wh（約 14 倍）に増大させる。それに伴い電極面積も増大するため、充放電時における電極の厚さ方向と面内方向の電流の均一性を確保する必要がある。例えば、電極面内において電流密度が不均一になると、電流が大きく流れる部分では、Li イオンの吸蔵、放出反応の他に、電解質の分解反応が起こり、充放電効率が低下し、その結果電池容量が減少する。また、充放電サイクル時に電解質の分解がさらに進行して、電池容量が低下する。電流密度の不均一化は、電極の厚さ方向と面内方向の電池反応の不均一分布が主な原因であり、この不均一分布を低減する電池設計が第二の要素課題となる。

<課題3：不揮発性電解質の均一分布を実現する製造プロセス>

電池容量を増大させるために電極サイズを大きくする必要があるが、単純に電極を大面積化、および厚膜化させると、電極内で不揮発性電解質分布の不均一による電池性能低下も懸念される。電解質の均一性は電極仕様だけでなく、電極材料と不揮発性電解質との親和性（濡れ性）や複合化するプロセス条件に依存すると推察されるが、その条件と電解質の均一性の詳細な相関性の解明には至っていない。本研究では、不揮発性電解質を電極の厚さ方向と面内方向に均一に分布させるために、電極の空隙率や細孔分布の調整を行い、添加剤による電極濡れ性向上等を検討する。また不揮発性電解質の含浸性をよくするために電極内部の脱気（真空処理）あるいは加熱によるプロセスを検討する。効率よく検討を推進するために、その条件と電解質の均一性の相関性を解明する。ここでは、課題2で述べた電池設計と連携した開発が必要であり、課題5（後述）の担当者での総合評価を通じて、プロセス開発に取り組む。

<課題4：不揮発性電解質の材料仕様と電池性能の相関性の明確化>

不揮発性、エネルギー密度と電池寿命を両立させるには、課題1にて改良される不揮発性電解質の材料仕様と実際の電池性能（エネルギー密度、充放電サイクル等）との関係性を把握することが課題になる。本研究では、不揮発性電解質を適用した1Wh電池でエネルギー密度と寿命を評価し、電解質仕様と電池性能の相関性を明確化する。寿命評価では、充放電サイクルを実施し、電池容量、電池インピーダンス等の電気化学的データを取得する。充放電サイクル100サイクル経過時点において、容量維持率を測定し、目標値80%との乖離度を評価する。劣化した電池に対しては、電池を解体し、不揮発性電解質の分解の有無、電極の劣化の有無を分析・評価・解析し、劣化メカニズムを解明する。この結果を課題1にフィードバックし不揮発性電解質の高耐久化を図る。

<課題5：不揮発性電解質の分布状態と電池性能の相関性の明確化>

第5の課題は、電池の電極面内及び膜厚方向における不揮発性電解質の分布状態と実際の電池性能（エネルギー密度、充放電サイクル等）との関係性を把握することである。課題2で述べたように、電池容量を増大させるためには電極を大面積化、および厚膜化させる必要があるが、電極内で電池反応の分布が不均一になりやすい。また、課題3で述べたように、不揮発性電解質の分布も不均一になりやすく、これらが同時多発的に生じると電池の性能低下を加速させる要因となると考えられる。そこで電極中における不揮発性電解質の分布状態を定量的に評価できる手法を開発する必要がある。開発手法を用いて電解質の分布状態と大容量電池の電池性能、特に充放電サイクル寿命との相関性を明確化し、新たな解決手段へフィードバックする。また、データの総合的な解釈によって、個別の検討では見えなかったアプローチを新たに提案し、各課題へフィードバックする。電池寿命は、主として電解質の分解に支配されているが、電解質自身の電気化学的安定性と、電極の厚さ方向と面内方向の分布状態（電池設計とプロセス）が複雑に絡み合っている。データを総合的に解釈することによって、個々の検討課題を同時に解決する対策が必要である。

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

前述の5つの要素課題に対して、以下の実施項目に取り組む。

①不揮発性電解質の電気化学的安定性向上

不揮発性電解質は、リチウム二次電池の中において、正極と負極に常に接している。正極はLi参照極の電位を基準に、3~4.2Vの高い電位になっているので、強い酸化雰囲気になっている。正極表面では、電解質の耐酸化性が求められる。他方、負極はLi参照極の電位を基準に0~1Vの低い電位で動作するため、還元雰囲気になっている。よって、負極では、電解質の耐還元性が要求される。このように、電池が動作していない状態（充放電しない休止の状態）であっても、電解質は耐酸化性と耐還元性の両方の性質が必要である。

また、電池が充放電している場合には、電極の面内および厚さ方向で、Li イオンの移動速度の違いによって、不均一な電流分布が生じることがある。電流密度の大きな部分では、電極への Li イオンの吸蔵・放出反応が円滑に進むが、逆に電流密度の小さな部分では、その反応が阻害されている。反応が阻害されるときには、過電圧が印加されているので、Li イオンの吸蔵・放出反応以外の副反応、すなわち電解質の分解反応が起こりやすくなる。

本研究では、容量が 1Wh の電池用電極を対象として、寿命目標を達成するために、不揮発性電解質の耐酸化性と耐還元性の両立を図り、長寿命な不揮発性電解質を開発する。

溶媒の電気化学的安定性を比較するときには、溶媒分子の最高被占軌道 (HOMO ; Highest Occupied Molecular Orbital) と最低空軌道 (LUMO ; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の電子のエネルギー準位を計算し、酸化と還元の両方に耐久性のある溶媒を抽出する。HOMO は酸化反応に関係し、これが低いほど電極上で酸化されにくい。また、LUMO は還元反応に関係し、これが高いほど電極で還元されにくい。エネルギー準位の計算により、電気化学的安定な溶媒の候補を抽出し、各種 Li 塩と混合し新たな不揮発性電解質を開発する。不揮発性電解質の耐酸化性と耐還元性は電位走査法等の電気化学手法を用いて評価し、選定した上で電池評価に供する。また、不揮発性電解質の基本物性の一つである揮発温度は熱重量法 (熱分析) により測定し、揮発温度 100°C 以上であることを確認する。

また、サイクル試験後の電池を解体し、不揮発性電解質の成分を分析し実電池環境下での電解質耐久性を評価する。不揮発性電解質成分分析には、核磁気共鳴法、ガスクロマトグラフィー質量分析法等による組成分析を行う。また、電極上で電解質が分解すると、その反応生成物が電極表面に蓄積する。X 線光電子分光法や走査型電子顕微鏡を併用したエネルギー分散型 X 線分光法等により、生成物の元素と、電極面内の分布状態および化学的状态 (酸化数、結合状態など) を評価する。これらの情報に基づいて、分解する化学種を特定するとともに、不揮発性電解質の分解反応機構を解明することができる。

さらに不揮発性電解質の分解を抑制する方法の一例として添加剤がある。代表的な添加剤として炭酸ビニレン、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-プロパンスルトンなどがあり、現行電池の電解液に添加されている。これらの添加剤は、負極または正極の表面に、溶媒の分解を抑制する保護被膜を形成するとされている。これらを不揮発性電解質に用いて、サイクル試験により不揮発性電解質の分解抑制効果を確認する。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが主に担当する。

中間評価時の目標：

- ・揮発温度：100°C 以上、かつ容量維持率 70% 以上@100 サイクルを両立する電解質組成の決定

最終目標：

- ・揮発温度：100°C 以上、かつ容量維持率 80% 以上@100 サイクルを両立する電解質組成の決定

②大面積電極と高エネルギー密度を両立するための電池設計

高エネルギー密度を実現するには、電池容量を増大させるために電極サイズを大きくする必要があるが、単純に電極を大面積化、および厚膜化させると、電極内で電池反応の分布が不均一になりやすく、これに伴う電池性能低下が懸念される。電池反応の分布は電池設計に依存するため、大面積電極と高エネルギー密度を両立する電池設計を行うことが必要となる。

また、リチウム二次電池の長寿命化のためには、電極全体に均一な電流が流れて充放電することが必要である。また、先行研究の 0.07Wh 電池の電極から 1Wh 電池の電極へサイズが拡大するので、電極の厚さ方向と面内方向で、電池反応が不均一になりやすい。②は、電池反応を均一に分布させるための電池設計に取り組む。

リチウム二次電池に用いる電極は、Li イオンを吸蔵・放出する活物質 (粒子状) を含む多孔質電極である。電池反応の分布が不均一になると、一部の活物質に大きな過電圧が印加され、Li イオンの吸蔵・放出反応以外の副反応が起こりやすくなる。たとえば、負極上の金属 Li の

析出反応があり、この金属 Li は高活性なので不揮発性電解質を還元分解しやすい。よって大面積電極と高エネルギー密度を両立するための電池設計が必要となる。

これを具体化する一つの方法として、電極密度をパラメータとし、最適な空隙サイズ・空隙率の選択により、不揮発性電解質の浸透性を高め、均一に電池反応をさせることが可能となる。一般的に空隙を大きくすると、電極の嵩密度が低下し、電池のエネルギー密度の低下を招く。したがって、電解質の浸透性と電池容量低下の抑制の両立が必要となる。①の不揮発性電解質を用いて、電極密度をパラメータとした電池設計が一つの解決策である。

また、電解質が浸透可能な電極厚さの上限値を検討し、その条件下で電池を設計する方法もある。電極厚さも電池容量に影響を与えるので、エネルギー密度 300 Wh/kg を満たす設計範囲内で、電解質の浸透性に対する電極厚さの効果を検証する。ここで設計するエネルギー密度 300 Wh/kg を満たす電極仕様とは、大型電池での換算値として 300 Wh/kg が実現可能な電極仕様を意味する。設計にあたり、船舶向け蓄電システムとしての出力密度を考慮する必要がある。本検討では、船舶用途での適合性を検討するため、出力密度 600 W/kg を目安として、電池を設計・作製する。

電極の面内方向での電池反応の分布を均一にするためには、③の結果に基づいて、電極の面積の上限値を検討し、その条件下で電池設計を改良する。

さらに、正極と負極の容量のバランス（負極/正極容量比と称する）を最適範囲にした電池設計によって、負極への金属 Li の析出を抑制する。負極/正極容量比を大きくすると、負極の容量が大きくなるので、金属 Li の析出を回避しやすくなるが、充放電に寄与しない負極の重量が増加するので、過大な負極/正極容量比は、電池のエネルギー密度低下をもたらす。したがって、金属 Li の析出を防止しつつ、高いエネルギー密度を得るためには、負極/正極容量比のバランスが必要である。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが主に担当する。

中間評価時の目標：

- ・ 300 Wh/kg が実現可能な電極仕様範囲の決定

最終目標：

- ・ 300 Wh/kg 電極仕様の決定

③不揮発性電解質の均一分布を実現する製造プロセス

③では、不揮発性電解質を均一に分布させるプロセスを開発する。②で検討した 1Wh 電池設計に適した作製プロセスを検討し、設計仕様に合致する大面積電極を作製する。電池設計によると、電極密度、電極厚さ、負極/正極容量比などが電極仕様を決めるパラメータとなる。パラメータが複数個あり、後述の電池評価にて、初期容量、電池寿命などを評価するために、適切なプロセスを適用し、設計仕様ごとに 1Wh 電池を作製する。

電極中の電解質分布を改善するためには、電極の厚さ方向と、電極の面内方向でそれぞれ検討を進める必要がある。電極の厚さ方向に関しては、電極の細孔径、細孔壁に対する電解質の濡れ性（表面張力）などが支配因子である。また、電極の面内方向に関しては、正極と負極が対面する界面において、二次元方向で電解質が供給される必要があり、主に電解質の電極材料への濡れ性が支配的になると考えられる。③では、作製プロセスを改良しながら、電極の厚さ方向と面内方向を二段階で、電解質分布状態の均一化を図る。

電極の厚さ方向への不揮発性電解質の浸透性に関しては、②の設計に基づいて、電極密度をパラメータとして、電極細孔径を最適化する。また、添加剤等による電極濡れ性向上させる手法もある。電極表面に不揮発性電解質を滴下し、電極単位面積当たりの浸透量または浸透速度を評価する。さらに、電解質を添加する際に、雰囲気真空とし、細孔から脱気して、電解質が浸透しやすくするプロセスを検討する。必要に応じて、加熱をする。なお、電極細孔構造は、走査型電子顕微鏡や水銀ポロシメータ等にて観察評価する。

電極の面内方向の浸透性に関しては、電極表面への濡れ性を向上する必要がある。①で、電極への濡れ性に優れた電解質を開発し、その効果を本検討にて検証する。また、正極と負極が

対向する面（両電極間に分離膜が挿入されている）に残留する雰囲気ガスを抜くために、電解質の添加前に雰囲気真空とし、空隙の残留する雰囲気ガスを排除する。なお、雰囲気ガスは、電池の組み立てる環境に依存し、グローブボックスではアルゴン、ドライルームでは乾燥空気となる。

また、電池の長寿命化のために、②で指定する設計仕様に基づいた電池作製をすることに加えて、以下で述べる電池作製プロセスを改良する。

電極作製の前に、活物質とバインダと溶剤を混合した電極スラリーを作製する。ここで、溶媒とは、バインダを溶解させる溶媒（例えば、1-メチル-2-ピロリドン）を意味し、以下ではバインダ用溶媒と記す。バインダ用溶剤に対する活物質等の固形分の比率などを制御因子とし、材料の分散状態の安定な電極スラリーを作製する。分散状態の安定性は、電極スラリーの粘度の経時変化により評価する。また、必要に応じて、スラリーの電気化学インピーダンス測定を実施し、抵抗成分の変化の有無で、電極スラリーの分散安定性を確認する。

調製した電極スラリーを所定のギャップで集電体上に塗布する。これをバインダ用溶媒の蒸発温度にて加熱、乾燥した後に、プレスして所望の電極密度を得る。プレス圧や温度が、電極密度を決めるパラメータとなるので、プレス圧等のプロセス条件を検討する。電極単位面積当たりの活物質等の重量（塗布重量）が、プレス後の電極厚さを決定し、塗布重量を選択した正極と負極の組み合わせ方によって、負極/正極容量比が決まる。このように電極作製プロセスを適宜、改善しながら、電極の厚さ、塗布重量などを計測し、設計仕様通りの電極を選別する。

試験目的に応じて選択された電極と、①の不揮発性電解質を用いて、検討項目2の設計条件を満たす1Wh二次電池を、多数個、作製し、④の評価に供する。この1Wh二次電池において用いる電極仕様は、大型電池として300 Wh/kgを満たすために必要な電極設計であり、設計通りの電池電圧と、電極重量あたりの電池容量を得ることで、300 Wh/kgを見通すことができる。また、1Wh電池の出力特性を測定し、上記と同様に大型電池として得られる出力密度を算出し、評価する。なお、本研究で作製する電池は、外装をアルミ・ラミネートとしたラミネート型リチウム二次電池を候補とする。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが主に担当する。

中間評価時の目標：

- ・1Wh電池の動作実証

最終目標：

- ・300 Wh/kg仕様電極を用いた1Wh電池の動作実証

④不揮発性電解質の材料仕様と電池性能の相関性の明確化

③で作製した1Wh電池を充放電して、設計容量通りの電池容量が得られることを確認する。電池のインピーダンスを測定し、非破壊で電池抵抗を測定する。不揮発性電解質が、電極に均一に分布していれば、電池抵抗が低くなるので、インピーダンス測定結果より、③で作製した電池の状態を確認する。

次に、充放電サイクル試験の前に、電極の積層方向に垂直に印加する圧力を設定する。電極にLiイオンが吸蔵・放出すると、次第に電極が膨張することがある。これを防止するために、適切な圧力が必要である。④では、圧力を種々変化させた充放電試験を実施し、最適な圧力を決定する。また、100サイクル後の容量維持率を測定する。

後述の⑤より、サイクル後の電解質と電極状態の解析が実施された後、電池を解体し、電解質と電極の状態を分析する。電解質の分析には、核磁気共鳴法、ガスクロマトグラフィー等による電解液の組成分析法を適用する。電極上で電解質の分解、電極内部構造の変化の分析には、X線光電子分光法（電極表面分析）、走査型電子顕微鏡を併用したエネルギー分散型X線分光法等を適用する。また、特に充放電サイクルによる容量低下の顕著な電池があるときには、充放電サイクル後の電極膨れの有無を観察するために、X線を用いた電池内部観察等を実施する。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが主に担当する。

中間評価時の目標：

- ・ 1Wh 電池の容量維持率 70%以上@100 サイクル

最終目標：

- ・ 1Wh 電池の容量維持率 80%以上@100 サイクル

⑤不揮発性電解質の分布状態と電池性能の相関性の明確化

電池の電極面内及び膜厚方向における不揮発性電解質の分布状態と実際の電池性能（エネルギー密度、充放電サイクル等）との関係性を把握することが課題であり、電極中における不揮発性電解質の分布状態を定量的に評価できる手法を開発する。具体的にはモデルセルを設計、作製し、不揮発性電解質の液量を任意に変化させたときの電池の充放電容量や充放電効率、インピーダンス計測等により定量的に評価する。本モデルセルで得られた情報を基に、同様な測定を 1 Wh 電池に適用し、不揮発性電解質分布状態を把握するとともに、電解質の分布状態と大容量電池の電池性能、特に充放電サイクル寿命との相関性を明確化し、新たな解決手段へフィードバックする。また、データの総合的な解釈によって、個別の検討では見えなかったアプローチを新たに提案し、各課題へフィードバックする。電池寿命は、主として電解質の分解に支配されているが、電解質自身の電気化学的安定性と、電極の厚さ方向と面内方向の分布状態（電池設計とプロセス）が複雑に絡み合っている。データを総合的に解釈することによって、個々の検討課題を同時に解決する対策が必要である。

④で得た実験データを基に、初期容量、充放電サイクル寿命の結果を、詳細に解析する。特に、サイクル寿命の解析では、電池全体の劣化データから正極での劣化および負極での劣化の度合いを切り分けて定量評価し、電池内の劣化部位、メカニズムを考察する。加えて、各電極での劣化度と電極仕様、例えば電極密度等のパラメータとの関係性を明確にする。

不揮発性電解質の電気化学的安定性に課題があるときには、①へ課題のフィードバックをする。また、電解質分布の均一化を狙って設計した電極密度等が寿命に与える効果が不十分であると判断されたときには、②へフィードバックする。さらに、電極作製時の密度ばらつき等の作製上の課題がみつかったときには、③へフィードバックする。寿命評価において、電池の解体分析等の実験が必要になったときには、④へ追加の試験を提示し、電解質分布状態への知見を得る。

このように、⑤を中心に、①から④の研究サイクルを繰り返すことによって、本研究の最終目標を達成する。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが主に担当する。

中間評価時の目標：

- ・ 不揮発性電池劣化メカニズムの解明

最終目標：

- ・ 容量維持率 80%以上@100 サイクルとエネルギー密度 300Wh/kg の両立

⑥プロジェクトの総合的推進

プロジェクト全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、プロジェクト全体の進捗状況を確認し、月に一回の割合で研究従事者複数名による進捗報告会を実施する。また、必要に応じて電池材料、電池システムの知見を有する外部有識者を招聘して意見を聞くなど、オープンイノベーションを活用したプロジェクトの推進を図る。本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

この項目は、(株)日立製作所・研究開発グループが担当する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

設定した4項目の定量目標に対して全て上回る結果を得、研究目標を達成した。

-電池容量：1.7Wh

-充放電100サイクル経過時の容量維持率：82%

-電解質揮発温度：140°C

-エネルギー密度：302Wh/kg

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3.1 (実施項目1) 不揮発性電解質の電気化学的安定性向上

3.1.1 電解質開発方針

本実施項目では、研究目標達成に向けた既存電解質の課題を推定し、これを解決する新規電解質構成の抽出と、電解質の調合および評価を進めた。

(a)エネルギー密度：300Wh/kg

(b)電解質揮発温度：100°C以上

(c)充放電 100 サイクル経過時の容量維持率(100 サイクル容量維持率)：80%

(d)電池容量：1Wh

(a)エネルギー密度および(b)電解質揮発温度は先行研究での目標と同等であり、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li(G4)TFSA)錯体[1]を用いた不揮発性電解質および Si 合金-黒鉛混合負極と高 Ni 正極を組み合わせることで、両者を達成している。本研究ではこれらを維持しつつ、(c)の 100 サイクル容量維持率と(d)の電池容量の向上を図る。(c)100 サイクル容量維持率向上に向けた想定課題は、電解質耐久性向上と電極設計適正化である。

