平成31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

不揮発性高エネルギー密度二次電池の開発

令和2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 製作所が実施した平成31年度「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。

目次

1.	委託業務の目的	· 1
1.	0 委託業務の目的	
(1)	研究課題の最終目標	· 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	· 1
(3)	要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制	.2
1.	1研究開始時に設定した研究目標の達成度	. 7
1.	2 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	
1.	3 研究課題の発展性(間接的成果を含む)	9
	4 論文、特許、学会発表等の研究の成果	
	5 研究実施体制とマネジメント	
	6 経費の効率的執行	
	平成31年度(報告対象年度)の実施内容	
	1 平成31年度の実施計画	
	実施項目1:不揮発性電解質開発	
	(1-2) 低粘度化材選定	
	(1-3) 不揮発性電解質試作と評価	
	実施項目2:電池設計	
	(2-1) 電池基本設計	
	実施項目3:電極開発	
	(3-1) 高出力電極設計	
	(3-2) 微細構造分析	
	実施項目4:電池試作/電池評価	
	(4-1) 電池試作と評価	
	(4-2) 電極界面皮膜分析	
	(4-3) 添加剤による界面制御	
	実施項目5:データ解析	
	(5-1) 電池および材料評価結果解析と課題整理	· 13
` ′	実施項目 6: プロジェクトの総合推進	
	2 平成31年度の研究実施日程	
	3 平成31年度の研究成果の説明	
	実施項目1:不揮発性電解質開発	
	(1-2) 低粘度化材選定	
	(1-3) 不揮発性電解質試作と評価	
, ,	実施項目2:電池基本設計	
	(2-1) 電池基本設計	
	実施項目3:電極開発	
	(3-1) 高出力電極開発	
	(3-2) 微細構造分析	
	実施項目4:電池試作/電池評価	
	(4-1) 電池試作と評価	
	(4-2) 電極界面皮膜分析	.37

((4-3) 添加剤による界面制御	38
(5)	実施項目 5: データ解析	38
((5-1) 電池および材料評価結果解析と課題整理	38
(6)	実施項目 6: プロジェクトの総合推進	39
(7)	参考文献	…4(
3.	成果の外部への発表及び活動	41
4.	まとめ、今後の予定	43

1. 委託業務の目的

1.0 委託業務の目的

(1) 研究課題の最終目標

本委託業務では、不揮発性、高エネルギー密度、および高出力密度を両立する革新的リチウム二次電池開発のための基礎的研究を実施する。3年間の業務において、揮発温度が100℃以上である不揮発性電解質を開発し、この不揮発性電解質を備えた二次電池を試作し、特性評価を行う。目標とする特性は、エネルギー密度300 Wh/kg 以上、出力密度2,000 W/kg 以上とする。

最終目標の達成基準は、以下の通りである。

- 1) イオン伝導性液体を、無機酸化物粒子やリチウム伝導性固体電解質粒子などの保液性粒子と複合化してシート状の不揮発性電解質を作製する。この試料に対し、熱重量・示差熱分析等により、電解質の重量が減少する温度を計測し、これを揮発温度として評価し、揮発温度 100℃以上を実証する。
- 2) 上記の不揮発性電解質を備えた小型リチウム電池を試作し、その充放電特性よりエネルギー密度を評価する。加えて異なる放電電流に対する最大の出力密度を評価する。エネルギー密度 300 Wh/kg 以上と出力密度 2,000 W/kg 以上の双方を満たしていることとする。
- (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 前項で示した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は以下のとおりである。

<要素課題1>

本委託業務で開発する不揮発性電解質は、リチウムイオン伝導性を有する液体成分であるイオン 伝導性液体と、これを固着化させるための保液性粒子で構成される。イオン伝導性液体と保液性粒 子表面との特異な相互作用により保液性粒子表面に高濃度のリチウムイオン伝導性液体を担持する ことができる。このため、不揮発性電解質は、ミクロな領域では液体であるためにイオン伝導率を 高めることができ、マクロな領域では固体のようにふるまうため揮発温度の高い電解質となる。

イオン伝導性液体の揮発を抑制し、揮発温度 100℃以上を達成するためには、保液性粒子表面とイオン伝導性液体との相互作用を高め、イオン伝導性液体を保液性粒子表面へ束縛する必要がある。一方、出力密度の観点からは、不揮発性電解質には高いイオン伝導率が求められるが、揮発温度を高めるために、保液性粒子表面とイオン伝導性液体の相互作用が強めすぎるとイオンの拡散が阻害されイオン伝導率が低下するというトレードオフが想定される。

加えて、イオン伝導性液体の粘度も揮発温度とイオン伝導率に影響を及ぼすパラメータであるが、粘度を低減することでイオン伝導率が向上する一方、揮発温度が低下することが懸念される。なお、現状では、保液性粒子として酸化シリコンを、Li 伝導性液体成分としてリチウム塩とテトラグライムがモル比 1:1 で配位した「イオン伝導性錯体塩」を含む電解質系において、揮発温度150℃かつイオン伝導率 0.5 mS/cm を達成している。一方、別途並行してすすめた予備検討の結果から、不揮発性リチウム二次電池の出力密度 2,000 W/kg 達成するためには、イオン伝導率 2 mS/cm が必要であると見積もられる。

<要素課題2>

エネルギー密度 300 Wh/kg 以上を実現するためには、高容量の活物質を用いた電極と不揮発性電解質を複合化した電池を実現する必要がある。本課題では、Ni 含有量の大きな酸化物活物質を用いた正極(以下、高 Ni 系正極)と、Si を高濃度で含んだ負極(以下、Si 系負極)を併用する必要がある。これらの正極、負極を併用した電池の繰り返し動作に伴う想定課題として、高 Ni 系正極では、Li と Ni のサイトミクシングや構成遷移金属元素の不揮発性電解質への溶出、NiO 層の活物質表面への析出などが挙げられる。Si 系負極では、電極の膨張収縮に由来する、集電体からの電極層の剥離や活物質粒子の孤立などが挙げられる。これらにより、電池内の抵抗が高まり、エネルギー密度および出力密度が低下することが懸念される。

<要素課題3:高密度電極内のLi 伝導経路確保>

エネルギー密度 300 Wh/kg 以上を達成するには、要素課題 2 で述べた高 Ni 系正極と Si 系負極の適用に加え、電極に高濃度の活物質を担持し、緻密な電極層とするのが望ましい。一方、2,000 W/kg を達成するには、正極および負極内部に、不揮発性電解質からなる Li 伝導経路を形成し、電極内部のリチウムイオンの円滑な移動を促して抵抗を低減する必要がある。しかし、エネルギー密度を上げるために緻密化した電極では、相対的に Li 伝導経路が減少するため、電極内で Li 伝導経路が孤立し、結果として電極内で高抵抗を誘発して出力密度が低下することが懸念される。

<要素課題4:電極-不揮発性電解質界面の抵抗抑制>

Si 系負極では、充放電時の電位の低い Si 系負極と不揮発性電解質が反応する可能性が高い。結果として、負極と電解質の界面では、従来の有機電解質電池と同様に、不揮発性電解質が還元分解され、高抵抗皮膜が形成、成長して高抵抗化を誘発し、結果として電池の出力密度が低下することが懸念される。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

前項で挙げた要素課題に対し、以下、5つに実施項目・体制を集約して解決を図る。

① 実施項目1:不揮発性電解質開発

実施項目(1-1)から(1-3)によって、要素課題1で挙げた揮発温度とイオン伝導率のトレードオフを解決し、揮発温度100℃以上、およびイオン伝導率2 mS/cmを両立するための保液性粒子とイオン伝導性液体の組み合わせを選定し、不揮発性電解質を開発する。

(1-1) 市販の分子動力学シミュレータなどを活用した保液性粒子選定

保液性粒子として酸化シリコンや酸化セリウム、酸化アルミニウムなど、熱力学的・電気化学的に安定である無機酸化物粒子、あるいは、ガーネット構造を有するリチウム伝導性酸化物粒子などを選定し、イオン伝導性液体としてリチウム塩とテトラグライムがモル比 1:1 で配位した「イオン伝導性錯体塩」などを選定する。

上記の保液性粒子とイオン伝導性液体を組み合わせた場合において、イオン伝導率に関与するイオン種の自己拡散係数が、保液性粒子の表面から受ける影響を、保液性粒子毎に取得する。

具体的には、市販の分子動力学シミュレータを用い、各保液性粒子とイオン伝導性液体を模擬したモデル界面を構築し、界面近傍でのイオン伝導率に関与するイオン種の自己拡散係数を算出する。また、核磁気共鳴分析による拡散係数測定などを用い、イオン伝導率に関与するイオン種の自己拡散係数を実験的に取得する。 保液性粒子表面の性状を表わすパラメータとして表面電位などに着目し、得られた自己拡散係数の計算値および実験値と、表面電位などの関連性を明確にする。得られた結果を指針として、保液性粒子を選定する。

(1-2) 低粘度化材選定

イオン拡散についての理論式から、イオン伝導率がイオン伝導性液体の粘度に反比例することが 予測されることから、イオン伝導率を上げるために、リチウム伝導性錯体塩と混合し、その粘度を 下げるための低粘度化材を選定する。低粘度化剤の選定にあたっては、リチウム伝導性錯体塩との 混和性に優れる、リチウム伝導性錯体塩よりも粘度が低い、保液性粒子表面やイオン伝導性液体と 相互作用して電解質としての不揮発性を阻害しない、蒸気圧が低い、などの特長を有する液体材料 を選定する。

(1-3) 不揮発性電解質試作と評価

実施項目(1-1)および(1-2)から、イオン伝導率と不揮発性を両立するための保液性粒子、イオン伝導性液体と低粘度化材を選定する。選定された各材料を組み合わせ、厚み 30~200 μm のシート状電解質を作製する。保液性粒子と、低粘度化材を含むイオン伝導性液体の組み合わせ毎に、その混合比を変えたシート状電解質などを作製し、イオン伝導率と揮発温度を評価する。

② 実施項目2:電池設計

実施項目(2-1)によって、要素課題 2 で挙げた電池内の高抵抗化を解決可能な電池仕様を決定する。

(2-1) 電池基本設計

電極および電池の実測データを踏まえ、エネルギー密度 300 Wh/kg、出力密度 2,000 W/kg を両立する電池の基本設計技術を開発する。実施項目(1-3)で開発する不揮発性電解質に対して適合する高 Ni 系正極と、Si 系負極を開発するため、それぞれの電極に用いる活物質や導電助剤、バインダ材料を選定し、エネルギー密度 300 Wh/kg 実現のために必要な電極仕様として、電極塗工量、電極かさ密度、活物質濃度、電解質組成を設計する。

