博士論文

高容量二次電池を目指した
Si 系負極に適した電解質の研究

“Research on electrolyte materials applicable to high capacity secondary batteries using Si anode”

国立大学法人

横浜国立大学大学院工学府

竹川　寿弘

Toshihiro Takekawa

2016 年 3 月

目次

要旨

第1章　序論
1.1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
1.2 電気自動車の歴史・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
1.3 環境・エネルギー問題に対応する自動車技術・・・・・・・・・・・・・・・ 5
1.4 リチウムイオン二次電池・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
1.5 リチウムイオン二次電池用電解質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
1.6 溶媒和イオン液体・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
1.7 本論文の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14

第2章　Glyme 溶媒和イオン液体を用いた Si 負極電極の特性
2.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17
2.2 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17
2.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
2.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

第3章　薄膜電極をモデルとする、電極界面に形成される被膜構造の解析
3.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 27
3.2 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
3.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30
3.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41

第4章　電気自動車用電池の課題に対する改善の試み
4.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
4.2 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 43
4.3 結果と考察
4.3.1 サイクル特性改善の試み・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45
4.3.2 レート特性改善の試み・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 54
4.3.3 更なる安全性改善の試み・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56
4.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 61

第5章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 62

要旨

本研究は、高容量のリチウムイオン二次電池実現のために、実用化に多くの課題をもつシリコン（Si）負極に適合する電解質の探索とその界面電気化学現象の解明を目的とした。具体的にはLi 塩-グライム溶媒和イオン液体を電解質として適用し、Si 電極との間の電気化学界面現象の理解に基づき次世代高容量電池の早期実現を図った。

高容量電池実現には高容量 Si 負極活用が必須であるが、通常の有機電解液では電気化学特性、特にサイクル特性に課題がある。そこで Li^+-グライムからなる錯カチオンを構成イオンとする溶媒和イオン液体を電解液とすることで Si 電極の電気化学特性改善を試みたところ、Si 電極の電気化学反応に及ぼす溶媒和イオン液体の錯カチオンの特性を生かすことで、電池特性を向上することができた。詳しくは、Si 電極の Li イオン挿入過程と脱挿入過程のレート特性はグライムの構造によって大きく異なることがわかり、その特性に基づく。[Li(G3)][TFSA]（G3：triglyme, TFSI：bis(trifluoromethane sulfonyl)amide）では Si 電極への Li イオンの挿入過程と脱挿入過程のヒステリシスが大きく、Li イオンの挿入過程が極めて遅いことが分かった。一方、[Li(G4)][TFSA]（G4：tetraglyme）では Li イオンの挿入過程と脱挿入過程のヒステリシスは小さく、[Li(G3)][TFSA]で示した Li イオンの挿入過程と脱挿入過程の中間のレート特性を示した。この特性に着目し、グライムの組成の最適化によりグライムの混合組成から求められる推測値より高い容量を発揮することを見出した。しかし、サイクル特性には大きな課題を残した。

そこで、アニオンを TFSA アニオンから FSA（bis(fluorosulfonyl)amide）アニオンに変更した溶媒和イオン液体を用いることで、サイクル特性改善を試みた。グライム種を G2（G2：diglyme）、G1（G1：monoglyme）まで検討材料を拡張し、LiFSA の濃度を広範に変化させて検討したところ、サイクル特性を大幅に改善することができた。性能向上の要因として表面形態に着目し、Si 電極の界面に形成される SEI（Solid Electrolyte Interface）被膜について解析を進めた。XPS および放射光 HAXPES を用いて検討を行ったところ、FSI アニオンではイミドアニオンを原料とする特異的な被膜形成を示唆する結果が得られた。得られた電解液は、従来の有機溶媒系電解液での性能を大幅に上回るサイクル特性を発揮できたことから、Si 電極の特性を引き出す電解質開発に向けて大きく前進することができた。これより、Si 電極を備える高容量電池の実現へ、さらに一歩近づける結果を得るに至った。

第１章　序論

１．１　はじめに

電力や石油をエネルギーとして利用し始めた 20 世紀になって、重化学工業が飛躍的に発展してきた。このように科学技術が進歩するにつれて、地球環境に対する理解が進んでいった 1970 年代、地球温暖化が深刻な問題として専門家の間で注目されるようになってきた。1980 年代になると地球温暖化の研究も進展し、1985 年 10 月には、国連環境計画（UNEP）の主催によってオーストリアのフィラハで地球温暖化に関する初めての世界的な学術会議（フィラハ会議）が開催された。「21 世紀半ばには人類が経験したほどのない規模で気温が上昇する」との見解が示されたことをきっかけに地球温暖化の問題は大きく取り上げられるようになった[1, 2, 3 4]。

1988 年 8 月には、国連環境計画（UNEP）と世界気象機関（WMO）によって、地球温暖化に関する科学的側面をテーマとした政府間の検討の場として『気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change：IPCC)』が設立された。IPCC では、世界の科学者が発表する論文や観測・予測データを元に、科学的な分析のほか、社会への影響、気候変動を抑える対策などを盛り込んだ報告を行っている。この報告書は国際的な対策に科学的根拠を与える重みのある文書となるため、報告書は国際交渉に強い影響を与えている。第 1 次評価報告書（First Assessment Report：FRA)は 1990 年、第 2 次評価報告書（Second Assessment Report：SAR）は 1995 年に、第 3 次評価報告書（Third Assessment Report：TAR）は 2001 年、第 4 次評価報告書（Forth Assessment Report：AR4）は 2007 年に報告がなされている。現在も活動は続けられており、2013 年には最新のレポートとなる第 5 次評価報告書（Fifth Assessment Report：AR5）が公表されている[5, 6]。

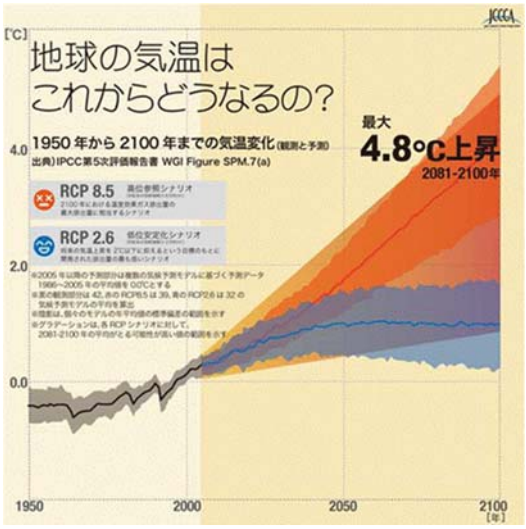


Fig. 1-1　1950 年から 2100 年までの気温変化（観測と予測）

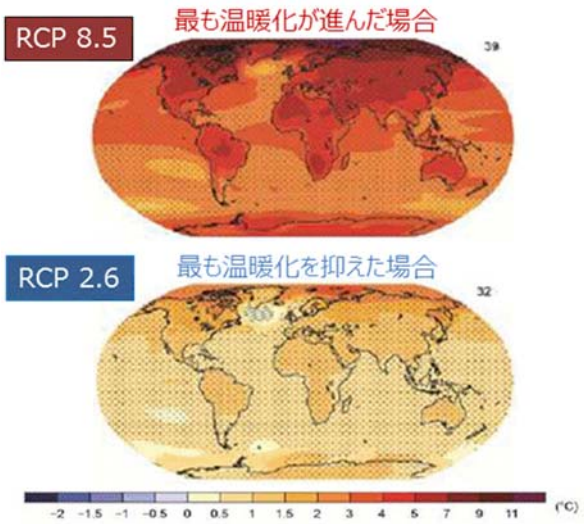


Fig. 1-2　年平均地上温度変化（1986～2005 年平均と 2081～2100 年平均の差）

出典）IPCC 第 5 次評価報告書　第 1 作業部会報告（2013）[Fig. 1-2 は一部加筆修正して掲示]
全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト[1] ：http://www.jccca.org/ より抜粋

一方、1988 年には国際政治の面でも大きな動きがあった。その年の 10 月トロント・サミット後にトロント会議（気候変動に関する国際会議）が開催され、温室効果ガス排出削減を採択し、数値目標（トロント目標）が初めて提示された（トロント目標：1988 年をベースに 2005 年までに 20%削減、長期目標は 50%削減)。1992 年には、大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させることを究極の目標とする『国連気候変動枠組条約　United Nations Framework Convention

on Climate Change：UNFCCC or FCCC』が、リオ・デ・ジャネイロで開かれた国際連合会議（地球サミット）で採択され、1994 年に発効された。翌年から締約国会議（Conference of the Parties：COP）にて具体的な対応策が検討され、1997 年の第 3 回京都会議 (COP3)にて京都議定書が締結された。京都議定書では、1990 年を基準に先進国における削減率を各国別に定め、共同で約束期間内に目標値を達成することが定められた。そして、2015 年 12 月にフランス・パリで開催された気候変動枠組条約第 21 回締約国会議：COP21 にて、途上国を含むすべての国が参加する「パリ協定」を採択した。これは、196 カ国・地域が史上初めて温暖化防止に努めると約束した歴史的な会議となった。「パリ協定」では、世界の平均気温上昇を産業革命以前から「2 ℃未満」に抑えることに加え、「1.5 ℃未満」を努力目標にすることが明記され、今世紀後半に世界の温室効果化ガス排出量を実質的にゼロとする「ゼロ炭素化」を目指すこととなった。[3]

Table 1-1 温室効果ガスの種類と特徴

温室効果ガスの特徴

国連気候変動枠組条約と京都議定書で取り扱われる温室効果ガス

温室効果ガス	地球温暖化係数*	性質	用途・排出源
CO_2 二酸化炭素	1	代表的な温室効果ガス。	化石燃料の燃焼など。
CH_4 メタン	25	天然ガスの主成分で、常温で気体。よく燃える。	稲作、家畜の腸内発酵、廃棄物の埋め立てなど。
N_2O 一酸化二窒素	298	数ある窒素酸化物の中で最も安定した物質。他の窒素酸化物（例えば二酸化窒素）などのような害はない。	燃料の燃焼、工業プロセスなど。
HFCs ハイドロフルオロカーボン類	1,430など	塩素がなく、オゾン層を破壊しないフロン。強力な温室効果ガス。	スプレー、エアコンや冷蔵庫などの冷媒、化学物質の製造プロセス、建物の断熱材など。
PFCs パーフルオロカーボン類	7,390など	炭素とフッ素だけからなるフロン。強力な温室効果ガス。	半導体の製造プロセスなど。
SF_6 六フッ化硫黄	22,800	硫黄とフッ素だけからなるフロンの仲間。強力な温室効果ガス。	電気の絶縁体など。
NF_3 三フッ化窒素	17,200	窒素とフッ素だけからなるフロンの仲間。強力な温室効果ガス。	半導体の製造プロセスなど。

*京都議定書第二約束期間における値　参考文献：3R・低炭素社会検定公式テキスト第2版、温室効果ガスインベントリオフィス

出典）3R・低炭素社会検定公式テキスト第 2 版、
温室効果ガスインベントリオフィス

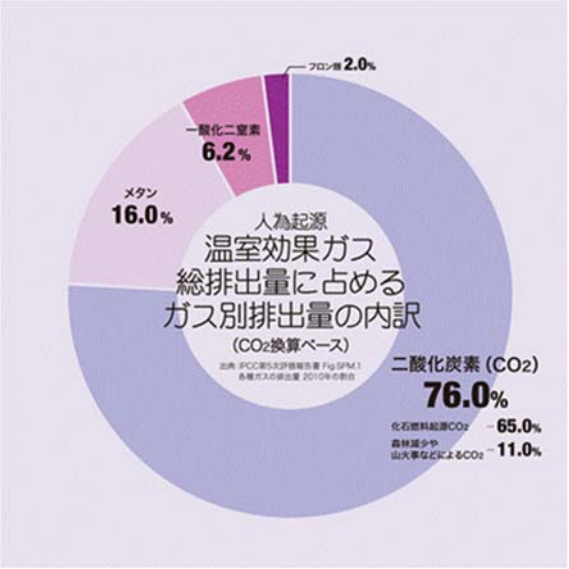


Fig. 1-3 温室効果ガス総排出量に占めるガス別排出量

出典）IPCC 第 5 次評価報告書より JCCCA が作成

全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト[1]：http://www.jccca.org/ より抜粋

温室効果ガスとしては、表（Table 1-1 ）に示したものがあげられるが、総排出量に占める割合が大きいことから（Fig. 1-3）、CO_2 の影響が非常に大きいことがわかる。このため、温室効果ガス総排出量の削減は、すなわち CO_2 を削減することを意味し、その活動は非常に重要となる[1]。続いて、その排出される CO_2 はどこから来るのかを見てみることとする。日本における CO_2 排出量のうち、産業部門が約 33%とトップを占めている。そして、業務その他部門が約 22%と続き、運輸部門は約 17%と 3 位に並んでいる（Fig. 1-4）。この運輸をさらに詳しく見ると、自動車全体では運輸部門のうち 86.4%を占めており、日本全体で排出される CO_2 の約 15%が自動車から排出されることになる[7]。もし、この半分でも電気自動車に置き換えることができれば、日本全体からの CO_2 排出量の約 8%を削減できることになり、電気自動車を普及させる意義は温室効果ガス排出量削減の面で非常に効果が大きいといえる。

それでは、ガソリン 1L からどの程度の CO_2 が排出されるのだろうか。ガソリンの主成分は、ペンタン（C_5H_{12}）～ウンデカン（$C_{11}H_{24}$）の炭化水素で構成される。代表的な主成分であるオクタン（C_8H_{18}）を用いて以下の反応式に基づいて、排出される CO_2 量の計算を行った。

$$C_8H_{18} + 25/2O_2 = 8CO_2 + 9\ H_2O + 5{,}500\ kJ \cdot mol^{-1}$$

ガソリンの密度は約 0.75g/mL なので、ガソリン 1L の重量は約 750 g となる。オクタン 1 モル（分子量 114）から CO_2（分子量 44）が 8 モル発生するから、750g のオクタン＝6.58 モルでは 6.58×44×8 ≒ 2,320g の CO_2 が発生することとなる。つまり、1L＝ 約 750g のガソリンから約 2.3kg、すなわち使用したガソリン重量の 3 倍以上の重量を持つ CO_2 が発生することとなる。ガソリンを使って走る自動車がいかに大量の CO_2 排出を伴っているのが良くわかる。更なる温室効果ガス排出量の「実質ゼロ」を目指すためには、電気自動車の普及の有効性を疑う余地はないといえる。

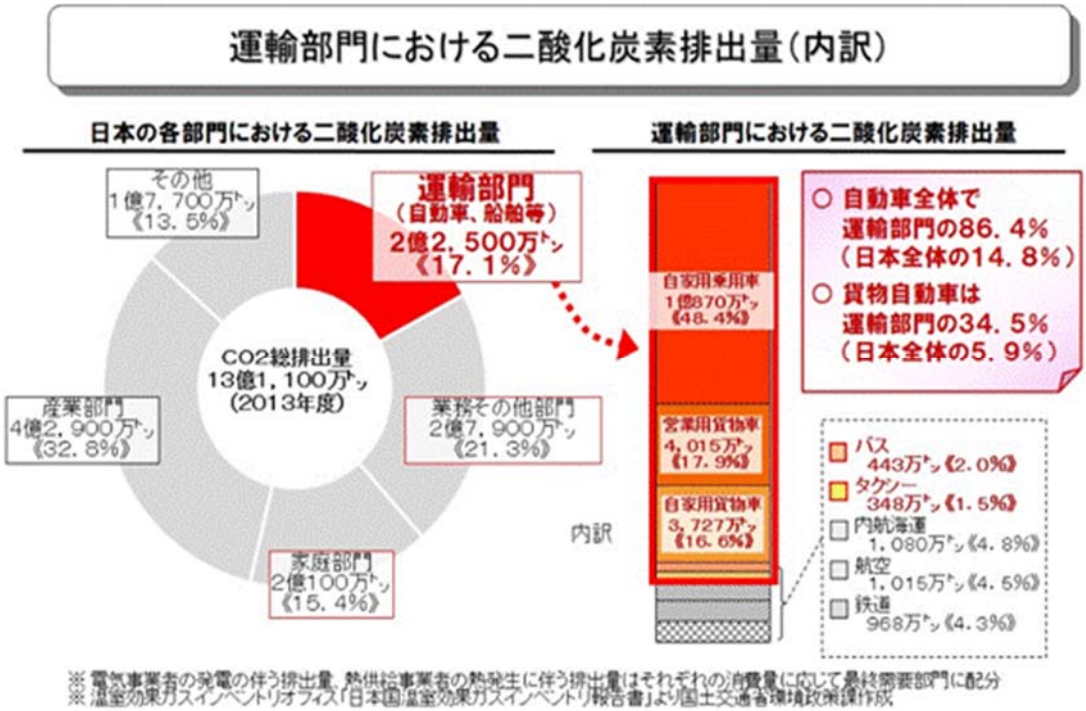


Fig. 1-4　日本での運輸部門における CO_2 排出量の内訳

出典）国土交通省運輸部門における二酸化炭素排出量より抜粋[7]
HP： http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html

1．2　電気自動車の歴史

自動車の起源は、徳川幕府が日本を統治していた 18 世紀まで遡る。日本国内では馬車や人が主に荷物を運んでいた時代であった。この時代、日本からはるか遠く 1 万キロメートル離れたフランスにおいて、1796 年にニコラ・ジョセフ・キュニョーにより、蒸気を利用して走る車が発明された。19 世紀を目前にして自動車が誕生したのである[8]。



Fig. 1-5　ニコラ・ジョセフ・キュニョーの砲車
パリ工芸博物館展示

一方、1777 年にイタリアの科学者アレッサンドロ・ボルタによって電池が発明され、1823 年にはイギリスの科学者マイケル・ファラデーによって電気モーターが考案なされた。その後、1834 年にアメリカの鍛冶屋トーマス・ダベンポートによって商用利用可能な電気モーターが発明され、1837 年にはモーターについての特許が取得された。また、1859 年にはフランスの科学者ガストン・プランテによって再充電可能な鉛蓄電池が発明された。電気自動車を動かすために必要となる技術がこのように揃ったことで、電気自動車創世記が 19 世紀後半に幕を開けたのである。1873

年にはイギリスで電気式四輪トラックが実用化されている。驚くことに電気自動車はガソリン車よりも歴史が古いのであった（ガソリン車は 1886 年に誕生)。1890 年代は、蒸気自動車、電気自動車、ガソリン車が三つ巴となって技術を競っていた。1895 年にパリ・ボルドー間を往復する世界初の自動車レースが開催され、この時には電気自動車も出場していた。1899 年にはベルギーのカミーユ・イェナッツイのジャメ・コンスタント号が時速 105.9km を達成しており、1900 年前後では新しい技術が立ち上がろうとしていたガソリン車や蒸気自動車を抑え、電気自動車は優れた動力性能と普及台数を誇っていた。

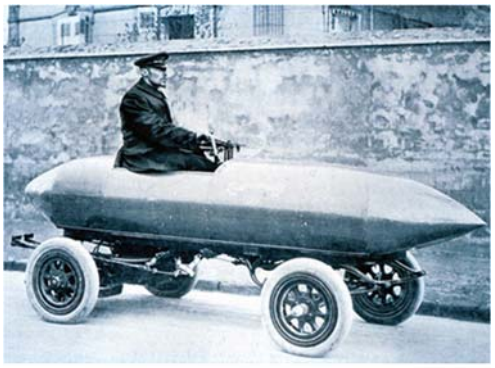


Fig. 1-6
電気自動車　“ジャメ・コンタント号”
(1899 年・フランス)

しかし、当時の電池性能は十分とは言えず電気自動車は電力の消耗が激しいことが弱点であった。高性能電池の開発が進まず、航続距離を伸ばすことができなかったため、20 世紀になると残念ながらガソリン車に主導権を明け渡すこととなっていった。

この時代、アメリカのトーマス・エジソン、ドイツのフェルナンド・ポルシェも電気自動車の開発に精力を傾けていた。エジソンは、1909 年にアルカリ蓄電池を開発し、それを搭載した電気自動車を製造した。この電気自動車は、1 回の充電で 160ｋｍの走行距離を達成した。これは当時の鉛蓄電池の 2 倍の距離で話題となったが、技術革新と大量生産によって急激に普及が始まったガソリン車普及を覆すことはできなかった。また、ポルシェも電池性能の壁に突き当たり、エンジンで発電してモーターで走行する、いわゆるハイブリッド型電気自動車を 1900 年に開発するが実用化には至らなかった。

１．３　環境・エネルギー問題に対応する自動車技術[1, 4, 8]

現在、先進国の多くでガソリンエンジンを備えた自動車が普及し、より早く、より多くの荷物や人々を運搬することができることとなり、ガソリン自動車は人々の生活を支える社会基盤へと成長を遂げてきた。しかし、ガソリンを燃料することで得られるエネルギーを利用するため、常に多くの CO_2 を排出している。排出された CO_2 は地球環境内での CO_2 循環量の収支を上回り、やがて大気の CO_2 濃度は増加の一途を辿ることになる。