先行研究で用いた不揮発性電解質は、Li(G4)TFSA に加えて、イオン伝導度を向上させるための低粘度化溶媒(炭酸プロピレン；PC)からなる。本電解質を用いた不揮発性二次電池では、(a)エネルギー密度 304Wh/kg、(b)揮発温度 105°Cを達成できている一方、負極表面での電気化学的副反応による被膜形成が顕著であり、小型電池(0.1 Wh)の 100 サイクル容量維持率は 40%と低い。先行研究において、不揮発性電解質を用いた電池セルでの劣化分析を実施し、電解質中の初期では LiTFSA、G4、PC が、サイクル経過後では PC での還元分解が顕著であり[2]、この材料の代替および含有率低減により、電解質の電気化学耐久性が向上すると考えた。

電解質代替材料の選定にあたり、マテリアルズインフォマティクス(Materials Informatics; MI)を活用したスクリーニングを実施後、候補材料の電池評価によりその効果を検証することとした。溶媒の電気化学的安定性を比較するときには、溶媒分子の最高被占軌道(HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital)と、最低空軌道(LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital)の電子のエネルギー準位を計算し、酸化と還元両方に耐久性のある溶媒を抽出することとした。HOMOは酸化反応に関係し、これが低いほど電極上で酸化されにくい。また、LUMOは還元反応に関係し、これが低いほど電極で還元されにくい。エネルギー準位の計算により、電気化学的安定な溶媒の候補を抽出し、各種 Li 塩と混合し新たな不揮発性電解質を探索した。

3.1.2 電解質材料候補の抽出

不揮発性電解質の構成材料である主溶媒と低粘度化溶媒に対して、計算科学手法を用いて電極表面での安定性を評価し、候補材料の抽出を進めた。表 1 に 評価対象とした溶媒種を示す。表中

Main solvent は Li 塩と配位し、難揮発の Li 錯体を形成するための候補であり、Low viscos solvent は Li 錯体の粘度低減によりイオン伝導性を向上させるための候補を示す。材料は LIB での採用実績や沸点、入手容易性を加味して選定した。

表 1 分子軌道計算の対象物質

Role	Compounds	Abbreviation	Boiling point(°C)
Main solvent	Tetraglyme	G4	275
	Sulfolane	SL	285
	Methyl Sulfolane	MeSL	274
	Ethyl methyl sulfone	EtMeSL	239
	γ Butyrolactone	γ BL	204
	Trimethyl phosphine	TMP	197
Low viscos solvent	Propylene carbonate	PC	242
	Ethylene carbonate	EC	244
	Dimethyl carbonate	DMC	90
	Ethyl methyl carbonate	EMC	107
	Diethyl carbonate	DEC	126
	Butylene carbonate	BC	240

図 2 に表 1 の候補材の評価フローを示す。はじめに各候補材の分子構造を描画し、これを基に分子の三次元構造を最適化して決定し、分子軌道法により電子状態を決定した。本報では、各材料の耐酸化性および耐還元性を示すパラメータとして LUMO および HOMO を計算した。

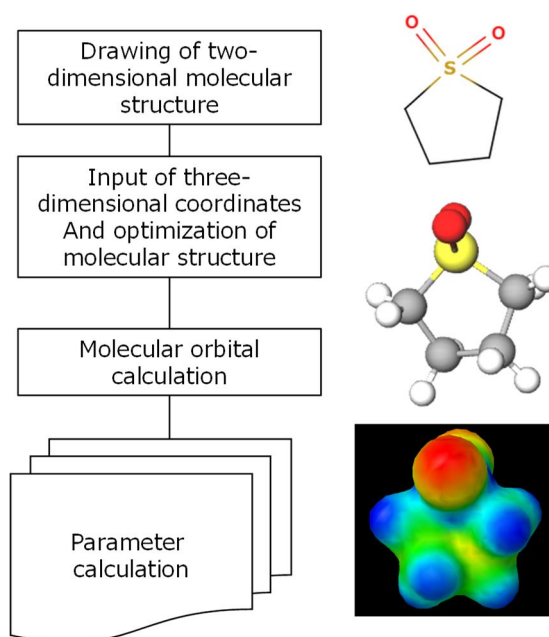


図 2 不揮発性電解質のパラメータ解析手順

表 2 にその結果を示す。得られた結果を基に、電気化学耐性および揮発温度の観点で各材料を比較評価した結果を図 3 に示す。図中の「Target」領域は電気化学安定性に優れた電解質選定にあたっての目標領域である。先行研究にて充放電サイクル中の還元分解が顕著であった PC よりも LUMO が高く、耐還元性向上が期待できる材料を候補とすることとした。一方、揮発性に関しては、文献値の沸点や分子間相互作用パラメータである SP 値が従来構成材料の G4 や PC と同等以上の材料を選定することとした。以上の観点から、主溶媒としては、スルホラン(SL)[3]、メチル化スルホラン(MeSL)、エチルメチルスルホラン(EtMeSL)などのスルホラン系が、低粘度化材としては炭酸ブチレン(BC)が有望であることが分かった。本研究では SL を主溶媒として先行的に選定し、これと BC を組み合わせて不揮発性電解質を合成、LIB へ適用することとした。

表 2 分子軌道計算から得た各種パラメータ

Role	Compounds	Abbreviation	Boiling point(°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	SP value ((MPa) ^{0.5})
Main solvent	Tetraglyme	G4	275	-6.648	2.139	8.4
	Sulfolane	SL	285	-7.429	1.491	27.4
	Methyl Sulfolane	MeSL	274	-7.393	1.429	27.4
	Ethyl methyl sulfone	EtMeSL	239	-7.636	1.543	27.4
	γ Butyrolactone	γBL	204	-7.121	0.425	25.8
	Trimethyl phosphine	TMP	197	-7.625	1.581	17.4
Low viscos solvent	Propylene carbonate	PC	242	-7.810	1.091	27.2
	Ethylene carbonate	EC	244	-7.908	1.042	30.1
	Dimethyl carbonate	DMC	90	-7.649	1.225	20.3
	Ethyl methyl carbonate	EMC	107	-7.578	1.287	19.0
	Diethyl carbonate	DEC	126	-7.510	1.347	18.0
	Butylene carbonate	BC	240	-7.791	1.113	24.8

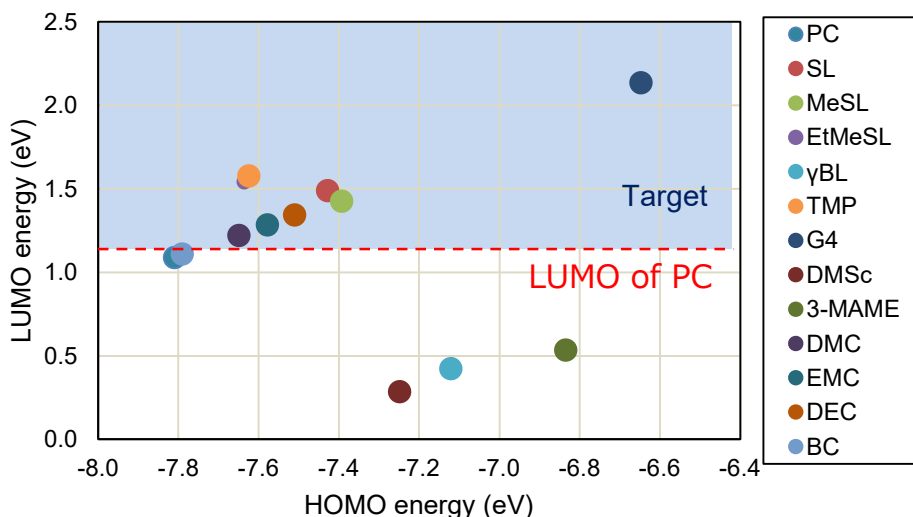


図 3 分子軌道計算による HOMO、LUMO 結果

3.1.3 不揮発性電解質の調合

分子軌道法計算の結果を基に不揮発性電池へ適用する材料を決定し、電解液を調合、電池適用した。図 4 に本研究で電池評価用に使用した不揮発性電解液および非水電解液の分子/イオン構造を示す。また、用いた材料の融点、沸点、発火点、引火点および粘度を表 3 に示す。SL と Li 塩 (LiTFSA、LiBF₄)、および低粘度材である PC や BC をそれぞれ所望の比率で混合し、黒鉛負極表面での皮膜形成材である炭酸ビニレン(VC) [4]と、Al 集電箔対腐食添加剤である TBAPF₆ [5]をそれぞれ 3 wt%と 2.5 wt%となるよう混合し、不揮発性電解液を得た。表 4 に本研究の電池評価に用いた SL 系電解液の組成(VC および TBAPF₆は除く)を示す。本報では先行研究で使用したグライム系電解質は G4-PC-VC3%あるいは Li(G4)TFSA-xPC と称し、スルホランを用いたものは SL-BC-3%VC あるいは Li(SL)₃TFSA-xBC で示す。その他、Li 塩を LiTFSA から LiBF₄にしたものは SL-BF₄-BC-3%VC、VC 濃度を倍増したものは SL-BC-3%VC で示すこととする。

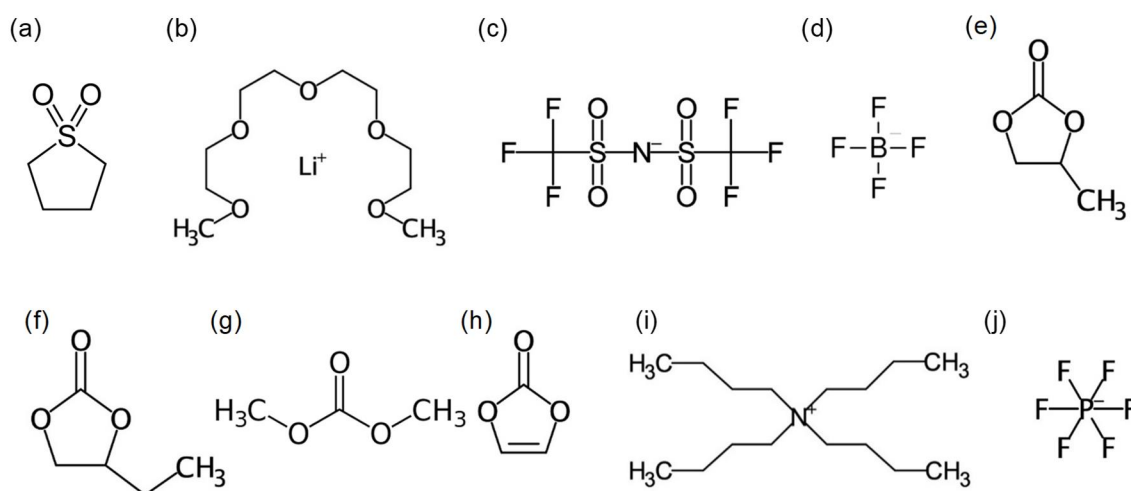


図 4 不揮発性電解質の構成分子/イオン : (a)SL, (b)G4, (c) TFSA-, (d)BF₄-, (e) PC, (f)BC, (g) DMC, (h)VC, (i)TBA⁺ and (j) PF₆-.

表 3 不揮発性電解質の構成材料と物性

Chemicals	Function	m.p. / °C	b.p. / °C	i.p. / °C	f.p. / °C	η / mPa s*	ϵ_r^*
G4	Main solvent, forming a complex with Li-salt.	-30	275	141	195	-	-
SL	Main solvent, forming a complex with Li-salt.	27.5	285	165	528	8.0 at 40 °C	43.3 at 30 °C
LiTFSA	Li-salt for forming complex with SL.	232-234	-	-	-	-	-
BC	An additive, lowering viscosity and increasing conductivity of the SSE.	-	74	135	-	-	57.5
PC		-55	240	142	455	2.76	
DMC		5	90	14	458	0.6	3.12
VC	An additive, forming an SEI at a graphite surface.	19-22	162	80	-	-	-
TBAPF ₆	An additive, forming AlF ₃ at an Al current collector of a positive electrode	245	-	-	-	-	-

*The values given for 20 °C.

**The value given for ethylene glycol.

***Unknown.

表 4 スルホランベースの不揮発性電解質の構成

Electrolyte	Li salt and main solvent		Low viscos solvent		Additives		Additives2	
	Chemical (content)	Conc. (wt%)	Chemical	Conc. (wt%)	Chemical	Conc. (wt%)	Chemical	Conc. (wt%)
G4-PC-3%VC	Li(G4)TFSA	55	PC	45	VC	3	TBAPF ₆	2.5
SL-BC-3%VC	Li(SL)3TFSA	80	BC	20	VC	3	TBAPF ₆	2.5
SL-BC-6%VC		80	BC	20	VC	6	TBAPF ₆	2.5
SL-BF ₄ -BC-3%VC	Li(SL) ₂ BF ₄	80	BC	20	VC	3	TBAPF ₆	2.5

3.1.4 不揮発性電解質の熱分析

不揮発性電解液の熱特性を熱重量分析(Thermogravimetric analysis, TGA)および示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry, DSC)により評価した。TGA 測定は、不揮発性電解質の揮発温度を測定することを目的とした。不揮発性電解液を含む電解質シートを所定の重量分とりわけ、Al

パンに移した。これを TGA 装置にセッティングし、昇温速度 5 °C/min、Ar 気流中で重量減少量を計測した。室温での重量に対し、2 重量%減少したときの温度を揮発温度と定義した。不揮発性電解液と満充電 Li(Ni,Co,Mn)O₂ 正極との反応性を調べるため、DSC 測定を行った。(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、NCM111 正極、有機電解液 1M LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1:2:2 vol%)-0.8wt%VC と PP/PE/PP 三層セパレータおよび黒鉛負極を使用し、コインセルにて満充電状態にした。この後、コインセルを解体して正極を取り出し、DMC 溶媒中で洗浄した後、直径 2 mm のディスクとなるよう切り取った。これと、6 μL の不揮発性電解液を、密閉型ステンレス製パンに封入し、昇温速度 5 °C/min、Ar 気流中で発熱/吸熱量を計測した。

本研究では、充放電サイクルでの定格容量比の高い電解質組成(80wt%Li(SL)₃TFSA-20wt%BC、SL-BC)を基本組成として使用した。図 5 に 80wt%Li(SL)₃TFSA-20wt%BC 混合溶液の TGA と充電正極と混合溶液での DSC 測定結果を示す。表 5 に図 5 より導出した熱物性パラメータを有機電解液(1M LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1:2:2 vol%)-0.8wt%VC)および Li(G4)TFSA-PC 混合溶液と比較した結果を示す。

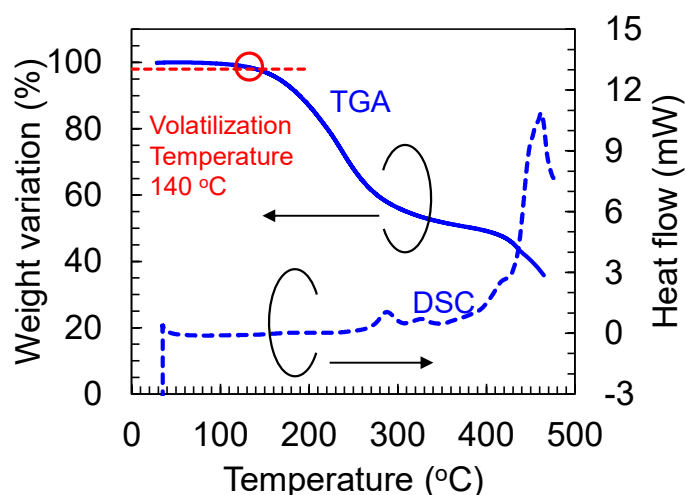


図 5 SL を用いた不揮発性電解質の TGA (実線)および DSC (破線)曲線：80wt% Li(SL)₃TFSA-20wt% BC。

TGA 曲線において重量が初期の 2%減する際の温度を揮発温度と定義すると、140°Cとなり、既開発の 55wt% Li(G4)TFSA-45wt%PC の 105°Cよりも高まることが明らかとなった。一方、DSC では 270°Cまでは顕著な反応熱は見られず、270°C以降、正極からの脱離酸素による酸化反応熱が確認された。この発熱の積分値(温度:200~350°C)は表 5 のように、有機電解質や 55wt%Li(G4)TFSA-45wt%PC と比べて低く、高温での安全性にも優れることが示唆された。以上より、本材料が不揮発性材料として高いポテンシャルを有することを確認したため、これ以降は、本材料適用を前提にした電極設計、電池試作、評価へ移行した。

3.1.5 寿命特性向上に向けた電解質改良~溶媒種の検討

前節までに開発した電解質では、目標である電池容量(1Wh)、揮発温度(100°C以上)、エネルギー密度(300Wh/kg)を達成可能であったが、充放電サイクル時の容量維持率は目標を下回っており、その劣化メカニズムに沿った改良が必要であった。詳細は、後述するが、不揮発性電解質を構成する混合溶媒に対する負極バインダ(ポリアミドイミド; PAI)の膨潤や溶解が劣化加速の一因になっていると考察した。そこで、不揮発性電解質の混合溶媒の溶解度パラメータの制御を目

的とし、低粘度化溶媒を変更し、それを用いた電池セルの基本特性と、溶解度パラメータの導出を進めた。溶解度パラメータとは、凝集エネルギー密度の平方根で定義される物性値であり、溶媒の溶解挙動を示す数値であり、溶媒同士あるいは溶媒-高分子間での相溶性に影響を及ぼすパラメータである[6]。

低粘度化溶媒としては、電解質の揮発性や電池性能への悪影響が少なく、電解質の溶解度パラメータを優位に制御できる材料として、炭酸ブチレンと同等以上の沸点を示し、かつ、リチウムイオン電池への適用実績の豊富な炭酸プロピレン(PC)と炭酸エチレン(EC)を選定した。表5に改良電解質の基本物性を示す。

表 5 不揮発性電解質中の主溶媒および低粘度化溶媒の基本物性

Constituents	Compound	Symbol	Boiling Point (K)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Main solvent	Tetraglyme	G4	548	-6.648	2.139
	Sulfolane	SL	558	-7.429	1.491
Low viscos solvent	Propylene carbonate	PC	515	-7.810	1.091
	Ethylene carbonate	EC	517	-7.908	1.042
	Butylene carbonate	BC	513	-7.791	1.113

低粘度化溶媒種と、その重量比率を変化させた不揮発性電解質がセルのレート特性に及ぼす影響を検討した。レート特性の評価には、実施項目2で開発の300Wh/kg設計セル向けの負極および正極からなる0.1Wh級ラミネートセルを用いた。表7に記載の電解質溶液を適用した。

表 7 評価した電解質構成

Electrolyte	Li conductive solution		Low viscosity solvent		Additives		Additives		
	Chemical	Conc.[wt%]	Chemical	Conc.[wt%]	Chemical	Conc.[wt%]	Chemical	Conc.[wt%]	
Li(G4)TFSA-45PC	Li(G4)TFSA	55	PC	45	VC	3	TBAPF ₆	2.5	
Li(G4)TFSA-20PC		80		20					
Li(SL) ₃ TFSA-45PC	Li(SL) ₃ TFSA ^A	55		45					
Li(SL) ₃ TFSA-20PC		80		20					
Li(SL) ₃ TFSA-20BC				BC					20
Li(SL) ₃ TFSA-20EC				EC					20

アラミド製不織布セパレータを採用し、ラミネートセル用の電極群を作製した。構成材料のスクリーニング用として、電極面積が 12 cm²、設計容量 32.4mAh の小型ラミネートセル(以下、0.1Wh 級セル) を作製した。端子は正極が Al 製、負極が Ni 製で、封止性確保のため、ラミネートフィルムと接触する部分に PP フィルムを貼り付けた。電極群をラミネートフィルムに挟み込み、注液用の一辺を残し、三辺(タブ部分を含む)をラミネート封止装置にて 180°C で熱封止し、注液前ラミネートセルとした。注液前乾燥として、60°C で 20h 真空乾燥させ、電極群の理論空孔体積に対して 300% の電解液を注液し、真空封止した。