この電極仕様を基に実施項目3にて電極を作製し、電極微細構造、電極性能を評価した後、実施項目4で電池試作と評価を進める。実施項目3、4および実施項目5のデータ解析で明らかとなった電池内の抵抗要因を基に、高Ni系正極、Si系負極の組成、および電極塗工量、電極かさ密度、活物質濃度、電解質組成等、電池の改良仕様を設計し、その改良設計の効果を実施項目3、4で実施する電極性能評価、電池評価で検証する。

上記の設計と評価、データ解析を繰り返し実施し、エネルギー密度 300 Wh/kg、出力密度 2,000 W/kg を両立する電池仕様を決定する。

③ 実施項目3:電極開発

実施項目(3-1)および(3-2)によって、要素課題3で挙げたLi伝導経路の減少を抑制する。

(3-1) 高出力電極開発

実施項目 2 で設計した電極仕様に基づき、正極、負極をそれぞれ試作し、それぞれの電極に対し、実施項目(1-3)で作製するシート状不揮発性電解質とリチウム金属箔等を組み合わせ、正極、負極それぞれの電極性能を評価するためのセルを作製する。充電、放電に相当する電流を流した際の容量、電圧を測定することで電極性能を評価する。加えて、電極の抵抗を交流インピーダンス法などにより定量化する。

(3-2) 微細構造分析

出力密度 2,000 W/kg を達成するための課題である、高密度電極内の Li 伝導経路確保のため、作製した電極内の Li 伝導経路の可視化技術を開発する。実施項目(3-1)で作製、評価した電極の一部に対し、収束イオンビーム(FIB)および走査型電子顕微鏡(SEM)を組み合わせた三次元電極微細構造再構築技術などを活用することで、電極内の不揮発性電解質の三次元の分布状態を観察し、Li 伝導経路の可視化を図る。可視化結果から得られる Li イオン伝導経路の体積、連続性、サイズなどと、実

施項目(3-1)で得られる電極の抵抗との関連性を考察することで、電極の抵抗を低減するための電極 仕様方針を決定し、実施項目2での電極仕様(電極塗工量、電極かさ密度、活物質濃度、電解質組 成など)の改良仕様に反映させる。

④ 実施項目4:電池試作/電池評価

実施項目(4-1)において電池を試作し、(4-2)および(4-3)によって要素課題 4 で挙げた Si 系負極と不揮発性電解質との反応による高抵抗皮膜の形成を抑制する。

(4-1) 電池試作と評価

実施項目(3-1)で作製した正極および負極と、実施項目(1-3)で作製した不揮発性電解質を組み合わせたコイン型の小型電池を試作する。

小型試作電池に対し、充電、放電電流を流した際の電池電圧、電池容量を測定し、それらの値からエネルギー密度を算出すると同時に、実施項目2で設計した電池電圧、電池容量と比較・評価する。加えて、小型試作電池に対して、異なる放電電流を流し、その際の出力を測定し、最大の出力密度を算出する。

(4-2) 電極界面皮膜分析

電極微細構造以外に、電池内部の抵抗を増加させて出力密度を阻害する要因として、電極—不揮発性電解質界面の高抵抗皮膜成長が想定される。高抵抗皮膜の組成、厚みなどを明確にするため、所定条件で動作させた電池を解体し、走査型透過電子顕微鏡(STEM)などによる電極表面の微細構造分析、X線光電子分光(XPS)測定などによる表面組成分析により、高抵抗皮膜についての知見を得る。

(4-3) 添加剤による界面制御

(4-2)で得られた高抵抗皮膜の知見から、これを抑制するための方策を提案、検証する。高抵抗皮膜形成抑制の一手段として、電極表面で分解して低抵抗な保護皮膜を形成するための添加剤を不揮発性電解質内に導入し、電池動作中に高抵抗皮膜の成長を抑制することを検討する。候補となる添加剤を加えた不揮発性電解質を作製し、これを用いた小型試作電池の抵抗評価、電極界面皮膜分析により、添加剤の効果を検証する。

以上の検討を通し、抵抗低減に適した添加剤材料組成、および添加濃度を決定する。また、添加 剤効果を高めるための充放電条件を選定する。本検討で得られる知見を実施項目2の電池設計内の 電解質組成の改良に反映させる。

⑤ 実施項目5:データ解析

(5-1) 電池および材料評価結果解析と課題整理

実施項目 1 から 4 で得た実験データを解析し、課題を抽出し、揮発温度 100℃以上、エネルギー密度 300 Wh/kg、出力密度 2,000 W/kg を両立するための不揮発性電解質、電池設計の改良仕様を提案する。電池特性に影響する内部抵抗の主発生要因を明らかにするために、電池反応に関与する物質輸送/界面反応速度式を連立させたシミュレータを開発し、不揮発性電解質のイオン伝導率や電極内リチウム拡散速度などを可変パラメータとして電池特性を予測する。この予測結果を(4-1)で得られる電池性能と比較することで、内部抵抗の主発生要因を明らかにし、(2-1)で設計する電池の改良仕様に反映させる。

⑥実施項目6:プロジェクトの総合推進

プロジェクト全体の連携促進を狙いとし、研究分担者の参加する研究推進会議を適宜実施し、お 互いの進捗を確認し、研究方針の改善を図る。

加えて、プロジェクトの進捗に対し、迅速にフィードバックし、実験計画を合理的にすすめる。 必要に応じて、調査や本件に関わる研究協力者へ進捗を報告し、運営方法に対する意見を聞き、プロジェクトの推進に努める。

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。

1.1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

全ての研究目標を計画通りに達成した。

- ① 平成 29 年度に、不揮発性電解質にてイオン伝導度 2 mS/cm 以上、揮発温度 100℃以上の全目標を達成した。目標を達成した不揮発性電解質の揮発温度と Li イオン伝導度を、図1の●印で示した。
- ② 平成30年度に、不揮発性電解質を用いた小型電池にて、エネルギー密度300 Wh/kg 以上の目標を達成した。平成30年度の実績値を、図2の②に示した。比較のため、平成29年度の実績値を①に示した。
- ③ 平成 31 年度に、エネルギー密度 300 Wh/kg 以上、出力密度 2,000 W/kg 以上の目標を達成した。平成 31 年度の実績値を、図 2 の③a、③b に示した。

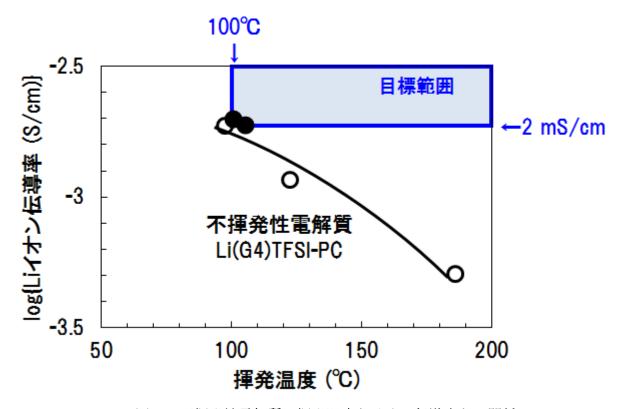


図1 不揮発性電解質の揮発温度とイオン伝導率との関係

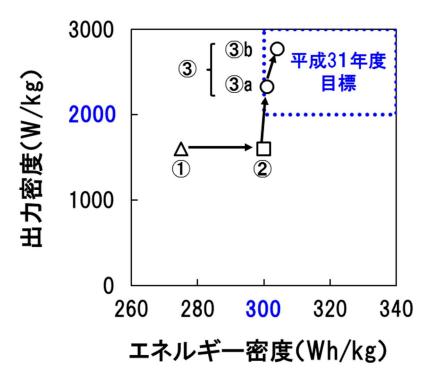


図2 本研究において開発したリチウム二次電池のエネルギー密度と出力密度

①; 平成 29 年度実績値(275 Wh/kg, 1,600 W/kg)

②; 平成 30 年度実績値(301 Wh/kg, 1,600 W/kg)

③;平成 31 年度実績値(③a;301 Wh/kg, 2,330 W/kg, ③b;304 Wh/kg, 2,771 W/kg)

1.2 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

① 計画時に想定していなかった成果

計画時に想定していなかった成果は、電池シミュレータを併用した電池設計によって、出力密度を計算し、実測値とほぼ一致する計算値を得たことである。

平成 31 年度は、エネルギー密度 300 Wh/kg 以上と出力密度 2,000 W/kg の両立が目標であった。 両者はトレードオフの関係にあり、電極仕様に関わる多数のパラメータを変化させ、実験のみに頼って、目標両立に最適な電池仕様を決定することは困難である。そこで、「電池シミュレータ」を不揮発性電解質二次電池の電池設計に適用することによって、電池試作・評価に必要な時間を省略し、効率的な研究アプローチを導入した。また、電池シミュレータによって決定した電池設計仕様にて、平成 31 年度の目標を両立させ、出力密度の値もほぼ一致すること(誤差 4%以内)を確認した。

図3は、負極中のSi系活物質組成に対して、電池シミュレータで計算した出力密度をプロットしたものである。横軸のSi系活物質の組成を高めると、負極容量密度が増大し、電極面積を増加させることができるため、電池の出力密度が高くなる。平成31年度目標とする出力密度2,000 W/kgを得るためには、Si系活物質組成を50wt%以上にしなければならないことが、電池シミュレータの結

果より示された。そこで、その設計条件に基づいて、電池の出力密度を測定した結果、2,086 W/kgを得た。設計値 2,000 W/kg に対して、誤差は 4%であった。なお、電池シミュレータを用いた出力密度の推定方法の詳細は、後述の 2.30(2-1)にて説明する。