1970 年代、アメリカ・カルフォルニア州における大気汚染をきっかけに、通称「マスキー法」と呼ばれる法律が提出されたこと、さらに 1973 年の中東戦争により発生した石油ショックにより、クリーンで多様なエネルギー源を活用できる電気自動車に注目が集まった。いわゆる、第 1 期と呼ばれる電気自動車の時代である。日本国内でも通商産業省（当時）主導で 1971 年から 5 年間にわたる電気自動車研究開発プロジェクトが実施され、ホンダを除く国内全メーカーが電気自動車の開発を手掛けた。しかし、当時の鉛蓄電池性能では十分な走行距離を満足することができず、最高速度も時速 80km と実用化が難しいレベルであった。石油確保に向けた政治的な対応により石油が安定供給され、また排気ガス浄化技術が進展したことから電気自動車開発の機運は長くは続かなかった。なお、この時生まれた排気ガス浄化技術が、ホンダの複合渦流調整燃焼方式（Compound Vortex Controlled Combustion：CVCC）エンジンとマツダのロータリーエンジンである。

続いて 1990 年代に入って、第 2 期と呼ばれる電気自動車の時代が訪れた。アメリカ・カルフォルニア州のＣＡＲＢ（カルフォルニア大気資源局）による「ＺＥＶ(無排出ガス)法」と呼ばれる法律が制定されたことにより、深刻な大気汚染防止のために本格的な電気自動車の導入義務を含む規制が計画された。これは主要自動車メーカーに対して、ゼロエミッション車を一定比率販売することを義務付けたものである。日米の 7 社が直接の規制対象となり、これらの大手メーカ

ーは本格的に電気自動車の開発を手掛けるようになった。この時は密閉型鉛蓄電池、ニッカド電池、ゼブラ電池、NaS 電池などの新しい電池技術も導入され、高容量化、高出力化について検討がなされた。ところが、コスト面から性能の低い鉛酸蓄電池利用から脱却することはできなかった。航続距離は約 100km 程度であり、充電時間も長いことから、実施計画は大幅に後退、修正され、大手メーカーの電気自動車開発も減速や断念されることとなり、ここでも本格的な普及には至らなかった。しかし、電気自動車導入を義務づける初めての規制で、日米大手メーカーを対象にしたことから大きな反響を呼び、さらに技術的にも大きな進展を遂げたことからその意義は非常に大きいといえる。なお、この時代に普及した省燃費技術は、前輪駆動（Front-Engine Front-drive：FF）と、小型エンジンと組み合わせたターボチャージャーで、小型車から大型車へ普及していった。

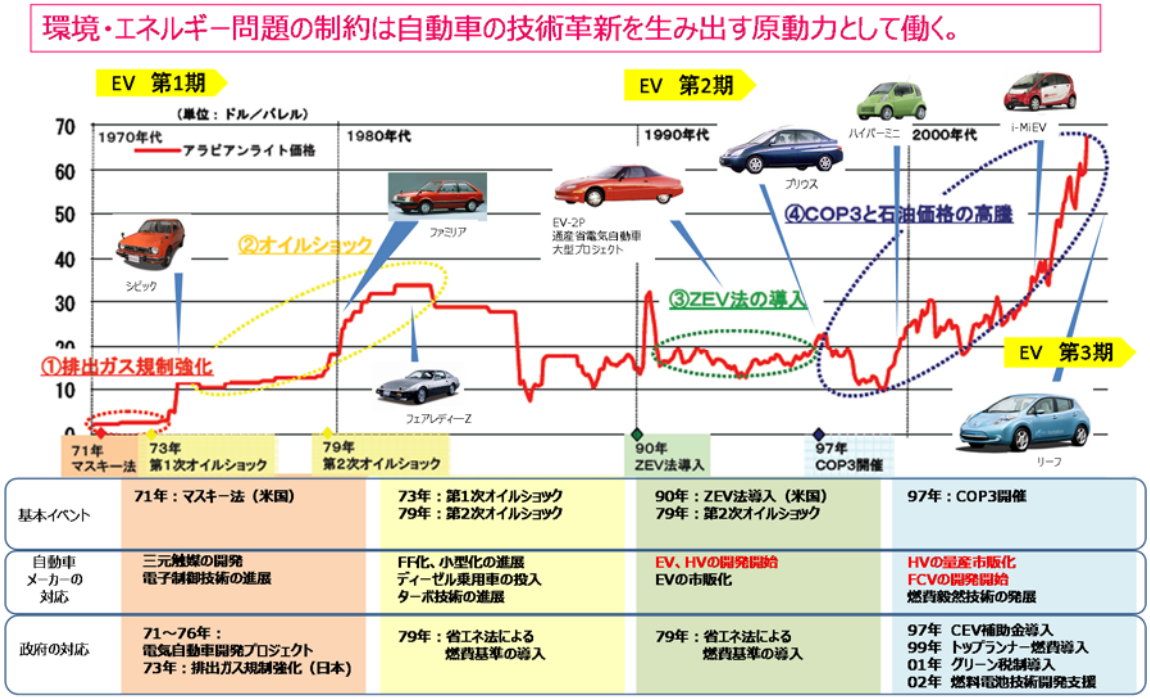


Fig. 1-7　　原油価格と環境対応の時系列表

出典：「EV・pHV タウン構想」について　経済産業省製造産業局自動車課　(2008)に加筆 [9]

この時代には、エネルギー供給源である電池以外の電気自動車を構成する要素技術が大幅の進歩を遂げた。特に電動駆動システムを構成するモーターは永久磁石界磁の同期電動機と大電力の制御機器の実現によってその性能は飛躍的な向上を遂げた。そして 1997 年の第 3 回京都会議（COP3）開催に際して発表したハイブリッドカー、プリウスがトヨタから発表された。ハイブリッドカーはその後、低燃費技術を背景に普及を遂げている。一方、ハイブリッドカー開発に遅れをとったダイムラークライスラー（当時）は、カナダのバラードパワーシステム社との協力により燃料電池自動車（FCV）の実現化を積極的にアピールした。その後、そのポテンシャルを背景に世界的に燃料電池自動車開発の機運が高まり、燃料電池自動車推進に軸足が移って行った。その後、主要メーカーは政治的な支援を得ながら激しい開発競争を繰り広げてきたが、実用化へ向けた障害、特にコスト低減の課題解決が非常に困難であることが明らかとなり、実用化達成の計画は見直されていった。その中、トヨタが 2014 年 12 月 15 日に、世界初のセダン型燃料電池自動車 MIRAI を発表し、その動向が注目を集めている。

そして、ガソリンエンジン車の量産から 100 年あまりたった 2010 年、主にモバイル機器用途で開発・普及が進んだ軽量かつ高容量のリチウムイオン二次電池を電気自動車用の電源として採

用することにより、とうとう電気で走る電気自動車が全世界レベルで市販されるようになった(三菱 iMiev は 2009 年 6 月に量産化し、2010 年 4 月から個人販売が開始された。また、2010 年 12 月に日産リーフが販売された)。電気自動車時代第 3 期の到来である。モーターで駆動することからガソリン車とはまた一味違ったトルクフルな走りが楽しめる一方で、地球温暖化対策の面からもこの電気自動車への関心は高まるばかりである。今後の電気自動車の発展は心臓部であるリチウムイオン二次電池の成否が握っている。



Fig. 1-8　左：30kWh 電池を搭載した電気自動車 (2015 年 12 月)　右：ラミネートセル

1．4　リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、様々な蓄電池の中でも最も大きなエネルギー密度を持つ[10]。リチウムイオン二次電池は現在の産業において極めて多くの電子機器のエネルギー源として採用され、人々の生活の発展に大きく貢献してきている。

温暖化の影響はますます顕在化しつつある現在、世界規模での CO_2 排出量の削減が叫ばれる中、ガソリン車に代わるゼロエミッション車として電気自動車の開発は急務となっており、電気自動車普及に対してはそのエネルギー源となるリチウムイオン二次電池の更なる発展が必須となっている。

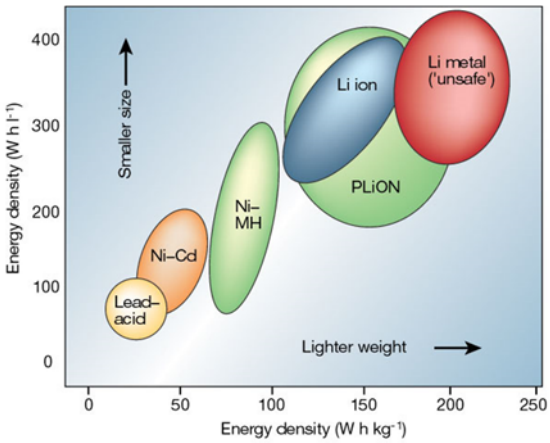
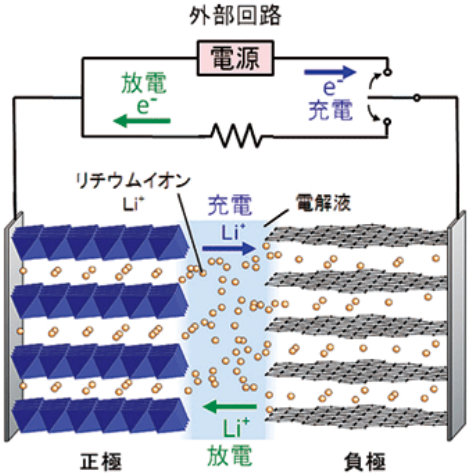


Fig. 1-9　さまざまな電池技術の比較図　[10]



リチウムイオン Li^+ と電子 e^- の移動により充放電が行われる。

- 電極：Li^+ と電子を吸蔵・放出する
- 電解質：Li^+ は通すが、電子は通さない
- 外部回路：電子は通すが、Li^+ は通さない

Fig. 1-10　リチウムイオン二次電池の動作原理模式図 [11]

リチウムイオン二次電池について、その作動原理を簡便に表した模式図を Fig.1-10 に示す。正極と負極の間をリチウムイオン（Li^+）が電解質を介して移動することにより、充電や放電を行う二

次電池である。正極材料には $LiCoO_2$ に代表される遷移金属の酸化物が、負極にはグラファイト（黒鉛）が用いられる。電解質としては、ホウフッ化リチウム（Lithium Tetrafluoroborate：$LiBF_4$）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（Lithium Hexafluorophosphate：$LiPF_6$）といった Li 塩を、エチレンカーボネート（Ethylene carbonate：EC）、やプロピレンカーボネート（Propylene carbonate：PC）といった有機溶媒に溶解した有機電解液が用いられている。正極に $LiCoO_2$ を、負極にグラファイトを用いた例で電池の反応を以下に示す。

$$
\begin{aligned}
\text{正極} \quad &: LiCoO_2 && \Leftrightarrow \quad Li_{(1-\chi)}CoO_2 + \chi Li^+ + \chi e^- \\
\text{負極} \quad &: C_6 + \chi Li^+ + \chi e^- && \Leftrightarrow \quad Li_\chi C_6 \\
\text{全反応} &: LiCoO_2 + C_6 && \Leftrightarrow \quad Li_{(1-\chi)}CoO_2 + Li_\chi C_6
\end{aligned}
$$

全反応式において、左から右への反応が充電を示し、右から左への反応が放電を示す。正極材料や負極材料の選択で、構成されるリチウムイオン二次電池の作動電圧や容量は変化しており、電池容量は正極材と負極材によって決定される。

Table 1-2　リチウムイオン二次電池の主な正極材料　[12, 13]

正極材料	平均電圧 (V vs Li/Li$^+$)	実効容量 (mAhg-1)	理論容量 (mAhg^{-1})
$LiCoO_2$	3.7	150	273
$LiMn_2O_4$	4.0	110	148
$LiNiO_2$	3.6	180	274
$LiFePO_4$	3.4	150	170
$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	3.6	170	278

正極材は、酸化還元電位が高く、容量の大きい遷移金属の酸化物が使われる。しかし、遷移金属、中でも Ni は希少元素であるためコストが非常に高い。リチウムイオン二次電池のコストが高い理由の一つである。近年は、低コスト化の強い要望を受けてマンガンやリン酸鉄を使う検討も進んでいる。 負極材は、Li 金属材料から出発して炭素系負極材料で実用化が実現し、現在においては黒鉛系負極材へと変化を重ねてきた。安全性を確保しつつ、容量増加を目指したためである。

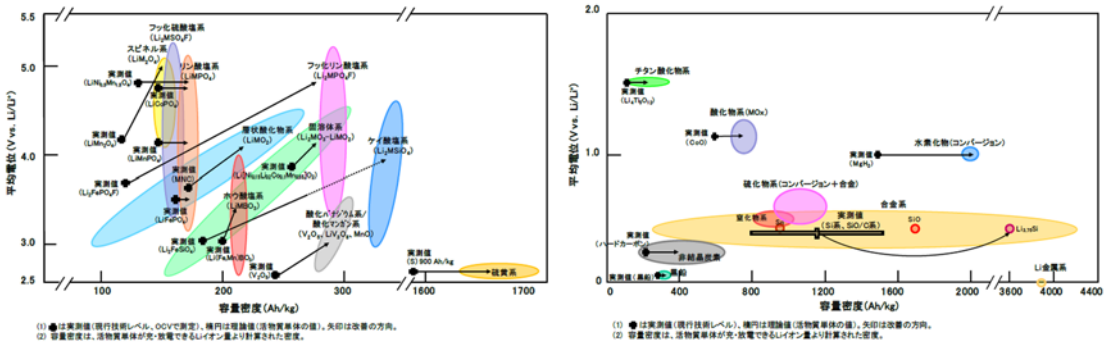


Fig. 1-11　リチウムイオン二次電池用　電極材料の技術マップ

出典：NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013) [14]

通常電池の設計においては、Li^+の析出を懸念して正極電極容量より負極電極容量を大きくすることが多い。より高容量の電池の実現のためには、電池設計の自由度がより高まることからより

容量の大きな負極材料を選択することが望まれる。2013 年に NEDO から公表されたリチウムイオン二次電池開発における正極材料、および負極材料に関する技術マップを Fig.1-11 に示す[14]。このように電池の高容量化に向けて、多くの検討が進んでいる。正極については高電位化、負極に対しては高容量化の検討が盛んである。

典型的なリチウムイオン二次電池用負極材料であるグラファイトは、その理論容量が約 370mAhg^{-1} と Li 金属などと比較すると小さく、普及期を見越した電気自動車用の高エネルギー蓄電デバイスとしての要望を満たすことができない[15, 16]。そのため、以前から高エネルギー密度やサイクル特性改善に向けた多くの検討が試みられてきた。最先端の負極材料の中で、Si はリチウムイオン二次電池用のグラファイト系負極材料の代替材料として着目を浴びている。
その主な理由は、以下の通りである［17］。

(1) 理論容量が 4,200mAhg^{-1}、容積あたりの容量が 9,786mAhcm^{-3} と極めて高いこと。
(2) 作動電圧が比較的低いこと
(3) 天然に豊富に存在し、環境に優しいこと

グラファイト電極に対して、約 10 倍もの容量を持つ Si 電極は非常に魅力ある材料であるが、その容量が大きい故に使いこなすためには大きな課題を抱えている。主なところでは、Li との合金化／脱合金化によって約 400 倍もの膨張／収縮が起こる。これを繰り返すことによって Si 電極は徐々に微粉化し、最終的には電極としての機能を喪失してしまうため、長期の繰り返しサイクル特性に大きな課題を持っている。つまり Li との合金化／脱合金化過程で Si 負極が機械的に粉砕され、急激かつ不可逆的に容量の減少、及びクーロン効率の低下が引き起こることである。また、リチウムの脱離によって生じるナノ構造の収縮に伴い、Si 電極表面に形成されている SEI（Solid Electrolyte Interface）被膜が破壊されるため、Si の新生面が新たに電解液との接触面に露出することで新たな SEI 被膜が形成される。充放電を繰り返すごとに SEI 被膜が成長し、厚くなっていくこともサイクル特性に影響を及ぼす[18, 19, 20]。

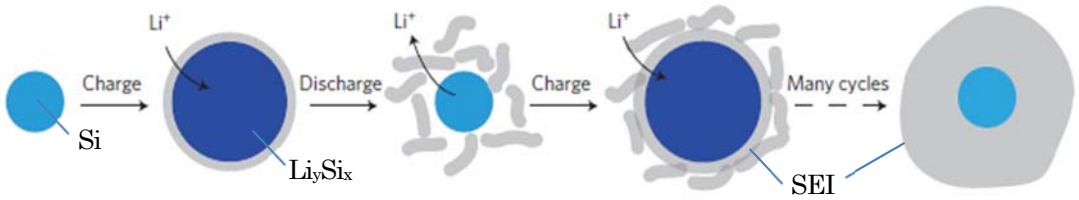


Fig. 1-12 充放電により Si 表面に発生する SEI 形成のイメージ図[18]

これらの Si 電極の課題解決に対しては、様々な試みがなされている。主な方向性としては、大きな膨張収縮を抑制する技術と、常に安定な SEI 被膜構造を形成する技術、すなわち膨張収縮を抑制するのではなく、発生した応力を緩和させる電極構造の工夫などいろいろなアイデアが試みられてきている。

まず、大きな体積変化に関する課題を解決するための検討技術の事例を述べる。体積変化に関する課題に対する効果的な手法の一つに、活物質粒子のナノサイズ化が試みされている。ナノ粒子にすることで、大きな体積変化であっても物理的に変化する距離が小さくなるため、粒子自体が亀裂や崩壊を起こすことなく使用することが可能となる。また、ナノ粒子化することで電子やイオンの輸送パスが短くなるので、Li^+の高速拡散を可能とする。加えてナノ材料の高密度結晶粒界が Li^+の貯蔵サイトとしても機能する。Huang らは、構造に及ぼすストレスに対して応力緩和の影響について、Si ナノ粒子のサイズ効果を in situ での透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope：TEM)で観測を行い、粒径が 150nm 以下の場合に電気化学反応によって

Si ナノ粒子の亀裂を抑制し、安定化していることを明らかにした[21]。

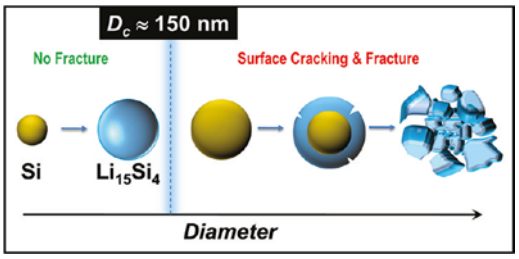


Fig. 1-13　Si 電極の安定性に関するサイズの影響のイメージ図 [21]

また、Kim らは Si のナノ構造制御について多く検討しており、一例として多孔質構造を有する 3D バルクの Si 構造の適用を検討している [22]。この Si 構造は細孔を構成する壁面の厚みが 40nm であり、100 サイクル後も粉砕することなく膨張収縮の応力変化に適用できた。スタンフォード大学の Cui らのグループは、シリコンナノワイヤとナノチューブを負極に用いて、高い容量を可逆的に発現できることを報告している[23, 24]。
ナノワイヤおよびナノチューブを基盤とした電極は、サイクル中に生じる膨張収縮に伴う体積変化に適応できると共に、集電体に直接成長させて形成した電極では電子伝導パスを直接形成することができる。さらに電解液と接触する表面積が増加するため、ナノチューブの内外壁で Li イオンとの反応が可能となる。このように、Si の構造を制御する手法は、次世代のリチウムイオン二次電池用 Si 負極材の課題解決に有望な手法として取り組まれている。

一方で、SEI 形成の制御も重要な課題解決の取り組みであり、常に Si 電極と接している電解液を工夫することでも Si 電極活用の検討も多く進められてきた。特に VC や FEC といった添加剤を併用することでサイクル特性を改善する試みは多くなされてきている。このように Si 電極に適した電解質を開発することは、重要であるが根本的な解決手段に至っていないのが現状である。

Table1-3　電解液に使用される有機溶媒の物理化学的性質[12, 13, 25]