開発した電解質がセルに求められる充放電サイクル特性を満たすかを判断するため、以下に示す初期性能試験とレート特性試験を実施した。

① 初期化条件

作製した LIB は、16h、25°C 放置後に初期化した。充電は、まず、設計容量換算で 0.005C で 10h

の定電流充電(Constant Current; 以下 CC 充電)をし、その後、上限電圧 4.2V、電流値 0.05C、終止条件 0.005C の定電流-低電圧充電(Constant Current-Constant Voltage ; CC-CV 充電)した。放電は、下限電圧 2.5V で電流値 0.05C の CC 放電を実施した。ここで電流値の単位[C]は充放電中の電流レートを示すものであり、1 時間でセルの定格容量を充電ないし放電する電流値を 1C とする。

② エージング条件

充電は、上限電圧 4.2V、電流値 0.05C、終止条件 0.005C の CC-CV とし、放電は、下限電圧 2.5V で電流値 0.05C の CC 放電とした。本報では、本条件で評価した放電容量を「定格容量」とした。

③ レート特性試験

充電は②と同様の条件で充電し、0.2、0.5、1、1.5、2、2.5Cの条件のもと、下限電圧2.5VでCC放電し、各レートで得られる容量を0.2Cの容量で規格化した。

図6にレート特性試験結果をまとめる。Li(G4)TFSA-xPCにおいて、PC比率を最適値の45%から20%に低減すると、電解質のイオン伝導度の減少によるレート特性の低下が顕著であった。一方、主溶媒をG4からSLへ変更したLi(SL)₃TFSA-xPCでは、レート特性はPC比率(45、20%)に依存しないことがわかる。筆者らの過去の検討において、Li(SL)₃TFSA系電解質のイオン伝導率はLi(G4)TFSAと同様に低粘度化溶媒量低減に従い減少するものの、Liイオン輸率(全イオン伝導率に対するLiイオンの伝導率の占める割合)は低粘度化溶媒量に依存せず0.5で、Li(G4)TFSA系電解質(<0.1)よりも高いことがわかっている[7]。このLi輸率が高いことに由来し、低粘度化溶媒量を低減した電解質組成においても高いレート特性が維持されたと考えられる。また、低粘度化溶媒種の異なる組成(Li(SL)₃TFSA-20BC、Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20EC)で比較すると、大きな差異ではないものの、Li(SL)₃TFSA-20EC、Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20BCの順に高いレート特性を示した。

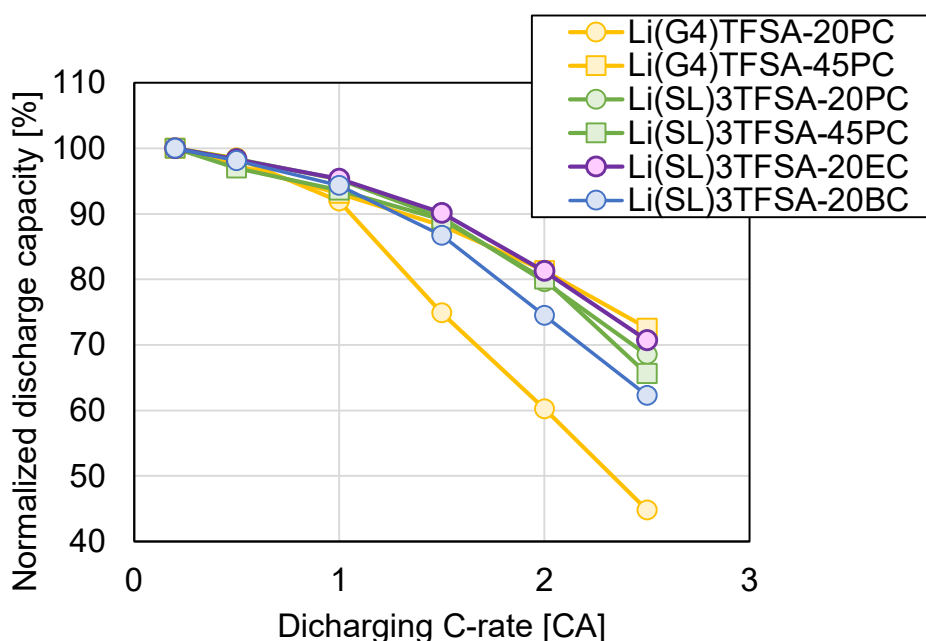


図 6 開発電解質を用いた 0.1Wh 級ラミネートセルのレート特性

3.1.6 改良不揮発性電解質中の混合溶媒の溶解度パラメータ評価

低粘度化溶媒変更が不揮発性電解質の溶解度パラメータに及ぼす影響を検討した。本検討では、溶解度パラメータとして、分散成分、極性成分、水素結合成分に分割した形で表現する Hansen Solubility Parameter(以下、HSP)を採用した[6]。データベースから、各種溶媒のHSPは既知となっ

ており、不揮発性電解質を構成する液体成分(G4、SL、PC、BC、EC、VC)の混合溶液のHSPを組成から計算にて導出した。表8には、充放電サイクル試験を実施した不揮発性電解質中の混合溶液の液組成とHSPを示す。低粘度化溶媒の変更によりLi(SL)₃TFSA系電解質のHSPの各成分が異なっており、3.3章において、この溶解度パラメータがサイクル寿命に及ぼす影響を考察する。

表 8 不揮発性電解質中の溶媒組成と HSP 成分

試料	溶媒成分組成(mol%)	HSP / MPa ^{1/2}			
		分散成分	極性成分	水素結合成分	トータル
Li(G4)TFSA-45PC	G4 : PC : VC = 18.5 : 75.5 : 6.0 mol%	18.4	13.5	5.4	23.5
Li(SL) ₃ TFSA-20BC	SL : BC : VC = 64.1 : 29.8 : 6.1 mol%	17.7	14.8	6.8	24.1
Li(SL) ₃ TFSA-20PC	SL : PC : VC = 61.6 : 32.6 : 5.8 mol%	18.4	17.6	7.4	26.5
Li(SL) ₃ TFSA-20EC	SL : EC : VC = 58.6 : 35.9 : 5.5 mol%	17.8	18.6	7.7	26.9

3.1.7 寿命特性向上に向けた電解質改良~Li 塩および混合比の検討

電池寿命向上に向けた他の取り組みとして、負極表面での副反応抑制を狙いとして Li 塩変更および低粘度化溶媒の検討に取り組んだ。過去の検討[2]において、電解質分解に起因して負極表面に形成される皮膜中には Li 塩や低粘度化溶媒の分解生成物が取り込まれることが知られている。前説までは Li 塩として LiTFSA を適用していたが、生成皮膜の耐久性向上による寿命向上を狙いとし、高耐熱な Li 塩として知られるテトラフルオロホウ酸 Li(LiBF₄)を Li 塩として適用した。加えて、低粘度化溶媒量を表 8 に記載の組成から低減させた。これら組成変化は、電解質中の各イオンの配位状態を変化させ、結果として電解質の耐久性に影響を与える。そこで、本節では、事前検討として、Li 塩および低粘度化溶媒が電解質中の配位構造に及ぼす影響を調査した。検討した電解質組成を表 9 に示す。同様に、Li 塩としては LiTFSA に加えて LiBF₄を用いた。また、表中の Li(SL)₃TFSA-20EC の低粘度化溶媒の添加量(20 重量%)は、表 8 にて標準条件として採用したもので Li に対する配位分子(SL および EC)量はモル比でおよそ 1:5 となる組成である。Li(SL)₃TFSA-12EC ではこれを 1:4 まで低減させ、Li 塩と配位しないフリーな EC 量を削減することを狙った。Li(SL)₃BF₄-16EC や Li(SL)₃BF₄-28EC も同様に Li 塩に対する配位分子量を調整して組成を決定した。

図 7 から 9 には各電解質の配位状態を Raman 分光法によって解析した結果を示す。本分析は RENISHAW 社製の inVia にて実施し、光源 YAG 2nd 532 nm Line、30mW のビームを用い、顕微ラマンモードで実施した。

表 9 検討電解液組成

電解液表記	電解質	重量比	低粘度化溶媒	重量比
Li(SL) ₃ TFSA	Li(SL) ₃ TFSA	100	-	-
Li(SL) ₃ TFSA-12EC	Li(SL) ₃ TFSA	88	EC	12
Li(SL) ₃ TFSA-20EC	Li(SL) ₃ TFSA	80	EC	20
Li(SL) ₃ BF ₄	Li(SL) ₃ BF ₄	100	-	-
Li(SL) ₃ BF ₄ -16EC	Li(SL) ₃ BF ₄	88	EC	16
Li(SL) ₃ BF ₄ -28EC	Li(SL) ₃ TFSA	72	EC	28

図7に広い波数領域での Raman スペクトルを示す。観測されたピークをもとに、帰属の一部を図の上部に示している。これらスペクトルの特定の領域について高分解能で解析をし、各ピークの同定及びフィッティングを実施した(詳細結果は割愛)。いずれの電解液にもスルホラン由来のピークがほぼ同じ位置に観測された。LiTFSA 塩を含む電解質では、740 cm^{-1} 付近に TFSA アニオン由来のラマンバンドが観測され、LiBF₄ 塩を含むでは 770 cm^{-1} 付近に BF₄ イオン由来のラマンバンドが観測された。

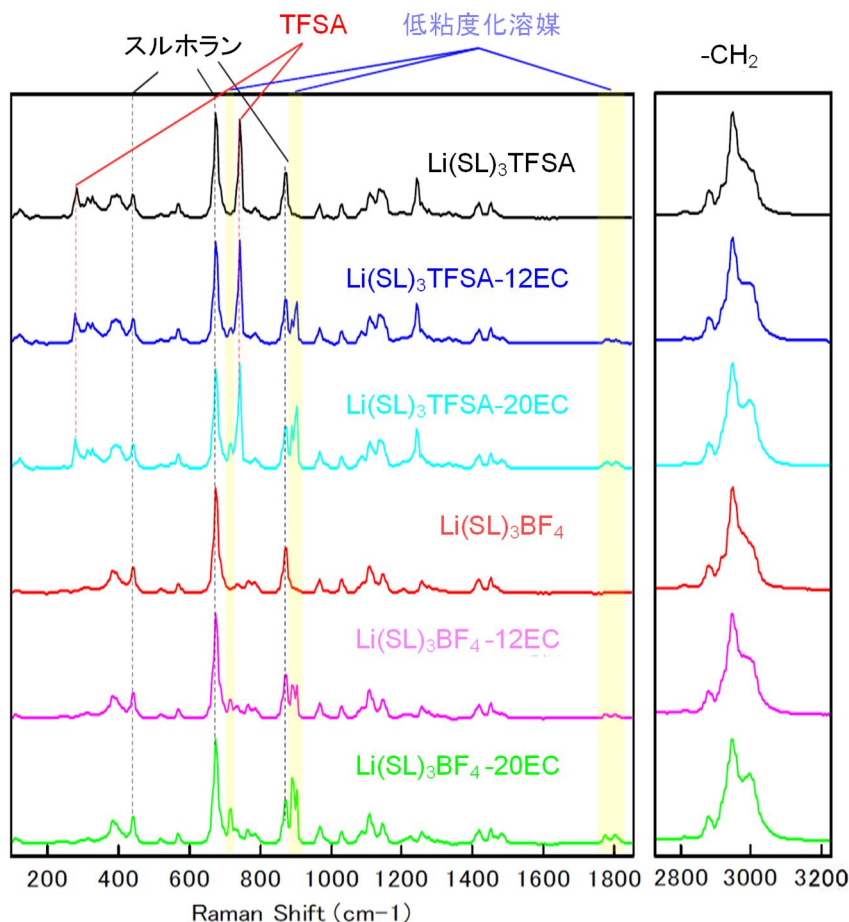


図7 スルホラン電解液の Raman 分光スペクトル(広域)

それぞれの波数高分解能スペクトルについて、見かけのピーク形状に合わせて複数のローレンツ関数でフィッティングを実施した。その一例を図8に示す。低粘度化溶媒である EC 由来のピークが 720 cm^{-1} 付近と 900 cm^{-1} 付近に観測され、いずれも 2 本に分裂している。この分裂は主に C=O 基の酸素と Li⁺イオンの相互作用によるものであり、低波数側のピークはフリーの C=O 由来とされ、高波数側のピークは Li⁺に配位した C=O 由来であると考えられる。低粘度化溶媒由来のピークについては、フリーの溶媒増加によるピーク強度の増加(891 cm^{-1} 付近のピーク)だけでなく、Li⁺に配位した C-O(900 cm^{-1} 付近のピーク)の割合が増加している。図9にはそれぞれのピーク面積の比率を示すが、低粘度化溶媒量増大に伴い、Li⁺に配位する割合が増大しており、Li⁺イオンの解離に低粘度化溶媒が大きく寄与していることが示された。

以降では、他のイオン、分子の乖離状態におよぼす低粘度化溶媒量の影響について述べる。740 cm^{-1} 付近の TFSA ピークは低粘度溶媒無しではショルダーピークが確認できるが、低粘度化溶媒の添加によりそのショルダーが観測されなくなった。TFSA 濃度が高い場合、イオンが凝集し、ラマンバンドが高波数シフトすることが知られており[8]、上述のショルダーピークがそれにあたると思われる。低粘度化溶媒無しではフリーの TFSA イオンおよび凝集した TFSA イオ

ンが共存していた一方、低粘度化溶媒により TFSA イオンの解離が進み、ピークが見られなくなったと考えられる。BF₄⁻イオンについても同様に、低粘度化溶媒による解離が進むと高波数側にピークを持つ凝集した成分と、低波数側にピークを持つ電離した成分の比が変わり、見かけ上低波数シフトしたと考えられる[9]。

スルホランのピークは、希釈によるピーク形状の変化が小さく、他イオンの乖離に影響を及ぼさないと考えられる一方、低粘度化溶媒である炭酸エチレンは Li イオンの解離に大きく寄与することが示唆された。獨古らおよび筆者らの過去検討において、濃厚スルホラン系の電解液では、スルホランやアニオンが架橋構造を形成し、その架橋に沿って Li イオンが独立してホッピング伝導することで高い Li⁺輸率が発現することが報告されている。本系の低粘度化溶媒である EC の添加は液全体の流動性を高めることでイオン伝導性を高める一方、Li に対して EC 内の CO が強く配位することで上記の構造の一部が崩れることを示唆しており、この構造の乱れが電池反応時の電解質耐久性に影響を及ぼすと考えられる。そのため、4 章および 5 章では低粘度化溶媒量を低減した電解液の寿命に対する効果を検討する。併せて Li 塩の変更が皮膜構造および電池寿命に及ぼす影響についても後述する。

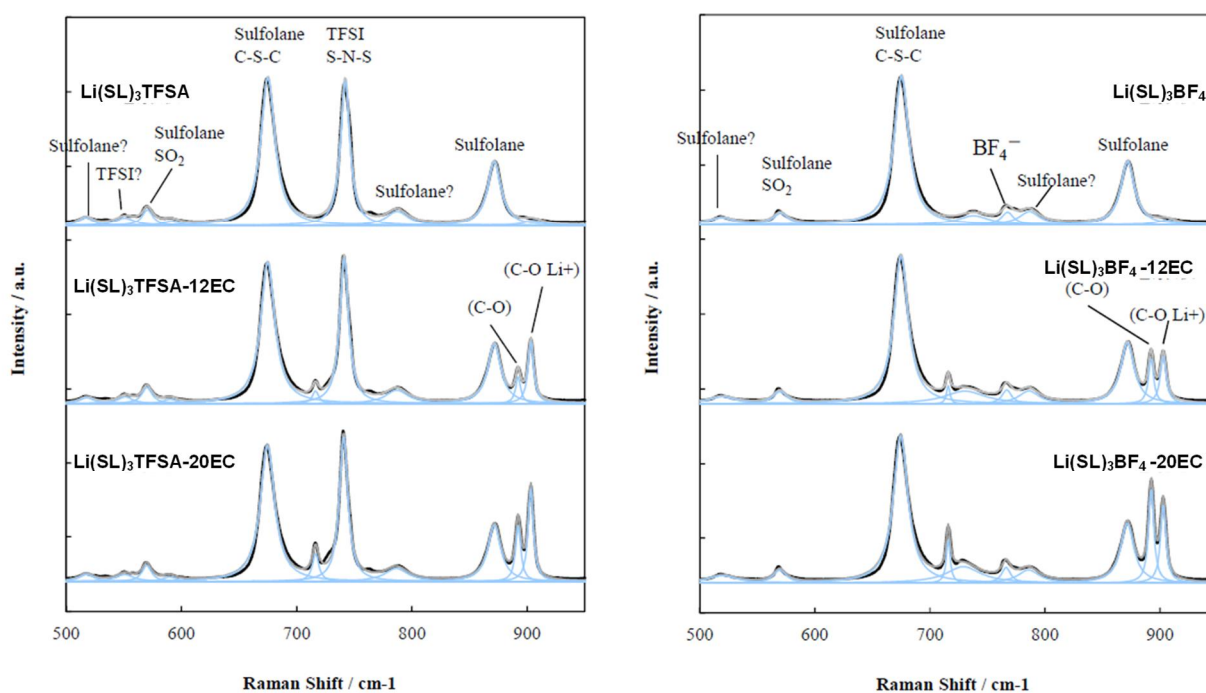


図 8 スルホラン電解液の Raman 分光スペクトルにおけるピーク分離の一例

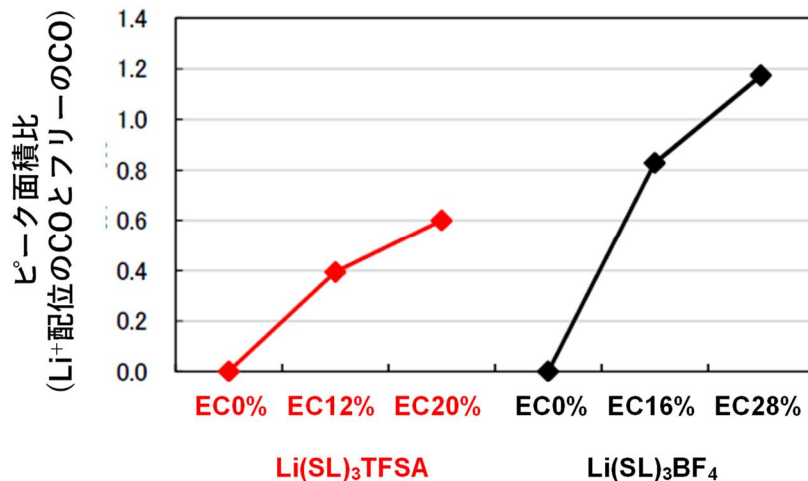


図9 スルホラン電解液のラマン分光スペクトル(広域)

3.2 (実施項目 2) 大面積電極における不揮発性電解質の均一分布のための電池設計

先行研究で開発した不揮発性電池はエネルギー密度を指向し、負極中の Si 合金比率が高く、さらに厚膜化により、単位面積当たりの電極容量を高めた電極仕様を採用していた。ただし、先行仕様では厚膜のために電極内部への電解質均一分布に課題があると考えられる。加えて、充放電中の負極の体積膨張量が大きくなり、充放電サイクル後に電極にしわが発生し、一部試料では、微細構造破壊が進行したため、容量維持率が低いことが課題であった。そのため、充放電サイクル寿命とエネルギー密度を両立する電解質を検討した。

初めに、これまでの実験取得データおよび社外論文でのデータを整理し、Si 系負極を用いた面積当たりの電極容量と 100 サイクルの充放電試験後の容量維持率との関係をプロットした。その結果を図 10 に示す。各々のプロットで条件が異なるが、面積当たりの電極容量が多いほど容量維持率が下がる傾向にあった。この傾向と、中間目標(容量維持率 70% @ 21/06)より、電極容量はおおよそ 3.5 mAh/cm² まで下げる必要があると考察した。