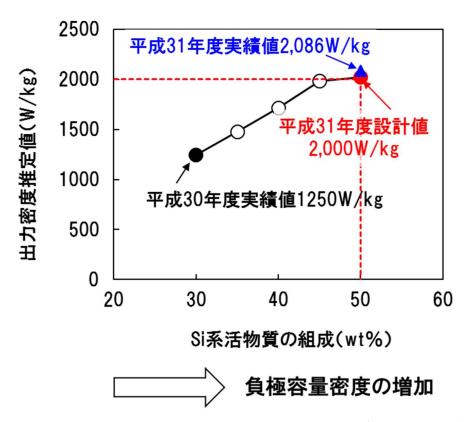


図3 Si 系活物質の組成に基づいて電池シミュレータより計算した出力密度推定値

② 目標を超える成果

設計の平成 31 年度に、多孔質シートに不揮発性電解質と保液粒子を保持させた、不揮発性電解質シートを開発し、それを用いた小型電池にて、エネルギー密度 304 Wh/kg、出力密度 2,771 W/kg の高い性能を得たことが、目標を超える成果である。開発した不揮発性電解質を市販セパレータに含浸させた電池では、出力密度 2,086 W/kg であるのに対して、本開発の不揮発性電解質シートを用いることにより、出力密度の大幅な向上(最高値 2,771 W/kg)に成功した。結果は、図 2 の③b に示した。

1.3 研究課題の発展性(間接的成果を含む)

本研究によって、揮発温度 100℃以上の不揮発性電解質が開発され、小型電池において高いエネルギー密度と出力密度が実証され、高エネルギー密度二次電池の基礎技術が確立した。本技術を実用電池に適用していくためには、電極の大面積化に対応できる不揮発性電解質とそれを適用する製造プロセスの技術開発が必須である。大面積電極への均一な電解質の分布制御、不揮発性電解質電

池の長寿命化などが、残された技術課題である。これらの課題を解決しつつ、本技術を実用レベル に近づけるために、開発を継続していく必要がある。

1.4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

本研究により、従来の有機電解液の揮発温度 30℃に対して、揮発温度 100℃以上の不揮発性電解質を開発した。さらに、それを用いたリチウム二次電池において、エネルギー密度 300 Wh/kg 以上の性能を得た。これらを同時に満足させる性能は、従来の有機電解質二次電池では実現できず、本研究に得た成果は世界初である点で、特筆すべきものである。本研究の中で、主に平成 29 年度から平成 30 年度に得た成果を、論文、口頭発表、ポスター発表を通じて、国内外に向けて発信した。また、将来の事業化に向けて、不揮発性電解質および電池構造・設計に関わる技術を、特許として出願した。

平成29年度から平成31年度の研究成果は、論文1件、口頭発表5件、ポスター発表2件、特許6件(申請中)である。

1.5 研究実施体制とマネジメント

エネルギー密度と出力密度はトレードオフの関係にあり、最適な電池設計を見出すことは、非常に困難であった。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することによって、材料から電池設計、電池評価の壁をなくした総合的な課題解決案を抽出することができた。また、相互が議論することにより、検討項目の優先付けが明確になり、課題解決案の検証実験を速やかに実行できるようになったので、計画通りに本研究目標を達成した。

本研究成果の一部は、学会発表にて積極的に公表し、国内外の著名な技術専門家と議論し、さらに高いレベルの技術開発をめざした。また、本研究で培った技術は、特許出願により将来の事業へ活用できるようにした。

1.6 経費の効率的執行

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等へ発注し、経費の無駄を省いた。

- 2. 平成31年度(報告対象年度)の実施内容
- 2. 1 平成31年度の実施計画
 - (1) 実施項目1:不揮発性電解質開発

(1-2) 低粘度化材選定

平成 31 年度業務では平成 30 年度に検討した不揮発性電解質を含む 300 Wh/kg の電池にて出力密度を測定し、低粘度化溶媒の組成や配合比の検討を継続し、最終目標である 300 Wh/kg と 2,000 W/kg を両立させた最適な不揮発性電解質を決定する。

(1-3) 不揮発性電解質試作と評価

実施項目(1-2)、(4-1)及び(4-2)から、2,000 Wh/kg を得るために最適なイオン伝導性液体と低粘度化材の配合比を検討する。次に低粘度化材の種類及びこれと保液性粒子、イオン伝導性液体との配合比を変化させた 30~200 μm のシート状電解質を作製する。イオン伝導率は、直径20 mm 以下に打ち抜いた円形のシート状電解質を両側から金属箔で挟んだ構成に対し、交流インピーダンス法により測定する。また、試料の熱重量や示差熱の分析等により、電解質の重量が減少する温度から、揮発温度が100℃以上であることを確認する。

(2) 実施項目2:電池設計

(2-1) 電池基本設計

不揮発性電解質と組み合わせる電極材料として、高Ni系正極材料とSi系負極材料を選定し、エネルギー密度300 Wh/kgと出力密度2,000 W/kgを両立する電池設計、具体的には、電極塗工量、電極かさ密度、活物質濃度及び電解質組成を設計する。

平成30年度にエネルギー密度300 Wh/kgを達成した二次設計仕様を基に、実施項目 (3-1)、(4-1)にて電極、電池を作製・評価し、得られた電圧、容量の情報を用いて小型 試作電池の出力密度を計算し、目標値2,000 W/kgに対する到達度を検証する。

また、実施項目(3-1)、(4-1)の評価結果を基に、実施項目5にて二次設計仕様の課題を抽出するとともに、実施項目(1-1)、(1-2)、(1-3)の検討結果を反映しつつ、2,000 W/kgを実証するための改良設計仕様を提案する。その上で、実施項目(4-1)にて2,000 W/kgを実証し、電極の最終設計を提案する。

(3) 実施項目3:電極開発

(3-1) 高出力電極開発

平成30年度に実施項目2で設計した設計仕様に基づき、正極、負極をそれぞれ試作し、試作した電極に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) や水銀圧入法による細孔分布評価を用い、電極厚み及び空隙分布状態を評価する。次にこれら各電極と、実施項目(1-3)で作製したシート状電解質、リチウム金属箔等を組み合わせ、正極及び負極それぞれの電極性能を評価するための測定セルを作製する。種々の電流密度の条件にて、評価セルの電気容量、電圧を測定し、電池出力の基礎データとなる放電特性を評価するとともに、交流インピーダンス法などにより各電極の抵抗を定量評価し、電池出力の基礎データを蓄積する。

(3-2) 微細構造分析

設計仕様の異なる条件で作製した電極の一部に対し、電極の断面の走査型電子顕微鏡(SEM) 観察を実施するほか、活物質粒子や導電剤の分布状況や空隙サイズ等を観察して電極内部構造を明らかにする。次に、これらの結果と、実施項目(3-1)の評価セルの結果をつき合わせて、電極の微細構造と放電特性との関係を調べ、出力密度の向上のための改善指針を得る。得た改善指針は、実施項目2での二次設計仕様の最終決定に反映させる。

(4) 実施項目4:電池試作/電池評価

(4-1) 電池試作と評価

実施項目(3-1)で作製、評価した正極、負極及び実施項目(1-3)で作製したシート状電解質をそれぞれ直径20 mm以下に打ち抜き、積層したものをコイン型容器に入れて密閉することで、コイン型の小型試作電池を試作する。

小型試作電池に対し、充電、放電電流を流した際の電池電圧、電池容量を測定する。加えて、小型試作電池に対して、異なる放電電流を流し、その際の出力を測定して最大の出力密度を算出する。また、電池の置かれる環境温度、充電深度などから試験パラメータを選択し、種々の使用条件における出力密度の挙動を明らかにする。これらの結果から出力密度の目標値 2,000 W/kg の達成度を検討し、実施項目(3-1)、(1-3)へフィードバックすることにより、改良した小型電池にて、出力密度 2,000 W/kg の目標達成を目指す。

(4-2) 電極界面皮膜分析

実施項目(4-1)で設計した電池の出力密度の測定を行った後、電池設計、電解質性 能から予測される出力特性が得られず、界面で高抵抗皮膜が形成されていると予想 された場合には、電極と不揮発性電解質の間の界面について分析を行う。具体的には、実施項目(4-1)にて試作、評価した小型試作電池を解体して得た電極に対し、元素分析、SEMあるいはX線光電子分光測定(XPS)などによる表面組成分析により、出力密度測定時の大電流密度による被膜形態や組成等の変化の有無を検討する。

(4-3) 添加剤による界面制御

(本項目は、(4-2)において高抵抗皮膜の形成が確認された場合に実施)

実施項目(4-2)で得られた高抵抗皮膜の知見から、これを抑制するための方策を提案、検証する。例えば、高抵抗皮膜の形成を抑制する一つの手段として、電極表面で分解して低抵抗な保護皮膜を形成するための添加剤を不揮発性電解質内に導入し、電池動作中に高抵抗皮膜の成長を抑制することを検討する。次に、候補となる添加剤を加えた不揮発性電解質を作製し、実施項目(4-1)にて小型試作電池の抵抗評価、実施項目(4-2)にて電極界面皮膜分析を実施して添加剤の効果を検証する。また、添加剤種や不揮発性電解質に対する配合比率を変化させた場合の抵抗評価や電極界面皮膜分析などから、目標とするエネルギー密度 300 Wh/kg と出力密度 2,000 W/kg を両立させるための最適な添加剤種、配合比率を決定し、実施項目 2 での二次設計仕様の最終決定に反映させる。

(5) 実施項目5:データ解析

(5-1) 電池および材料評価結果解析と課題整理

実施項目(3-1)及び(4-1)で得られる電極及び電池の評価結果と、実施項目(3-2)、(4-2)及び(4-3)で得られる電極の微細構造解析結果を統合し、実施項目2における設計仕様の電池の課題を抽出、整理し、不揮発性電解質を用いた二次電池のエネルギー密度、出力密度向上のための改良案を提案し、実施項目2での二次設計仕様の最終決定に反映させる。

(6)実施項目6:プロジェクトの総合推進

プロジェクト全体の連携促進を狙いとし、研究分担者の参加する研究推進会議を 適宜実施し、お互いの進捗を確認し、研究方針の改善を図る。具体的には1回/月ペースで研究推進会議を開催し、各テーマの評価結果を集約し、目標への達成度を評価し、 進捗に応じて必要な検討項目をリストアップ、実行することで最終目標を達成する。 加えて、プロジェクトの進捗に対し、迅速にフィードバックし、実験計画を合理的 にすすめる。必要に応じて、調査や本件に関わる研究協力者へ進捗を報告し、運営方 法に対する意見を聞き、プロジェクトの推進に努める。 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。