		εr	η	mp	bp	DN	AN	E_{red}*	E_{ox}*
			/ mPa･s	/ °C	/ °C			/ V vs Li/Li^+	
EC	Ethylene carbonate	90	1.9***	36	238	16.4		0	6.2
PC	Propylene carbonate	65	2.5	-49	242	15.1	18.3	0	6.6
BC	Buthylene carbonate	53	3.2	-53	240			0	7.2
GBL	γ-Buthyrolactone	39	1.7	-44	204	18.0	17.3	0	(+8.2)**
GVL	γ-Valerolactone	34	2.0	-31	208			0	(+8.2)**
AN	Acetonitorile	36	0.3	-44	82	14.1	18.9	0.2	6.3
GLN	Glutaronitrile	37	5.3	-29	286			0.2	8.3
AND	Adiponitorile	30	6.0	2	295			0.1	8.2
MAN	Methoxyacetonitrile	21	0.7	-35	120			0.3	6.0
MPN	3-Methoxypropiononitrile	36	1.1	-57	165			0.3	6.1
DMF	N,N-dimethylformamide	37	0.8	-61	153	26.6	16.0	0.0	4.6
DMA	N,N-dimethylacetamide	38	0.9	-20	166	27.8	13.6	0.0	4.6
NMP	N-methylepyrrolidone	32	1.7	-24	202	27.3	13.3	0.0	4.6
NMO	N-methyleoxazolidinone	78	2.5	15	270			0.0	4.7
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone	38	1.9	8	226			0.0	4.2
NM	Nitromethane	38	0.6	-29	101	2.7	20.5	1.8	5.7
NE	Nitroethane	28	0.7	-90	115			1.7	6.2
SL	Sulfolane	43	10.0****	28	287	14.8	19.2	-0.1	6.3
DMSO	Dimethylsulfoxide	47	2.0	19	189	29.8	19.3	0.1	4.5
TMP	Trimethylphosphate	21	2.2	-46	197	23.0		0.1	6.5

* 0.65mol･dm^{-3} Et_4NBF_4、GC、25°C、5mVs^{-1}、1$mAcm^{-2}$、
**電解酸化によって電極上に形成された被膜により、見かけ上、大きな極限酸化電位を示しているが、実際はプロピレンカーボネートより酸化に弱い。
*** 40 °C
**** 30 °C

１．５　リチウムイオン二次電池用電解質

現状でのリチウムイオン二次電池においては、Li 塩を有機溶媒に溶解させて得られる有機系電解液が主に使用されている。Table 1-3 にリチウムイオン二次電池に使用される一般的な有機電解液の物理化学特性を示した。

前節で示してきたように、一般に電池の基本性能である容量やエネルギー密度は電池活物質の種類によって決定される。しかしながら、電解質が出力特性や電池寿命などの基本性能に強く影響を及ぼすことも多い。電池における電解質の主要な役割は、以下の 3 点である

1) 正極と負極間におけるキャリアーイオン伝導の伝達
2) 正極及び負極界面におけるキャリアーイオンの電気化学的授受
3) 正極および負極間の電子絶縁性

中でも、キャリアーイオンの伝導は電解質の特性を代表する基本物性と言える。イオン伝導度は次のように抵抗値(ρ)の逆数で表される。

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S \cdot R}$$

ここで、l と S はそれぞれ試料の長さ（m）と断面積（m^2）を表し R は電気抵抗（Ω）である。また、イオン伝導度は次の式で表すことができる。

$$K = \sum_i N_i Q_i u_i$$

N は単位体積に含まれるキャリアー密度(cm^{-3})、Q はキャリアーイオン 1 個の電気量(電子や 1 価のイオンなら 1.6×10^{-19} C)を表す。また u はキャリアーイオンの移動(易動)度である。アインシュタインは、移動度に関する粒子が球形であると仮定すれば、流体力学のストークスの法則によって移動度を $u=(6\pi\eta a)^{-1}$ のように表すことができるとした。ここで、a は粒子の半径、η は粘性である。さらにアインシュタインはこの移動度 u と拡散係数 D の間には $D=kTu$ という関係が存在することを見出し、これらを関連付けて以下のストークス・アインシュタインの式を得ることができる。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

ここで、D は拡散係数を、k はボルツマン定数を、T は絶対温度である。
この式から、対象イオンの拡散係数でもって伝導機構を議論できる。

電解液の自己拡散係数に関しては、早水が精力的な検討を行っており、体系立てた報告がなされている[26, 27]。電解液中では Li^+は溶媒分子と溶媒和構造を形成していることから、Li^+と溶媒分子の拡散挙動に着目してデータを見直した。ここでは、早水らの報告に手元のデータを加えて、解析を行った結果を Fig. 1-14 に示す。Fig. 1-14 では、Ethylene carbonate（EC）、Propylene carbonate（PC）、Butylene carbonate（BC）、γ-Butylrolactone（GBL）、Glyme 類の溶媒に、$LiBF_4$、$LiPF_6$、LiTFSA、LiFSA の Li 塩を 0.1M ～ 1.0M まで種々の濃度に調整して測定したデータをプロットした。また、いくつかの試料については、温度を-40℃～50℃まで変更してデータ取得を行った。その結果、Li^+の自己拡散係数は溶媒分子の自己拡散係数ときれいな直線関

係を示した。このことは、カーボネートやラクトン、Glyme 類を主溶媒とする Li^+と溶媒和を形成する電解液では、溶媒分子や Li 塩種（アニオン種）にかかわらず Li^+の伝導はいずれの電解液であっても同じ伝導機構でイオン伝導していることを示している。
溶媒自身の拡散係数は系の粘度と強く相関を持っており、溶媒の拡散係数に対して一定の比率で Li^+の拡散係数を有することから、Li^+の輸送現象は系全体の粘性が支配的であると結論付けることができ、Li 塩のアニオン種、溶媒分子、Li 塩濃度は、Li^+の輸送機構に影響を及ぼしていないことがわかる。

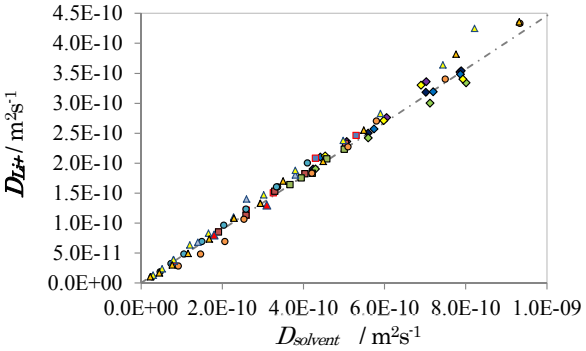


Fig. 1-14　Li^+と溶媒分子の自己拡散係数の関係

１．６　溶媒和イオン液体

イオン液体はカチオンとアニオンのみからなる塩であり、室温付近であっても液体状態を示すイオン性物質である。カチオンとアニオン間には相互作用が働くことで、難揮発性・難燃性、高イオン伝導性、高い熱安定性といった多種多様な特性を持つことから、通常の溶媒とは異なる特徴を持っている[28-31]。リチウム二次電池電解質への適用が検討されているのも、現在のリチウムイオン二次電池が潜在的に保有する電池の課題解決に向けて、このようなイオン液体の特徴を活かせるとの期待に基づいている。イオン液体の多くは、有機カチオンと有機アニオンの組み合わせで構成され、カチオンとアニオンのイオン構造を任意に設計できるため、その組み合わせは無数である。したがって、応用する場合にはその目的に応じたイオンの組み合わせからなるイオン液体を選択する必要がある。しかし、リチウムイオン二次用電解液には、キャリアーイオンとなる Li^+の存在が欠かせない。イオン液体を溶媒とすると、目的とする Li^+のキャリアーイオン濃度を高めることが難しくなるので、Li 塩自体がイオン液体となることが望ましい。

近年、ルイス酸性を持つ Li^+とルイス塩基性を持つグライム（Glyme）の等モル混合物が錯カチオンを形成し、あたかもイオン液体のような振る舞いを示すことが報告された[32, 33]。Li 塩自体がイオン液体となっているものであるため、リチウムイオン二次電池用電解質として非常に適しているといえる。

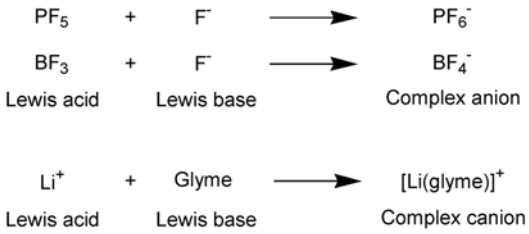


Fig. 1-15　錯アニオンとGlyme-Li 錯カチオンの形成の概念図

溶媒和イオン液体の Li^+輸送現象について着目し、先の輸送現象の論議と同様に溶媒（Glyme）分子の自己拡散係数に対する Li^+の自己拡散係数をプロットしたものを Fig. 1-16 に示した。
溶媒和イオン液体では、通常の有機電解液系と異なる挙動を示した。有機電解液系では Li^+の自己拡散係数は溶媒の自己拡散係数に対して約 0.44 倍の比率で移動しているが、溶媒和イオン液体では Li^+が溶媒と錯構造を形成しているため、Li^+の自己拡散係数はほぼ溶媒の自己拡散係数と同じ値を示している。仮に溶媒自身の自己拡散係数が同じ電解質を利用できるとすると、溶媒和イオン液体は、非常に高速の Li^+輸送を実現できることが期待できる。
この高速のイオン伝導機構を有する溶媒和イオン液体をリチウムイオン二次電池用電解質とし

て用いる意義は大きい。特に現行のリチウムイオン二次電池では、リチウムイオン二次電池の反応において、脱溶媒和の過程が律速となっていることも報告されており[34]、溶媒和／脱溶媒和過程が異なる溶媒和イオン液体でこの課題解決の糸口となることが期待される。

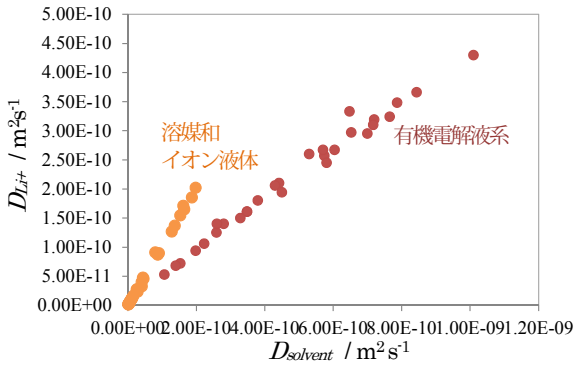


Fig. 1-16　溶媒分子の自己拡散係数に対するLi⁺イオンの拡散挙動

さらに、溶媒和イオン液体ではフリーとなる溶媒分子の存在がなくなるため、活性が高まった Si 電極上でのフリーの溶媒分子起因となる分解反応を抑制することも期待される。

溶媒和イオン液体の中でも、電池として実用性の高さという観点からイオン伝導性と粘性に着目して候補となる電解液の選定を行った。各種 Glyme-Li 塩溶媒和イオン液体のイオン伝導度と粘性を Fig. 1-17 にまとめた[35]。電池への実用を考えるとイオン伝導度は少なくとも 1mScm⁻¹ 以上が必要であると考えられる。また、イオン伝導機構に大きく関与する粘性はできるだけ低いことが望ましい。以上の点から、今回は[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]を検討候補の筆頭に掲げ、実験に臨んだ。

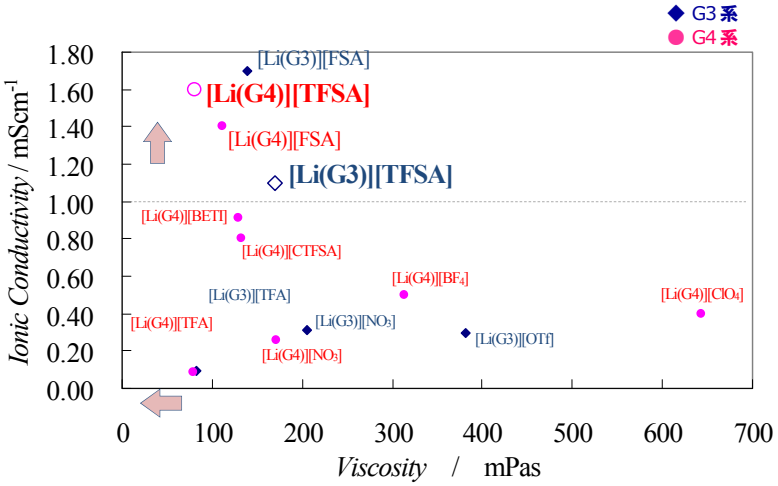


Fig. 1-17　各種Glyme-Li塩溶媒和イオン液体のイオン伝導度と粘度の関係[35]

１．７　本論文の構成

本学位論文では、高容量リチウムイオン二次電池を実現しうる電極材料として Si 電極に着目し、現在明らかとなっている Si 電極適用時の課題に対して、溶媒和イオン液体を電解質として適用することで、課題解決の可能性を探ることである。また、電池性能を大きく支配する界面の構造に着目し、その解析結果を踏まえて、新しい電解質設計を試みた結果を全 5 章の構成で議論した。

第１章　序論

本章では、環境問題の起源から現在までの環境問題に対する世界的な取り組みの流れを振り返ってみた。また、環境問題に呼応する次世代の自動車として着目されている電気自動車の歴史をたどり、社会問題となる温室効果ガスとして CO_2 排出を抑制することの意義、および CO_2 削減に対して自動車会社では電動化を推進することが、環境対策に向けて大きく貢献することを示した。電動化推進のためには車載可能な高容量電池の開発が重要となることから、高容量電池開発の必要性を改めて浮き彫りにした。

電池高容量化に向けての取り組みは、高容量の活物質を採用することであるが、容量が大きいが故に跳ね返りとして高い電位化、膨張収縮、電極の微細化など様々な課題が山積しており、これらの課題の多くは電解質の物性とも大きく関与している。電池の高容量化に向けて、高容量の電極（特にシリコン負極）と電解液に関する近年の研究を紹介するとともに、本研究の目的と意義を明確にするものである。

第２章　Glyme 溶媒和イオン液体を用いたシリコン負極電極の特性

ここでは、Li 塩 - glyme 溶媒和イオン液体として[Li(G3)][TFSA]　(G3：triglyme, TFSA：bis(trifluoromethane sulfonyl)amide)、[Li(G4)][TFSA]（G4:：tetraglyme）に着目して Si 電極界面での電気化学反応の基礎的挙動について検討を進めた結果を議論した。Si 電極の充放電容量は[Li(G3)][TFSA]より[Li(G4)][TFSA]が高い。この現象の理解をさらに深めるため、さらに、[Li(G3)][FSA]、[Li(G4)][FSA]と検討する溶媒和イオン液体電解質種を拡張していった。加えて、グライムカチオンの錯構造に影響を与えずに系全体の粘性を低下できる、Hydrofluoroether（HFE）を添加した電解液での電気化学特性の評価結果も加えていったところ、電解液の粘性が低下すると Si 電極容量は向上することから、Si 電極容量は粘度と強い相関を持つことを明らかにした。HFE 溶媒は、還元安定性に懸念があることから HFE 溶媒を使用せずに電解質の材料設計の見直しから容量改善をさらに試みた。

Si 電極界面でのレート特性に着目したところ、Si 電極に対する Li イオンの挿入過程、脱挿入過程に分離して挙動解析すると、溶媒和イオン液体によって Si 電極に対する Li イオンの挿入過程、脱挿入過程が変化することを見出した。Si 電極に対する Li イオンの挿入過程、脱挿入過程は錯カチオン構造に依存するとの考えから、挿入過程に優れた錯カチオンと脱挿入過程に優れた錯カチオンを共存させることでそれぞれの律速過程を改善できるとの仮説に至った。錯カチオン構造が Si 電極反応に関与していることから溶媒和イオン液体の錯カチオン設計の見直しを行い、G3 を主体とする錯カチオンと G4 を主体とする錯カチオンからなる溶媒和イオン液体を考案した。[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]を共存させて新たに錯カチオン構造を設計した電解質で、Si 電極の容量を改善することができた。G3 錯カチオンと G4 錯カチオンの配合比を変えて、共存する錯カチオンの影響を調べたところ、従来の有機溶媒系電解液を上回る容量を発現することはできなかったが、G3 錯カチオン、G4 錯カチオンの混合比から加成性により見積もられる容量を上回る Si 電極容量を発揮することが分かった。このように、錯カチオン構造の制御から、Si 電極特性を改善できる可能性を提示した。

第３章　薄膜電極をモデルとする、電極界面に形成される被膜構造の解析

ここでは、Li 塩として、LiTFSA、LiFSA を用い、グライムとして G3、G4 に着目して、Si 電極界面に形成される被膜構造について検討を行った。まず、電極界面で生じる現象を実際に観測するため、レーザーテック社に協力を頂き、「電気化学反応可視化コンフォーカルシステム [ECCS B310]」を用いて、作用極を Si 薄膜電極、対極を Li 箔としたモデル電池において、充放電時における Si 電極断面の in situ 観測を試みた。その結果、Si 薄膜電極は充電過程（Li 合金化過程）で被膜の形成は観測されなかったものの電極が厚くなる様子が観測された。また、充電過程（Li 合金化過程）から放電過程（Li 脱合金化過程）に切り替わった途端電極内部の応力変化によって、Si 薄膜電極の位置が移動し、さらに Si 薄膜電極の割れや剥離が観測できた。実際の充放電時における電池の挙動を直接観測することは、現象を理解するうえで非常に多くの知見をもたらすことの意義を改めて示した。

Si 薄膜電極表面に形成される SEI 被膜構造の理解を深めるため、XPS、放射光 HAXPES を用いて SEI 被膜構造の解析を試みた。放射光 HAXPES 測定は、大型放射光施設 SPring-8 にある産業用専用ビームライン BL16XU を用いて行った。ハーフセルに組み立てた Si 電極の表面状態をセル電位によって制御を行い、評価サンプルを調製した。初回の充電過程で形成される SEI 被膜が 30nm を上回る厚みを持って形成されることを明らかとし、当初の想定を覆す結果を示した。XPS および放射光 HAXPES で得られたスペクトル解析から、充放電時における SEI 形成機構のモデルの構築に至った。さらに LiFSA 塩で構成される溶媒和イオン液体でも同様な解析を進め、電気化学的な反応を伴わない状態、つまり Si 電極を電解液に浸しだけで FSA アニオンを主体とする被膜が形成されていることを明らかとした。LiFSA 塩を用いた溶媒和イオン液体では、形成された被膜構造の形成過程についても大きな特徴を持つことを明らかとし、その機能発現にかかわる界面構造モデルを提示した。

第４章　電気自動車用電池の課題に対する改善の試み

本章では、電気自動車用電池の観点から、電池課題を抽出しそれに関連した電解質課題を提示し、各課題における電解液での改善の試みについて議論した。

電池寿命にかかわるサイクル特性については、溶媒和イオン液体単独では課題解決に至らず、更なる対応が必要であることを示した。サイクル特性改善の方策として、従来の有機電解液で検討されている添加剤適用を検討した。有機溶媒系での検討結果が豊富でかつ有効性が示されている添加剤として、代表的な試料であるビニレンカーボネート（Vinylene carbonate：VC）とフルオロエチレンカーボネート（Fluoroethylenw carbonate：FEC）を取り上げ、溶媒和イオン液体電解質に活用したところ、初期容量が優れていた[Li(G4)][TFSA]では、添加剤を加えてもサイクル特性が改善されることはなく、添加剤の効果を確認することはできなかった。ところが、錯カチオン構造のみが異なる[Li(G3)][TFSA]では添加剤の効果を確認することができ、サイクル特性を大幅に向上できることを明らかにした。しかし、添加剤によりサイクル特性の向上は認められるものの、依然として徐々に Si 電極の容量は低下し続けており、将来の自動車用蓄電デバイスに求められるサイクル特性としては不十分であり、新たな取り組みが必要であることを示した。

そこで、第３章で得られた LiFSI 塩で見られた電気化学的な反応を伴わない被膜形成の知見と、最近着目されている電解液中の Li 塩濃度を高めることで発現される新しい電極反応の概念を取り入れて新しい電解液設計のアイデアに至り、実証試験を試みた。

粘性の低い溶媒和イオン液体で容量改善がみられたことから、錯カチオンを形成するグライムとしてより低分子である G1（monoglyme）、G2（diglyme）を中心とした Li 塩濃度が過剰である溶媒和イオン液体を新たに合成した。通常溶媒和状態では[O]/[Li]=4 となるように錯カチオンの配位構造を形成しているが、ここでは[O]/[Li]＝3.5 まで低減することでシリコン電極の充放電サイクル特性が著しく向上することを確認できた。さらに錯カチオンの構成も検討を行い、G1、

G2 錯カチオンが共存する溶媒和イオン液体では 100 サイクル後も 95％以上の容量維持率を示し、ほとんど容量が低下しないサイクル特性を示し、従来の有機溶媒系電解液では実現できなかったサイクル特性を実現することに至った。この新たに設計した Li 塩濃度過剰の溶媒和イオン液体はレート特性も大幅に向上することがわかり、電池の出力特性や充放電時間短縮に大きく貢献できる技術であることを示した。

つぎに、電池の安全面改善の試みとして、電解質固定化について検討を行った。イオン液体を使ったモデル電解質として、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（1-Ethyl-3-methyleimidazolium Tetrafluoroborate：$EMImBF_4$）を用い、環状ジペプチド型ののイオン液体を固定化できる低分子ゲル化剤の特性の解析を行った。ここで取り上げた環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤は、わずか 1wt%程度の濃度でイオン液体をゲル化することができ、さらにゲル化物のイオン伝導度がバルク電解質とほぼ同等のイオン伝導性を示した。通常のゲルポリマー型電解質では達成が難しい高いイオン伝導性を、環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤で固定化しても実現することができた。この機能発現のメカニズムを解明するため、ゲル内に含まれるイオン液体の拡散挙動に着目してその挙動の解析を試みたところ、ゲル内のイオン液体は溶液の状態の約 8 割程度の自己拡散係数を示し、ゲル内でもイオン液体は高い運動性を保持できていることを明らかにした。電池としての評価には至っていないが、安全性改善に対して非常に有望な技術であることを示した。