続いて、上記で得た 3.5 mAh/cm² の設定条件で高エネルギー密度を見通せる負極中の Si 合金量を設計した。図 11 に Si 合金比率とその際のエネルギー密度設計値の関係性を示す。図 10 より研究目標である 300 Wh/kg を見通すための Si 合金比率は 30 % 以上であり、本 PJ ではこれを設計仕様に採用することとした。最後に、本条件を基に電極厚み、電解質層となるセパレータ厚みを設計した。不揮発性電解質を含むセパレータ層厚みを 20 μm 以下とすることで、302 Wh/kg が得られることがわかった(表 10)。そのため後述の実験ではセパレータ部分の厚みを 20 μm を適用した不揮発性電池を試作することとした。

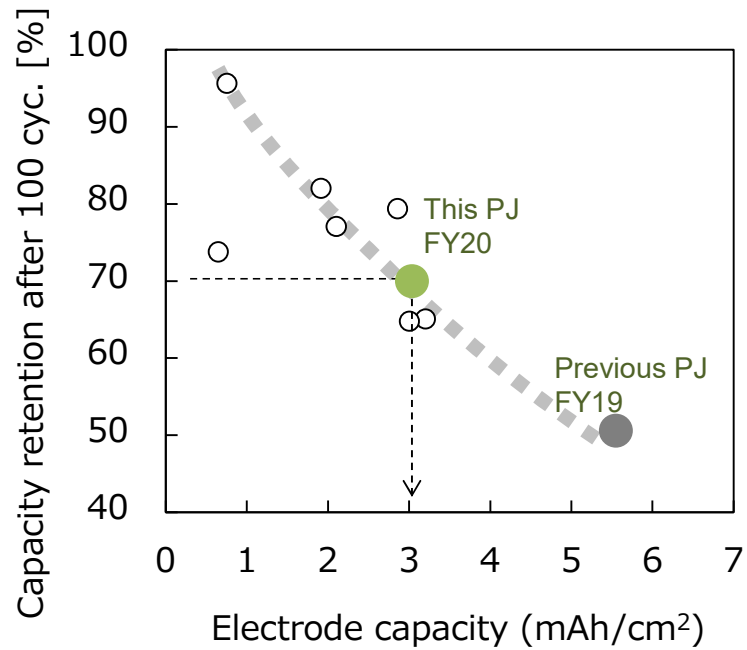


図 10 Si 含有負極を用いた LIB の面積容量とサイクル試験時の容量維持率の相関。データは実測及び論文値からの抽出値。

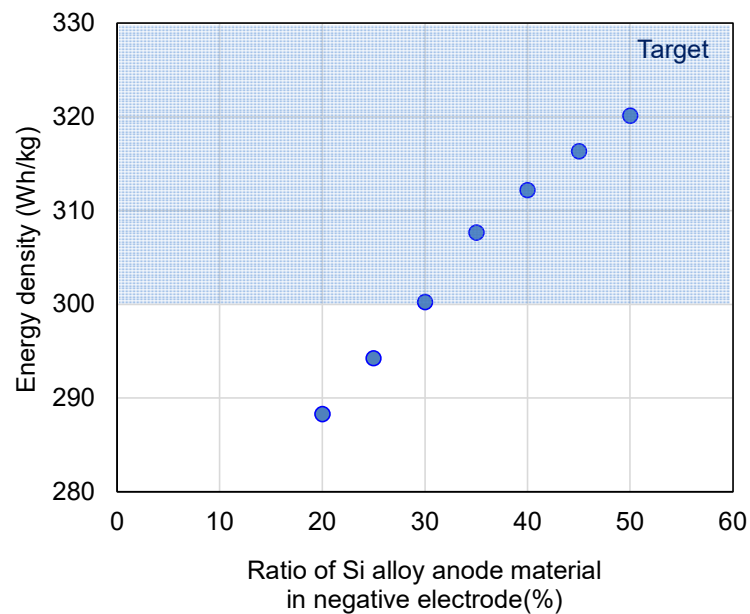


図 11 エネルギー密度の設計値と負極中の Si 含有量の相関性。仮説：正極の重量当たりの充電容量 215 mAh/cm², 塗布量 17.5 mg/cm². 負極および正極の容量比=1.1 負極の不可逆容量：15%。

表 10 電池設計パラメータ

	Previous PJ	This PJ	
Anode composition	Si alloy/Graphite = 50/50	Si alloy/Graphite = 70/30	
Anode loading amount (mg/cm ²)	10.5	6.2	6.2
Areal capacity (mAh/cm ²)	6.1	3.5	3.5
Electrolyte/ Separator layer(μm)	25	25	20
Energy density (designed value) (Wh/kg)	304	293	302

3.3 実施項目 3)不揮発性電解質の均一分布を実現する製造プロセス

3.3.1 電池単極の電気化学特性

(実施項目 2)で設計した仕様に従い、電極を試作し、不揮発性電解質を均一分布させることでその設計容量発現の確認を実施した。評価に用いた正極は、Ni 組成の高い NCM 系正極活物質、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であり、以降、高 Ni-NCM と略記する。これに、導電剤と PVDF バインダを混合し、NMP を溶媒として、正極スラリを調製した。正極スラリを Al 箔上に塗布し、熱風乾燥炉中で NMP を乾燥させた。得られた電極を、熱ロールプレス機に通して、所定の密度になるまで合剤層をプレスした。得られた正極を電池に使用した。負極は、Si 合金と黒鉛の混合材料からなり、これらを重量比で 30 : 70 で混合し、ポリアミドイミド(PAI)バインダを混合し、NMP を溶媒として、負極スラリを調製した。負極スラリを Cu 箔上に塗布し、熱風乾燥炉中で NMP を乾燥させた。得られた電極を、熱ロールプレス機に通して、所定の密度になるまで合剤層をプレスした。熱プレスをした後に、所定の寸法に電極を切断した。これを、 300°C の真空下で 30 分間熱処理を施し、PAI バインダを硬化させた。得られた負極を電池に使用した。

(実施項目 2)で設計した電極での空隙に対して不揮発性電解質が均一に分布されるかを確認するため、作製した正極ないし負極を $\phi 15\text{mm}$ に打ち抜き、(実施項目 1)で不揮発性を確認した電解質(例： $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA}-20\%\text{BC}$)を含浸した後、リチウム箔を参照極および対極とした三極式モデルセルを作製し、正極および負極の動作電位範囲での放電容量を評価した。図 12(a)(b)に結果を示す。図中の破線は、材料仕様から見積もられる負極ないし正極の設計容量を示すが、本試験で作製した電極では設計値通りの放電容量が得られていることがわかる。これは、電極作成後に電極に含浸させた電解質が均一に浸透していること、さらに電解質と活物質間で顕著な不可逆反応が進行しないことを意味している。

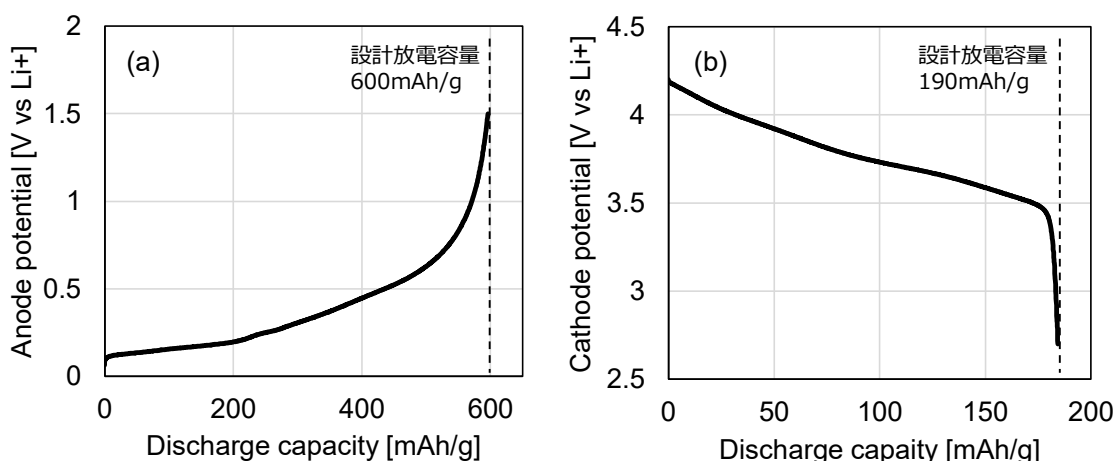


図 12 単極での放電曲線(0.05C レート) : (a)高 Ni 含有正極および(b) Si 合金-黒鉛負極。

以上より、本プロセスで作製した正極および負極を用い、表 10 に示した仕様で大型電池を試作することで 300Wh/kg を見通せることが示唆された。

3.3.2 電極中の電解質分布を評価するための電気化学手法の検討

大容量ラミネートセル製造プロセス確立に向けた課題として、電極面積大型化、多積層化の際にも不揮発性電解質の均一分布を担保することが挙げられる。均一分布担保には、電極内の電解

質分布を定量的に評価する手法の確立が必要と考え、後述の(実施項目5)と併せて、電極内の電解質分布の評価手法について検討した。作製後に電極を解体し、SEMや細孔分布で電解質や空隙分布を評価することは可能であるが、大型セルを構成する電極の一部の局所情報の評価となるため、実際の製造工程での活用は難しい。そのため、作製後の電極の電気化学評価から、電解質分布を評価する手法を検討した。電解質分布が不均一化すると電極内のイオン伝導性が低下すると予想されるため、電極内のイオン伝導性を簡易評価する電気化学構成として対称セルを採用し、電気化学インピーダンス(Electrochemical impedance ; EIS)測定[10,11]によりイオン伝導性の定量評価を試みた。図13は電極内のイオン伝導抵抗の評価構成とその評価結果を示す。

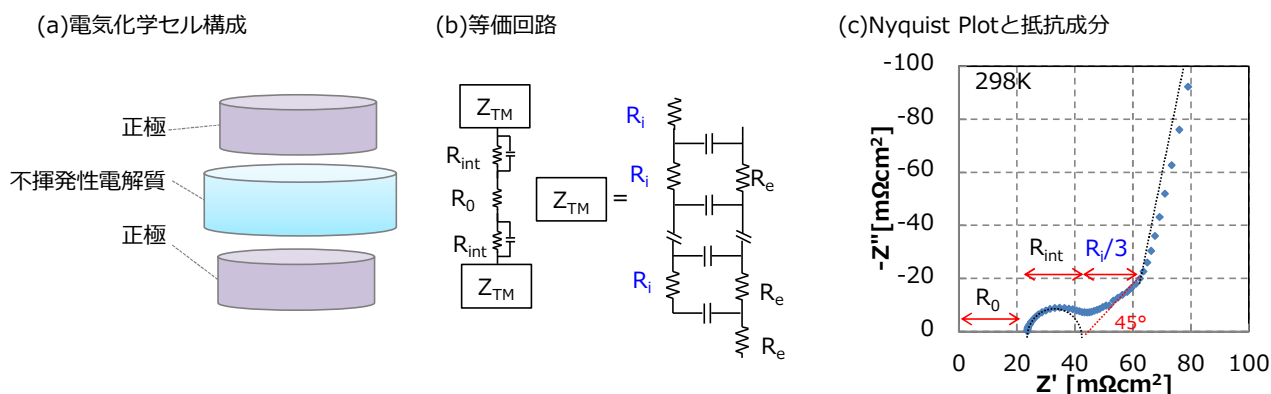


図 13 (a)電極内のイオン伝導性評価のための対称セル、(b)EIS における等価回路、(c)正極対称セルの Nyquist Plot 例

図13(a)は対称セルの一例として、未充電の正極2枚で不揮発性電解質シートを挟んだ構成を示したものである。図13(b)は対称セルにおける抵抗成分を等価回路で示したものであり、不揮発電解質シートの抵抗(図中 R_0)の他、電解質と正極間の接触抵抗(R_{int})と電極内部の抵抗成分(Z_{TM})の直列回路となっている。ここで正極は複数の正極活物質が電子伝導経路(導電助剤)とイオン伝導経路(電解質)で接続されているため、その抵抗成分 Z_{TM} は、電極中の電子伝導抵抗(R_e)とイオン伝導抵抗(R_i)図中のようにはしご型の等価回路で示すことができる。図13(c)は対称セルに対して10mVの振幅で交流信号を印可した際のインピーダンス成分をNyquist Plotとして示したものである。高周波域の電解質シート抵抗(R_0)に加え、 R_{int} による半円、その後、はしご状の等価回路に特有の45°の傾きのインピーダンス形状となっている。ここで、電子伝導抵抗はイオン伝導抵抗に比べて2-3桁以上低いため無視することができ、45°の傾きのインピーダンス部分の実数、虚数成分として電極内のイオン伝導抵抗 R_i を評価することができる。

本手法の有効性を評価するため、意図的に電解質分布の異なる二種類の正極を準備し、 R_i を比較した。ひとつは、正極塗工時にスラリ内に電解質成分を導入し、塗工後乾燥させた正極、もう一つは、正極塗工後に形成される空隙に電解質成分を含浸させるプロセス(図14)で作成した正極である。

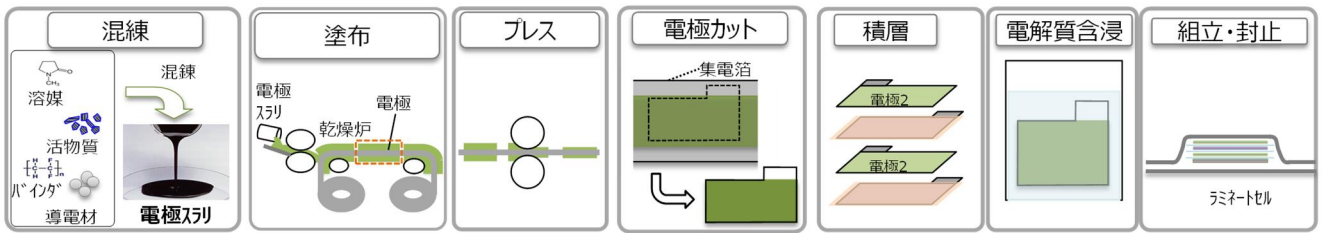
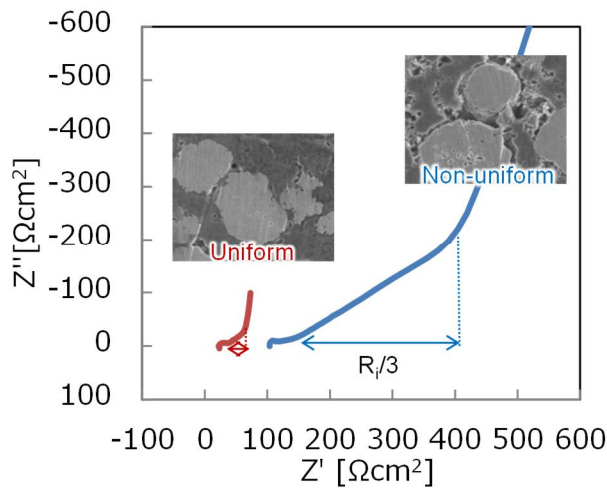


図 14 不揮発性電解液を用いたラミネートセルの製造工程

インピーダンス形状から電極内のイオン伝導抵抗(R_i)を導出した結果を図15に示す。塗工時のスラリ内に電解質を導入した正極(図中のNon-uniform)では、電極内に乾燥時に形成した空隙が見られ、イオン伝導経路である電解質が不均一分布しており、結果としてLiイオン伝導抵抗が高いが、電解質分布の均一化のために図14の工程で空隙への電解質含浸を施した正極では R_i が約1/10に低減していることがわかる。これより、電極内の電解質分布の均一性が、電極内イオン伝導抵抗という指標で定量評価できることが示唆された。

(a)電解質分布の異なる正極のNyquist Plot



(b)Liイオン伝導抵抗比較

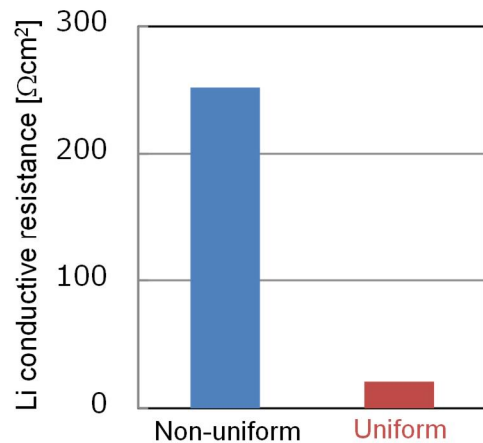


図 15 電解質分布の異なる正極の電気化学インピーダンス測定結果

3.4 (実施項目 4) 不揮発性電解質の材料仕様と電池性能の相関性の明確化

3.4.1 小型ラミネートセルの試作

3.3.1 で評価した電極へ前述のアラミド製セパレータを採用し、ラミネートセル用の電極群を作製した。端子は正極が Al 製、負極が Ni 製で、封止性確保のため、ラミネートフィルムと接触する部分に PP フィルムを貼り付けた。電極群をラミネートフィルムに挟み込み、注液用の一辺を残し、三辺(タブ部分を含む)をラミネート封止装置にて 180°C で熱封止し、注液前ラミネートセルとした。注液前乾燥として、60°C で 20h 真空乾燥させ、電極群の理論空孔体積に対して 300% の電解液を注液し、真空封止した。

本研究では、構成材料のスクリーニング用として、電極面積が 12 cm²、設計容量 32.4mAh の小型ラミネートセル(以下、0.1Wh 級セル)、大容量電池特性評価用として、片面電極面積が(35cm²)、積層数が正極 3、負極 4 の大型ラミネートセル(以下 1Wh 級セル)をそれぞれ作製した。

3.4.2 ラミネートセルでの性能評価

開発した電解質がセルに求められる充放電サイクル特性を満たすかを判断するため、以下に示す初期性能試験と寿命試験を実施した。

(i)初期化条件

作製した LIB は、16h、25°C 放置後に初期化した。充電は、まず、設計容量換算で 0.005C で 10h の定電流充電(Constant Current; 以下 CC 充電)をし、その後、上限電圧 4.2V、電流値 0.05C、終止条件 0.005C の定電流-低電圧充電(Constant Current-Constant Voltage ; CC-CV 充電)した。放電は、下限電圧 2.5V で電流値 0.05C の CC 放電した。ここで電流値の単位[C]は充放電中の電流レートを示すものであり、1 時間でセルの定格容量を充電ないし放電する電流値を 1C とする。

(ii)エージング条件

充電は、上限電圧 4.2V、電流値 0.05C、終止条件 0.005C の CC-CV とし、放電は、下限電圧 2.5V で電流値 0.05C の CC 放電とした。本報では、本条件で評価した放電容量を「定格容量」とした。

(iii)寿命試験

寿命試験は、25°C 環境下で充放電サイクル試験を実施した。サイクルの充電条件は、上限電圧 4.2V、電流値 0.5C、終止条件 0.005CA の CC-CV とした。放電条件は、電流値 0.5C、終止条件 2.5V とした。各充放電間の休止は 30 min とした。この条件での充放電サイクルを 20 回繰り返した後、(ii)と同じ条件で定格容量を評価し、これを 5 回繰り返す、合計で 0.5C 充放電サイクル 100 回と、0.05C での容量確認を 5 回実施した。充放電サイクル前の定格容量比との比率を「容量維持率」と定義する。本報では 100 サイクル 0.5C で充放電を繰り返した後の定格容量(図中の 105 サイクル目)の容量維持率を寿命特性の指標とした。

評価したセルの一部は寿命試験前後で交流インピーダンス測定を実施し、電解質および電極に関連する抵抗成分の変化を評価した。

(実施項目 3)で評価した 300Wh/kg 級の電極仕様(Si 合金-黒鉛混合負極、高 Ni NCM 正極)を用いた 0.1Wh 級セルを試作し、電解質組成がサイクル寿命に及ぼす影響を評価した。図 16 に先行研究で開発したグライム系電解質(Li(G4)TFSA-45PC)と本研究で抽出したスルホラン系電解質(Li(SL)₃TFSA-20BC)をそれぞれ適用したセルのサイクル特性結果を示す。本測定では、初回および 20 サイクル毎に低レート(0.05C)で定格容量を測定し、その間は 0.5C で充放電サイクルを繰り返しているため、21 サイクル毎にスパイク上の容量維持率上昇がみられる。図中では充放電サイクル試験開始前の定格容量値(0.05C で評価)で、各サイクルでの容量を規格化した。本研究では、100 サイクル充放電後の定格容量と初期に評価した定格容量の比をサイクル寿命特性の指標とし