2.2 平成31年度の研究実施日程

IV. 業務実施計画 平成 31 (2019) 年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
① 実施項目1:不揮発性電解質開発												
(1-2) 低粘度化材選定	←											-
(1-3) 不揮発性電解質試作と評価	•											-
② 実施項目2:電池設計												
(2-1) 電池基本設計	-											*
③ 実施項目3:電極開発												
(3-1) 高出力電極開発	•											-
(3-2) 微細構造分析	•											
④ 実施項目4:電池試作/電池評価												
(4-1) 電池試作と評価	•											•
(4-2) 電極界面皮膜分析	•											—
(4-3) 添加剤による界面制御	•											
⑤ 実施項目5:データ解析												
(5-1) 電池および材料評価結果解析	•											•
と課題整理 ⑥ 実施項目6:プロジェクトの総合												
推進	•											-

2.3 平成31年度の研究成果の説明

(1) 実施項目1:不揮発性電解質開発

(1-2) 低粘度化材選定

平成 29 年度および平成 30 年度に、従来の有機電解液の揮発温度が 30 ℃であるのに対して、揮発温度が 100 ℃と高い不揮発性電解質を開発した。その基本構成を図 4 に示す。本研究の不揮発性電解質は、リチウムイオンを伝導する難揮発性の液体(イオン伝導性液体)と保液性粒子を混合し、イオン伝導性液体を粒子表面に保持させた電解質である。

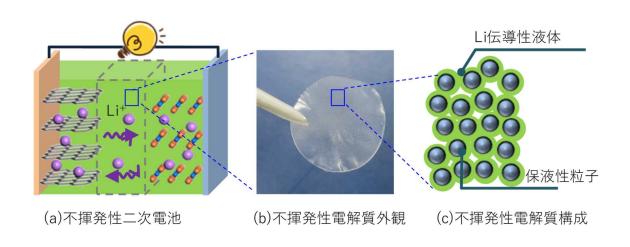


図4 不揮発性二次電池および不揮発性電解質

平成 29 年度の検討では、イオン伝導性液体として、リチウム塩とグライム系溶媒からなる錯体 [文献 1, 2, 3] (以下では、イオン伝導性液体とする)を検討した。図 5 にイオン伝導性液体の一例として今回検討したリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI と表記する)と、テトラグライム(G4 と表記する)からなるイオン伝導性錯体塩の構造を示す。以下では、イオン伝導性錯体塩を、Li(G4)TFSI と記す。

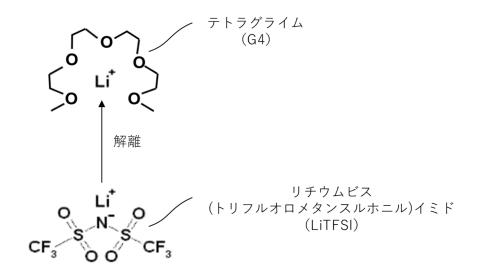


図 5 テトラグライム (G4) とリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) からなるイオン伝導性液体 (Li(G4)TFSI) の構造

図5のイオン伝導性液体のみでは、室温でのイオン伝導度が目標値(2 mS/cm)に満たないため、新たに低粘度化溶媒として、炭酸プロピレン(PC)を見い出した。これをイオン伝導性液体に混合することによって、イオン伝導度 2 mS/cm を得て、平成 29 年度の目標を達成した。

平成 30 年度は、リチウム二次電池のエネルギー密度 300 Wh/kg 以上を達成するとともに、平成 31 年度(報告対象年度)の最終目標である出力密度 2,000 W/kg に対する到達度を評価するために、 さらに高いイオン伝導度を示す低粘度化溶媒の検討を進めた。その結果、Li(G4)TFSI に、イオン伝 導度の高い電解質として、1 M(モル濃度、mol/dm³)の LiPF6を PC に溶解させた溶液(以下では 1M LiPF6/PC と表記する)を混合させる方法を考案し、厚さ 200 μ m のシート状電解質を製作した。その混合電解質において、揮発温度 100° C以上で、約 3 mS/cm の高いイオン伝導性を示すことを見出した。

平成 30 年度までは、厚さ 200 μ m のシート状電解質を評価し、エネルギー密度 300 Wh/kg 以上を得たものの、出力密度は 1,250~1,600 W/kg に留まり、目標値 2,000 W/kg との乖離があった。出力密度の増大には、電解質のイオン伝導度を高めることが考えられるが、他の構造的要因も検討することも必要である。その原因として、シート状電解質が 200 μ m と厚いために、正極と負極の間に積層されるシート状電解質における抵抗 R が大きいことが考えられる。その抵抗 R は、式 1 より計算される。ここで、正極と負極の間の抵抗を R、電極面積を S、電解質の厚さを d、イオン伝導度を σ と表記した。

$$R = (1/\sigma) (d/S) \tag{\textsterling 1}$$

この式より、厚さdを薄くすれば抵抗が減少するので、シート状電解質の薄膜化が一つの解決手段である。

そこで、後述の実施項目(1-3)にて開発した、厚さdの小さなシート状電解質を用いて、1M LiPF6/PC の混合比の最適化、ならびに高抵抗被膜形成抑制剤として用いる炭酸ビニレン(VC)の組成の最適化を検討した。なお、Li(G4)TFSI への 1M LiPF6/PC の混合比を変えることによって、LiTFSI と LiPF6の電解質の比率、G4 と PC(低粘度化材)の溶媒の比率を変化させることができので、電解質と低粘度化材の比率の異なる不揮発性電解質を用いて、厚さの小さなシート状電解質におけるイオン伝導度を測定した。

これらの検討を進めるに当たり、実施項目(1-3)の不揮発性電解質が必須であったので、本実施項目にて得られた結果の詳細は、実施項目(1-3)にて併せて説明することとした。

なお、検討した不揮発性電解質の組成は、平成 30 年度までに実施した検討範囲に含まれ、イオン 伝導度 2 mS/cm 以上、揮発温度 100 ℃以上の目標値を達成している電解質仕様に含まれる。したが って、本実施項目でのセパレータを用いた実験において、不揮発性電解質自身の化学的特性は変化 しないので、平成 30 年度までに達成した成果(イオン伝導度 2~3 mS/cm、揮発温度 100 ℃以上) に関する変更はない。

(1-3) 不揮発性電解質試作と評価

平成 31 年度は、エネルギー密度 300 Wh/kg の電池設計にて、出力密度の目標値 2,000 W/kg を達成するために、平成 30 年度まで用いた厚さ 200 μ m のシート状電解質の薄膜化を試みた。結果として、厚さ約 25 μ m の薄膜状の電解質を作製することができた。以下では、本実施項目にて新規に開発した薄型電解質を、不揮発性電解質シートと称する。

不揮発性電解質シートは、以下の手順により作製した。

まず、セルロース繊維からなるセパレータ(ニッポン高度紙製、厚さ 20 μm)を、耐溶剤性樹脂フィルムの上に積層した。樹脂フィルムには PET (ポリエチレンテレフタレート)または PEEK (ポリエーテルエーテルケトン)のフィルムを用いた。フィルムを用いる理由は、後述する不揮発性電解質スラリを添加した際に、セパレータ下からスラリが流れでないようにするためであり、耐溶剤性を必要とする理由は、スラリが電解質や有機溶剤を含むためである。

次に、イオン伝導性液体(Li(G4)TFSI)と、保液粒子(SiO₂)と、フッ素系バインダ(ポリフッ化ビニリデン)と、溶剤として 1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合したスラリを調製し、それをセパレータの表面に塗布した。塗布する際の構成を、図 6 左に示した。

ついで、塗布したセパレータを樹脂フィルム上に積層した状態で、80~100 ℃に加熱し、NMP を 気化させ、スラリを乾燥させた。これにより、Li(G4)TFSI と保液粒子とフッ素系バインダが、セパ レータの表面に保持されたシート(不揮発性電解質シート)が完成した。

作製した不揮発性電解質シートのスラリ塗布面の形態を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、その結果を図6右に示した。表面の一部にセルロース繊維が認められ、セパレータの繊維に絡み合い

ながら、電解質とともに保液粒子が分散し、保持されている。なお、NMP 気化時の乾燥においても セルロース系セパレータの空隙部分に電解質が保持されていることは、核磁気共鳴 (NMR) 法また はガスクロマトグラフィー (GC) により確認した。

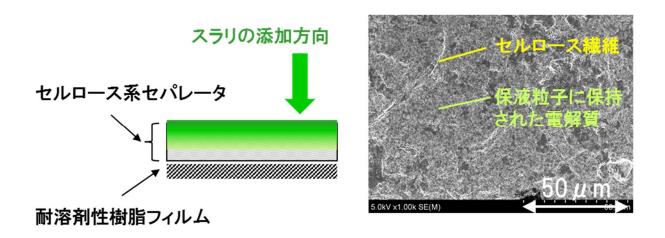


図 6 不揮発性電解質シートを作製する際のスラリ添加時の構成(左)と、スラリ乾燥後の不揮発性電解質シートの走査型電子顕微鏡写真(右)

作製後にマイクロメータを用いて、不揮発性電解質シートの厚さを測定したところ、厚さは $23\pm 2~\mu$ m であった。厚さは $25~\mu$ m 以下の薄いシートを作製することができた。

不揮発性電解質シートに、Li(G4)TFSI に低粘度化溶媒(PC)を混合した不揮発性電解質を添加した後に、平成 30 年度に実施した熱重量測定法によって、揮発温度を測定した。その測定結果は、揮発温度 114~6℃であり、平成 30 年度の結果と同等であった。

このように作製した不揮発性電解質シートは、実施項目(1-2)において、イオン伝導度を測定し、 不揮発性電解質の組成の最適化を効率的に進めた。

ここで、式1を用いて、平成30年度までに開発した不揮発性電解質の優れたイオン伝導性を維持しつつ、式1を用いて電池の高出力化の方法を検討した。

電池の出力は、放電時の電池全抵抗に支配され、その抵抗は、正極と負極のLiイオンの吸蔵・放出反応の抵抗と、両電極間のLiイオンの拡散抵抗からなる(式2)。本実施項目は、電解質のイオン伝導度を高めて、後者のLiイオンの移動抵抗を低減することを目的としている(式1)。

放電時の電池全抵抗 = 正極と負極の Li イオンの吸蔵・放出反応の抵抗 + 両電極間の Li イオンの拡散抵抗 (式 2)