このように、電池課題に基づいた電解質に求められる個々の要素技術の改善策を検討し、実用性に近づいた新規溶媒和イオン液体の創製を達成すると共に有望な電解質固定化技術を提示するに至った。

第 5 章　総括

２章、３章、４章で行った議論を元に、高容量電池実現に向けて溶媒和イオン液体を電解質として用いたシリコン電極の実用化に可能性について展望を述べた。

巻末には参考文献、報文、謝辞をまとめて掲載した。

第２章　Glyme 溶媒和イオン液体を用いた Si 負極電極の特性

２．１　緒言

近年、水や有機溶媒に代わる第三の新しい溶媒としてイオン液体は着目されている。イオン液体とは、溶媒を全く使用せず、純粋にカチオンとアニオンのみで構成されている塩であって、室温付近で液体の状態を示している。その定義はいろいろと議論されているが、100 °C 以下で液体状態の溶融塩というのが広く用いられている[36]。とりわけ室温付近で液体の溶融塩は Room Temperature Ionic Liquids（RTILs）と呼ばれ、イオンのみから構成されるこの液体は一般の分子性溶媒には見られないユニークな特性を持つ。イオン液体は揮発しにくく、化学的および電気化学的における高い安定性、高イオン伝導性を有する。そのため、イオン液体の基礎的検討[37 – 46]からリチウムイオン二次電池[47 - 56]や燃料電池[57 - 60]、太陽電池[61 - 63]といった各種電気化学デバイスに用いられている既存の電解質溶液の代替材料として注目を集め、精力的な研究が展開されている。

これらの中でも、配位子が配位したカチオンまたはアニオンからなるものを溶媒和イオン液体とされる。Glyme グライム類（Triglyme トリグライム：G3, もしくは Tetraglyme テトラグライム：G4）と Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)amide リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド：LiTFSA の等モル混合物がイオン液体としての典型的な特性を示したことが報告されてきた[64 -65]。

この LiTFSA 塩における Glyme 溶媒和イオン液体を電解質に用いて、グラファイト電極上でリチウムイオン二次電池用負極として作用することが報告されている[32, 33]。

そこで、本章では既にグラファイト電極での実績を持つ Li アミド塩の Glyme 溶媒和イオン液体を Si 負極用の電解質に適用し、Si 電極の負極特性について検討を行った。

２．２　実験

LiTFSA 塩のグライム溶媒和イオン液体の調整

グローブボックス内にて、精製された triglyme：G3、tetraglyme：G4 と Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide：LiTFSA 塩を等モル量となるように秤量し、混合を行った。グライム類は、日本乳化剤株式会社から提供いただいた物をそのまま使用した。LiTFSA 塩は、森田化学工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。溶媒和イオン液体の合成は、等モル量に量り取った試料を、60℃に設定したホットスターラーの上にて 100hr 以上混合・撹拌を行うことで得た。

粘度・密度測定

粘度・密度測定は、Anton Paar 製 SVM 3000 Stabinger Viscometer を用いて 20℃～60℃の間で測定を行った。

Si 薄膜電極の作製

Si の薄膜電極は、20μm 厚の Ni 箔(約 95mm×90mm)表面にスパッタ処理を行うことで 100nm 厚のアモルファス Si 薄膜層を形成した。一連の作業は協同インターナショナル株式会社にて RF スパッタにて常温で処理を行った。ターゲットは N 型（リンドープタイプ）を使用した。

電池試作

評価用の電池は、市販の組み立て式セルを用いて行った（Fig. 2-1）。Si 電極はスパッタ法で試作したアモルファス薄膜電極をφ15mm サイズに打ち抜いたものを使用した。セルは、予めφ15mm に打ち抜いた厚み 200μm 厚みの Li 箔を対極に用い、200μm 厚のガラスペーパー（ガラ

スろ紙 GA-55、ADVANTEC 製）をセパレータとして、市販セル内にセットして電池評価実験を行った。電解液はセルあたり 300μL 注液を行った。一連の作業は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。

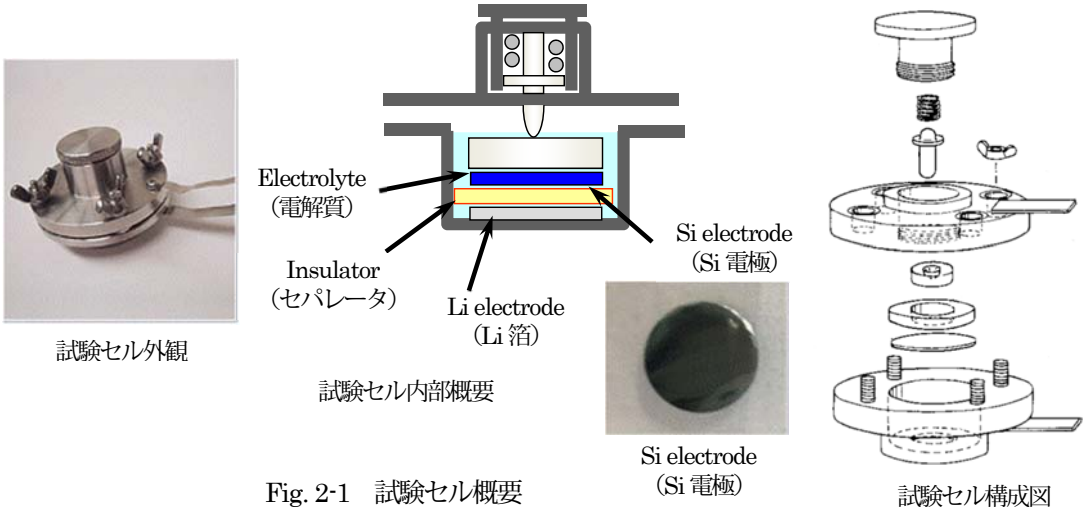


Fig. 2-1　試験セル概要

電池評価

充放電試験は、北斗電工株式会社製充放電測定機（8ch Charge/Discharge Unit HJ1010mSM8A）を用いて測定を行った。評価セルは、30℃に制御された恒温槽（Tabai Espec SU-220）にて行った。基本的な電池特性評価は、カットオフ電位を 5mV-2V とし、0.5C の定電流で充放電特性を評価した。電子試験においては、セルを組み立てたのち、12 時間以上 30℃の恒温槽内に設置し、電極界面の平衡電位が安定したところで充放電試験を行った。

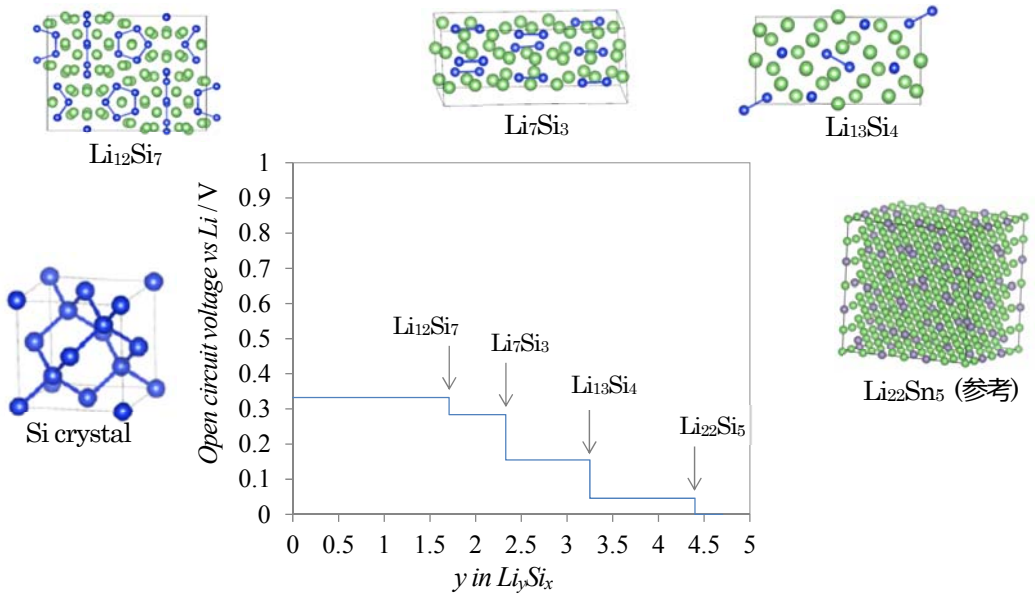


Fig. 2-2　Equilibrium titration curves of the Li-Si systems at 415℃. [67, 68]

２．３　結果と考察

有機電解液中における Si 負極の電極特性

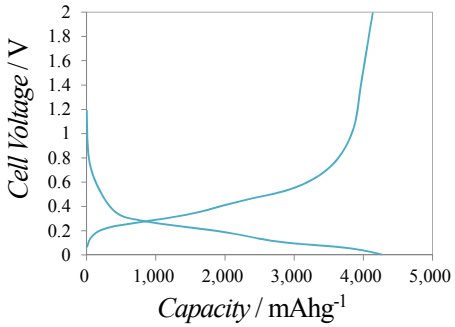


Fig. 2-3　有機電解液中における Si 薄膜電極の２サイクル目の充放電挙動〔電解液：1M $LiPF_6$　EC/DEC (3/7, v/v)〕

現在のリチウムイオン電池は、正極材としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）やマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）、三元系正極（$LiNi_{1/3}Mn1/3Co_{1/3}O_2$）といった遷移金属の酸化物を、負極に炭素系（グラファイト系）材料を組み合わせて実用化されている。しかし、現行の組み合わせでの電池容量は限界に近づいており、更なる高容量電池の開発にはより容量の大きな新しい材料の開発が必須となってきている。その観点から着目を浴びているのがシリコン（Si）である。Si は原子番号 14 の元素で、炭素と同じ 14 族に属する。常温常圧での安定な結晶構造は、ダイヤモンド構造である。炭素材料は、グラファイト層の層間にインターカレーション反応によって、Li^+がグラファイト層間に吸蔵されて LiC_6 を形成する。一方、Si の場合はダイヤモンド構造を有するシリコン結晶が徐々に Li を取り込んで合金化反応が進み、$Li_{22}Si_5$ といった合金を形成する。炭素材料の理論容量は 372mAhg^{-1} で（LiC_6）であるが、Si の理論容量は、その 10 倍以上にも相当する 4,200mAhg^{-1}（$Li_{22}Si_5$）にも達する。この合金化反応における合金組成と電位の関係[67]を Fig. 2-2 に示す。また、Fig. 2-2 には、J. Moon らが計算化学で求めた各合金層における結晶構造[68]も併記した。Fig. 2-3 には、この実験で実際に求めた有機電解液を使用した際の Si スパッタ電極の充放電挙動を示す。なお、充放電における不可逆反応の影響を排除するため、ここでは充放電挙動が安定し始める 2 サイクル目の充電カーブを使用した。

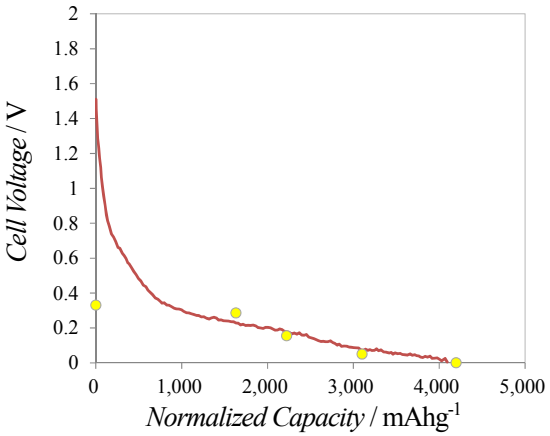


Fig. 2-4　相図（Fig. 2-2）を元に算出した充電容量（○）と実際の計測データ（—）。

充電カーブを見ると、0.22V 付近並びに 0.07V 付近に Si と Li との合金化に起因するプラトーが、また、放電に関しては 0.26V 付近及び 0.48V 付近に脱合金化に起因するプラトー部が観測された。Si と Li の合金化挙動と実際の充放電挙動との整合について検証を行うために、各結晶層の組成比を元に充電容量を算出し、各容量と電位の関係に整理し直したものを Fig. 2-4 に示した。Fig. 2-4 には、Fig. 2-3 で示した充電カーブを、最大容量を 4,200mAhg^{-1} に規格化して図示した。Fig. 2-4 の通り、相図から求めた容量と電位の関係に対して、実際の充放電挙動はほぼ相当する挙動を示していることから、現在の実験系は Si 電極の電気化学的反応を阻害していないと判断した。

LiTFSA 塩 – グライム溶媒和イオン液体を電解質とする Si 負極の電極特性

グローブボックス内で調整を行った LiTFSA の Glyme 溶媒和イオン液体を電解質として、Si 薄膜電極の電池特性を評価した結果を Fig. 2-5 に示す。ここでは、基準として有機電解液 1M $LiPF_6$　EC/DEC (3/7, v/v)のデータも併記して、性能の比較を行った。

有機溶媒系電解液での初回充電過程（Si 電極への Li^+合金化(Li^+ドープ)反応）では、1.4V 付近から充電容量が発生し、0.3V 付近でプラトー状態を示した後、0.25V 付近、および 0.8V 付近に

若干のプラトーを示しながらセル電位は徐々に低下していき、およそ 5,000mAhg^{-1} と理論容量(4,200 mAhg^{-1})をはるかに上回る数値を示した。

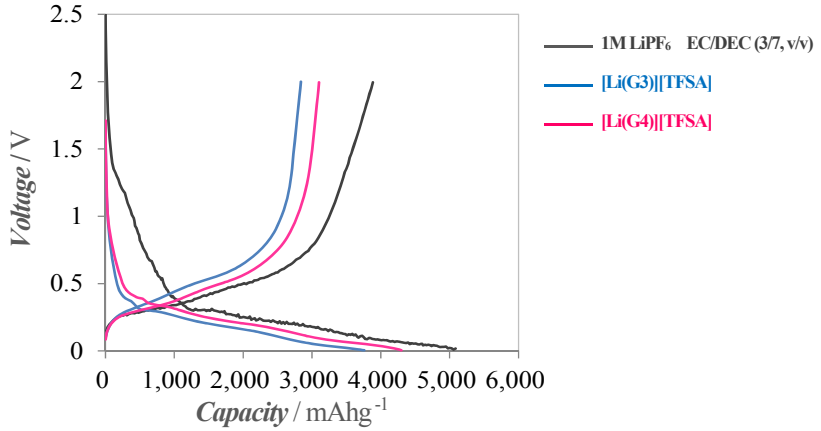


Fig. 2-5　各種電解液を用いた Si 電極の初回充放電特性

一方、溶媒和イオン液体に関しては、0.4V 付近までセル電位が低下した後、徐々に電位が低下すると共に電極の充電容量が増加し、[Li(G3)][TFSA]では約 3,800mAhg^{-1} と理論容量の 9 割の値を、[Li(G4)][TFSA]では約 4,300mAhg^{-1} とほぼ理論容量と同等の値を示した。また、放電容量に関してはいずれも充電容量を下回り、約 3,900mAhg^{-1}（有機溶媒系電解液)、約 2,900mAhg^{-1}（[Li(G3)][TFSA])、約 3,100mAhg^{-1}（[Li(G4)][TFSA]）を示した。電解液種にかかわらず、初回の充放電では充電容量に対して 72～75％の充放電効率を示した。この初回充放電における容量の差異は、初回充電過程での電解液の分解反応に起因しているものと考えることができる。つまり、Si 電極表面での電解液成分の還元分解反応によるものと考えられる。得られた Si 電極の容量は、1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7, v/v) > [Li(G4)][TFSA] > [Li(G3)][TFSA] の序列を示し、電解液の種類によって電極容量が大きく変化することを示した。

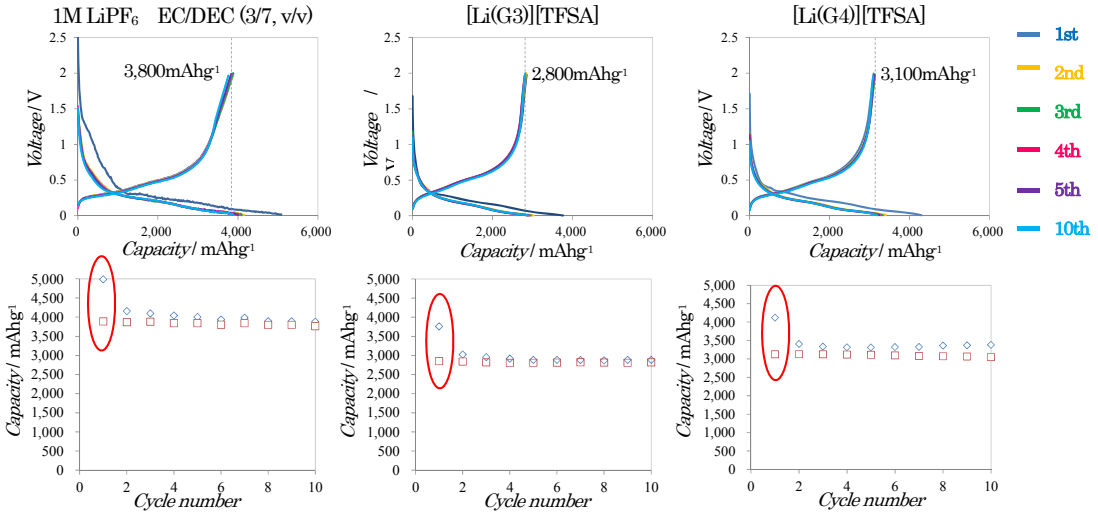


Fig. 2-6　各種電解液を用いた Si 薄膜における 10 サイクルまでのサイクル特性

続いてサイクル特性について着目し、電解液種に基づく挙動を比較した。10 サイクルまでのサイクル挙動を比較したところ、いずれの電解液でも安定した充放電挙動を示した。溶媒和イオン液体であっても、有機電解液と同様に電極反応を安定して繰り返すことができることが分かった。これは、いずれの電解液であっても初回の充電過程で Si 電極表面に形成された分解生成被膜物 =

SEI (Solid electrolyte interface) が 2 サイクル目以降の充放電において、安定した電極反応が生じるように働くことによって発現したものと考えることができる。

同じ実験系でありながら電解液が異なると電極容量に差がみられたので、さらに他の溶媒和イオン液体についても同様な検討を行った。リチウムビス(フルオロスルホニル)アミド：LiFSA を用いた溶媒和イオン液体を同様に調整して電解液とした。アニオンが FSA の時でも、TFSA アニオンの時と同様に、G4 タイプの溶媒和イオン液体の方が G3 タイプの溶媒和イオン液体より高い容量を示した。しかし、アニオンが FSA の溶媒和イオン液体[Li(G3)][FSA]、[Li(G4)][FSA]は、両者とも [Li(G3)][TFSA]よりも高い容量を示した。この結果から、容量が電解液の粘性と相関があると推察されたため、溶媒和イオン液体の構造を維持したまま粘性を制御できるフッ素系のエーテル溶媒（Hydrofluoroether：HFE）を用いて、電解液を希釈して粘性を制御した電解液でも電池特性を評価した。各電解液の粘度に対して、初回サイクルを除いた 10 サイクルまでの値を平均した Si 薄膜電極の放電容量をプロットして得られた結果を Fig. 2-7 にまとめた。電解液の粘性が低下すると放電容量が大きくなっており、両者の間にほぼ直線関係が認められた。結果として、Si 電極の容量は電解液の粘性に大きく依存していることが分かった。