た。

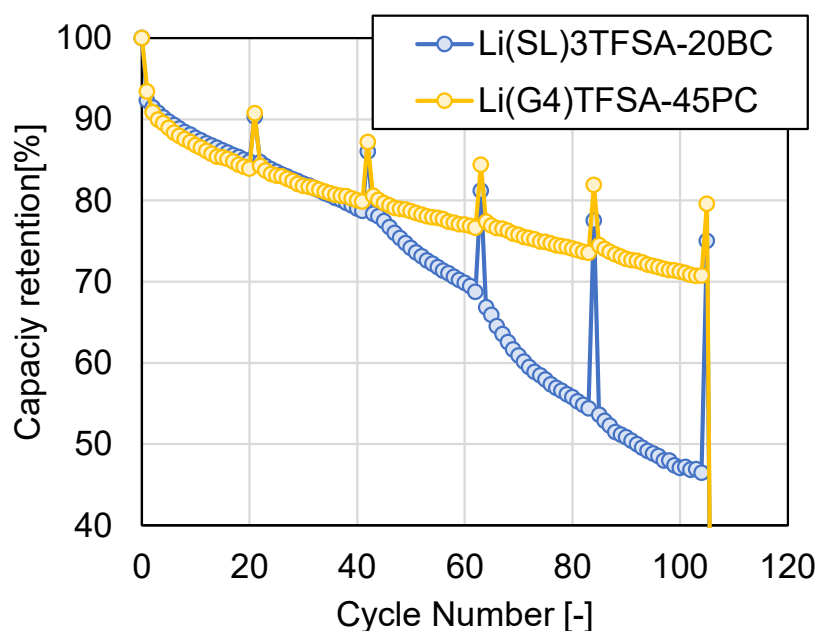


図 16 0.1Wh 級ラミネートセルの容量維持率のサイクル数依存性。充放電時の下限電圧 = 2.5V。

図 16 において充放電サイクルが 40 サイクルまでは、電気化学的安定性が期待されるスルホン電解質を用いた $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA-20BC}$ の容量維持率は比較の $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSA-45PC}$ と同等の性能を示す一方、40 サイクル以降、容量維持率が急落し、100 サイクル時点の維持率は 80%を下回り、 $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSA-45PC}$ の容量維持率を下回る結果となった。この容量急落を抑制することで、 $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSA-45PC}$ を超える容量維持率を達成できると考え、両者の電気化学特性や被膜状態を比較評価することで、容量急落の要因を考察した。

図 17 には図 16 で比較した 2 つのセル($\text{Li}(\text{G4})\text{TFSA-45PC}$ 、 $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA-20BC}$)の 20 サイクル毎の 0.05CA レートでの放電曲線を示す。図 17(a)の $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSA-45PC}$ に比べて、 $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA-20BC}$ の容量低下が大きいことや、高 SOC 領域での放電曲線はサイクル数に依らずほぼ一致しているが、低 SOC 領域で差異が生じていることがわかる。図 17(c)~(d)については次節で説明する。

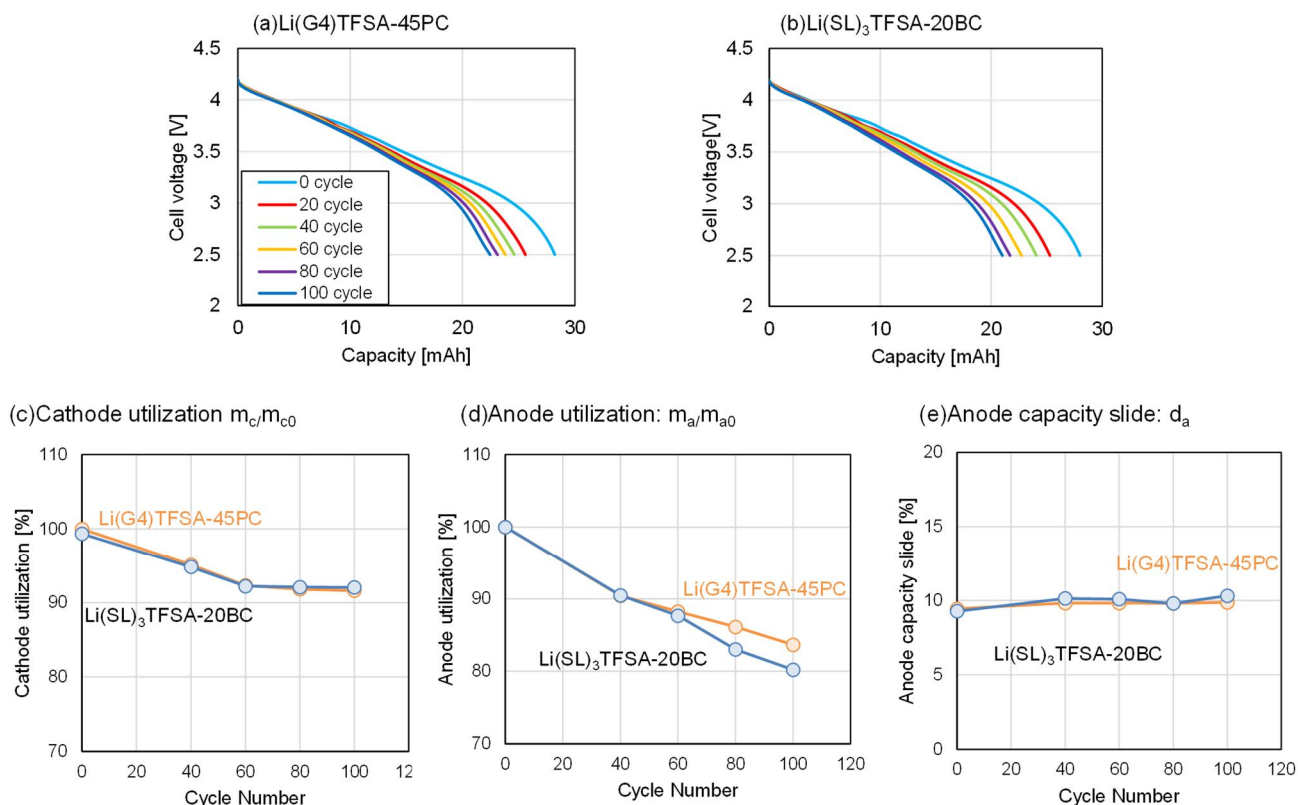


図 17 充放電試験中の放電曲線の変化：(a) Li(G4)TFSA-45PC、(b) Li(SL)₃TFSA-20BC と放電曲線解析による劣化パラメータのサイクル数依存性。(c) 正極利用率、(d) 負極利用率、(e) 容量ずれ

3.4.3 放電曲線解析による劣化要因検討

これら放電曲線の変化に対し、放電曲線解析法を用いて、劣化要因の推定を試みた。放電曲線法とは低レートで取得した正極および負極の放電曲線を用いて、充放電試験中のセル全体の放電曲線をフィッティングし、充放電サイクル途中の正極および負極の有効利用率、および負極表面に形成される被膜(SEI; Solid-Electrolyte-Interphase)による正極と負極の容量ずれを定量的に評価することで、非破壊で電池内の劣化反応情報を得るための解析手法である[12]。図 12 で取得した未劣化の正極および負極単体の放電曲線を用いて、図 17(a)(b)の放電曲線に対して、放電曲線解析を実施し、放電時の正極ないし負極の活物質利用率の変化と、容量ずれの変化をサイクル数に対して評価した。図 17(c)(d)(e)はそれぞれ、正極活物質の利用率、負極活物質の利用率、容量ずれのサイクル数依存性を示す。図 17(c)(d)では 0 サイクル時点の利用率を 100%とした。40 サイクルまでは両セルのパラメータは同等であったが、Li(SL)₃TFSA-20BC の容量急落が生じた 60 サイクル以降で差異が生じた。すなわち、Li(G4)TFSA-45PC における正負極の利用率は、70 サイクル以降で低下が抑制される傾向にあるのに対し、Li(SL)₃TFSA-20BC では単調に低下し続け、電極界面ないし、電極構造自体の劣化が進行していることが示唆された。

図 18 に充放電サイクル前後での Li(SL)₃TFSA-20BC セルの EIS 試験結果を示す。充放電前後で高周波数域での抵抗に大きな違いはない一方、電極での電荷移動抵抗に由来する円弧がサイクル試験によって増大しており、正極および負極と電解質界面での電荷移動が阻害されていることがわかり、図 17(c)(d)の傾向と合致する。

以上で得られた結果から、負極およびその界面における材料劣化が容量低下の主要因と考え、解体分析による要因特定に移行した。

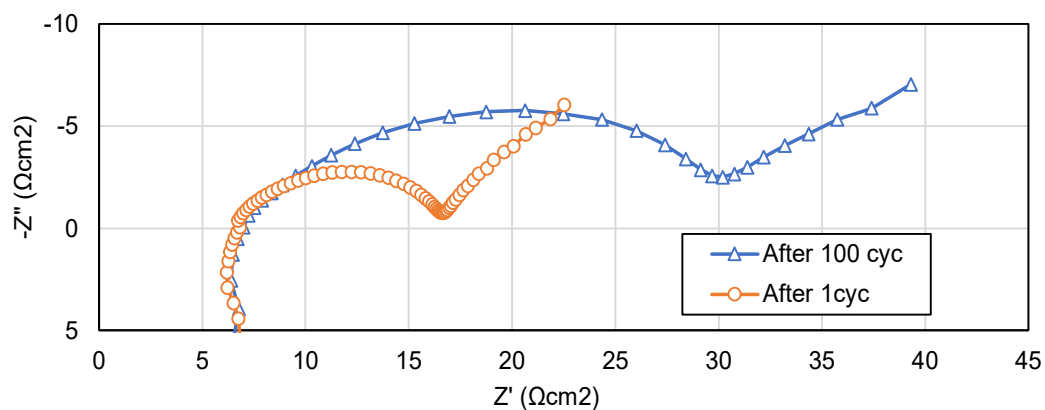


図 18 充放電サイクル前後の Li(SL)3TFSA-20BC 電解質適用セルの交流インピーダンス測定結果

図 17(c)および(d)より、容量維持率の急落要因として、正極及び負極での電極利用率低下が考えられた。その要因としては、1)過度な被膜形成による特定活物質の失活、2)充放電に伴う電極構造破壊、が考えられる。本報告では、1)について解体負極の XPS、2)について負極断面の断面 SEM 観察を実施し、仮説検証を進めた。

3.4.5 負極劣化解析

電解液組成が、負極表面に形成される被膜(SEI)組成に及ぼす影響を評価するため、3.4.2に記載した(i)から(iii)まで実施したセルから負極を取り出し、その表面の化学状態を XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)で評価した。XPS の評価では、Li(SL)₃TFSA-20BC、Li(G4)TFSA-45PC をそれぞれ適用した同一仕様のセルに対して、充放電前、1 サイクル充放電後、100 サイクル充放電後の負極を準備し、グローブボックス内でエチレンカーボネートと炭酸ジメチルの混合溶液で電極を洗浄し、大気非暴露のまま XPS 装置にセットした。

また、充放電試験前後の電極構造変化を確認するため、負極サンプルの断面を SEM によって観察した。小片に加工した負極に対し、Ar イオンミリング装置を用いて断面を平滑化し、電界効果型走査電子顕微鏡(FE-SEM、日立製 S-4800)を用いて形態を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光分析(EDX)を用いて SEM 観察像内の元素情報を得た。

図 19 には、充放電サイクル前、1 サイクル後、100 サイクル後の負極表面状態を XPS を用いて解析した結果を示す。図中では、C、Li、F、O、S に関するスペクトルを示す。表 10~13 には元素スペクトル毎の化学結合種比率を示す。各スペクトルの解釈と、電解質による生成被膜の違いについて以下に示す。

(a)C：電解質種類に依らず、充放電サイクル前は黒鉛負極に由来する C-C ピークが観測され、充放電に伴う被膜形成に由来して、O-C=O ピーク(VC、PC 分解由来)が観測される。ピーク強度は同等と解釈できる。

(b)Li：充放電に伴い、Li 金属(黒鉛内に挿入したものも含む)と、被膜由来の Li 化合物(Li-F、Li₂O、LiOH)に由来する高 Binding Energy ピークが観測される。Li(SL)₃TFSA-20BC に比べて、Li(G4)TFSA-45PC の方が Li 化合物のピーク強度が高まっており、被膜形成による Li イオン失活が比較的進行しやすいことが示唆される。

(c)F：Li と同様の理由で、充放電に伴い LiF 由来のピーク強度が高まっている。

(d)O：充放電に伴い、黒鉛表面末端の酸素含有官能基(C=O、O-H)が消失し、被膜成分である C=O ないし Li₂O が観測される。Li(SL)₃TFSA-20BC に比べて、Li(G4)TFSA-45PC の方がピーク強度が高く、酸素を多く含むグライムや PC の分解が進行していることが示唆される。

(e)S：充放電に伴い、Li 塩およびスルホランの分解生成物である硫黄が被膜内に取り込まれており、スルホランを用いた Li(SL)₃TFSA-20BC でのピーク強度が高い。

(a)(d)(e)より、100 サイクルの充放電サイクルに伴い、電解質主成分である、G4 や SL やカーボネート系の低粘度化溶媒の還元分解が進行しているものの、被膜由来の XPS ピークに大きな差異はなく、両者の分解進行度に大きな違いはないと考えられる。一方、Li(G4)TFSA-45PC の方が被膜内に Li イオンが多く取り込まれている様子が確認される。この要因の仮説として、双方の電解質内での Li イオンの輸送挙動の差が影響している可能性がある。Li(G4)TFSA-45PC の主成分である Li(G4)TFSA では、Li イオンと G4 や TFSA イオンの間で強い相互作用が発生し、これらが一体となって並進運動することで電解質内を伝導する一方、Li(SL)₃TFSA-20BC の主成分である Li(SL)₃TFSA では、Li イオンと SL および TFSA の相互作用が弱く、SL と TFSA が形成する架橋構造の中を独立してホッピング伝導することが知られている[14、15]。そのため、負極表面で電解質が還元分解され被膜を形成する際、Li(G4)TFSA-45PC では G4 と強い相互作用を有する Li イオンが取り込まれやすく、Li(SL)₃TFSA-20BC では Li イオンが取り込まれにくかったと考えられる。上記の仮説実証には、実験および解析データの拡充が必要であり、不揮発性電池内の劣化現象解明に向けて継続して検討を進める。以上の XPS および HX-PES 結果では、Li(SL)₃TFSA-20BC と

Li(G4)TFSA-45PC で形成される被膜組成の違いが明確になった一方、図 16 で見られた充放電サイクル試験における Li(SL)₃TFSA-20BC での容量急落要因を示唆する情報は得られなかった。

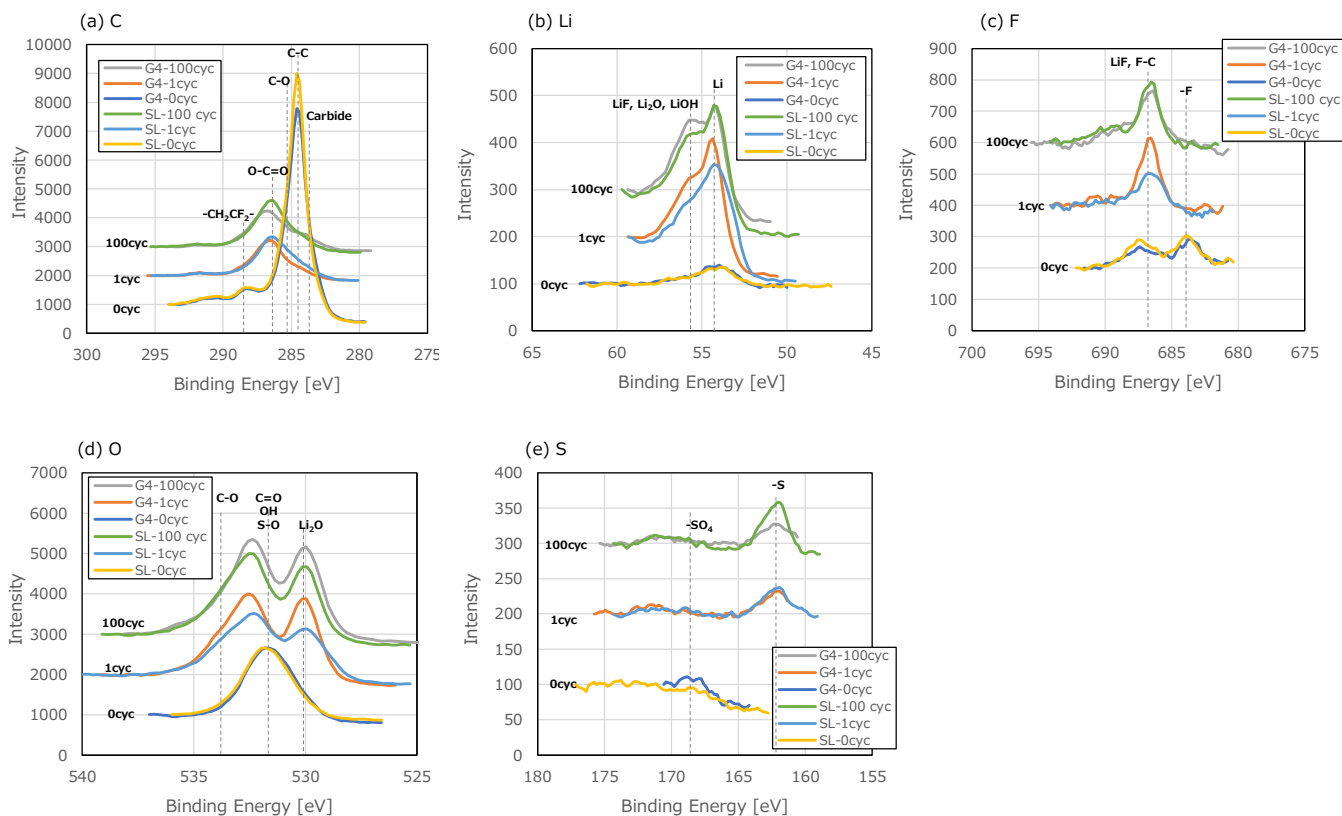


図 19 負極表面の光電子スペクトル：電解質 Li(G4)TFSA-45PC および Li(SL)₃TFSA-20BC、充放電サイクル回数 0、1、100、評価元素(a)C, (b)Li, (c)F, (d)O, and (e)S。

表 11 XPS における元素構成比率

Cell	Electrolyte	Cycle number	Li	C	O	F	S
G4-0cyc	G4-PC-3%VC	0	7.3	81.8	10.3	0.5	0.1
G4-1cyc		1	48.3	26.6	23.9	0.9	0.3
G4-100cyc		100	43.4	30.2	25.3	0.9	0.2
SL-0cyc	SL-BC-3%VC	0	5.6	84.4	9.5	0.5	undetected
SL-1cyc		1	45.3	33.7	20	0.7	0.3
SL-100cyc		100	44	33.6	21.2	0.8	0.4

表 12 XPS における C 化合物構成比率

Element	C					
	Carbide	C=C	C-O, C=O	O-C=O	-CH ₂ CF ₂ -	-CFHCF ₂ -
G4-0cyc	18	51	18	9	4	-
G4-1cyc	-	23	47	26	-	4
G4-100cyc	-	30	51	17	-	2
SL-0cyc	13	53	23	7	4	-
SL-1cyc	-	20	72	5	-	3
SL-100cyc	-	29	51	16	-	4

表 13 XPS における Li および F 化合物構成比率

Element	Li		F		
	Li	LiF, Li ₂ O, LiOH	-F	LiF	F-C
G4-0cyc	7.3	81.8	42	58	
G4-1cyc	48.3	26.6	-	100	
G4-100cyc	43.4	30.2	-	86	14
SL-0cyc	5.6	84.4	46	54	
SL-1cyc	45.3	33.7	-	69	32
SL-100cyc	44	33.6	-	71	29