不揮発性電解質シートの厚さを 25 μ m とすると、式 1 の d に 25 μ m を代入し、イオン伝導度 σ

の測定値を用いて、単位面積 S ($1~cm^2$ とする) 当たりの抵抗 R を計算することができる。比較すべきものは、平成 30 年度までに開発したシート状電解質で、厚さ d は $200~\mu$ m、イオン伝導度 σ は 2~cm とする。

厚さ 25 μ m の不揮発性電解質シートを用いれば、正極と負極の間隔 d は、200 μ m から 25 μ m まで減少する。その結果、抵抗 R は 25/200 に減少すると期待される(式 1)。不揮発性電解質シートを用いることにより、仮にイオン伝導度 σ が低下しても、2 mS/cm の 25/200 以上であれば、不揮発性電解質シートを用いた方が、抵抗値 R が小さくなり(式 1)、出力密度の増大に有利になる。表 1 に検討結果をまとめた。

表1では、平成31年度の不揮発性電解質シート、平成29~30年度のシート状電解質と、比較として不揮発性電解質溶液を示した。

電解質組成は、Li(G4)TFSI に低粘度化溶媒 PC を混合したもので、全て共通である。保液粒子 SiO_2 は、上述の電解質シート 2 種にのみ混合している。厚さは、平成 31 年度が $23\pm2~\mu\,\text{m}$ と薄い ことが特長である。

シート作製時の電解質組成(溶液成分)と、イオン伝導に寄与しないその他の成分(保液粒子、バインダ、セパレータ)に分割し、前者の体積比率を計算し、電解質体積を表中に示した。電解質体積は、平成31年度のシートが最小となり、不揮発性電解質(溶液)は、溶液成分が全てとなるので、電解質体積は最大値100 vol%となる。

イオン伝導度は、電解質体積が大きいほど高く、逆に、電解質体積が小さくなると減少することがわかる。Liイオンは、溶媒に取り囲まれた状態(図 4)で、溶液成分の中を透過するので、電解質体積が大きいと、溶液の断面積が増大するので、Liイオンが拡散しやすくなると、考えられる。

最後に、式1で計算される抵抗 R を比較すると、平成31年度のシートの厚さが小さい(23±2 μ m)ことから、平成29~30年度のシートに比べて、抵抗は約40%に低くなることがわかった。この抵抗の減少が、式2の電池全抵抗の低減に寄与するものと期待される。

平成 29 年度に評価した不揮発性電解質と、(1-2)で検討した 1M LiPF $_6$ /PC の混合電解質との性能を比較するために、図 4 に示した不揮発性電解質を製作した。保液粒子は SiO $_2$ とし、本研究の不揮発性電解液を保持させ、厚さ 200 μ m のシート状電解質を作製した。シート状電解質には、Li(G4)TFSI と、保液粒子 SiO $_2$ と、フッ素系バインダを含有している。

表 1 不揮発性電解質の比較

	不揮発性電解質 シート(平成31年度)	シート状電解質 (平成29~30年度)	不揮発性電解質 (溶液)			
電解質組成	Li(G4)	Li(G4)TFSI+PC(混合重量比1:4)				
保液粒子	SiO ₂	SiO ₂	なし			
厚さ(μm)	23±2	200	_			
電解質体積 (vol%)	59	77	100			
イオン伝導度 (mS/cm)	0.6	2	14			
式1(注1)から 計算した抵抗R (Ωcm²)	3.8	10	_			

(注1)式1において、S=1cm²とした

平成 30 年度は、Li(G4)TFSI と PC をモル比 1:4 で混合した過剰量の電解液と、保液粒子 SiO_2 と、バインダ(4 フッ化ポリエチレン)からなるシート状電解質を、正極と負極に挟持させてセルに組み立てた。このセルの AC インピーダンス法により、Cole-Cole プロットの実部成分の切片から電解質の抵抗を測定した(式 3)。式 3 のイオン伝導度が、式 1 の σ に、電解質層の厚さが d に、単位面積当たりの電解質の抵抗が $R \cdot S$ に、それぞれ相当する。

イオン伝導度 (σ) = 電解質層の厚さ(d)÷単位面積当たりの電解質層の抵抗 $(R \cdot S)$ (式 3)

同様に、Li(G4)TFSI と 1M $LiPF_6/PC$ の混合電解質を、電解質シートへ滴下し、AC インピーダンス法により、式 1 の抵抗 R を求めた。結果を図 7 に示した。平成 30 年度まで検討したシート状電解質(厚さ $200\,\mu$ m)のイオン伝導度 2 mS/cm を、式 1 より電解質シートの抵抗に換算し、その計算値(10 Ω cm²)を、図中の破線で表示した。

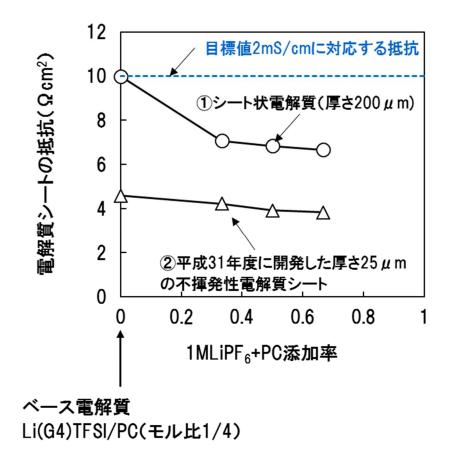


図7 ベース電解質(Li(G4)TFSI/PC)に 1M LiPF₆+PC を添加したときの電解質シートの抵抗

図7の①シート状電解質の抵抗値は、平成30年度に得たイオン伝導度 σ を式1に当てはめて、計算した値である。いずれの値も2 mS/cmの目標値に相当する抵抗10 Ω cm² よりも小さくなった。これは、LiPF $_{\theta}$ /PC を添加することにより、イオン伝導度が増大したことによる(平成30年度に報告済み)。

平成 31 年度(報告年度)は、電解質の厚さを $23\pm2~\mu$ m まで薄膜化することで、電解質シートの抵抗が低減した(図 7 の②)。この成果は、実施項目(4-1)の出力密度の評価にて検証した。

最後に、不揮発性電解質(Li(G4)TFSI)と低粘度化溶媒(PC)の混合液に、高抵抗被膜抑制剤として、炭酸ビニレン(VC)添加量と電解質シート抵抗を測定し、抵抗値は $3\sim6~\Omega\,\mathrm{cm}^2$ であった。これらの値も、図7の上限値 $10~\Omega\,\mathrm{cm}^2$ に比べて大幅に下回っていることから、出力密度の増加が期待されたので、VC添加量と電池出力密度との関係を、実施項目(4-1)で検討した。検討結果は後述する。

(2) 実施項目2:電池設計

(2-1) 電池基本設計

平成31年度(報告年度)も、平成30年度までに検討してきた同じアプローチで、大型ラミネート電池のエネルギー密度を計算し、出力密度も平成30年度に報告した同じ方法で測定した。

ラミネート電池に用いた電極のサイズを 112 mm×82 mm、外形寸法を 124 mm×117 mm×11 mm とした。大型ラミネート電池のエネルギー密度は、小型電池とラミネート電池で用いる電極サイズの比から、ラミネート電池の容量と重量に換算し、エネルギー密度を計算した。

正極と負極は、それぞれ平成30年度までに選定した高Ni系正極材料とSi系負極材料とした。これらの電極合剤塗工量および電極合剤密度をパラメータとし、電池のエネルギー密度を計算し、適正なパラメータを抽出して、電池設計を実施した。なお、高Ni系正極材料は、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂に類似した層状構造の酸化物である。また、Si系負極材料は、Si系負極活物質と黒鉛からの混合負極である。

エネルギー密度 300 Wh/kg と出力密度 2,000 W/kg の目標を両立させる電池設計を進めた。正極には高 Ni 系材料、負極には Si 系材料を用いて、活物質濃度、電極塗工量などをパラメータとして、複数の電池設計を実施した。

平成 30 年度の成果は、エネルギー密度は 301 Wh/kg、出力密度は 1,250~1,600 W/kg であり、目標値 2,000 W/kg の達成のためには、25 %以上の出力密度の改善が必要であることがわかった。ただし、後者の 1,600 W/kg の値は、充電電位を通常の $4.2\,\mathrm{V}$ から $4.3\,\mathrm{V}$ に高くした条件にて得た値であるので、高電圧分極による電池へのダメージが懸念される。

また、平成30年度の不揮発性電解質は、電解質の薄膜化が完了していなかったため、ポリオレフィン系セパレータに不揮発性電解質を保持させて、出力特性を参考値として評価した。

そこで、通常の充電電位である 4.2 V で得た 1,250 W/kg の出力密度を、目標値 2,000 W/kg まで引き上げるための電極仕様を検討した。正極および負極の活物質密度、電極塗工量などをパラメータとして、複数の電池設計を実施した。しかしながら、電池のエネルギー密度が 300 Wh/kg となる多数の電池設計の中から、出力密度が 2,000 W/kg 以上になる条件を、実験を経ずに設計のみで抽出することは困難であった。

そこで、電池設計の段階で、出力密度の改善幅を推算するために、自社内で開発した電池シミュレータを適用し、平成30年度の出力密度1,250 W/kg を目標値2,000 W/kg へ引き上げるための電極仕様を探索した。なお、基準となる不揮発性電解質は、ポリオレフィン系セパレータに、不揮発性電解質(Li(G4)TFSI+PC)を混合したものである。

適用した電池シミュレータは、Newman が開発した物質輸送モデル[4]を改変して作製した。シミュレーションで計算する電池は1Wh以下の小型電池をモデルとしているため、計算値自体をその

まま本研究のラミネート電池に反映することができない。しかし、電池設計のパラメータを変化させて、電池の全抵抗や電池出力値を計算することにより、パラメータ変化に対する電池性能の変化率を予想することができる。平成31年度は、本シミュレータを用いて、種々の電池設計パラメータの中から、負極仕様の改良が出力密度の向上に有効であることを見出し、目標値2,000 W/kgを達成しうる最適な負極仕様を選定した。以下にその結果を示す。