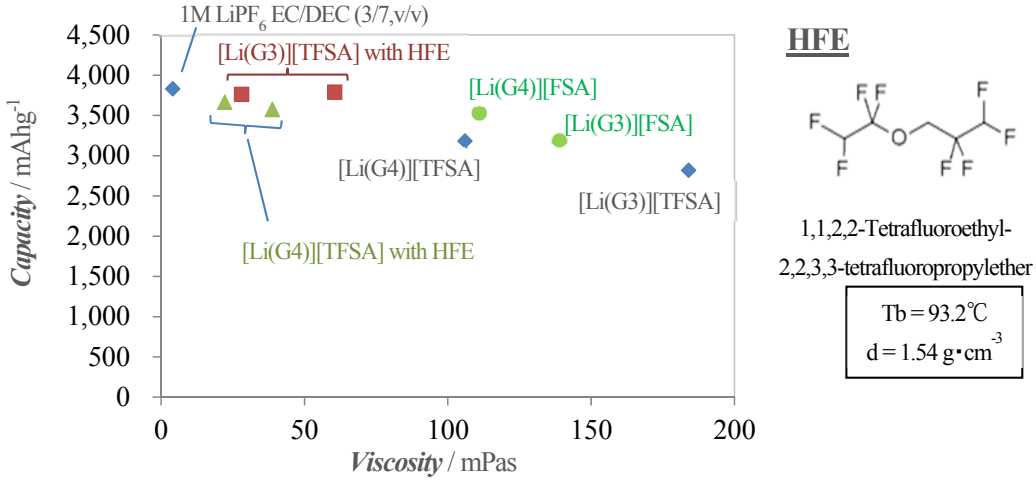


Fig. 2-7　Si 電極の放電容量に及ぼす電解液の粘性の影響

グライム溶媒和イオン液体を電解質とする Si 負極のレート特性

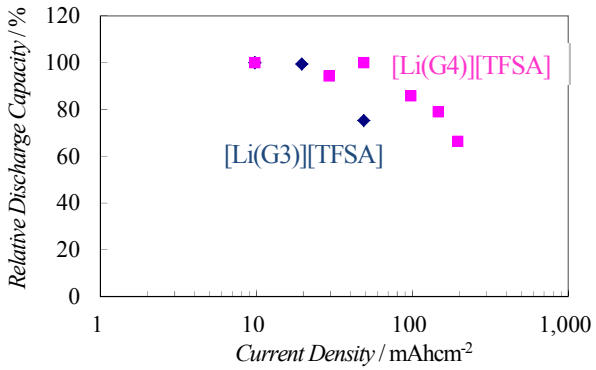


Fig. 2-8　溶媒和イオン液体電解質における Si 薄膜電極のレート特性

Si 薄膜電極の放電容量が電解液の粘性に依存している可能性が見出された。電解液の粘性は Li^+の輸送特性大きくかかわるため、Si 電極の充放電における電流値の影響を強く受けることが

予想される。そこで、[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]を電解液としてそれぞれのレート特性を評価したし、その結果を Fig. 2-8 に示した。

当然ではあるが粘性の低い[Li(G4)][TFSA]を電解質とした Si 薄膜電極の方が、[Li(G3)][TFSA]を電解質としたときよりもレート特性が優れていた。このレート特性に関して、Si 電極の充電過程（Li のドープ過程）と放電過程(Li の脱ドープ過程)のどちらが律速過程であるかを検証するため、充電電流値固定の放電レート特性評価、並びに放電電流値固定の充電レート特性を測定した。Fig. 2-9 に有機電解液中における Si 薄膜電極での計測結果を示した。

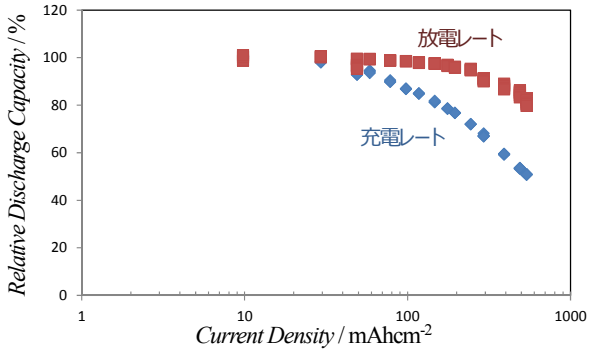


Fig. 2-9　1M　$LiPF_6$ EC/DEC (3/7, v/v) 電解液中の Si 電極のレート特性

有機電解液中での挙動を見てみると、Si 電極と電解液間での Li の充電(ドープ過程)と放電(脱ドープ)の反応では、充電過程（Si 電極への Li^+のドープ過程）が律速していることが分かった。これは、Si 薄膜電極の場合 Li の合金化反応が脱合金化反応より遅いこと、または、電解液からの Li^+の脱溶媒和過程が溶媒和過程より遅いことを示すものと考えられる。
続いて、同様の評価を溶媒和イオン液体について行った結果を Fig. 2-10 にまとめた。

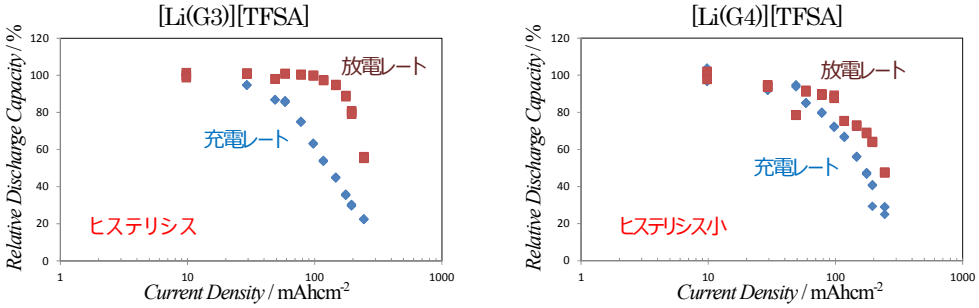


Fig. 2-10　[Li(G3)][TFSA] 及び[Li(G4)][TFSA]でのレート特性

溶媒和イオン液体においても、両者とも有機電解液と同様に充電過程（Si 電極への Li^+のドープ過程）が律速していることが分かった。ところが溶媒和イオン液体同士で挙動を比べてみると、グライムの構造によって充電過程（Si 電極への Li イオンのドープ過程）と放電過程（Si 電極からの Li^+の脱ドープ過程）の挙動が大きく異なることが分かった。[Li(G3)][TFSA]では充電過程（Si 電極への Li^+のドープ過程）と放電過程（Si 電極からの Li^+の脱ドープ過程）のヒステリシスが大きく、充電過程（Li^+のドープ過程）が極めて遅いことが分かった。一方、[Li(G4)][TFSA]では充電過程（Si 電極への Li^+のドープ過程）と放電過程（Si 電極からの Li^+の脱ドープ過程）のヒステリシスは小さく、そのレート特性は[Li(G3)][TFSA]で観測された Si 電極への Li イオンのドープ過程と脱ドープ過程の中間の値を示した。これは Li^+に対して錯体を形成するグライム分子の構造の違いが、Li^+に対する溶媒和／脱溶媒和の速度に影響したためと想定される。この特性に着目し、ケイ素材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池において、高出力条件下における容量特性の低下を最小限に抑制し、電池の高レート特性を向上させる手段として、

揮発性が抑制された溶媒和イオン液体である[Li(G4)][TFSA]をレート特性に優れた電解液として適用することとして特許[69]出願に至った。

G3－G4 混合グライム溶媒和イオン液体を電解質とする Si 負極の電極特性

錯カチオンにおけるグライムの配位子の構造によって電極界面での充放電における反応の律速過程が影響を受けることから、律速過程の異なる錯カチオンを同一の電解質系内に共存させることで、それぞれの律速過程を制御することができるのではないかと発想に至った。そこで異なる錯カチオン[Li(G3)]、[Li(G4)]が混合された状態の溶媒和イオン液体の開発を行い、電池特性を評価した。ここでは、Li^+とグライムの錯体が過不足なく形成される状態を念頭に置いて、Li 塩とグライムの配位子が等モルとなるようにしながら、[Li(G3)]、[Li(G4)]の両錯カチオンの存在比を変化させた G3-G4 混合グライムの溶媒和イオン液体を調製した。また、検討には、LiTFSA と LiFSA の Li 塩を使用した。Fig. 2-11 に、混合比を変えた G3-G4 混合グライムの溶媒和イオン液体を電解質としたときの Si 薄膜電極における放電容量の関係をまとめた。

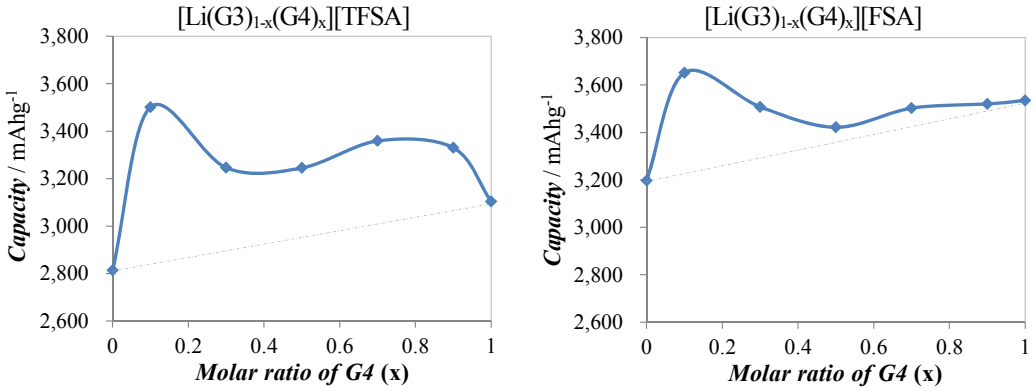


Fig. 2-11　G3-G4 混合グライム溶媒和イオン液体を電解質とする Si 電極の放電容量

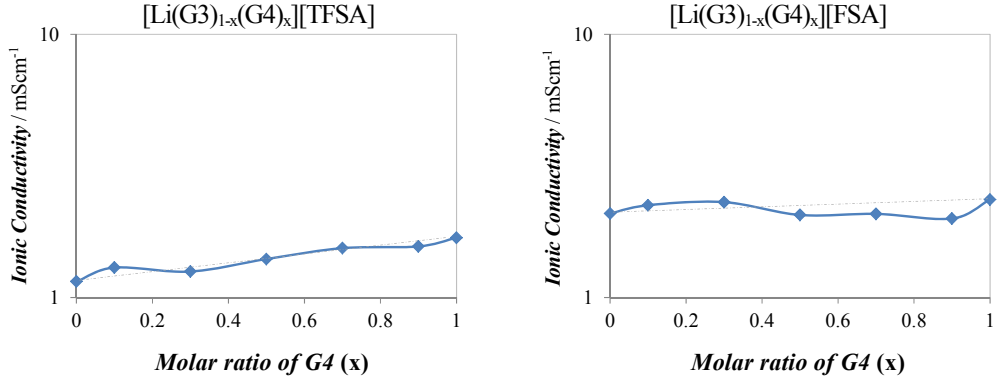


Fig. 2-12　G3-G4 混合グライム溶媒和イオン液体のイオン伝導度

また、G3-G4 混合グライム溶媒和イオン液体の各混合比におけるイオン伝導度を Fig. 2-12 に示した。[Li(G3)]、[Li(G4)]それぞれの錯カチオンの存在比で応分して見積もられる放電容量を点線で示した。G3、G4 が共存した溶媒和イオン液体での実際の放電容量は、存在比で応分された放電容量を超える値を示し、G3-G4 グライムが共存した溶媒和イオン液体のコンセプトを実現することで、Si 電極の電池特性を改善することができることを見出した[70]。特に混合の効果は、大量の[Li(G3)]錯カチオンに[Li(G4)]錯カチオンを混合モル比 10％程度混合した時に Si 電極における放電容量の増大が著しい。[Li(G4)][TFSA]のイオン伝導度は、[Li(G3)][TFSA]よりも大きいので、当初 G3 に対して G4 を混合することではイオン伝導度が向上するためではないかと予想さ

れたので、Si 薄膜電極の容量と各 G3-G4 混合グライムを用いた溶媒和イオン液体のイオン伝導度との関係に着目した。G3-G4 混合によりイオン伝導度が若干ばらついてはいるが、Fig. 2-12 でのイオン伝導度の値はほぼ直線状態で変化しており、混合比に対する Si 電極の放電容量の挙動とはほとんど合致していないことから Si 電極での放電容量の大きな変化を説明することは難しい。このことから、Si 電極の容量変化に対して電解質のイオン伝導度＝Li^+の輸送特性は、あまり影響していないと考えられる。

前節にて、Si 電極の発電容量が電解質の粘度と相関関係を持つことを Fig. 2-7 で示した。そこで、G3-G4 グライムが混合した溶媒和イオン液体の粘度変化に着目した。G3-G4 グライム溶媒和イオン液体の 30℃における密度と粘度の変化について測定を行い、その測定結果を Fig. 2-13 に示した。粘度についてみると、それぞれの存在比で応分することで見積もられる粘度に対して、G3 と G4 を混合することで粘度が若干低下していることがわかる。特に LiFSA の塩では、粘性定価の効果が著しい。また、LiFSA 塩での溶媒和イオン液体の粘性は、G3 に対して G4 の添加によりほぼ直線的に変化しており、LiTFSA 塩と若干挙動が異なっている。

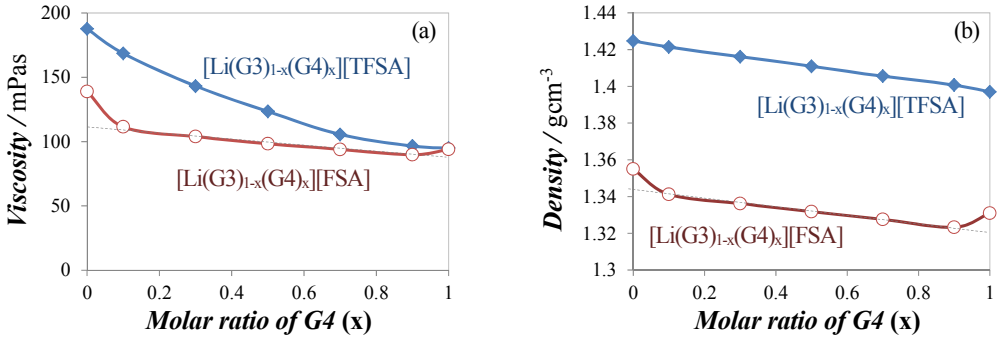


Fig. 2-13　G3-G4 4 混合グライム溶媒和イオン液体の粘度（a）と密度（b）（30℃）

一方、密度についても LiTFSA と LiFSA での挙動差がみられた。LiTFSA では、G3、G4 の存在比で応分することで見積もられる密度とほぼ同じ値を示した。しかし、LiFSA についてみると、G3、G4 の存在比で応分することで見積もられる密度に対して、G3、G4 を混合することで密度も大きく低下することが分かった。

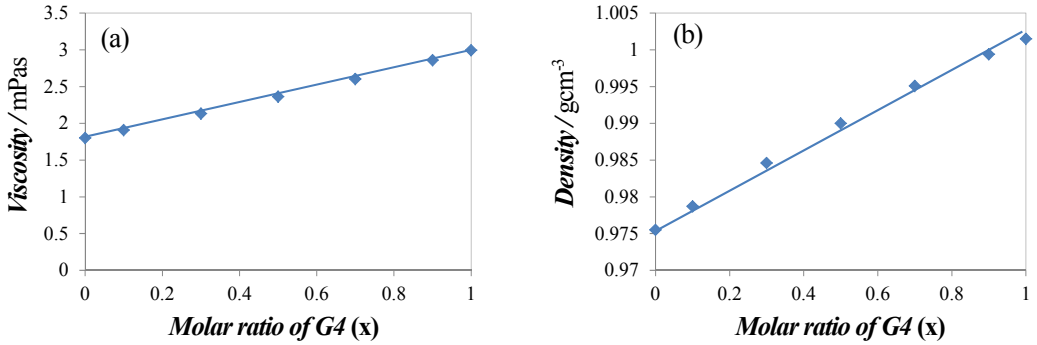


Fig. 2-14　G3-G4 の混合グライム溶液の粘度(a)と密度(b)（30℃）

また、これらの G3、G4 の混合による粘度、密度変化に対してグライムのみの混合が及ぼす効果を検証するため、Li 塩を含まない G3、G4 のみを混合した溶媒の 30℃における粘度、密度の測定結果を Fig. 2-14 に示した。Li 塩を含まない G3、及び G4 単独の場合は、分子量の大きい G4 の粘性、密度共に大きくなる。これは、G3 と G4 の間に作用する相互作用が極めて弱いため、glyme 溶媒はそれぞれ独立して振る舞っていることに起因するものと考えられる。

以上のことから、G3、G4 が共存する溶媒和イオン液体について、次のように考察することができる。まず、LiTFSA 塩を用いた溶媒和イオン液体についてみると、TFSA アニオンは、グライムと溶媒和した Li^+錯カチオンと独立した状態で存在しているものと考えられる[35]。そのため、密度については、グライムと溶媒和した Li^+錯カチオンの存在量によって決まる。リチウム塩を含まない溶媒分子のみの場合では、G3 より G4 の密度が高いため、G4 の含有量増加に伴い粘度、密度は増加するが、リチウム塩との溶媒和イオン液体の場合はグライムが溶媒和した Li^+錯カチオンの存在量でそれらの物性が決まると考えられる。LiTFSA を用いた溶媒和イオン液体の場合、その密度は Li^+との会合状態がより嵩高い（つまり密度が低い）$[Li(G4)]^+$が多くなるほど密度は下がると考えられる。しかし、粘度に関しては単純に$[Li(G3)]^+$、$[Li(G4)]^+$の存在量から推測される粘度に対して低下していることから、錯カチオン間での溶媒和分子の交換や一部の溶媒和分子で Li^+を共有した会合状態を取るなど、錯カチオン間での挙動の影響を受けて、混合により粘度が低下しているのではないかと推測を行っている。

一方、LiFSA 塩に関しては、粘度、密度共に変化していることから、溶媒和イオン液体の状態でも一部のアニオンは、Li^+カチオン、または溶媒和した Li^+錯カチオンとの間とのイオン相互作用の影響を受けて、イオンペアを形成していることが想定される。G3、G4 が共存するときに、このイオンペアの影響を受けた G3、および G4 からなる Li^+錯カチオンはお互いに影響を及ぼすことになって、G3、G4 の混合により粘度、密度が低減しているものと想定される。しかし、この現象の具体的な発現機構は、良くわからない点が多く、今後、分光学的な解析結果を合わせて議論を行う予定である。

２．４　まとめ

以上の結果から、本章の Si 負極用電解質として明らかとした溶媒和イオン液体の特性についてまとめる。

⑴ 溶媒和イオン液体を電解質として用いることで、Si 電極において充放電特性を示すことが分かった。Si 電極の容量は、電解液の粘性と強い相関を示し、低粘性の溶媒を添加することで Si 電極の容量を高めることができた。

⑵ Si 電極における電解質との電気化学反応は、電解液中の溶媒和・脱溶媒和過程が反応の主体となっていると考えられる。Li^+とグライムで形成される錯カチオンの構造によって、電極のレート特性の律速過程が変化することから、溶媒和分子の設計を見直すことで電解質の特性を改善できる可能性を秘めている。

⑶ Si 電極の充放電特性が、溶媒和イオン液体電解液の錯カチオンによって律速過程が変化することに着目し、異なる構造をもつ錯カチオンを共存させることで、Si 電極の容量が向上することを見出した。

⑷ 錯カチオンを複合利用する溶媒和イオン液体のおける電解質設計の新しい設計概念の創製に至った

第３章　薄膜電極をモデルとする、電極界面に形成される被膜構造の解析

３．１　緒言

1991 年に実用化されて以来、リチウムイオン二次電池は常に高容量化と高寿命化の改善が試みられてきている。特に充電過程では、活物質自体の結晶構造[71]の変化や電解液の分解[72]などの現象がリチウムイオン二次電池内で起こっており、行き過ぎた反応は性能低下を引き起こす要因となるため、これらの反応制御を目的に様々な取り組みが行われている。

『電池内では、実際どのようなことが起こっているのであろうか。』
『Si 電極の表面は、どのような SEI 構造をとっているのであろうか。』

ここでは、この疑問に対する答えを求めて、電池内、および電極界面で発生している現象の理解を深める試みについて議論を行う。

近年、共焦点顕微鏡と独自の専用設計を行った断面観測セルを組み合わせることで、セル内部の変化をリアルタイムでの観測を可能とする「電気化学反応可視化コンフォーカルシステム [ECCS B310]」が、2013 年にレーザーテック株式会社より発表された。レーザーテック社では、グラファイト電極をモデル電極に用いて、グラファイト電極に対するインターカレーション反応の様子を報告している。グラファイト系の負極では、充電時にグラファイト層間に収蔵された Li^+ の状態が異なるいくつかのステージを経由し、最終的にすべての層間にリチウムイオンが挿入された状態：State of charge：SOC = 100％に到達する。この際、グラファイトで構成される負極側の電極活物質は無彩色(グレー)の状態から金色に変化する。充電前の無彩色(グレー)から青→赤→金と充電中の色の変化から反応分布を解析することを可能とする事例が紹介されている［73］。ここでは、レーザーテック社の協力を得て、Si 薄膜電極における充放電過程の in situ 観測を初めて試みたので、その結果について報告する。

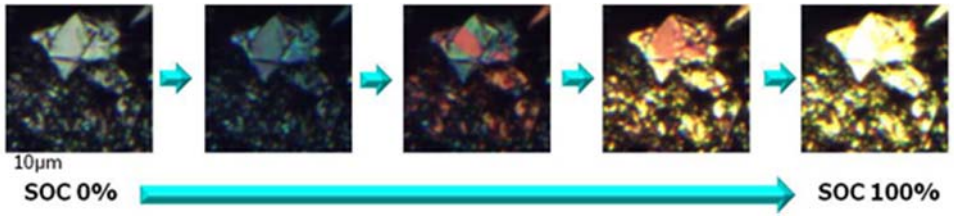


Fig. 3-1 グラファイト負極におけるインターカレーション反応[73]