表 14 XPS における O および S 化合物構成比率

Element	O			S		
	Li ₂ O	C=O, OH, S-O	C-O	-S	-SO ₃	-SO ₄
G4-0cyc	7.3	81.8	42	-	100	-
G4-1cyc	48.3	26.6	-	65	-	35
G4-100cyc	43.4	30.2	-	76	-	24
SL-0cyc	5.6	84.4	46	-	-	23
SL-1cyc	45.3	33.7	-	77	-	23
SL-100cyc	44	33.6	-	77	-	51

図20に各サイクルにおける負極膜厚変化を示す。As-madeおよび20、40、60、80、100サイクル後のセルから取り出した負極に対し、中心部と四隅の計5点の厚みを計測し、その平均値をプロットしている。また、標準偏差をエラーバーとして示す。Li(G4)TFSA-45PCでは、充放電を繰り返すことで負極厚みは緩やかに増大する一方、Li(SL)₃TFSA-20BCでは60サイクル以降、厚みが急激に増大したことが明らかとなった。これは、充放電に伴う体積変化に対し電極材料が追従できず、凝集体が破壊され、物理的に孤立した結果、電極内の空隙が増大し厚みが増大したと考えられる。

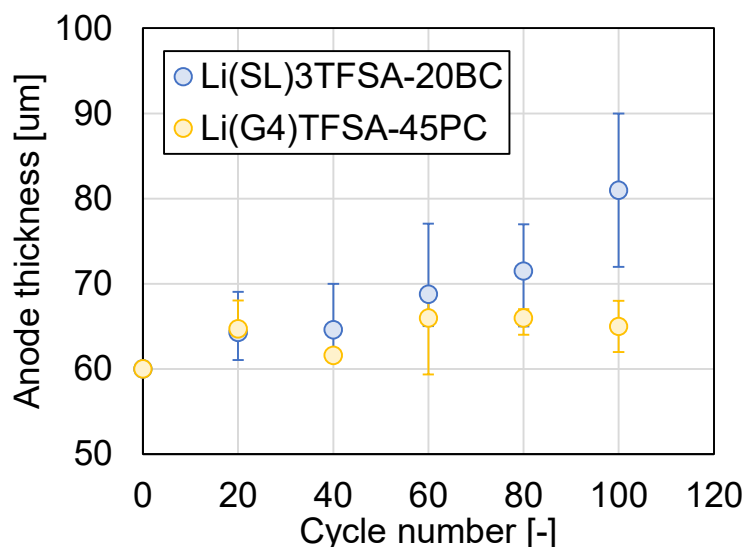


図 20 Li(G4)TFSA-45PC および Li(SL)₃TFSA-20BC を適用したラミネートセル内の負極の膜厚変化

図 21 に充放電サイクル前後の負極断面 SEM 観察像を示す。(a)および(d)は充放電サイクル前、(b)(d)は Li(G4)TFSA-45PC セルの 100 サイクル充放電後、(c)(f)は Li(SL)₃TFSA-20BC セルの 105 サイクル充放電後、の負極断面像である。(a)から(c)は電極全体像、(d)から(f)は活物質粒子周囲の拡大像である。同時に実施した SEM-EDX 分析により拡大像におけるコントラストの濃い粒子が黒鉛(図中 C)、淡い粒子がシリコン(Si)であり、これら活物質粒子周囲にバインダが結着された構成となっている。電極全体像において、充放電前の(a)に比べ、充放電を繰り返した(b)ないし(c)では充放電に伴う体積変化による空隙増大、電極厚み増大が確認されるが、Li(SL)₃TFSA-20BC を適用した(c)で顕著であった。また、拡大像において、活物質粒子自体の割れは確認されていない一方、Li(SL)₃TFSA-20BC を適用した(f)において活物質粒子間の電極われが顕著であった。以上より、Li(SL)₃TFSA-20BC では、バインダの結着不足による構造破壊が進行し、これが図 16 の容量急落の要因であることが示唆された。

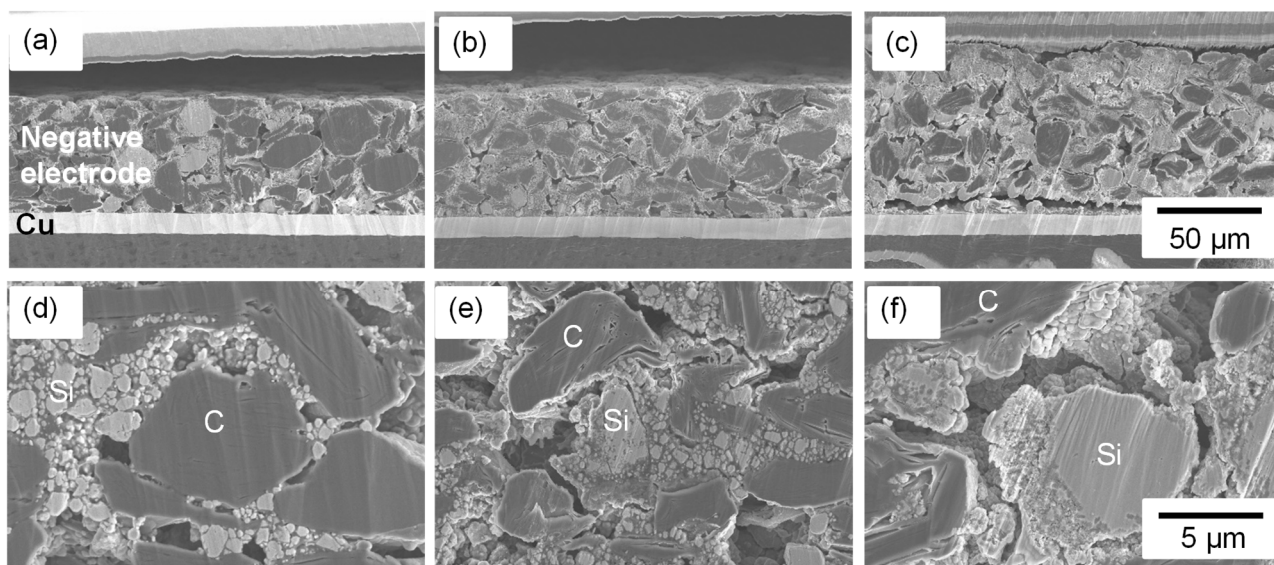


図 21 充放電サイクル前後の負極断面 SEM 像: (a)(d)劣化前電極(as-made), (b)(e)100 サイクル後の Li(G4)TFSA-45PC 含有セル, (c)(f)100 サイクル後の Li(SL)₃TFSA-20BC 含有セル。測定倍率は (a)(b)(c)が 500 倍、(d)(e)(f)が 5000 倍。

図 21 の電解質に用いた電極構成は全て同じである一方で、充放電後の電極構造に差異がみられた理由として、電解液の溶解度パラメータ(SP 値)の違いが想定された。G4 の SP 値が 7.4 に対して SL が 27.4 と大きな差異がある。バインダに用いている PAI の SP 値は NIMS の高分子データベース(PoLyInfo)[15]では 23.3 であり、SL に近く、SL を含むセルにおいて PAI が膨潤し電極破壊が進みやすいと推察した。

図 22 には、充放電に伴う電極の体積変化を抑制することを狙いとして、充放電サイクル時の下限電圧を 2.5V から 3.2V(Δ SOC : 100%→60%に相当)に変更した充放電サイクル試験結果を示す。下限電圧が 2.5V の図 13 と比較して、0.05C での定格容量は高く維持され、Li(SL)₃TFSA-20BC セルにおいても定格容量の急落はなかった。そのため、図 16 の容量急落には広い SOC 範囲で充放電する際に生じる電極体積変化に伴う電極構造破壊が影響している可能性が高いことが分かった。

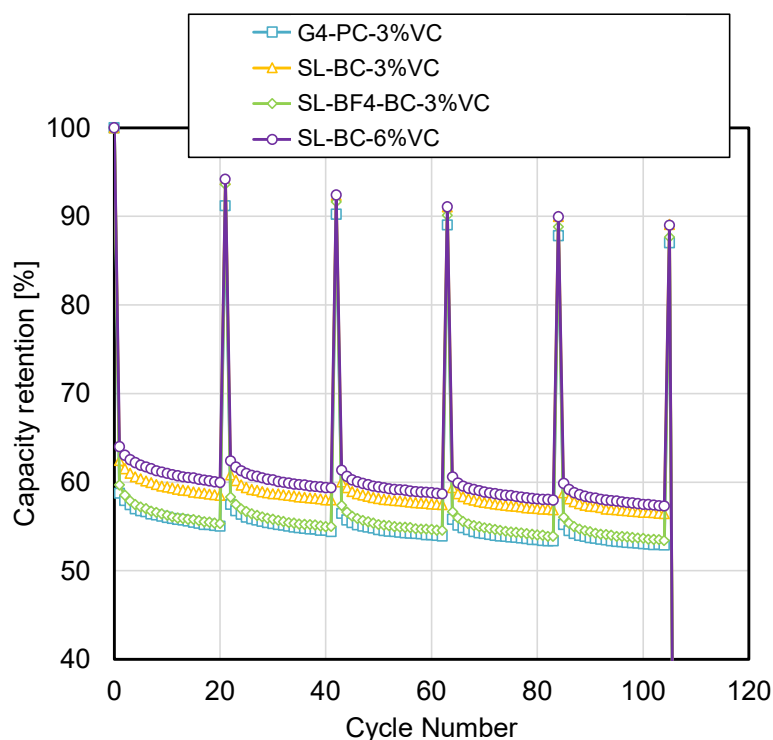


図 22 0.1Wh 級ラミネートセルの容量維持率のサイクル数依存性。充放電時の下限電圧=3.2V。

3.4.6 皮膜制御による負極耐久性の向上

推定要因のひとつである電極破壊の抑制を狙い、電解質組成を調整し、充放電試験を実施した。電極破壊抑制手法として、バインダ強度向上による電極構造の安定化を狙った。具体的には皮膜形成剤として知られる VC の添加量を従来の 3% から 6% に増大させた。その結果、VC 量を増大による被膜厚増大を狙ったセル(図 23 中の SL-BC-VC6%)では、容量急落が確認されず、図中の G4-PC-3%VC(上述の $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA}-20\text{BC}$ 同等)を上回る容量維持率を得るに至った。また、図 24 に示した劣化パラメータにおいて、正極および負極の利用率低下を軽減できていることが示唆された。

この SL-BC-VC6%セルにおける容量維持率向上の要因を考察するため、100 サイクル充放電後のセルを解体し負極の断面 SEM を観察した。図 25 には、SL-BC-VC3%(100 サイクル後容量維持率 80%)と SL-BC-VC6%セル(83%)の負極の断面 SEM 像を示す。本測定では、VC 量増大に伴う被膜厚み変化は観測できなかったが、VC 量を増大させた SL-BC-VC6%セルにおいて充放電後の電極膨張や粒子間界面破壊が抑制されていることが分かった。以上より、電解質組成改良に伴う電解質/電極界面制御により充放電時の電極安定性が向上し、長寿命化が達成できることを明らかにした。一方、本節で述べた長寿命施策は揮発性の高い添加剤に依るところが大きく、電解質としての本質的な性能向上のためには、その構成を再度見直す必要があると考えた。次節では、電解質組成と負極構造安定性の相関を考察し、電解質組成調整による長寿命化を検討した。

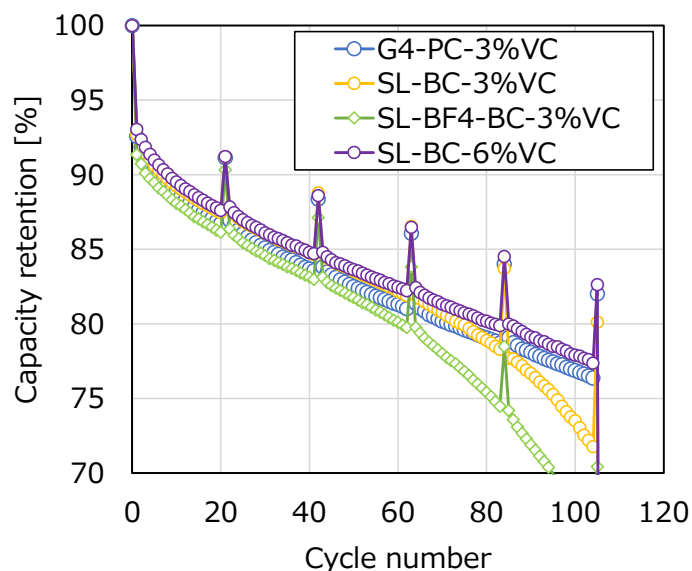


図 23 改良セルの容量維持率のサイクル数依存性。
(添加材量の影響)

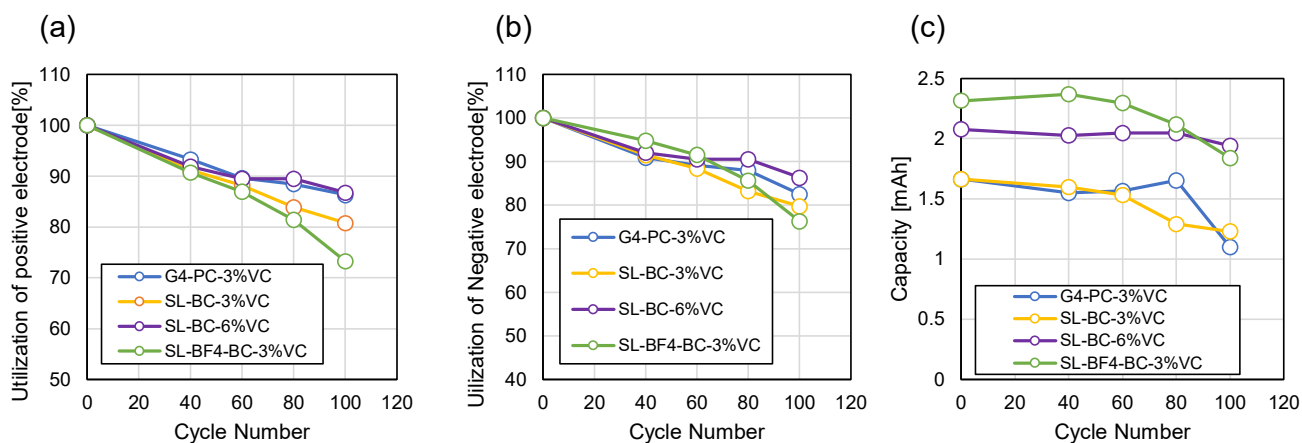


図 24 改良セルの劣化パラメータ (a)正極利用率、(b)負極利用率、(c)容量ずれ。

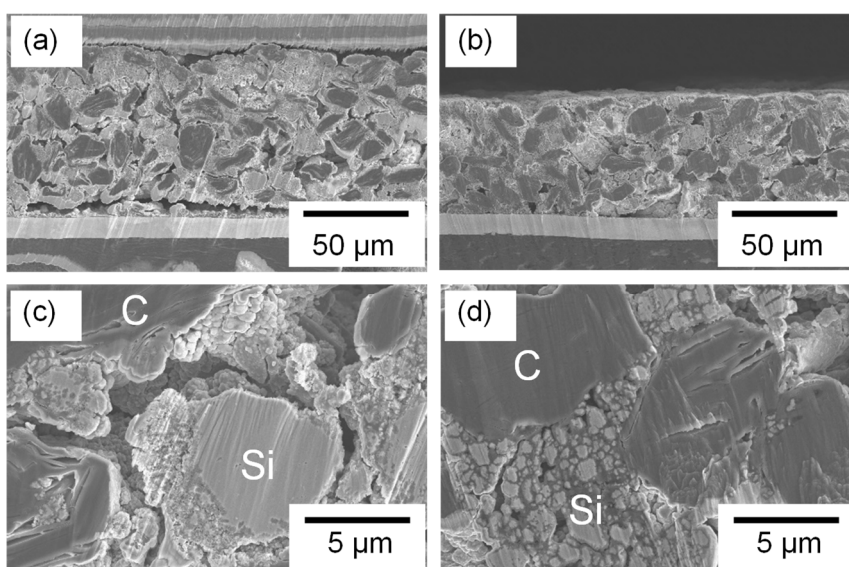


図 25 100 サイクル充放電後の負極断面 SEM 像:VC 添加量の影響。
(a)(c)SL-BC-3%VC、(b)(d)SL-BC-6%VC。

3.4.7 電解液に対するバインダ溶解度制御による負極耐久性向上

異なる電解質液種で負極構造の耐久性が異なる理由として、負極活物質を結着するためのバインダ(Poly Amide Imide ; PAI)の機械強度が電解質種で異なることを推定した。その仮説検証のため、異なる電解液に対するPAIバインダの溶解度と膨潤度を評価した。

バインダに用いるPAIのNMP溶液をアルミニウム(Al)プレート上に塗布、80°Cで乾燥後、Alプレートから剥離し、120°Cで2時間真空乾燥することでNMPを完全に除去し、厚みがおよそ200umのPAIフィルムを得た。実際の負極作製ではPAIバインダは300°Cで30分真空乾燥することでポリマー架橋を促進するが、本検討では、電解液に対するPAI材料の溶解度・膨潤度の差異を明確にするため、あえて架橋反応は実施していない。このPAIフィルムを3cm角に切断し、4種類の電解液(Li(G4)TFSA-45PC、Li(SL)₃TFSA-20BC、Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20EC)に浸漬させ、50°Cで50時間保持した。浸漬後の試料は炭酸ジメチルで洗浄後、乾燥し、電解液および炭酸ジメチルを除去した。浸漬前後の試料の寸法(縦、横、厚み)と重量を計測した。電解質の溶解度の指標として浸漬前後のPAIフィルム重量の変化率、膨潤度の指標として浸漬前後のPAIフィルム体積(縦×横×厚み)および乾燥後の重量の変化率を導出した。図26(a)(b)にそれぞれPAIフィルム体積変化率(Swelling ratio)と重量変化率(Weight loss)を示す。図中Li(G4)TFSA-45PCとLi(SL)₃TFSA-20BCに対するPAIフィルムの体積変化率、重量変化率を比較すると、Li(G4)TFSA-45PCに比べ、Li(SL)₃TFSA-20BCに対してPAIフィルムが膨潤しやすく、かつ、一部が溶出しやすいことが明らかとなった。本結果と図20および21より、Li(SL)₃TFSA-20BCを用いたセルでは、PAIバインダが電解液に対して親和性が高くバインダの結着力が減少したことで、充放電中の活物質体積変化に追従できず、構造破壊、容量低下が進行したと考えられる。一方、Li(SL)₃TFSA-20BCの低粘度化溶媒をBCからPC、ECに変更した電解液(Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20EC)に対し、PAIフィルムの体積変化率は同等であったが、重量減少率が抑制されることが分かった。