図8は、平成30年度に報告した結果である。負極面積1 m²当たりの合剤重量(負極合剤塗工量)をパラメータとし、大型ラミネート電池のエネルギー密度を計算した結果である。負極合剤塗工量を増大する際には、負極と正極の充放電容量を揃えるために、一定の比率で正極合剤塗工量を変化させた。その比率は、充電容量基準で1:1とした。この結果より、エネルギー密度の目標値300 Wh/kg を達成するためには、172 g/m²以上の負極合剤塗工量にすれば良いことを明らかにし、平成30年度に報告した。

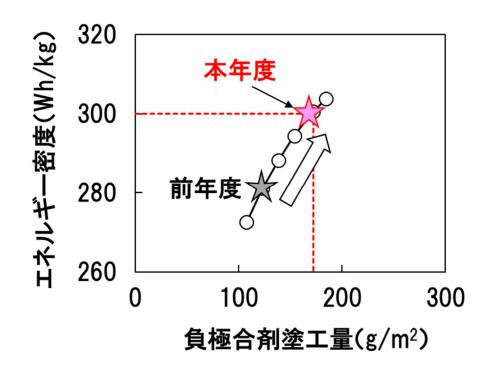


図8 負極合剤塗工量と大型ラミネート電池のエネルギー密度との関係(既報) 注記; 図は平成30年度の報告書から改変なく引用したため、「前年度」、「本年度」とは、それ ぞれ平成29年度、平成30年度を意味する。

まず、電池シミュレータに平成 30 年度の負極塗工量等のパラメータを入力し、電池全抵抗と出力の関係を調べた。平成 30 年度の電池性能に相当する値を、図 9 に示した。右端のプロット(●印)は、平成 30 年度実績値であり、負極塗工量 188 g/m²にて出力密度 1,250 W/kg が得られた仕様である。

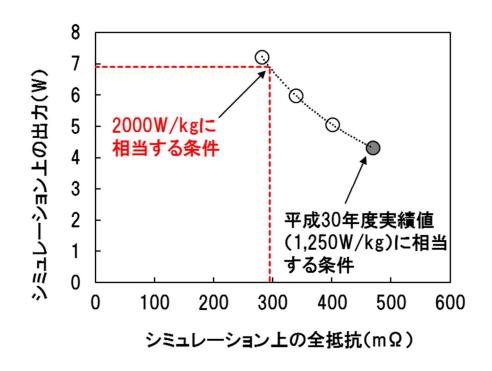


図9 電池シミュレータによる全抵抗と出力の関係

図9の計算結果より、全抵抗を小さくすれば、出力が増大する傾向が確認された。なお、先に述べたように、シミュレーション上の全抵抗と出力の各値は相対値であり、大きさの比率に意味を持つが、数値自身に固有の意味をもたないことに留意されたい。

次に、平成 31 年度にめざすべき負極の設計値(塗工量)を見積もった。図 9 の全抵抗と出力の化関係から、近似式(近似式Aとする)を求めた。別途、負極塗工量と全抵抗の関係を別途、電池シミュレータから計算し、近似式(近似式Bとする)を求めた。基準条件として、平成 30 年度の負極塗工量 188 g/m²、出力密度 1,250 W/kg の値を用いた。近似式AとBの関係から横軸を負極塗工量、縦軸を出力とし、図 10 を作成した。

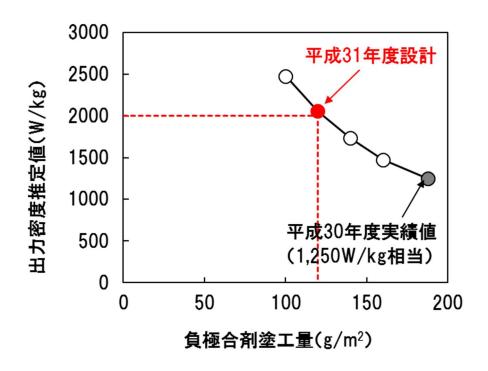


図 10 電池シミュレータにより計算した負極合剤塗工量と出力密度推定値の関係

図 10 の右端に平成 30 年度の実績値に相当するプロット (●印) がある。これを基準条件として、負極合剤塗工量を減少させると、一定の電池体積あたりの電極面積が増大し、電極単位面積当たりの電流が減少するので、単位面積当たりで、電極の Li 吸蔵・放出反応抵抗ならびに電解質シートの Li イオン拡散抵抗による電圧降下が低下する。そのため、電池の全抵抗が減少するので、出力密度推定値が増大する。目標の 2,000 W/kg を達成するためには、負極合剤塗工量を 120 g/m²以下に設定する必要があることが示唆された。

ここで、負極仕様(すなわち単位重量当たりの負極容量)を変えずに、単純に負極合剤塗工量を 小さくすると、単位面積当たりの容量が減少し、電池エネルギー密度が減少することが、容易に推 定される。

そこで、単位面積当たりの容量を減少させずに塗工量を減少させるには、単位重量当たりの負極容量を増加させることが必要である。そのようにすれば、塗工量が減少しても、高容量は維持されるため電池のエネルギー密度(本研究では300 Wh/kg 以上)と高出力が実現できると考えた。

本研究で用いる負極は、Si 系活物質と黒鉛の複合負極である。黒鉛より高容量な Si 系活物質の組成を増加させることにより、上の要請を満たすことが可能になる。電池エネルギー密度は 300 Wh/kg を維持する条件にて、電池を設計した結果を、図 11 に示した。平成 30 年度は、Si 系活物質の組成が 30wt%であった。残りの 70 wt%が黒鉛である。Si 系活物質の組成を 50wt%まで増大させると、エネルギー密度 300 Wh/kg を維持しながら、負極塗工量を目標値 120 g/m²まで小さくすることができることがわかった。

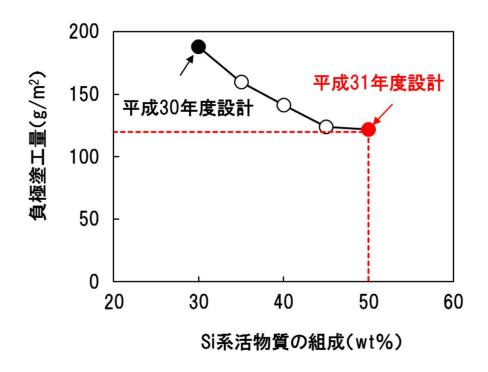


図 11 電池エネルギー密度 300Wh/kg の条件下での負極中の Si 計活物質の組成と負極

図 12 は図 10 と図 11 から得た、負極中の Si 系活物質含有量と出力密度の推定値の関係を示す。 Si 系活物質組成を 50 wt%にすれば、2,000 W/kg が得られる見込みが得られた。なお、電池シミュレータで得た推定値は実施項目(4-1)で検証し、出力密度 2,086 W/kg を得ている (後述)。

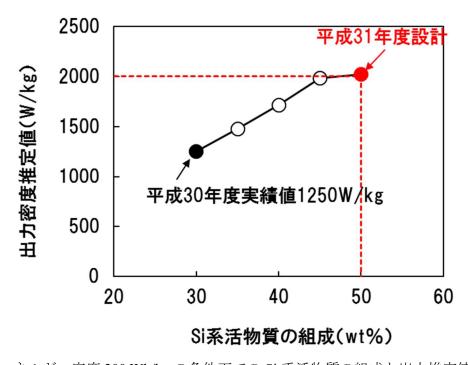


図 12 エネルギー密度 300 Wh/kg の条件下での Si 系活物質の組成と出力推定値との関係

同様に、他の設計パラメータ(合剤密度、容量比など)について、電池シミュレータで検討したが、図 11 と図 12 で示した Si 系活物質の組成が、出力密度の向上に最も有効であった。

実施項目(3-1)および(4-1)の評価結果と、実施項目(5-1)の検討結果を受けて、特にエネルギー密度の向上をめざした電極の最終設計を見出した。

(3) 実施項目3:電極開発

(3-1) 高出力電極開発

実施項目(2-1)の設計仕様に基づき、高 Ni 系正極、Si 系負極をそれぞれ試作し、走査型電子顕微鏡 (SEM) および細孔分布評価を用いて、空隙分布状態を評価した。

SEM による電極表面は、電解質が浸透可能な多孔質構造になっていた。次に、多孔構造の詳細を検討するために、細孔分布測定を実施した。表 2 に、実施項目(2-1)で検討した電極設計仕様と、細孔分布の測定結果を示した。正極、負極ともに、合剤密度を高めたため、空隙率が 24 %、14 %と非常に低い。これは、エネルギー密度 300 Wh/kg を得るために、合剤密度を増加させる必要があるためである(平成 30 年度に報告)。メジアン径はほぼ一致しており、不揮発性電解質が保持されるチャンネルのサイズは正極と負極で同程度であった。

細孔体積と細孔表面積の大小関係が、正極と負極では逆転している。負極に着目すると、細孔体積が正極より小さいが、細孔表面積が大きい。これは、負極に用いた Si 系活物質の平均粒径が小さいので、単位重量当たりの比表面積が相対的に増大する。その結果、比表面積が負極において大きくなったと、推定される。

本年度の研究では、細孔表面積が大きいほど、Li イオンの吸蔵・放出サイトが増大すると考えられるので、出力特性の向上に大きな細孔表面積が寄与していると推定される。

実施項目(1-3)で作製したシート状電解質を用いて、正極および負極の初期容量および電極抵抗を 測定し、実施項目(2-1)の設計通りであることを確認した。

表 2 平成 31 年度設計電極の仕様と細孔構造の関係

電極	正極	負極
活物質	Niリッチ正極	Si(50wt%)黒鉛複合
合剤密度(g/cm ³)	3.3	1.8
塗工量(g/m²)	480	122
細孔体積(mL/g)	0.085	0.048
細孔表面積(m²/g)	1.6	2.2
メジアン径(μm)	0.40	0.43
空隙率(%)	24	14

さらに、実施項目(1-3)で作製したシート状電解質を用いて、正極および負極の初期容量や電極抵抗を測定し、設計通りの容量が得られることを確認した。これらを、電池出力の基礎データとして、蓄積した。

図 13 は、平成 31 年度の電池設計条件にて、セルを組み立てて、初回充放電試験を実施した結果を示す。電極仕様は、実施項目(2-1)で決定した(図 11、図 12)。電極面積は 2.01 cm²であり、放電容量(図中では電気量と表記した)は 7.75 mAh、平均電圧は 3.40 V、電力量(電気量×平均電圧)は 26.3 mWh であった。電解液は Li(G4)TFSI+PC(モル混合比 1:4)に 3%の高抵抗被膜抑制剤(炭酸日に連: VC)を添加した溶液である。電解質シートは、実施項目(1-2)で開発した不揮発性電解質シートを用いた。電極設計条件は実施項目(2-1)に従った。