また、リチウムイオン二次電池の電池性能と安全面に大きく関与する電池内の挙動として、電極界面とりわけ初回の充電過程にかかわる負極界面における電解液の還元分解反応と、その還元分解生成物によって形成される被膜形成物（Solid Electrolyte Interface：SEI）の形成現象にも着目した。電池を繰り返し使用していくと電極界面に SEI 成分の被膜が形成され、この状態によって電池のサイクル寿命や電池性能が影響を受ける。特に負極表面の被膜構造は、電池性能を大きく左右するが、SEI 形成にかかわる反応を直接観測することは非常に困難であるため、現在でも SEI 生成の詳細なメカニズムは未だにわかっていない。有機溶媒系の電解液と比べて 10 倍以上の粘性をもち、1 桁程度イオン伝導度が低くなるといった物性を持つにもかかわらず、溶媒和イオン液体を電解質として使用しても、容量は若干低下が認められるものの有機溶媒系電解液に近い電池特性を示すことを第 2 章で示した。この溶媒和イオン液体電解質での電池特性の発現に対して、Si 電極界面に形成された SEI 被膜の役割は非常に重要であると考えられることから、この溶媒和イオン系における SEI 形成の様子を探求することで、今後の電池性能をより向上できる電解質設計につながる可能性を解き明かすことに繋がり、電池開発に貢献できることが期待される。そこで、溶媒和イオン液体についても Si 電極表面で形成される被膜構造物の形成状態につい

て表面分析を試みた。SEI 形成メカニズム解明に向けた、これまでの SEI 解析では、例えば SEM 写真での形態変化や XPS による深さ約 3nm 程度の最表面のみであり、深さ方向についてのより多くの情報を得るためには、アルゴンエッチングなどによって試料を破壊しながら観測する手法はあるものの、非破壊で SEI 被膜の深さ方向の情報を得ることは非常に困難であった。近年、高エネルギーの X 線を照射でき、さらに大気非暴露での測定が可能となる硬 X 線光電子分光法（Hard X-ray photoemission spectroscopy：HAXPES） が使えるようになり、電極界面に形成された SEI 成分の解析に使用される試みがなされている[74]。ここでは、この新しい手法も取り入れて、軟X線を用いた X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：lab-XPS）、HAXPES の両面から取り組むことで複合的な SEI 解析を試みたので、その結果について議論する。なお、XPS 分析と HAXPES 分析の概要については、Fig. 3-2 に示した。

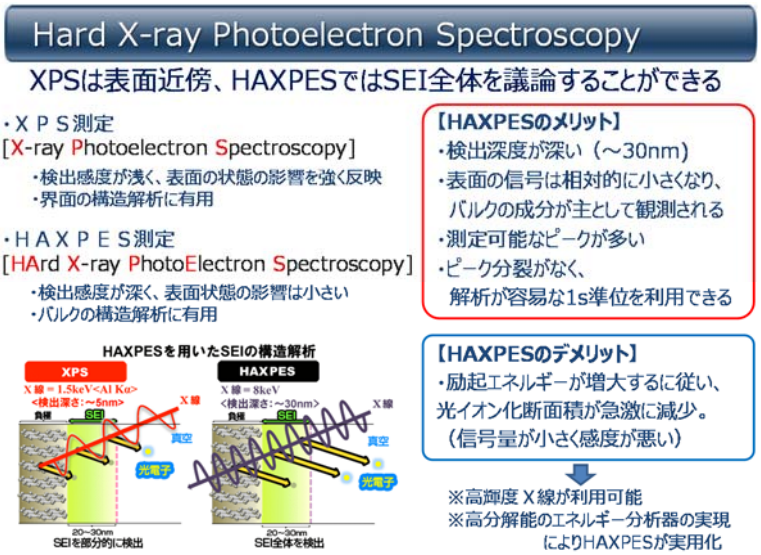


Fig. 3-2　XPS、HAXPES の特徴 [75]

３．２　実験

電池試作

評価用の電池は、第 2 章と同様市販の組み立て式セルを用いて行った。Si 電極はスパッタ法で試作したアモルファス薄膜電極をφ15mm サイズに打ち抜いたものを使用した。セルは、予めφ15mm に打ち抜いた厚み 200μm 厚みの Li 箔を対極に用い、200μm 厚のガラスペーパーをセパレータとして、市販セル内にセットして電池評価実験を行った。電解液はセルあたり 300μL 注液を行った。一連の作業は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電池評価

充放電試験は、北斗電工株式会社製充放電測定機（8ch Charge/Discharge Unit HJ1010mSM8A）を用いて測定を行った。評価セルは、30℃に制御された恒温槽（Tabai Espec SU-220）にて行った。基本的な電池特性評価は、カットオフ電位を 5mV-2V とし、0.5C の定電流で充放電特性を評価した。電子試験においては、セルを組み立てたのち、12 時間以上 30℃の恒温槽内に設置し、電極界面の平衡電位が安定したところで充放電試験を行った。

Si 電極を用いた充放電挙動の in situ 観測

観測装置は、レーザーテック株式会社保有の ECCS310 と断面観測セルをそのまま使用した。

観測対象となる Si 薄膜電極は、状態変化の視認性を向上させるため、20μm 厚みの Ni 箔上に 1μm の厚みとなるように薄膜電極をスパッタ法で試作を行ったシリコン薄膜電極を使用した。基準電解液として 1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7, v/v)を選定し、 比較対象の電解液に溶媒和イオン液体として[Li(G3)[TFSA]、[Li(G4)][TFSA]を選出した。セパレータは市販のポリプロピレン多孔膜を用い、対極は 200μm 厚の Li 箔とした。電流値は 100μA とし、観測温度は約 25℃となる室温状態で実験を行った。今回使用した装置の概要を Fig. 3-3 に示した。

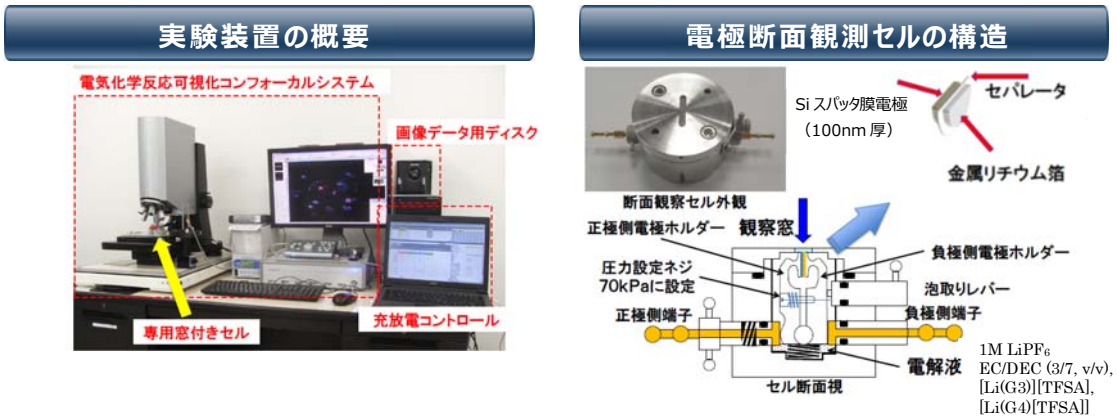


Fig. 3-3　表面形態観測システムの概要

XPS (Lab-XPS) 分析

XPS の計測実験は、横浜国立大学機器分析センター内にある Physical Electronics 社製 QuanteraSXM を用い、単色化 AlKαをX線源とした。
充放電により SEI の被膜を形成した Si 薄膜電極は、組み立て式セルを解体して取り出し、20mL のジメトキシエタン：DME で 3 回繰り返し洗浄することでサンプルを回収した。得られたサンプルは、Ar 雰囲気下で専用のホルダーにセットし、専用のトランスファーベッセルを用いて大気非暴露時条件で装置にセットした。一連の作業はすべて Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。

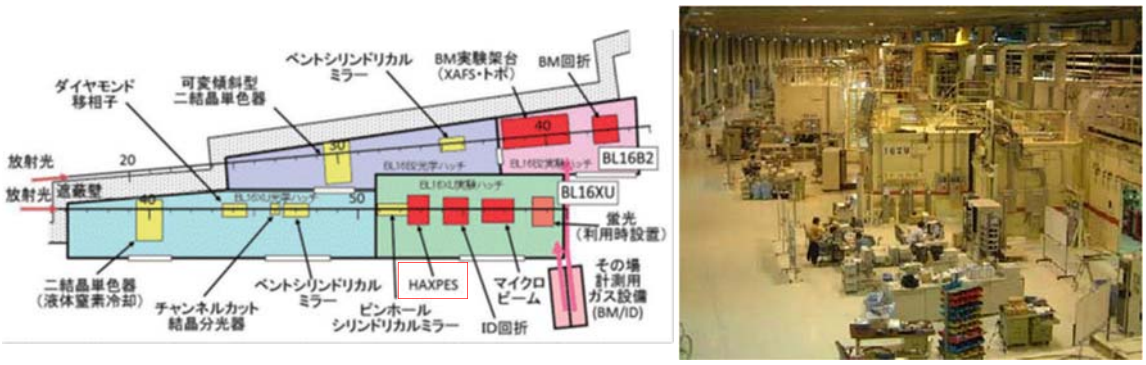


Fig. 3-4　SUNBEAM (BL16XU 及び BL16B2) における機器配置概略図 (2014 年 3 月時点) [76]

HAXPES (放射光 HAXPES) 分析

また、HAXPES 測定においては、大型放射光施設 SPring-8 における 13 企業グループからなる産業用専用ビームライン SUNBEAM BL 16 XU を用いて測定を行った(課題番号：2014B-5091、2015A-5390、2015B-5091)。充放電により SEI 被膜を形成したさせた Si 薄膜電極のサンプルは、組み立て式セルを分解して取り出し、20mL の DME で 3 回洗浄を繰り返して、測定サンプルを得た。Ar 雰囲気下のグローブボックス内でホルダーにサンプリングし、専用のトランスファーベッセルを用いて、大気非曝露条件にて BL16XU の HAXPES 装置にサンプルを導入して測定を行

った。入射 X 線のエネルギーは 8keV で、標準二結晶分光器とチャンネルカット結晶により単色化されている。縦 40μm×横 36μm に集光されたビームを入射角 85deg でサンプルに照射した。

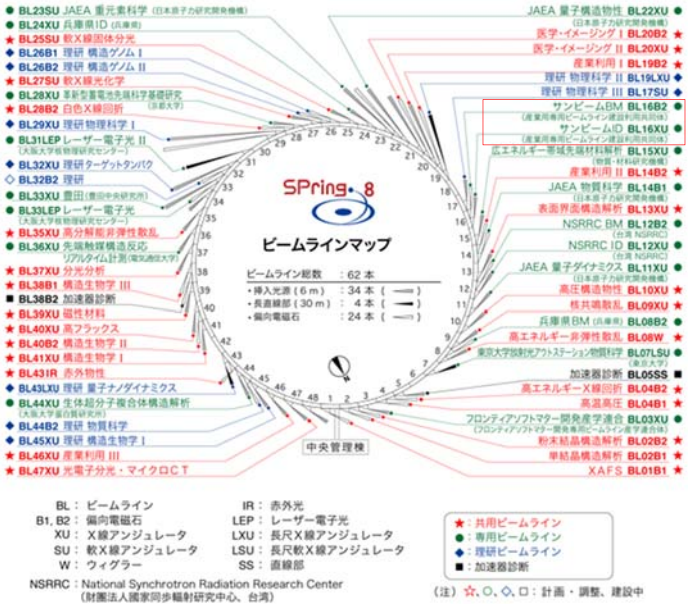


Fig. 3-5　大型放射光設備 SPring-8 ビームラインマップ[77]

３．３　結果と考察

Si 電極を用いた充放電挙動の in situ 観測

実験結果は具体的には充放電状況を撮影した映像であるため、記述にて正確に状況を報告することは困難であるが、実際の観測画面のスナップショットをまとめた Fig. 3-6 を元に、異なる電解液を用いて充放電を行った映像を比較検討した。

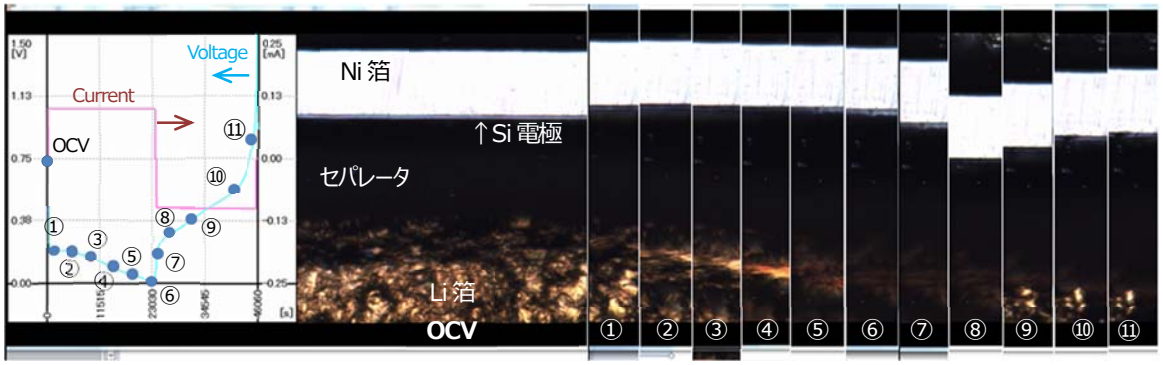
まず、両電解液に共通して観測された事象について説明する。

Si 薄膜電極で充放電を行うと、Si 電極における充電（Li^+ドープ）過程において Si 電極の電解液側から色調の変化が始まった。充電が進行するにつれて Si 電極の色調変化は集電体側に向かって進行していった。このことは、Si スパッタ薄膜電極に対する Li^+ドープが、電解液に接する電極界面から始まり、徐々に集電体側へ進行していく様子を示したものと考えることができる。

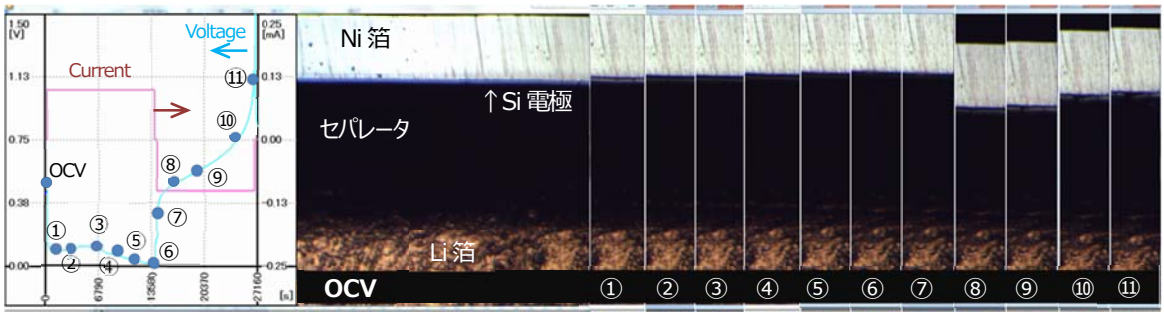
Si 薄膜電極の形態変化に着目すると、充電過程（Li^+ドープ過程）では Si 薄膜電極の色調が暗く変化していき、満充電に近づくにつれて電極が若干厚み方向に膨れていくような様相を示した。しかし、電極自体にそりなどの発生は認められず、平面方向に対する Si 電極の膨張の影響は認められなかった。充電過程では、Si 薄膜電極が厚さ方向に膨張していったが、電極自体の割れ等の物理的な劣化は確認されなかった。次に、充電過程（Li^+のドープ過程）から放電過程（Li^+イオンの脱ドープ過程）に変化し、セル電圧が 0.4V を超えたあたりで Si 薄膜電極が形成されている Ni 基盤（20μm 厚）の位置が画面下方向に向かって大きく移動した。移動距離は約 10μm 程度であった。これは、Si 薄膜電極に Li^+がドープされることによって Si 薄膜電極内部にかかっていた応力が、放電過程に変わったことで一挙にその内部応力が解放されることになり、その結果膨張係数が異なる金属箔が張り合わされたバイメタルのようなバネ物性を示したことに起因する挙動であると考えられる。また、充電過程では見られなかった電極の割れ、剥離が、0.4V を境に放電過程が進行するにつれて徐々に進行していく様子が認められた。

有機電解液から溶媒和イオン液体に変えることで、対極に配置した Li 箔表面の表面形態変化に大きな差異が認められた。有機電解液（1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7, v/v)）では、充電過程で対極である Li 箔表面から減肉する様子がはっきりと観測された。これは Si 薄膜電極に対して Li^+のド

ープが進行するに伴い、Li 箔表面の Li を溶解させていくためと考えられる。Li 箔の色調も充電が進むに打てて徐々に金属光沢を失っていった。充電過程から、放電過程に代わると Li 箔表面に Li のデンドライド形成が観測できた。



(a)　1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7)



(b)　[Li(G4)][TFSA]

Fig. 3-6　　1μm 厚　Si スパッタ薄膜の充放電過程における in situ 観測結果

一方、溶媒和イオン液体の場合、Li 箔の表面形態、および金属光沢の色調は安定しており、ほとんど変化が認められなかった。1 サイクル目だけの現象で判断するのは早計ではあるが、もし、サイクル数を重ねても Li 箔の形態が安定して、かつ Li のデンドライド形成が抑制されるのであれば、溶媒和イオン液体は Li デンドライド形成を抑制できる電解質としてのポテンシャルを秘めていることになる。この点は、サイクル数を重ねての観測を行うことで明らかにできると予想される。

電解液種を変えたことによって観測された二つ目の変化点は、Si 薄膜電極の割れの様子が全く異なることである。溶媒和イオン液体を電解質として用いた場合、電極の剥離は有機溶媒系同様に確認できるがその発生の度合いは小さく、電極の割れ発生を溶媒和イオン液体電解液が抑制しているようにも見て取れる。Si 電極の容量は、溶媒和イオン液体の方が小さいため、電池としての充放電容量の影響を受けたため、容量の小さい溶媒和イオン液体電解質の割れが見かけ上抑制された可能性も否定できない。この点の解明に関しては、今後の検討課題として次回の観測の機会に委ねることとする。

以上の通り、今回モデル電極ではあるが Si 薄膜電極内での充放電過程を観測することに成功した。電極反応の様子を実際に観測することができることによって、電極と電解質のかかわりに関する知見をより深めることができた。とくに驚いたのは、放電過程（Li^+放出過程）で Si 薄膜電極の割れが発生することであった。

この実験に取り組む直前では、Si の Li 合金化反応に伴う膨張過程で Si 電極が割れるものと漠然と考えていたが、観測結果から当初の想定した現象は観測されず、正しい知見を得ると共に電気化学反応に伴う形態変化に関する挙動を正確に確認することができた。

また、同時に Li 箔上での Li 金属の溶解、析出挙動も観測できることから、電池内で発生する現象をより正確に把握するために、本構成の装置を活用することの有効性は非常に高いことを確認できた。さらに正極と組み合わせたフルセルへの適用も興味深く、今後の電池開発への適用が期待される測定手法である。

Si 薄膜電極の表面被膜構造物解析
（XPS 分析と HAXPES 分析）

電極表面に形成される被膜構造物（SEI）は特に初回充放電で形成されていることから、ここでは初回充放電時おいて Si 薄膜電極面に形成される SEI 被膜成分に着目した。特に充電過程の終了時と放電過程終了時での変化を注目して解析を行った。この目的のため、Si 電極への被膜形成サンプルは Fig. 3-7 に示すポイントを選定した。