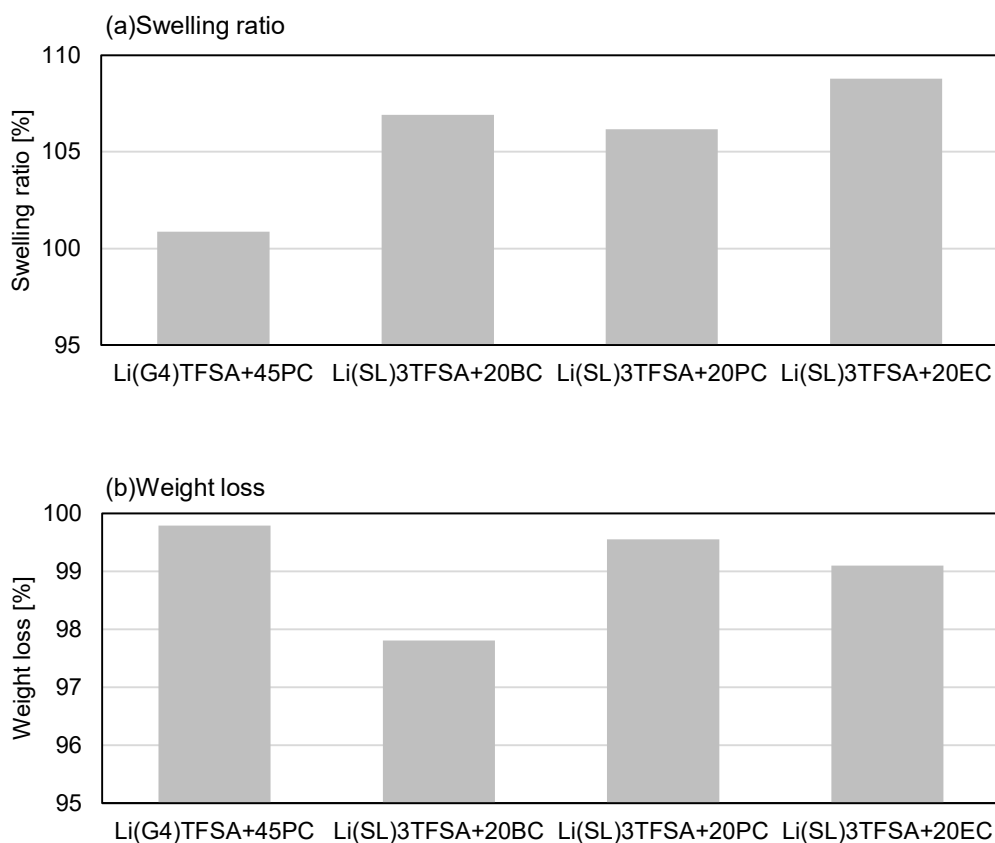


図 26 PAI フィルムの電解質に対する膨潤度・溶解度評価結果

図26の挙動を電解液物性から理解するため、溶解度パラメータの観点からPAIバインダの電解液に対する親和性を比較した。前述の通り、溶解度パラメータの近い材料ほど相溶性が高いことが知られており、本検討では、初めに、PAIの溶解度パラメータを算出し、これと表8に示した電解液を構成する溶媒種の溶解度パラメータとの差分を定量評価することで、相溶性を比較した。表15には溶解度パラメータ既知の複数の溶媒種に対するPAIフィルムの膨潤、溶解試験結果を示す。本結果を用いて解析したPAIフィルムのHSP(ハンセン溶解度パラメータ[16])を表16に示す。図27にHSPベクトル図を示すが、HSPは分散成分(δ_D)、極性成分(δ_P)、水素結合成分(δ_H)で示されており、これと表3の各溶媒のHSP成分との差分($\Delta\delta_D$ 、 $\Delta\delta_P$ 、 $\Delta\delta_H$)を算出した。その二乗和の平方根($(\Delta\delta_D^2 + \Delta\delta_P^2 + \Delta\delta_H^2)^{1/2}$)はPAIと電解液の溶解度パラメータの”距離”(HSP距離： R_a)ととらえることができ、相溶性の指標となる。

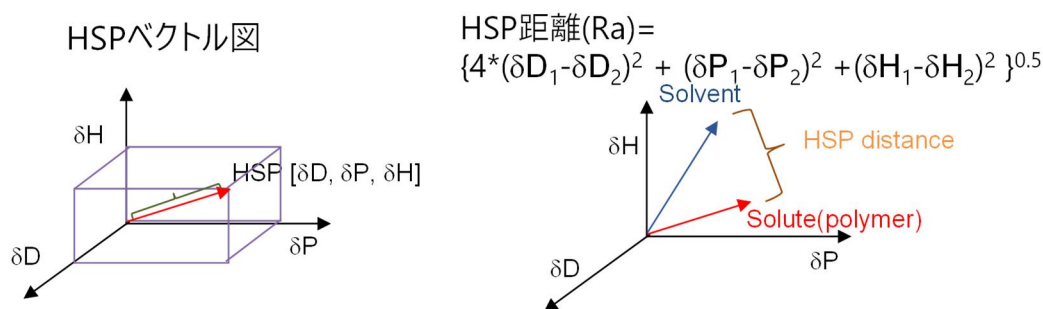


図 27 HSP ベクトル図と HSP 距離の概念図

その結果を、表16および17中の”トータル”として示す。表16において、Li(G4)TFSA-45PCとPAIの組み合わせに比べて、Li(SL)₃TFSA-20BCとPAIの溶解度パラメータの差分は小さく、相溶性が高いことが示唆される。これは図26における高い体積変化率、重量減少率の挙動と一致する。一方、(実施項目1)で作成したLi(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20ECとPAIフィルムとの溶解度パラメータの距離はLi(SL)₃TFSA-20BCに比べて長く、これが図23の重量減少率の緩和の要因と考えられる。体積変化率が同等になっている理由については溶解度パラメータのみでは説明できず、今後更なる評価、考察が必要であるものの、低粘度化溶媒種の変更によって、電解液とPAIバインダの相溶性を抑えられる可能性が示唆されたため、ラミネートセルへ適用し、サイクル試験での負極構造の耐久性、電池性能を評価した。

表 15 PAI バインダフィルムの各種溶媒に対する膨潤、溶解試験

溶媒	試料重量*1 / g		膨潤度*2 S _w
	浸漬前 W _D	浸漬後 W _W	
n-ヘキサン	0.1179	0.1181	1.00
メチルイソブチルケトン	0.1075	0.1093	1.03
酢酸n-ブチル	0.1009	0.1075	1.10
トルエン	0.0954	0.1019	1.10
テトラヒドロフラン	0.1070	0.1366	1.40
メチルエチルケトン	0.0977	0.1080	1.17
クロロホルム	0.0986	0.1367	1.34
酢酸メチル	0.1020	0.1115	1.13
アセトン	0.0968	0.1017	1.08
1,4-ジオキサン	0.0998	0.1131	1.17
N-メチルピロリドン	0.0983	-	溶解
1-ブタノール	0.0972	0.1141	1.28
アセトニトリル	0.1000	0.1044	1.07
ジエチレングリコール	0.1050	0.1123	1.08
N,N-ジメチルホルムアミド	0.1097	-	溶解
g-ブチロラクトン	0.1088	-	一部溶解
エタノール	0.1137	0.1195	1.08
ジメチルスルホキシド	0.1067	-	溶解
シクロヘキサノン	0.0969	0.1034	1.09
1,1,2,2,-テトラブromoエタン	0.0974	0.1129	1.07
アニソール	0.1020	0.1178	1.20
キノリン	0.0945	0.0982	1.05

表 16 PAI バインダフィルムの HSP の評価結果

試料	HSP / MPa ^{1/2}				相互作用球の半径 / MPa ^{1/2}
	分散成分	極性成分	水素結合成分	トータル	
PAIフィルム	17.8	14.3	8.9	24.5	2.8

表 17 PAI バインダフィルムと各種溶媒との HSP の差分評価結果

試料	溶媒成分組成(mol%)	PAIバインダフィルムとのHSP成分の差分 / MPa ^{1/2}			
		分散成分	極性成分	水素結合成分	トータル
Li(G4)TFSA-45PC	テトラグライム：炭酸プロピレン：炭酸ビニレン = 18.5 : 75.5 : 6.0 mol%	0.6	-0.8	-3.5	3.6
Li(SL) ₃ TFSA-20BC	スルホラン：炭酸ブチレン：炭酸ビニレン = 64.1 : 29.8 : 6.1 mol%	-0.1	0.5	-2.1	2.2
Li(SL) ₃ TFSA-20PC	スルホラン：炭酸プロピレン：炭酸ビニレン = 61.6 : 32.6 : 5.8 mol%	0.6	3.3	-1.5	3.7
Li(SL) ₃ TFSA-20EC	スルホラン：炭酸エチレン：炭酸ビニレン = 58.6 : 35.9 : 5.5 mol%	0.0	4.3	-1.2	4.5

図28にSL系電解質の低粘度化溶媒を変更したLi(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20ECを適用したラミネートセルの充放電サイクル試験結果を示す。図13のLi(G4)TFSA-45PCと、Li(SL)₃TFSA-20BCの結果も併せて示す。Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20EC の容量維持率は、Li(SL)₃TFSA-20BCよりも高く、特にLi(SL)₃TFSA-20ECの100サイクル後の容量維持率はLi(G4)TFSA-45PCよりも高い(82.0%)となった。

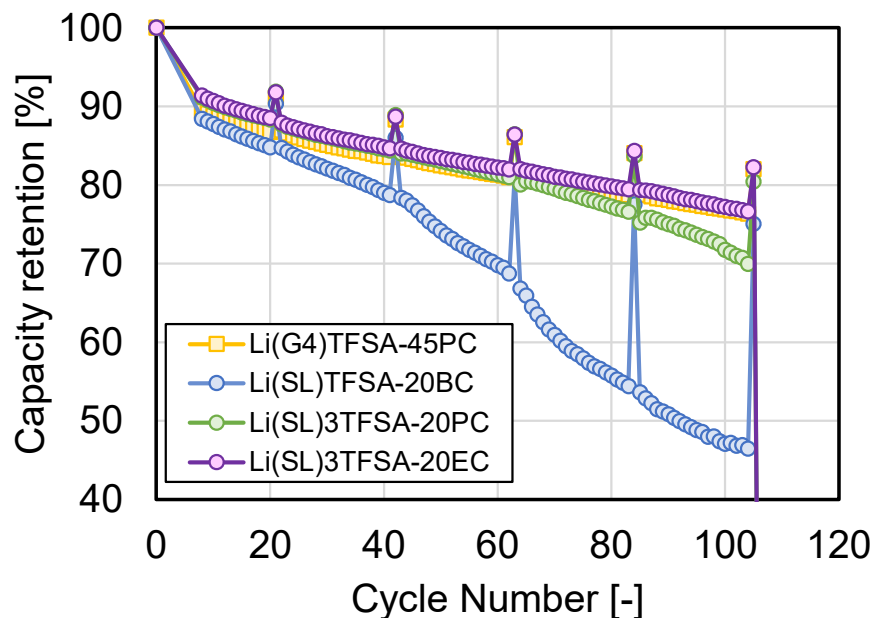


図 28 開発した不揮発性電解液を適用したラミネートセルの充放電サイクル試験結果 (0.1Wh セル、低粘度化溶媒の影響)

続いて、低粘度化溶媒の変更が、当初の狙い通りに負極構造安定化に寄与しているかを確認するため、サイクル試験終了後の各セルを解体し、負極厚みとその微細構造を評価した。表18に100

サイクル充放電後の負極厚みを示す。また、図29にLi(SL)₃TFSA-20BC、Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20ECを用いたラミネートセルから取り出した、充放電サイクル試験後の負極の断面SEM観察像を示す。図28において、100サイクル充放電後の容量維持率の序列は、Li(SL)₃TFSA-20EC、Li(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20BCの順で高いが、表18、図29ではこの序列で負極構造破壊、厚み増大が抑制されていることがわかる。以上より、スルホラン系不揮発性電解質において、PAIバインダとの相溶性を抑制するように低粘度化溶媒を選択することにより、課題であった負極構造の破壊を抑制し、結果として充放電サイクル時の容量低下を軽減できることが明らかとなった。

表18 充放電試験前後の負極厚み

Anode		Thickness [um]
As-made		60
After 100 cycles	Li(G4)TFSA-45PC	65
	Li(SL) ₃ TFSA-20BC	81
	Li(SL) ₃ TFSA-20PC	73
	Li(SL) ₃ TFSA-20EC	68

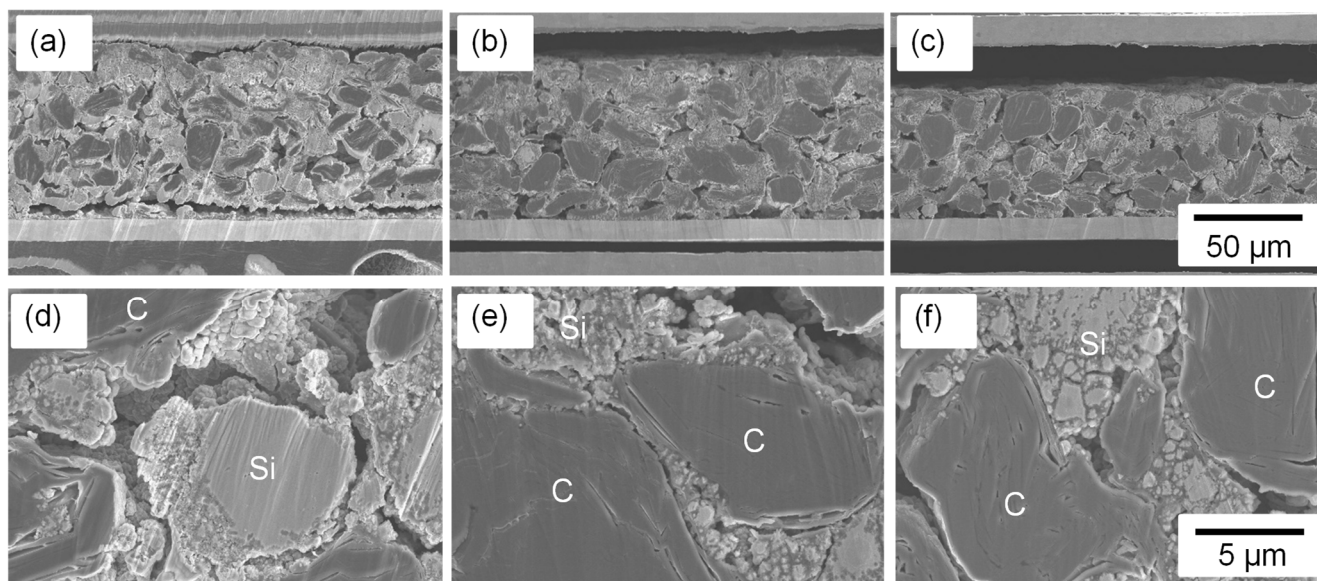


図 29 100 サイクル充放電サイクル後の負極の断面 SEM 観察像: (a)(d) Li(SL)₃TFSA-20BC、(b)(e) Li(SL)₃TFSA-20PC、(c)(f) Li(SL)₃TFSA-20EC。倍率: (a)(b)(c)500 倍、(d)(e)(f)5000 倍。

表19には、図29に示した各負極表面の化学状態を比較するために実施したX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)測定結果を示す。本測定では皮膜内の元素構成およびその結合状態の存在の相対比率の差異が明確となり、容量低下の顕著であったLi(SL)₃TFSA-20BCでは負極内の黒鉛表面に由来したC-CやC-H結合の存在比率が高いことが明らかとなった。これは、図29(a)から推察される通り、負極活物質の割れが顕著であり黒鉛負極の新生面が観測されたと解釈できる。一方、容量低下が抑制されたLi(SL)₃TFSA-20PC、Li(SL)₃TFSA-20ECではLi₂CO₃やLi-FといったLi含有皮膜形成が顕著であった。この皮膜の厚みや寿命特性に及ぼす効果については未解明であり、今後の課題である。

表 19 100 サイクル充放電サイクル後の負極表面の XPS 測定結果

元素	結合状態	Li(SL) ₃ TFSA-20BC		Li(SL) ₃ TFSA-20PC		Li(SL) ₃ TFSA-20EC	
		結合状態毎の比率	元素比率[at.%]	結合状態毎の比率	元素比率[at.%]	結合状態毎の比率	元素比率[at.%]
Li	Li(Metal)	-	18.68	4.51	44.53	4.84	47.18
	Li ₂ CO ₃ , Li-F	18.68		40.02		42.34	
C	Metal-C	-	52.48	1.00	31.64	1.42	28.01
	C-C/C-H	42.39		2.45		2.58	
	C-O	4.35		23.85		20.46	
	C=O	3.46		3.13		2.27	
	COO	2.28		1.21		0.33	
	C-F	-		-		0.95	
O	Metal-O	1.18	26.93	10.03	22.05	11.53	22.78
	C=O, 吸着物等	23.71		8.90		8.12	
	C-O	2.04		3.12		3.13	
F	Metal-F	0.81	1.15	0.72	0.86	0.94	1.13
	C-F	0.34		0.14		0.19	
S	Metal-S	0.18	0.78	0.69	0.91	0.73	0.89
	S ₂ S ₈	0.05		-		-	
	SO ₄	0.55		0.22		0.16	

3.5 (実施項目 5) 不揮発性電解質の分布状態と電池性能の相関性の明確化(大面積化検討)

3.5.1 1Wh 級ラミセルの動作実証

本研究のもう一つの課題は電池容量の増大であり、先行研究での 0.07Wh に対して大面積かつ多積層のセル作製プロセス確立が必要である。令和 2 年度検討において、従来の不揮発性電池(黒鉛、NCM111)で実績のある塗工・積層プロセスを高容量電極(Si 合金-黒鉛、NCM811)に対して適用した。具体的には、電池の大型化に必要な電極、電解質層の均一塗布のため混練、塗布、プレスについて、黒鉛、NCM111 と同様の条件を設定した。尚、本研究では、高 Ni NCM 正極を用いたが、ドライルーム内での管理以外、混練、塗布時に特別な処置を施さずに電極作製を進めた。その結果作製した 1Wh 級セルの外観および充放電特性を図 30 に示す。狙い通りのエネルギー密度(300Wh/kg)を維持しつつ、目標値を超える電池容量(1.7Wh)を得ることができた。

本成果に至った一つの要因として、3.3.2で述べた電気化学インピーダンス法を用いた抵抗測定による電解質分布の均一性評価手法の開発が挙げられる。不揮発性電解質の分布状態が電池内の抵抗に及ぼす影響を評価するための手法として、対称セルを用いた電気化学インピーダンス測定法を確立し、電極内の電解質を図14に記載の含浸方法により導入することで電極内の電解質分布を均一化し、イオン伝導抵抗を低減可能である示唆を得た。

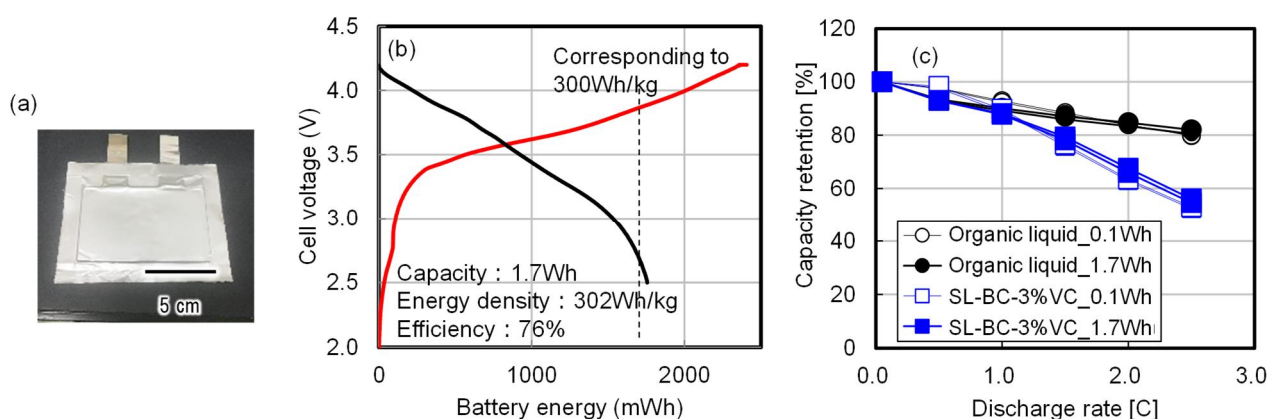


図 30 1Wh 級ラミネートセルの(a)外観写真、(b)初回充放電曲線、(c)放電容量のレート依存性。

3.5.2 1Wh 級ラミセルの寿命評価

図 31 には、3.5.1 で作製した 1.7Wh セルの充放電サイクル試験結果を示す。傾向は、3.4 節で報告した 0.1Wh 級と同様であり、先行して開発した $\text{Li}(\text{SL})_3\text{TFSA}-20\text{BC}$ (図中 SL-BC-3%VC)では 40 サイクル以降に容量急落が生じ、100 サイクル時の容量維持率は 71%であった。容量急落が生じるサイクル数は 0.1Wh セル(図 16)よりも少なく、電極面積を増大した高容量セルでは、電極構造破壊による電池性能低下が顕著に進行することが示唆された。一方、劣化解析結果を基にして 3.4.6 節にて改良した VC 増量セル(SL-BC-6%VC)では、容量急落は見られず、100 サイクルでの容量維持率は 81%となり、目標到達に至った。この容量維持率は、カーボネート系溶媒からなる揮発性の有機電解液よりも優れる結果となった。