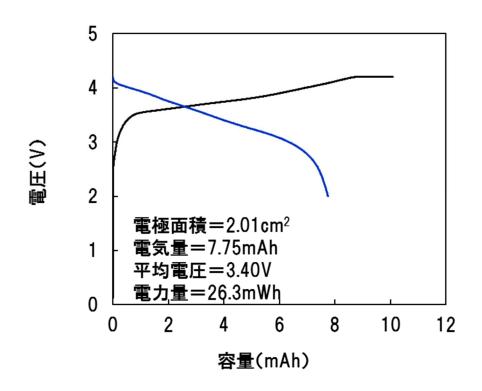


図 13 平成 31 年度仕様の小型セルの充放電試験結果

VC 添加量の最適化を図るために、本研究では、実施項目(2-1)で決定した負極と、実施項目(1-2)の不揮発性電解質シートを用いた小型セルを製作し、その電池特性から VC 添加量の最適値を検討した。

図 14 は、電極と、不揮発性電解質と、不揮発性電解質の仕様は共通とし、不揮発性電解質に添加する高抵抗被膜抑制剤 (VC) の添加量のみを変化させた小型セルの初回放電曲線である。VC 添加量が 3%のときが最も放電容量が大きく、0 %と 6 %ではほとんど差が認められなかった。

なお、図 14 の VC 添加量 3 %の小型電池仕様は、図 13 と同一であるが、製作のロットばらつきがあり、図 14 の放電容量が図 10 の値に対して、2 %大きくなった。

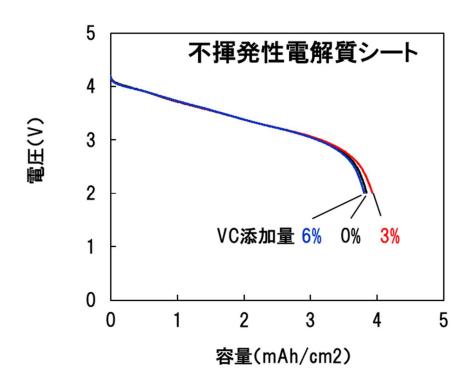


図 14 平成 31 年仕様の小型電池の放電特性の VC 添加量依存性

図 15 に、VC 添加量に対する初回クーロン効率(充電容量に対する放電容量の割合)をプロットした。VC 添加量 3%のときに最も高い初回クーロン効率が得られており、VC 添加量 3 %のときに、負極の表面に安定な適切量の保護被膜が形成されていることが示唆される。VC 無添加のときは、負極上において電解質中の溶媒(G4 または PC)の還元可能性があり、VC 添加量が 6 %も多くなると、それ自身の還元分解量が過剰になっていると推定される。このように還元分解量が増大すると、正極中の Li イオンを消費し、電池の放電容量が減少すると推定される。

充放電前の不揮発性電解質シートのイオン伝導度は、AC インピーダンス法により測定した。VC 無添加のときを100とすると、VC 添加量3%で107%、VC 添加量6%で122%となり、VC 添加量の増加とともに、イオン伝導度が増加する傾向があった。VC は PC と同じ炭酸エステルの構造を有しているため、低粘度化溶媒として機能すると推定される。しかし、VC は、充電時に負極上の還元分解により消費されるため、過剰な VC の添加により還元で生成する被膜量が増大する。その結果、図 15 に示すように初回クーロン効率が減少し、図 14 の電池の放電容量が低下した(図13)と、説明される。放電容量の減少は、負極の高抵抗化を示唆しており、電池の出力密度に負の効果を及ぼす。そこで、本研究では、高出力化に最適な VC 添加量は3%であるとした。この結果は、実施項目(4-3)にて報告する。

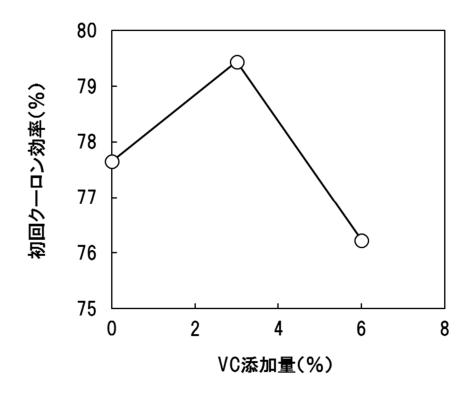


図 15 図 14 に示した小型電池における VC 添加量と初回クーロン効率との関係

(3-2) 微細構造分析

実施項目(3-1)で作製した電極の一部に対して、電極の走査型電子顕微鏡(SEM)観察を実施した。実施項目(1-1)において、Li(G4)TFSIに 1M LiPF₆/PC を混合することで不揮発性電解質のイオン伝導度を増大するために、電池の出力密度の向上が期待できる。

本実施項目では、Li(G4)TFSI に種々の組成で、1M LiPF₆/PC を添加し、高イオン伝導性の不揮発性電解質において、充放電試験を実施した。その後に、小型電池を解体し、正極と負極の表面状態を調査した。分析には、走査型電子顕微鏡(SEM)を適用した。観察結果を図 13 に示した。図に示した Li(G4)TFSI と 1M LiPF₆/PC の混合比は、本研究で実施した最小と最大の混合比であり、両端の条件での電極表面構造の差異の有無を調べた。上段が負極の表面、下段が正極である。

SEM 写真より、負極表面には被膜と考えられる針状異物が多数観察されるのに対し、正極では Ni リッチ正極活物質の粒子の外縁が明確に観察され、目立った被膜は形成されておらず、いずれの混合比においても顕著な差は認められなかった。

後述する実施項目(4-1)の出力密度試験で議論になるが、高出力化には負極の被膜に由来する抵抗 が関係していると推定される。

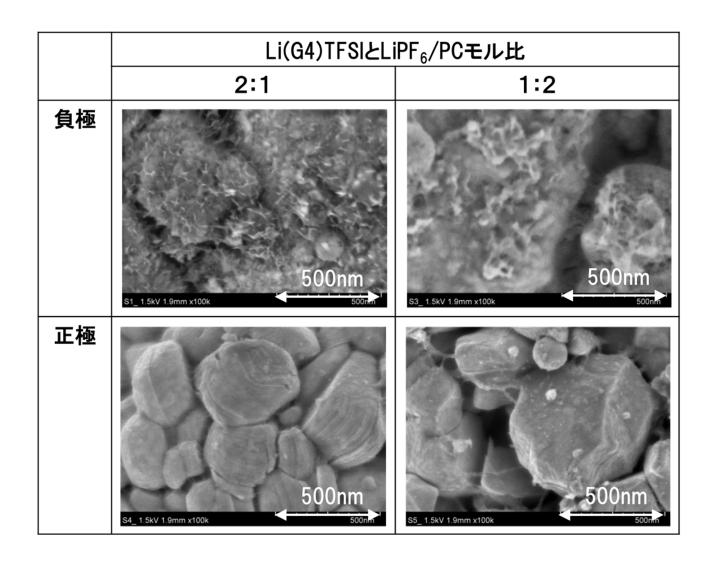


図 13 Li(G4)TFSI-1M LiPF₆/PC 混合電解質を適用したセルにおける充放電試験後の電極表面状態

(4) 実施項目4:電池試作/電池評価

(4-1) 電池試作と評価

図13の結果に基づいて、ラミネート型大型電池の電池容量とエネルギー密度を計算した。結果を表3に示した。本計算では、単位面積当たりの電気量を、ラミネート型大型電池の面積当たりで換算して電気量を求め、平均電圧はそのまま3.40Vを用いた。ラミネート型大型電池の重量は、設計表の上で計算した(0.285g)。結果として、図10の小型電池のエネルギー密度は、大型電池に換算すると、304 Wh/kg に相当することがわかり、負極設計条件を変えても、目標値300 Wh/kg 以上を満たした。

表 3 図 13 の小型電池の評価結果に基づく大型電池 (ラミネート型) の性能比較

	小型セル	大型電池
対向面積 (cm²)	2.01	6612.5
面積倍率	1	3290
電池重量 (kg)	_	0.285
平均電圧 (V)	3.40	3.40
電気量 (mAh)	7.75	25529
電力量 (Wh)	0.0263	86.5
エネルギー密度 (Wh/kg)	_	304

次に、出力密度に対する VC 添加量の影響を検討した。図 14 の小型電池の結果から、VC 添加量に対する放電容量を、表 3 で説明した同じプロセスで計算した。図 17 に、図 14 の放電容量を左側の縦軸に取り、右側の軸に大型電池のエネルギー密度を表示した。

初回の放電容量からみて、無添加、VC3%添加品のエネルギー密度は300 Wh/kg を超えている一方、VC 添加量が6%になると、放電容量が低下し、300 Wh/kg を下回った。この結果から VC 添加量は3 %が最適値であることがわかった。

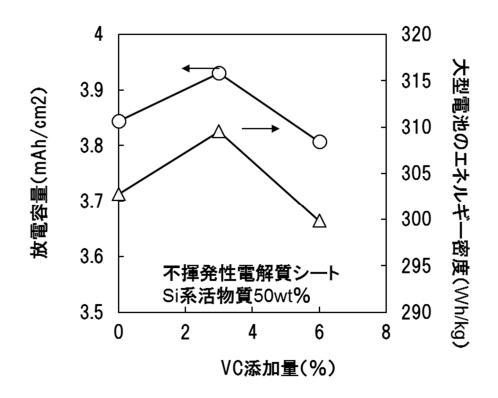


図 17 図 14 に示した小型電池の放電容量と大型電池のエネルギー密度の VC 添加量依存性

表 3 および図 17 に示した小型電池の性能が、大型電池のエネルギー密度 300 Wh/kg 以上であることが確認されたので、実施項目(2-1)の図 11 の仕様の電池が設計仕様通りであることがわかった。そこで、平成 30 年度と同様に、定格電圧 4.2 V まで設計通りに充電した小型電池を準備し、10 秒間の電流パルスを小型電池に印加し、パルス電流値と 10 秒後の電圧の関係から出力密度を測定した。測定スキームを図 18 に示す。