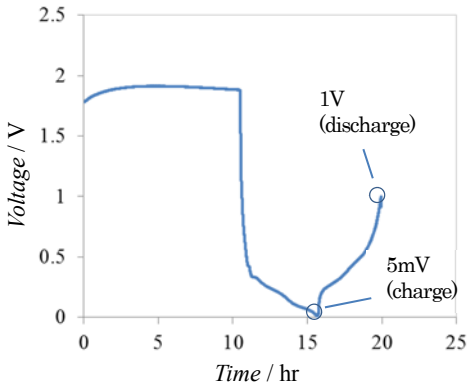
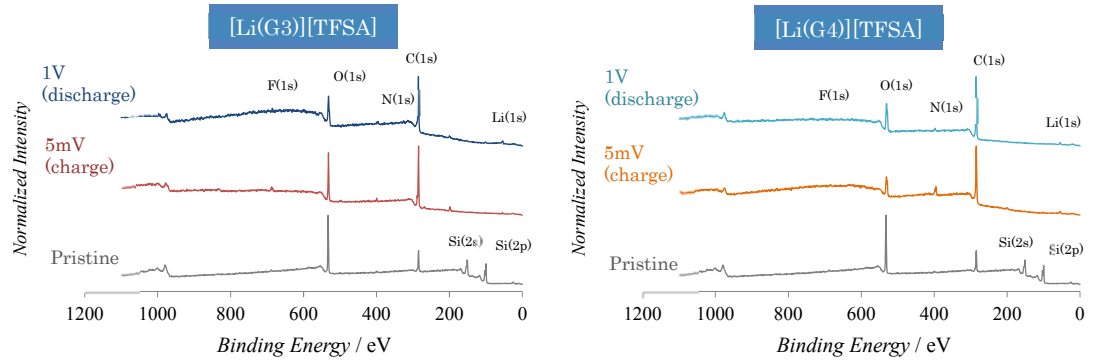
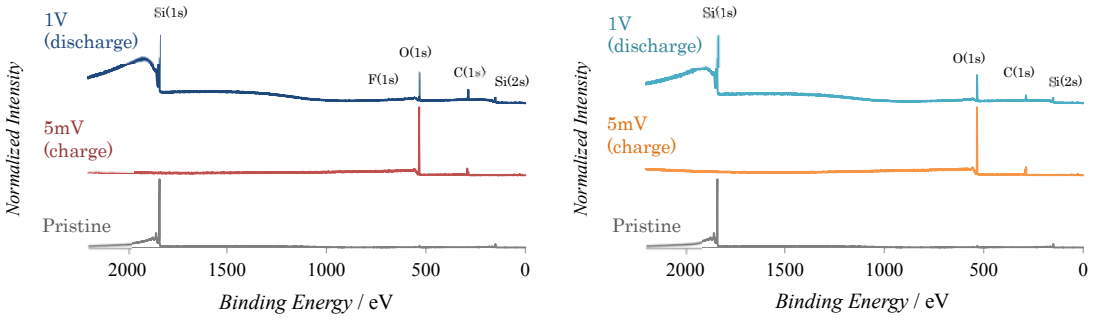


Fig. 3-7　表面分析用試料のサンプリングポイント



XPS の wide scan スペクトル

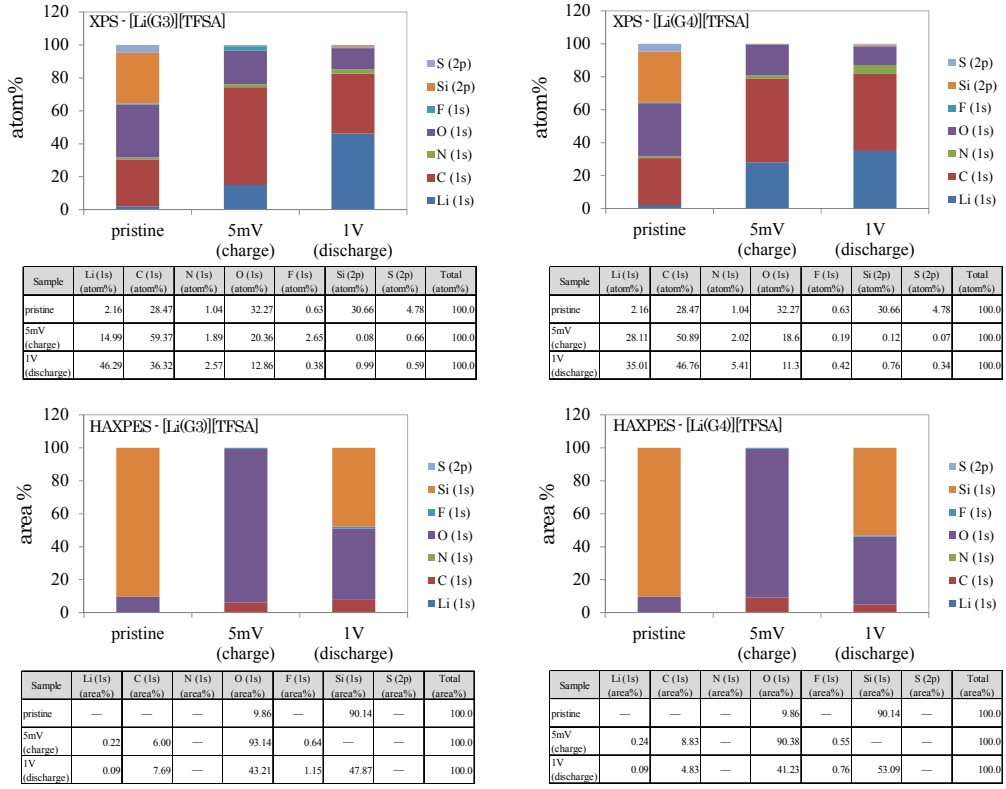


HAXPES の wide scan スペクトル

Fig. 3-8　TFSA 系溶媒和イオン液体を電解質に用いた
Si 薄膜電極の XPS と HAXPES の wide scan スペクトル比較

まず、SEI を構成する元素の様子を概観するため、XPS 測定、及び HAXPES 測定で得られた wide scan スペクトルについて解析を行った。得られたスペクトルは、ピークの最大値を基準に規格化したスペクトルを Fig. 3-8 に示す。上段に XPS スペクトルを下段に HAXPES スペクトルを並べて、上下でスペクトル変化を比較検討した。また、Fig. 3-9 には、XPS および HAXPES 測定の narrow scan スペクトルから求めた各元素の元素組成を整理した結果を示す。なお、XPS スペクトルから求めた元素組成比については、元素ピーク毎に感度補正を元に算出した値を示した。しかし、HAXPES スペクトルに関しては、元素毎の感度補正パラメータが未整備であった

ため、narrow scan スペクトルから得られたピーク面積を元に算出したピーク面積比として整理した。



Sample	Li (1s) (atom%)	C (1s) (atom%)	N (1s) (atom%)	O (1s) (atom%)	F (1s) (atom%)	Si (2p) (atom%)	S (2p) (atom%)	Total (atom%)
pristine	2.16	28.47	1.04	32.27	0.63	30.66	4.78	100.0
5mV (charge)	14.99	59.37	1.89	20.36	2.65	0.08	0.66	100.0
1V (discharge)	46.29	36.32	2.57	12.86	0.38	0.99	0.59	100.0

Sample	Li (1s) (atom%)	C (1s) (atom%)	N (1s) (atom%)	O (1s) (atom%)	F (1s) (atom%)	Si (2p) (atom%)	S (2p) (atom%)	Total (atom%)
pristine	2.16	28.47	1.04	32.27	0.63	30.66	4.78	100.0
5mV (charge)	28.11	50.89	2.02	18.6	0.19	0.12	0.07	100.0
1V (discharge)	35.01	46.76	5.41	11.3	0.42	0.76	0.34	100.0

Sample	Li (1s) (area%)	C (1s) (area%)	N (1s) (area%)	O (1s) (area%)	F (1s) (area%)	Si (1s) (area%)	S (2p) (area%)	Total (area%)
pristine	—	—	—	9.86	—	90.14	—	100.0
5mV (charge)	0.22	6.00	—	93.14	0.64	—	—	100.0
1V (discharge)	0.09	7.69	—	43.21	1.15	47.87	—	100.0

Sample	Li (1s) (area%)	C (1s) (area%)	N (1s) (area%)	O (1s) (area%)	F (1s) (area%)	Si (1s) (area%)	S (2p) (area%)	Total (area%)
pristine	—	—	—	9.86	—	90.14	—	100.0
5mV (charge)	0.24	8.83	—	90.38	0.55	—	—	100.0
1V (discharge)	0.09	4.83	—	41.23	0.76	53.09	—	100.0

Fig. 3-9　TFSA 系イオン液体を電解質に用いた
Si 薄膜電極の XPS および HAXPES で検出された元素組成比

初めに、本実験に使用している Si 薄膜電極の状態を検証するため、充放電試験前における Si 薄膜電極の表面元素組成の確認を行った。XPS 測定からは、C(1s)、O(1s)、Si(2p)が主な元素として検出された。その元素組成もそれぞれ約 30atom%とほぼ等量に近い値を示した。同じ試料について HAXPES 測定を行ったところ、XPS 測定とは異なり、90%以上の割合で Si 元素(Si(1s))が検出された。

なお、同じ Si 元素でありながら、XPS では化学シフト 99eV の Si(2p)ピークを観測し、HAXPES では 1,839eV の Si(1s)ピークを検出している。この差異は、それぞれの測定で使用している励起光エネルギーの違いに起因している。XPS および HAXPES では、励起光によって放出される元素の内殻にある電子（光電子）を観測している。電子を原子核に保存しようとする結合エネルギー（束縛エネルギー）と励起光エネルギーとの差がこの光電子の運動エネルギーとして観測されるため、励起光エネルギーが高くなるほど観測対象となる光電子の運動エネルギーはより大きくなる。XPS の場合は 1keV 付近の励起エネルギーを使用しているが、このときの Si 元素では 2p、2s 軌道の光電子における感度が 1s 軌道の光電子における感度より高いため XPS 観測では有用である。一方、励起エネルギーをより高くすることに伴い、光イオン化断面積が急激に低下していくため全体的に感度が低下していくが、この感度低下の挙動が電子軌道毎に異なっており、HAXPES で使用される 8keV 付近では 1s 軌道の電子の感度が相対的に高くなる[78]。そのため、HAXPES では、ピーク分裂が少なく解析が容易な 1s 軌道の光電子を利用できるため、Si(1s)を活用している。

この観測結果の差異は、XPS で観測できる検出深さと HAXPES で観測できる検出深さの違いを反映したものであり、XPS と比較してより深い界面領域が観測可能な HAXPES ではより母材の組成の影響を強く反映した結果と考えられる。このことから、スパッタ薄膜で形成した Si 薄膜電極は当初の目的通り、ほぼ Si で形成されていると判断した。一方、より界面近傍（深さ約 3nm 程度）の元素組成の影響を反映している XPS では、Si の表面分子構造に加えて、大気中などからのガス成分や有機成分などの吸着に伴って形成される被膜物の影響を受けている。通常、金属の最表面は安定な酸化物で覆われているため、Si 薄膜電極の最表面も Si の酸化被膜である SiO_2 で覆われていると考えられる。実際に観測された元素組成では Si 元素とほぼ等元素比の O 元素が検出されていることから、XPS で観測できる深さ領域全体が SiO_2 で形成されていると考えることは難しい。元素組成比を元に簡素化したモデルとして、単純に Si と O がほぼ等元素比で存在していると仮定すると、その実態は SiO_2 と Si の等モル組成の混合物で形成されているとみなすことができる。したがって、XPS の観測領域（深さ約 3nm）の一部には SiO_2 だけでなく Si の領域が少なくとも半分程度存在していると考えられ、Si 薄膜電極の最表面は約 1.5nm 程度の厚さの SiO_2 の酸化被膜によって覆われていると想定される。観測結果では多くの C 元素も検出されていることから、O 元素は吸着した不純物有機成分由来のものも想定され、実際の酸化被膜の厚さはもっと薄い可能性が高い。なお、S 元素が検出されているが、研究室では別のテーマで硫黄電池の研究に取り組んでおり、これはグローブボックス内での揮発した硫黄成分が間接的に試料に付着したものと考えられる。以上の結果から、有機成分の付着物の存在が確認されたものの電極の最表面にのみ存在しており、HAXPES での測定結果から実験に使用する試料はほぼ Si 元素で構成されていることと判断した。

続いて、溶媒和イオン液体を電解質として充放電実験を行った試料を用いた表面分析での観測結果について俯瞰した。XPS スペクトルでの観測結果で特徴的なことは、充電前に観測された Si 元素（Si(2p)ピーク）が初回の充電後、及び放電後において検出されなくなったことである。HAXPES スペクトルでの Si(1s)ピークに着目すると、XPS スペクトルと同様に充電前に検出された Si(1s)ピークが放電後には全く検出されなかった。しかし、放電後には Si(1s)ピークが再び検出されている。XPS は表面近傍約 3nm 程度の深さ領域を検出する一方で、HAXPES は約 30nm 程度の深さの領域を検出できる。充電状態では、XPS、HAXPES 共に Si 元素が検出できなかったことから、初回の充電では、30nm を超える厚みを持つ SEI 被膜が Si 薄膜電極表面に形成されていると考えられる。放電時には HAXPES でのみ Si 元素を検出していることから、充電過程で形成された 30nm 以上の厚さを持つ SEI 被膜物は、放電過程で SEI 被膜の厚みが薄くなり、3nm 以上で 30nm 未満の厚さを持つ SEI 被膜に変化すること示唆する結果といえる。

次に SEI 被膜の構成成分と考えられる C 元素と O 元素の挙動について議論をすすめる。XPS 測定結果では、充放電前では C(1s)と O(1s)の元素比はほぼ 1:1 の元素比で存在しているが、充電後および放電後では C 元素の量が相対的に増加している。一方、HAXPES では充電後ほとんど O 元素のみを検出しており、同じサンプルでありながら C 元素の割合は XPS での観測結果より大きく低下した。HAXPES の観測結果はバルク組成の影響を強く反映するため、充電後および放電後の SEI を構成する主たる元素は O といえる。XPS では界面近傍の情報を反映していることから、C 元素が関与する化合物が電極表面、すなわち電解液と接する界面近傍に多く存在していることを示していると考えられる。これは、電解液中の有機物の還元分解物が電極界面近傍に存在することを示唆する結果といえる。HAXPES での放電後のスペクトルでは、O 元素の割合が低下して Si 元素由来のピーク面積が O 元素のピーク面積とほぼ同程度を示した。この現象は、[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]両者ともに類似した傾向を示していることから、溶媒和イオン液体電解液に起因するものと考えられる。

SEI 被膜構造の観点でのもう一つの着目点は、Li 元素の挙動である。充電後および放電後における XPS の wide scan スペクトルでは、Li(1s)の明瞭でシャープなピークは観測されなかった。

しかし、相対的な感度が高い影響から、ピーク形状の割には多くの元素組成比を占めている。Si(2p)ピークは XPS ではほとんど観測されていないことから、ここで検出された Li(1s)は SEI を形成する成分と考えることができる。特に充電状態より放電状態での Li 元素の組成比が相対的に上昇していることから、放電での酸化過程での酸化分解の影響をほとんど受けない Li 化合物成分が界面に残存している結果を反映したものと言える。残念ながら HAXPES での感度補正が未整備であるためピーク面積比ではわずかであるが、実際はバルク組成に多くの Li 元素が存在する可能性が高いと推測することができる。

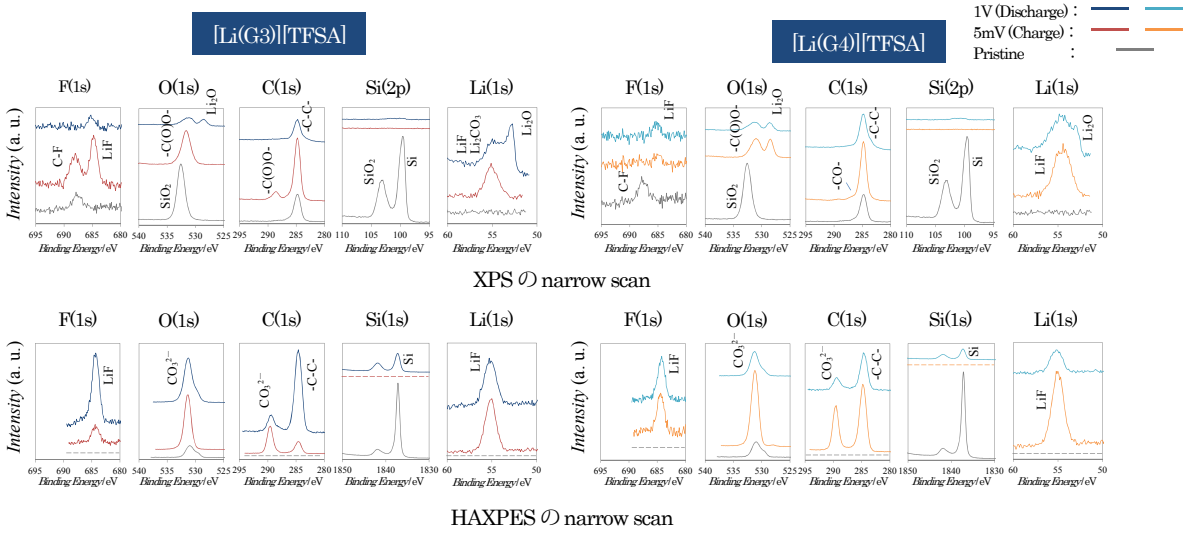


Fig. 3-10　TFSA 系溶媒和イオン液体を電解質に用いた
Si 薄膜電極の XPS と HAXPES の narrow scan スペクトル比較

より詳細な SEI 構造を解析するため、充放電前後における Si 薄膜電極の XPS および HAXPES の narrow scan スペクトルの比較を行った。得られたスペクトルを整理した結果を Fig. 3-10 に示す。なお、HAXPES の wide scan スペクトルでピークが検出されていない元素に関しては、測定を行わなかったため実測データがない。そのため、挙動変化の理解を助けるためにここでは参考までに点線でスペクトルを補足した。

まず、実験前の Si 薄膜電極に着目すると、Si 元素では XPS で SiO_2 のピークが検出されているが HAXPES ではほとんど Si 由来のピークであった。O(1s)の XPS スペクトルは、SiO_2 の存在を支持する結果を示した。また、有機物由来と考えられる C(1s)も XPS のみで検出されている。これらの結果は、wide scan での解析結果と矛盾はなく、表面に若干の有機物からなる付着物と薄い SiO_2 被膜を持つ Si 薄膜であることを示した。

次に充放電に伴うスペクトル変化に着目した。まず、一番の注目点は、充電後に XPS および HAXPES で Si 元素が検出されなくなったことである。放電後では、HAXPES のみで Si 元素を検出していることから、wide scan での解析結果と同様に、SEI の被膜厚みは充電直後で 30nm 以上あり、放電後に SEI 被膜の一部が酸化分解して SEI 被膜が薄くなっていることを改めて確認した。

二つ目の注目点は、F 元素と Li 元素の挙動である。F 元素では、充電時にアニオン構造由来と思われる F(1s)ピークが存在するが、XPS および HAXPES で主となるピークが LiF の存在を示している。これと呼応するように Li(1s)でも LiF の存在が示され、LiF が SEI を構成する成分であることが確認された。さらに、XPS の Li(1s)を見てみると Li_2O 由来と思われる低結合エネルギー側にショルダー部が確認された。HAXPES では見られないことから、電極表面の一部の Li 元素は Li_2O を形成している可能性がある。しかし、ピーク自体の S/N 比はあまり高くないこと

から、ここでは存在量比での詳細な論議は難しい。なお、C 元素に着目すると有機物由来の C-C 結合、および CO_3^{2-}の存在を示唆するピークが確認された。特に HAXPES でもシャープなピークを示していることから、SEI のバルク組成は有機化合物と炭酸化合物で構成されていると考えることができる。なお、放電後では充電後と比較して炭酸化合物由来のピークが大幅に減少していることから、酸化反応はカーボネート構造を有する官能基が酸化分解を受けていることを示唆するものと言える。O(1s)をみると C 元素での解析結果を支持するように、炭酸化合物由来のピークの存在がはっきりとわかる。なお、XPS では放電後にピーク強度が小さくなっていることから、界面の有機物由来の炭酸化合物を反映していると考えられる。しかし、HAXPES ではピークが小さくなっているものの、依然として高いピーク強度を示していた。酸化過程でも変化しない炭酸化合部として無機の炭酸化合物の存在が考えられ、SEI のバルク組成として無機の炭酸化合物も多く含まれていると考えらえる。二つの電解液、すなわち[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]での挙動差が、HAXPES 測定で得られた O(1s)と C(1s)ピーク挙動で明確に表れていた。[Li(G3)][TFSA]では、充電状態で炭酸化合物由来の C(1s)ピークが炭素化合物由来の C(1s)ピークよりも大きく表れている。しかし、放電後には逆転して炭素化合物由来の C(1s)ピークの方が高くなっている。これは、酸化劣化を受けにくい無機の炭酸化合物が多く存在している可能性を示している。ところが[Li(G4)][TFSA]の C1(s)ピークでは、充電後における炭酸化合物由来のピークは有機物由来のピークよりも低く、その傾向は放電後でも変わらなかった。また、O(1s)ピークについてみると、[Li(G4)][TFSA]では、充電から放電に代わると炭酸化合物由来の O(1s)ピークが、放電後にはかなり小さくなっている。しかし、[Li(G3)][TFSA]では放電後の C(1s)ピークは若干小さくなるものの依然として明瞭なピーク形状を示している。このことから、[Li(G3)][TFSA]で形成される SEI 被膜構造物内には、酸化劣化を受けにくい無機の炭酸化合物成分が多く存在すると考えられる。一方、[Li(G4)][TFSA]では酸化劣化を受けやすい有機物炭酸化合物を多く含んでいると考えられる。また、充放電前後では[Li(G3)][TFSA]の方が Si の存在量が[Li(G4)][TFSA]より少なくなっていること（HAXPES スペクトルの元素比）から、電解質として[Li(G3)][TFSA]を用いた場合、Si 薄膜電極表面に形成される SEI 被膜が厚くなっていると推測される。二つの電解液では、錯カチオンの構造が異なるだけであるので、その影響がどのように SEI 形成に関与しているか現状のデータでは正確な判断は難しいが、その形成過程について考察を以下のとおり行った。