また、(実施項目 4)で実施した改良電解質を用いたラミネートセルの充放電試験、放電曲線解析、解体分析結果を基にして、スルホラン系不揮発性電解質を用いたラミネートセルの容量低下要因の主因が、充放電サイクルに伴う負極活物質凝集体の破壊に由来することを突きとめ、これを軽減するために PAI バインダに対する相溶性の低い電解液組成を採用することで、負極構造の高耐

久化、容量維持率の向上が実現できることを確認した。ただし、3.4.6 で述べたように、揮発性の高い VC 増量に頼らない寿命向上施策が必要であり、3.4.7 で述べた低粘度化溶媒改良に加え、電解液配合比や Li 塩による寿命向上を検討した。

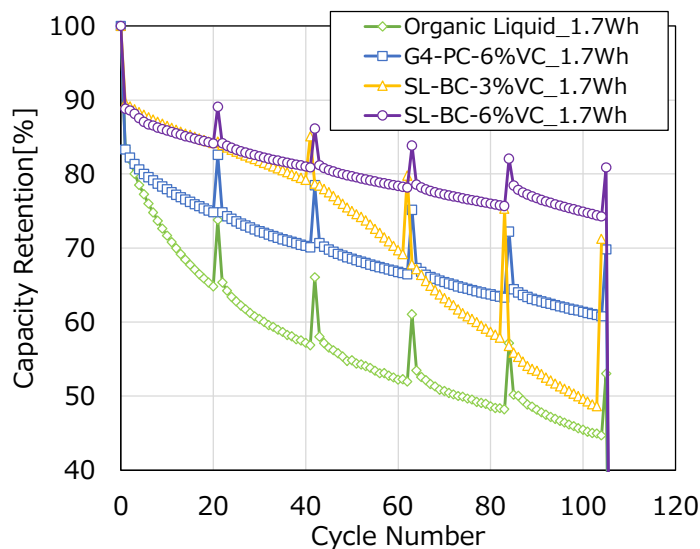


図 31 1.7Wh セルの容量維持率のサイクル数依存性 (Li 塩および添加剤濃度の影響の検討)

3.5.3 電解質組成改良による1Wh級ラミネートセルの長寿命化

更なる長寿命化の一施策として、電解液の高耐熱化および易分解性溶媒量の削減を検討した。具体的には、表 9 に示すように i) Li 塩の変更(LiTFSA→LiBF₄)による負極表面へのフッ素系皮膜形成と ii) 低粘度化溶媒量削減による分解抑制を検討した。

図 32 には Li 塩を変更したセルにおける負極表面の XPS 測定結果を示す。Li(SL)₃TFSA および Li(SL)₃BF₄ からなる電解液を適用したセルの充放電サイクルを 2 回実施し、劣化前の負極を解体し、表面の化学組成を XPS で測定した。図 32(a) Li や (b) C については大きな差異は見られなかったが、(c) F 量が大きく異なっており、LiBF₄ を適用することでフッ素含有率の高い負極皮膜が形成できることを確認した。

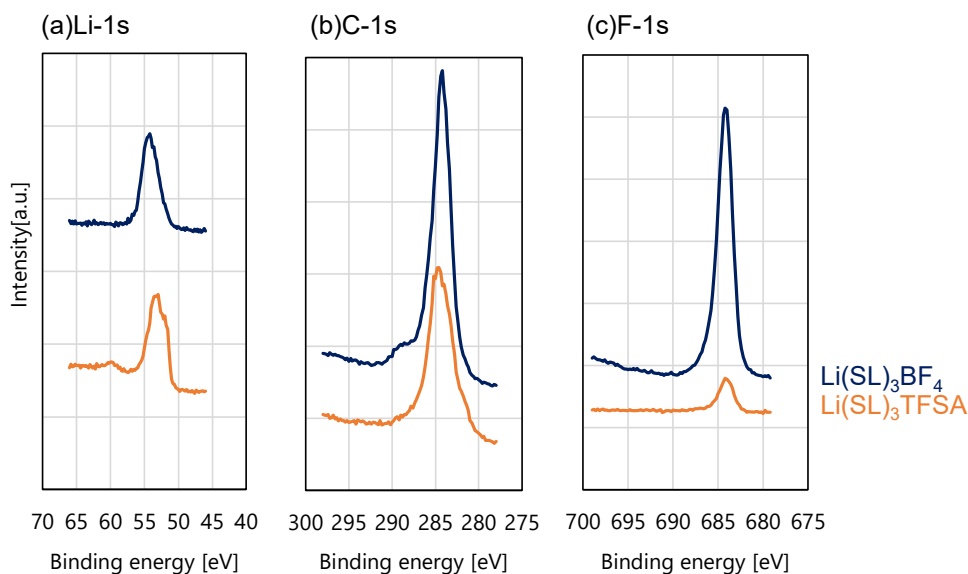


図 32 Li 塩の異なる不揮発性電池の連続試験前の負極表面の XPS スペクトル

フッ素含有率の高い皮膜の形成が電池耐久性に及ぼす影響を簡易的に評価するため、充放電サイクル試験時の環境温度を 25℃ から 80℃ に向上し、有機電解液(LiPF₆+EC/EMC)と Li 塩の異なる不揮発性電解質(低粘度化溶媒 : EC、添加剤 : VC、TBAPF₆)を適用した 300Wh/kg 級セルの充放電試験を実施した。その結果を図 33 に示す。高温での充放電試験のため、いずれも容量劣化が加速されており、特に有機電解液では可逆的な充放電は困難であった。一方、不揮発性電解質を用いたセルでは、劣化度は抑制されており、高温稼働に対する優位性が示唆された。また、LiBF₄ 塩を適用したセルではより高い容量維持率を示し、図 32 で示されたフッ素含有皮膜の効果が確認できた。図 33 では容量維持率の絶対値は十分ではなく、性能向上には高温試験における劣化解析と対策が必要となる。本プロジェクトでは 25℃ における劣化率向上を指向しており、この高フッ素含有皮膜が室温での寿命特性に及ぼす影響を評価した。また、併せて、低粘度化溶媒(EC)量を低減したセルの寿命特性も評価した。その結果を図 34 に示す。

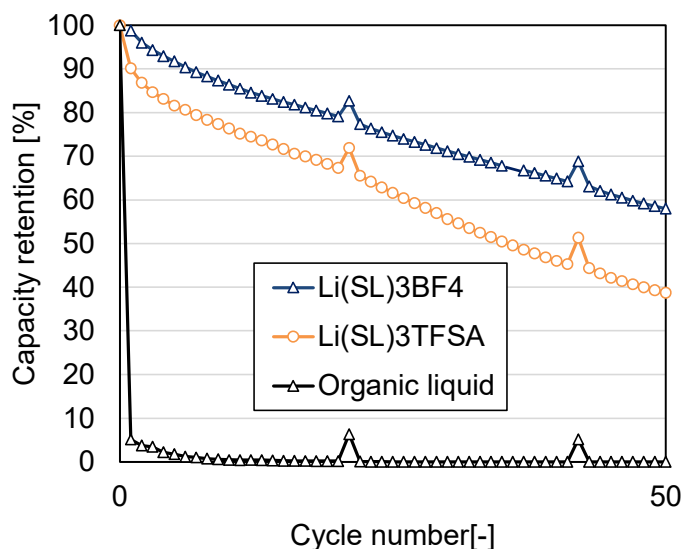


図 33 Li 塩の異なる不揮発性電池の連続試験前の負極表面の XPS スペクトル

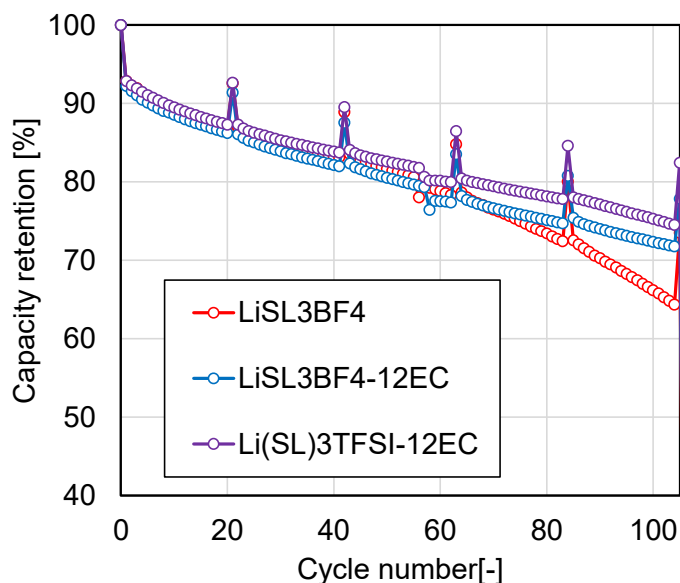


図 34 1.7Wh 級ラミネートセルの充放電試験結果 (Li 塩および低粘度化溶媒低減の検討)

図 34 において、Li 塩として LiTFSA を用い、低粘度化溶媒量を低減したセル(Li(SL)₃TFSA)において 1.7Wh セルとして最も高い容量維持率(82.4%)が確認された。これは、図 28 で示した、Li(SL)₃TFSA 量の多い組成(Li(SL)₃TFSA-20EC、容量維持率 82.0%)に比べ若干高い傾向であった。一方、LiBF₄ 塩を用いたセルでは 25°C における充放電サイクル時の寿命向上に対する効果は見られなかった。このことより、不揮発性電池の長寿命化方針として、低粘度化溶媒は必要最低限にとどめ、さらに主に使用する温度域によって適宜 Li 塩を選択することが望ましいことが示唆された。

3.6 (実施項目 6) : プロジェクトの総合推進

研究推進会議を適宜開催し、プロジェクト全体の進捗状況を確認した。また、各実施項目の評価結果を集約し、目標への到達度を議論し、評価した。また、研究推進会議を通じて、プロジェクトの効率的な運営に資するように、実験結果と技術課題の共有化を図った。

本委託業務の実施により得られた技術についての成果物として、**学術論文 3 件、学会講演 4 件、特許 2 件**を発表した。また、本研究成果を含む、研究代表者、従事者らの電池研究業績[17]に対し、社団法人電気化学会より技術賞が授与され、これを含める形で、本成果の一部を web 公開した[18]。

3.7 参考文献

- [1] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme-lithium salt equimolar complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 13121-13129, (2011).
- [2] J. Kawaji, A. Unemoto, T. Hirano, D. Takamatsu, E. Seki, M. Morishima, T. Okumura, Analysis of Solid-Electrolyte Interphase at the Interface between a Graphite Negative Electrode and a Diluted Solvate Ionic Liquid-Based Quasi-Solid-State Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 167 140525.
- [3] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, "Direct evidence for Li ion hopping conduction in highly concentrated sulfolane-based liquid electrolytes", *J. Phys. Chem. B* 122, 10736-10745 (2018).
- [4] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient, *J. Chem. Phys.* 42, 288-292, (1965).
- [5] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schimidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 47, 1423-1439, (2002).
- [6] Charles M. Hansen, Hansen Solubility Parameters-A User's Handbook, Second Edition (2007).
- [7] J. Kawaji, A. Unemoto, E. Seki, M. Hirooka, T. Ikeshoji, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe and T. Okumura, Local Lithium-ion Transport of a Ternary Sulfolane-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-Carbonate Electrolyte: Experimental and First-Principles Molecular Dynamics Analysis toward Quasi-solid-state Lithium-ion Battery, *J. Electrochemical Soc.* 169(2) 020534 (2022).
- [8] D.M. Seo *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (9) A1489-A1500 (2012).
- [9] D.M. Seo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 32, 18377-18386.
- [10] C. Araki, S. Tsubouchi, A. Noie, E. Nishimura, J. Kawaji, S. Suzuki, Thickness Dependence of Resistance Components of a LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂-Based Positive Electrode for Lithium Ion Batteries *J. Electrochem. Soc.* 168 040503 (2021).
- [11] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, and Y. Takeuchi, Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 119, 4612 (2015).

- [12] K.Honkura, K. Takahashi, T. Horiba, Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis, *J. Power Sources*, 196, 10141-10147 (2011).
- [13] A. Nakanishi, K. Ueno, D. Watanabe, Y. Ugata, Y. Matsumae, J. Liu, M. L. Thomas, K. Dokko, and M. Watanabe, Sulfolane-Based Highly Concentrated Electrolytes of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: Ionic Transport, Li-Ion Coordination, and Li-S Battery Performance, *J. Phys. Chem. C*, 123, 14229-14238 (2019).
- [14] K. Shigenobu, K. Dokko, M. Watanabe, K. Ueno, Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 15214 (2020).
- [15] 高分子データベース(PoLyInfo) - DICE : 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (nims.go.jp)
- [16] C.-M. Hansen, Hansen solubility parameters: a user's handbook (2007).
- [17] T. Okumura and J. Kawaji, *Research and Development of Thermally Durable Electrolyte for Lithium Ion Battery*, *Electrochemistry*, **89**(6) (2021) 507.
- [18] 日立製作所 研究開発グループ 研究トピック : 難揮発性と化学耐久性を両立する新規の有機固体電解質を用いた長寿命リチウムイオン二次電池の試作に成功,
<https://www.hitachi.co.jp/rd/news/topics/2021/0323.html> (2021).

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究では、設定目標を達成するための電解質製造および電池製造技術の開発を進め、定量目標を達成した。一方、達成に至るまでの過程の中で、独自の評価手法を検討し、その有効性を実証した。これを計画時に想定していなかった副次的な成果として挙げるができる。

例えば、図15にて示した電気化学インピーダンス法を用いた電解質分布均一性の評価が挙げられる。本評価により、電極に対する新規電解質の親和性を評価することができ、電池大面積化への適合性の観点での効率的な材料スクリーニングを可能とした。加えて、3.4.7では、ハンセン溶解度パラメータ(HSP)を用いた電解質と電極バインダの相溶性評価、および、これを用いた電池材料設計の有効性も実証した。

上記評価手法は、本材料系にとらわれず、他の新規電池材料の電池化に際しても適用可能なものであり、電池研究に広く重要な見識を与えるものである。

4.2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究で開発した、濃厚スルホラン電解液と低粘度化溶媒の複合材料は、電池の不揮発化および長寿命化を両立しうる材料系であり、リチウムイオン電池の高信頼化に貢献しうる。その対象は、本研究で指向した船舶用電源のみならず、密閉空間での使用が想定される潜水艦向け電源、コンテナ式の定置エネルギー貯蔵電源、ビルファシリティ内電源など広範な適用が期待される。

また、4.1でも述べた研究目標達成のために確立した評価技術も広く電池研究に展開が可能である。加えて、3.4.2で述べた、放電曲線解析を用いた非破壊での性能支配因子の特定により、電池材料およびセルの研究開発速度を高めることができ、将来的には、運用中の電池の劣化診断や予測に活用することも期待される。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

本委託業務の実施により得られた技術についての成果物として、学術論文3件、学会講演4件を発表した。また、本研究成果を含む、研究代表者、従事者らの電池研究業績[17]に対し、社団法人電気化学会より技術賞が授与され、これを契機として含める形で、本成果の一部をweb公開した[18]。

5. プロジェクトの総合的推進

5.1 研究実施体制とマネジメント

本研究では、不揮発性二次電池の高エネルギー密度化、大容量化、長寿命化を両立する方針を早期に得るため、それぞれの項目における支配因子の仮説を立て、その妥当性を検証するための評価を繰り返し実施し、妥当性が認められた仮説に基づいた改善指針の立案と実行を進めた。特に、開発した不揮発性二次電池のサイクル劣化メカニズム解明と長寿命化指針考案に向けて、研究代表者管理のもと、各実施項目を担当している研究者が、実験データを収集、詳細に分析するとともに、全研究者が一緒になって議論できる体制を構築した。多角的な議論のため、研究者は、材料から設計、製造、評価といった様々なバックグラウンドを有する研究者を配置した。また、目標達成と並行して不揮発性二次電池に関するサイエンスの深化を重視し、開発材の解析を通し、性能向上メカニズムを解明することで、他の電池研究に波及できる知見を得た。

成果プレゼンス向上に向けた取り組みとして、前プロジェクトと同様に、計画的に学会発表

にエントリーし、本研究の開発成果をタイムリーに公表し、国内外の著名な技術専門家からのフィードバックを得ることで、さらに発展性のある技術開発を進めた。その成果として、4.3で紹介した社外表彰を得るに至った。タイムリーな成果公表に向け、所内で定期的に研究成果を文書化し、学術的見地からブラッシュアップすることで、スムーズに学会、論文発表できるスキームを構築した。また、本研究で培った技術は、計画的な特許出願により将来の事業へ活用できるようにした。

5.2 経費の効率的執行

事前に設定した研究計画に沿って、必要部材、解析に関する経費執行計画を立て、従事者にて実行した。経費執行にあたり、合い見積もりを確実に実施し、低価格の見積金額を提示した商社/業者へ発注し、経済性・効率性・公平性を図った。また、定期的に管理部門が執行状況を確認し、必要に応じて従事者へフィードバックすることで年度計画に沿った経費執行を達成した。

6. まとめ

潜水艦、電動船舶など密閉空間で使用可能な高安全・コンパクト蓄電システムの実現をめざし、スルホランベースの不揮発性電解質を用いたリチウムイオン電池を検討し、その大容量化と長寿命化を検討した。以下実施項目の結果、研究目標である、電池容量：1Wh、充放電 100 サイクル経過時の容量維持率：80%以上、電解質揮発温度：100℃以上、エネルギー密度：300Wh/kg を合わせて達成した。

実施項目	実施状況・成果
(1)不揮発性電解質の電気化学的安定性向上	実施項目 4 向けの電解質として、濃厚スルホラン系電解液をベースとした不揮発性電解質を開発した。電池反応に必要なイオン伝導性と不揮発性を担保可能な難揮発性の低粘度化溶媒、配合比を検討し、目標の揮発温度>100℃を達成した(140℃)。
(2)大面積電極と高エネルギー密度を両立するための電池設計	充放電時の構造破壊を抑制するための電極塗布量設定と負極密度を高めた高エネルギー密度電極設計によりエネルギー密度 302Wh/kg を見通せる電極仕様を決定した。
(3)不揮発性電解質の均一分布を実現する製造プロセス	実施項目 2 で決定した仕様での充放電を確認した。電気化学インピーダンス解析の活用で電極内の電解質分布を評価するとともに高密度電極への不揮発性電解質の含浸性を高め、電極反応の均一性を向上させる新規大面積化プロセスにより、大面積化、高容量化を実現した。
(4)不揮発性電解質の材料仕様と電池性能の相関性の明確化	独自の放電曲線解析を用いることで、サイクル時の容量劣化が負極の利用率低下起因することを早期に特定した。これによる効率的な解体試験により劣化主要因が負極構造破壊であることを解明した。さらに、負極構造破壊が電解質とバインダの相溶性に依存することを突きとめ、電解質開発にフィードバックし、目標(80%@100 サイクル)を上回

	る容量維持率のための電解質組成を決定した。
(5)不揮発性電解質の分布状態と電池性能の相関性の明確化	(実施項目 3)で開発した製造プロセスにより、初期容量 1.7Wh の電池動作を確認し、実施項目 1 および 4 の成果を導入することで、100 サイクル後の容量維持率 82%を達成した。
(6)プロジェクトの総合的推進	研究チームで月 1 回以上の頻度で進捗共有会を実施。成果については継続的な対外発信を計画し、プロジェクト全体で学術論文 3 件、学会講演 4 件、特許 2 件、web 発信 1 件を達成した。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	3件
学会発表	4件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	1件
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国	登録番号（登録日）
リチウムイオン二次電池およびその製造方法	西村、川治、森島、上田、西嶋	出願	特 願 2020-152073(令和2年9月10日)	国内	日本	-
二次電池診断システム	川治、上田	出願	特 願 2021-208463(令和3年12月22日)	国内	日本	-

(3) その他特記事項

該当なし