本研究の電池の下限電圧は2Vに設定したので、電流と電圧のプロットを2Vまで外挿して、その交点から最大電流を算出した。この値と2Vの積が小型電池での出力値である。同じ性能が大型電池でも得られると仮定して、ラミネート型大型電池の設計表にて最大出力を計算し、設計表での電池重量で割り付けて、出力密度を計算した。

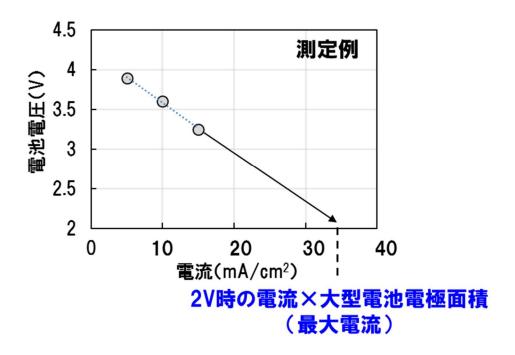


図 18 小型電池における最大電流と最大出力の定義

図 19 は、実施項目(1-2)(2-1)(3-1)の成果を統合させ、得られた出力密度の結果を示す。

まず、実施項目(2-1)にて、電池シミュレータを用いて、負極合剤塗工量を減少させる設計を提示した。負極の合剤塗工量に関わる電極仕様のみを変更した結果、予想通りに電池の出力密度が増大した(図中①)。その値は、ほぼ電池シミュレータの予測値に一致した。

次に、実施項目(1-2)の不揮発性電解質シート(厚さ $23\pm2~\mu$ m)へ変更すると、さらに出力密度が向上し、最高値として 2,771~W/kg を得た(図中②)。不揮発性電解質シートを用いることによって、高い出力密度が得られることが明らかになった。

平成31年度の研究により、エネルギー密度は300 Wh/kg 以上、出力密度は2,000 Wh/kg 以上の性能を両立することができた。また、本年度に電池シミュレータを出力密度の設計に適用したが、高出力化に有効なパラメータを選択することにより、その最適化によって出力密度を予測可能であることが実証された。本成果は、当初計画していた範囲外のものであり、今後の電池設計に活用することが可能である。

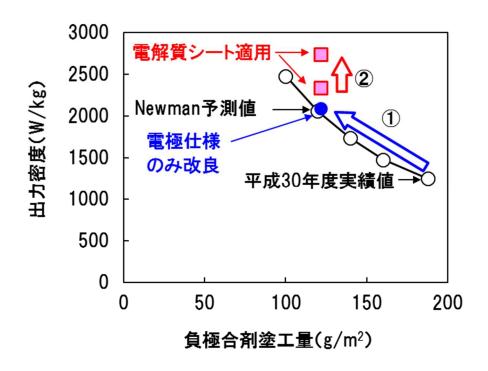


図 19 エネルギー密度 300 Wh/kg 以上となる電池における負極合剤塗工量と出力密度の計算結果

本節の最後に、 $1M \text{ LiPF}_6/PC$ 添加不揮発性電解質($Li(G4)\text{TFSI}+\text{LiPF}_6/PC$)の出力測定結果を説明する。結果を表 4 にまとめた。 $1M \text{ LiPF}_6/PC$ の混合比が 0.5 のときに、本研究で得られた最高出力密度 2,771 W/kg に近い値を得ることができた。 $1M \text{ LiPF}_6/PC$ の混合によって、出力密度が増大しなかった理由として、電解質シートのイオン伝導度に差がなかったためと、推定される。

 1M LiPF₆/PC混合

 0
 0.33
 0.5

 出力密度 (W/kg)
 2,330~2,771
 2,381
 2,607

表 4 1M LiPF₆/PC を混合した不揮発性電解質の組成と出力密度

(4-2) 電極界面皮膜分析

実施項目(4-1)で出力密度を測定した小型試作電池を解体し、試験後の電極の SEM 観察を実施した。表面形態を分析した。本検討目的は実施項目(3-2)と密接に関係があるので、実施項目(3-2)と共同で検討し、結果は図 16 に示した。併せて、AC インピーダンスの結果とも対比し、高抵抗被膜の形成が及ぼす出力密度への影響(表 4、表 5)を検討した。結果は、実施項目(2-1)にフィードバックし、電池シミュレータに必要な抵抗として比較、検討した。

(4-3) 添加剤による界面制御

添加剤 VC の配合比率を変化させた不揮発性電解質を用いて負極の放電容量と抵抗を測定し、エネルギー密度 300 Wh/kg と出力密度 2,000 W/kg を両立させるための配合比率を検討した(表 5)。数値にばらつきがあるが、VC 添加量 0 %と 3 %はほぼ同等、VC 添加量 6%では出力密度が低下した。この中で、VC 添加量 3 %の条件において、初回クーロン効率(図 15)とエネルギー密度(図 17)が高かったので、この組成が最適であると結論づけた。

 VC添加量

 0
 3
 6

 出力密度 (W/kg)
 2,762 2,771
 2,083 2,771

表 5 高抵抗被膜形成抑制剤 (VC) の添加量と出力密度の結果

(5) 実施項目5:データ解析

(5-1) 電池および材料評価結果解析と課題整理

実施項目(3-1)(3-2)(4-1)(4-2) の実験結果を統合し、出力密度を支配する要因を分析した。さらに、エネルギー密度 300 Wh/kg を維持した条件で、出力密度 2,000 W/kg を実現するために、前記要因に由来する課題を解決する方法(電池シミュレータなど)を提案した。

データ解析を進めて、最終的に以下の成果を得た。実施項目(3-1)で作製、評価した電極および実施項目(1-3)で作製するシート状電解質を用いた小型試作電池を作製し、電池電圧と容量を評価し、エネルギー密度は304 Wh/kg、出力密度は最高で2,771 W/kgを得て、最終目標を達成した。本研究で得た成果を、表6にまとめた。最終目標を全て達成し、残った課題はない。

表 6 本研究の成果のまとめ

項目	目標値	達成率	平成31年度実績
不揮発性電解質材料 の開発	揮発温度 ≧100℃ ['18/3]	100% ~105%	100~105 ℃
	イオン伝導度 ≧2.0 mS/cm['18/3]	100% ~150%	2~3mS/cm
電池の高エネルギー エネルギー密度 密度化 ≥300Wh/kg ['19/3]		100 ~101%	301~304Wh/kg
電池の高出力化	出力密度 ≥2,000W/kg ['20/3]	116% ~139%	2,330W/kg ~2,771W/kg

(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の一部は、特許出願(1件)の成果とし、論文(1件)と学会発表にて研究成果(2件)を発表し、本研究のさらなる進展に努めた。

(7) 参考文献

- [1] C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino: J. Power Sources, 196, 4801-4805 (2011)
- [2] T. Tamura, T. Hachida, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe: *J. Power Sources*, 195, 6095-6100 (2010)
- [3] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B*, 116, 11323-11331 (2012)
- [4] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 140, 1526-1533 (1993)

3. 成果の外部への発表及び活動

(1) 学会等における口頭・ポスター発表

平成31年度の成果は、下表の末尾に示した3件であり、3年間の成果の総数は7件である。

発表した成果(発表題目、 口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所 (学会等名)	発表した時期	国内・外の別
Novel battery design principles for highly safe, high energy density lithium ion battery using less volatile electrolyte (ポスター発表)	宇根本篤 關 小 西村勝 画 川治 地 奥村 土 文	The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES2018)	平成 30 年 10 月 3 日	国外
Hitachi's R&D Challenges of High Performance Lithium Ion Batteries for Specialty Applications (口頭発表)	奥村壮文 宇根本篤 川治 純	Advanced automotive battery conference - Asia	平成 30 年 10 月 18 日	国外
Essentially Safe Battery Employing Novel Electrolyte Materials (口頭発表)	奥村壮文 宇根本篤 川治 純	SAE International Aerospace Japan Symposium	平成 30 年 11 月 30 日	国内
不揮発性高エネルギー密度二 次電池の開発 (ポスター発表)	宇根本篇關	Nano tech 2019	平成 31 年 1 月 30 日	国内
Highly Safe and High Energy Density Lithium-Ion Battery Using Less Volatile Electrolyte (口頭発表)	宇根本篤 小西村勝憲 關 栄二 川治 純 奥村壮文	236th Electrochemical Society Annual Meeting	令和元年 10 月 16 日	国外

Quasi-Solid-State LIB Technology to Realize a 100Wh- Class Safe Battery Exhibiting an Energy Density of 600 Wh/L (口頭発表)	川治 純 宇根本篤 廣岡誠之 織田将成 本蔵耕平 奥村壮文	3rd AABC Asia 2019	令和元年 10 月 31 日	国外
Highly Safe and High Energy Density LIB with Less Volatile Electrolyte (口頭発表)	川治 宇根本篤 廣岡誠之 關栄二 織田将成 奥村壮文	国際二次電池展	令和2年2月28日	国内

(2) 学会誌・雑誌等における論文掲載

平成31年度の成果を下表に示した。

掲載した論文(発表題目)	発表者	発表した場所	発表した時期	国内・
	氏名	(学会誌・雑誌等		国外の別
		名)		
High energy density "bezel-less"	宇根本篤	Electrochemistry	令和2年7月5日	国外
lithium-ion battery using solvate	廣岡誠之	(Web 公開)	予定	
ionic liquid-based quasi-solid-	關業二			
state electrolyte	川治 純			
	奥村壮文			

(3) 知的財産権の申請状況

日本国出願;6件 (うち、1件は平成31年度に申請したものである)

4. まとめ、今後の予定

(1) 平成 31 年度の成果のまとめ

揮発温度 100℃以上、イオン伝導度 2 mS/cm 以上の不揮発性電解質を、多孔質シートに保持させた不揮発性電解質シートを開発した。これを用いて、小型電池にてエネルギー密度 304 Wh/kg、出力密度は最高 2,771 W/kg の性能を得て、最終目標を達成した。

(2) 今後の予定

本技術を実用電池に適用していくためには、電極の大面積化に対応できる不揮発性電解質とそれを適用する製造プロセスを構築し、不揮発性電解質電池の長寿命化などの技術開発が必要である。 安全保障技術研究推進制度 タイプ S の「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」 プロジェクトにて不揮発性電解質の電池技術をさらに深耕し、実用レベルに近づけるために、開発を継続していく。