まず、SEI 被膜を形成する主たる反応過程は、初回の充電過程（Si 電極の Li 合金化反応過程）であるとした。このとき Si 薄膜電極の表面はマイナスの電荷を帯びている状態になり、このマイナス電荷を中和するように電解液中のカチオン成分が Si 電極界面に集まってくる。Glyme 溶媒和イオン液体でのカチオンは、Glyme に覆われた Li^+の錯カチオンであり、この錯カチオンが Si 薄膜電極界面に集まっていると考えられる。この時、Li^+と G3 で形成する錯カチオンは、G4 で形成する錯カチオンより一部疎な状態であるため、錯カチオン内の Li^+がアニオンや Si 薄膜電極と G4 錯カチオンよりも相互作用を受けやすくなっている。そのため、G3 錯カチオンは G4 錯カチオンよりも Si 電極により密着した状態になっていると考えられ、そのため Glyme 分子が Si 電極上での還元反応の影響を受けやすくなっているため、G4 錯カチオンよりもより厚い被膜が形成されているものと考えられる。続いて、還元反応で生成する化合物であるが、G3 錯カチオンでは無機系の炭酸化合物を主成分に、LiF、還元生成した有機物、有機炭酸化合物が生成される。これらが組み合わされた状態で 30nm 以上の厚みをもつ SEI 被膜が形成されていると考えられる。これに対して、G4 錯カチオンでは、有機炭酸化合物と還元生成した有機物を中心に無機系の炭酸化合物と LiF で構成される SEI 被膜を形成しているものと考えられる。このようにして形成された SEI 被膜は、放電時の酸化過程で有機炭酸化合物が主に酸化分解して SEI 被膜の膜厚が薄くなっていく。

以上の結果から、Si 電極上での SEI 被膜成分の形成過程を Fig. 3-11 に模式的にまとめた。

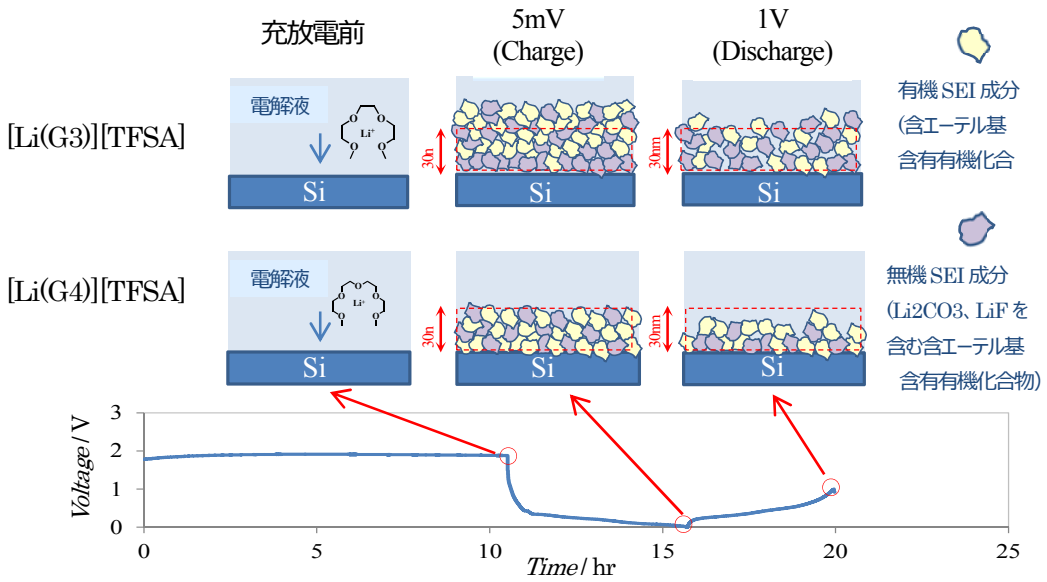


Fig. 3-11　溶媒和イオン液体中での Si 電極界面における SEI 形成機構のモデル

FSA アニオンを有する溶媒和イオン液体電解質を用いた Si 薄膜電極の表面被膜構造物の解析（HAXPES 分析）

錯カチオンの構造の違いが、SEI 組成や厚みに影響を及ぼすことが分かった。そこで、溶媒和イオン液体を構成するもう一つの成分であるアニオンの影響を検討するため、アニオンを TFSA から FSA に変更した溶媒和イオン液体を用いて HAXPES 測定を行った。なお、サンプリングポイントを Fig. 3-12 に示す。今回は、充電前の状態をより正確に把握することを目的に、充電を行う直前の OCV 状態についても解析を行った。

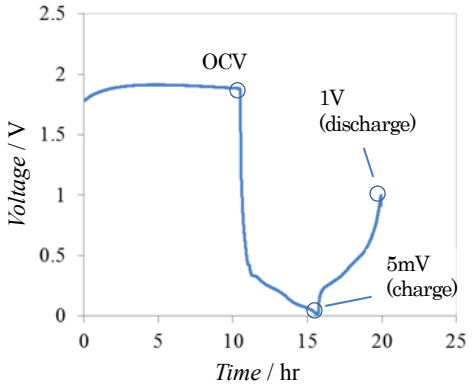


Fig. 3-12　表面分析用試料のサンプリングポイント

得られたスペクトルは、ピークの最大値基準に規格化を行ったものを Fig. 3-13 に示した。挙動変化を明確に判断できるように、Fig. 3-8 で示した TFSA アニオン系の溶媒和イオン液体を電解質に用いた Si 薄膜電極における測定結果も比較できるように併せて示した。

FSA 系溶媒和イオン液体を電解質に用い、電位制御した Si 薄膜電極における HAXPES の wide scan スペクトルを見てみると、各電位に対応するスペクトルの形状変化は TFSA 系溶媒和イオン液体を電解質に使用した時とほぼ同様なスペクトルの形状変化を示した。つまり、充電状態では Si 薄膜電極を HAXPES で検出できないほどの厚みを持つ SEI 被膜を形成し、放電状態では SEI 被膜の厚さが薄くなって Si 薄膜電極が検出されている。アニオンの構造が異なっても SEI 被膜形成に関してほぼ同じ挙動を示していることから、SEI 被膜構造の形成は錯カチオンが主に関与していると考えられる。一方、FSA アニオンを用いることで、注目する特徴が 2 点みられた。一つ目は、SEI 成分を反映する O 元素と Si 薄膜電極に起因する Si 元素のピーク強度比である。TFSA 系イオン液体では O(1s)ピークより Si(1s)ピークの強度が高くなっているが、FSA 系イオン液体では O(1s)ピークの強度が Si(1s)ピークよりも高くなっていた。これは、FSA 系イオン液

体を電解質として形成される SEI 被膜は、放電過程での酸化分解を受けにくいと考えられる。二つ目の特徴は S(1s)ピークが検出されたことである。特に注目する点は、電気化学的な反応を行っていない OCV 状態で S(1s)が検出されたことである。Fig. 3-9 で示した通り、TFSA 系イオン液体を電解質に用いた Si 薄膜電極における XPS 測定では、S(2p)ピークがほとんど検出されていないことから、この現象は FSA 系溶媒和イオン液体電解質にみられる特異的な挙動と言える。測定に使用した Si 薄膜電極は、測定前に 20mL の洗浄溶媒である 1,2-ジメトキリエタン（1,2-Dimethoxyethane：DME）で 3 回撹拌処理にて洗浄しているため、付着物はほとんど除去できていると考えられる。そのため、S 元素は FSA アニオンのみに含まれていることから FSA アニオンが Si 薄膜電極表面に付着し、安定した状態で存在していると考えらえる。

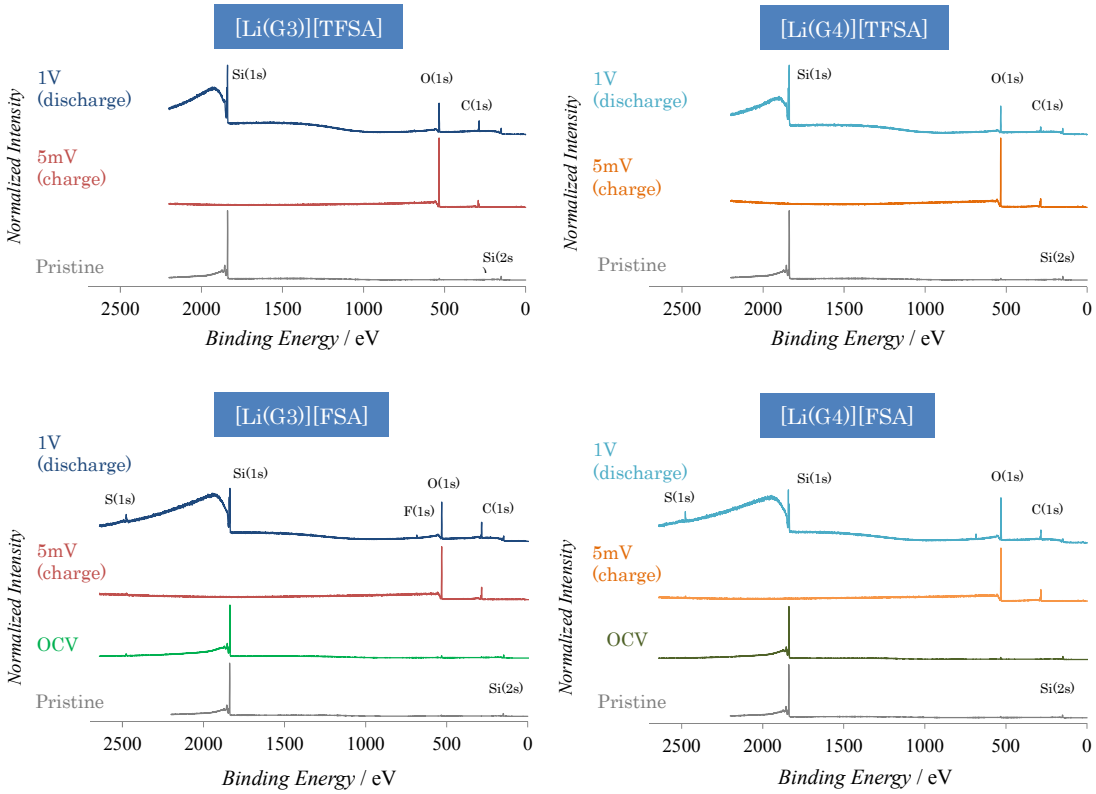
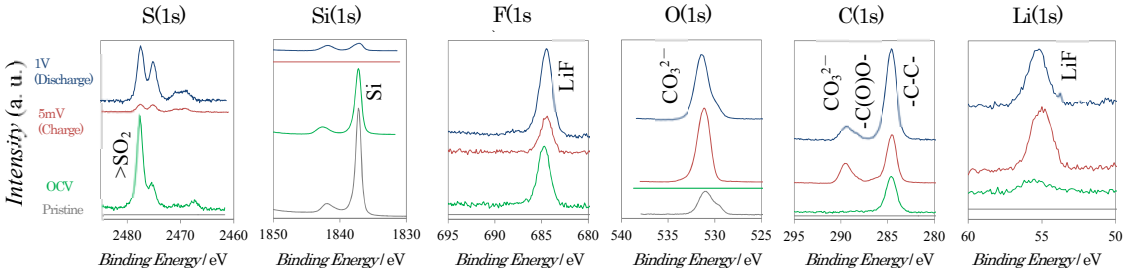


Fig. 3-13　溶媒和イオン液体を電解質に用いた
Si 薄膜電極の HAXPES の wide scan スペクトル

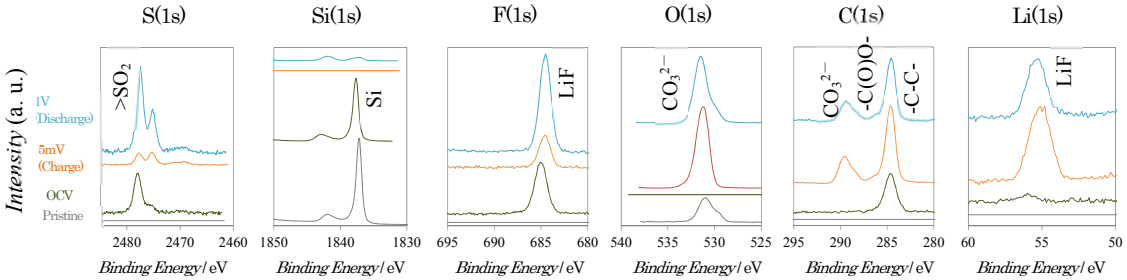
より詳細に解析を行うため、FSA 系溶媒和イオン液体を電解質に用いた Si 薄膜電極の HAXPES narrow scan スペクトルを Fig. 3-14 にまとめて示した。

Si(1s)ピークに着目すると、これまで議論してきたとおり、充電状態で Si(1s)ピークは検出されず、放電状態になると再び検出されるようになった。ただし、検出された Si(1s)のピーク強度は小さく、Si 電極を覆う SEI 被膜は TFSA 系溶媒和イオン液体より厚くなっていると考えられる。これは、wide sacan で解析した結果と矛盾は見られなかった。

続いて O(1s)と C(1s) に着目すると、炭酸化合物形成に起因するピークがそれぞれで確認された。この炭酸成分は、放電後でもピーク強度が低下していないことから、無機系の炭酸化合物が多く存在することを示唆する。加えて、C(1s)では有機物由来のピークも確認でき、充電、放電後スペクトル形状に変化があまり見られないことから、電気化学的な酸化還元反応に対して安定な化合物である可能性を示す。



[Li(G3)][FSA]を電解質に用いた Si 薄膜電極の HAXPES　narrow scan スペクトル



[Li(G4)][FSA]を電解質に用いた Si 薄膜電極の HAXPES　narrow scan スペクトル

Fig. 3-14　FSA 系溶媒和イオン液体を電解質に用いた
Si 薄膜電極の HAXPES の narrow scan スペクトル比較

さらに F(1s)と Li(1s)に着目すると、双方に LiF 形成に起因するピークが確認できた。ただし、F(1s)は OCV 状態でも明確なピークが確認できた。OCV 状態では、電気化学的な反応が全く起こっていないため分解生成物とは考え難く、電解質成分の吸着による被膜形成が発生したものと考えられる。OCV 状態で観測された F(1s)ピークは、LiF より 1eV ほど高結合エネルギー側の化学シフトを示すことから、LiF とは異なる化合物であることが想定される。他の元素に目を向けると、S(1s)のピークも OCV 状態で観測されていることから、これらは FSA のアニオン由来の化合物と考えられる。

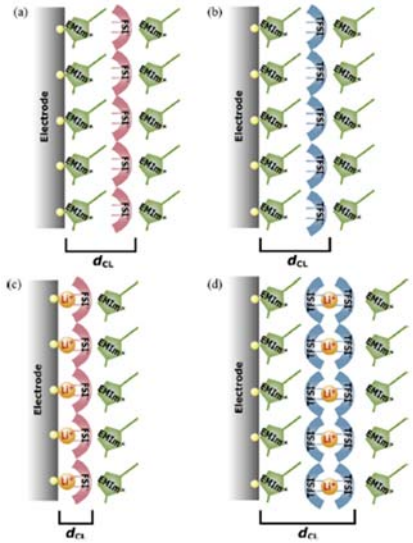


Fig. 3-15　Proposed adsorption structure on the electode surface in (a) EMImFSA, (b)EMImTFA, and (c) and (d) the corresponding solution with Li TFSA when the electrode is negatively charged[79].

充電過程（還元過程）Si 薄膜電極表面は、マイナス電荷を帯びていることが想定される。この時、電荷中性を保存しようと電解質内のカチオン成分が Si 薄膜電極界面付近に集まってくる。溶媒和イオン液体の場合は、錯カチオンが Si 薄膜電極周りに集まっていると考えらえる。通常このような状況では、FSA アニオンは Si 電極に近づくことは難しい。しかし、実際にはアニオン由来の吸着成分が検出されているため、FSA アニオンがアニオン単独の状態とは異なる、マイナスの電荷を帯びた Si 薄膜電極にアクセス可能な別の状態で存在していることが考えられる。関西大学の石川、山縣ら[79]は、EMImTFSA、EMImFSA 系イオン液体を電解質に用いたキャパシタ特性について研究を行っており、電極界面での TFSA、FSA アニオン

の構造について言及している。それによると、Li 塩が共存する FSA アニオンを有するイオン液体電解質では、Li^+を介して電極界面に SEI に類似した被膜を形成することを報告している。その提案モデルを Fig. 3-15 に示す。本研究で取り上げた溶媒和イオン液体電解質でも同様なことが起こっていると考えると、Fig. 3-16 に示すようなモデルが考えられる。

TFSA アニオンの場合、Li^+に対して 2 分子で会合体を形成するモデルが想定される。この場合、Li^+1 分子に対して TFSA アニオンが 2 分子会合するため、会合体自体はマイナスの電荷を帯びていることになる。そうなると、充電過程でマイナスの電荷を帯びている Si 薄膜電極に TFSA が近づくことは非常に困難となる。その結果、XPS 測定ではアニオン由来の S 元素に関するピークを検出しなかったものと考えられる。一方、FSA アニオンの場合は Li^+に対して、FSA アニオンが 1 分子会合して、会合体自体の電荷は 0 価と中性状態といえる。しかし、Li は＋にチャージし、FSA はマイナスにチャージする状態を依然と維持しているため、分子内で分極が起こり、その結果マイナス電荷を帯びている Si 薄膜電極に FSA アニオンが Fig. 3-16 に示すような構造で吸着被膜を形成したものと考えられる。

溶媒和イオン液体中では、実際 Li^+はグライムによって溶媒和されて安定な錯カチオンを形成しているため、Fig. 3-16 で示す Li^+はグライムが溶媒和した錯カチオンがその機能を果たしている可能性も想定される。



Fig. 3-16　FSA アニオンと Li^+による電極界面への吸着構造モデル

３．４　まとめ

以上の結果から、本章の溶媒和イオン液体を用いた際 Si 負極表面に形成される SEI 被膜成分の形成機構についてまとめる。

⑴ シリコン電極は、充電過程から放電過程に切り替わる瞬間に内部応力の大きな変化を受ける。In-situ 観測から放電過程で亀裂、剥離が発生していることが明らかにした。。

⑵ 充電過程で 30nm 以上の SEI 被膜が形成され、放電過程では SEI 被膜の有機成分が分解されて SEI 被膜の厚みが 30nm 以下に薄層化していった。XPS、HAXPES を組み合わせることは、SEI 解析において大いに有用である。電位制御によって表面の状態を変化させることで、SEI 被膜の形成過程や SEI 成分についての知見を多く得ることができ、解析結果に基づいて SEI 形成モデルを提示した。

⑶ FSA アニオンを含む溶媒和イオン液体では、アニオンに由来成分を検出した。TFSA アニオンの溶媒和イオン液体では観測されないことから、FSA アニオンでは電極表面に電気化学反応を伴わない特有の被膜成分を形成することを明らかにした。

第４章　電気自動車用電池の課題に対する改善の試み

４．１　緒言

ここまで、高容量のリチウムイオン二次電池を指向した高容量の負極活物質としてのSi電極と、その活物質に適した電解液の検討内容について、議論を進めてきた。
ここで、改めて電気自動車用の蓄電池に関する課題を見直してみたい。



Fig. 4-1　電気自動車用二次電池の課題一覧

ここまでは、電動車の航続距離に大きく関与する電池の高容量化を軸に検討を進めてきた。しかし、自動車用の蓄電池としては、高い容量を長期間実現することも同時に長期間充放電を繰り返しても同等の性能を達成できることも重要である。特に充電時間は電気自動車運用における大きな課題と言える。現在では、急速充電設備を使って約30分充電時間が必要となっている（充電量の80％）。家庭用の充電設備（200V15A）では、満充電までおよそ8時間必要となる。今後、更なる電気自動車の普及を考えると、充電速度の短縮化は必須となる。

さらに、充放電を繰り返して使用するためサイクル特性も重要な課題である。1日1回充電を繰り返すと、1年で365回、10年で3,650回の充放電が見込まれる。現行のガソリン車と同等の使い勝手や耐久性を考えると、少なくとも3,000～5,000回の繰り返し充放電を行っても劣化しない電池の実現が期待される。

現行のリチウムイオン電池を用いる場合、揮発性に富む有機溶媒を使った電解液を使用することから、安全面についても懸念が持たれている。将来の普及期には、この懸念が解決されることが望ましい。

もちろん、普及期の電気自動車は現行のガソリン車並みの価格が求められる。
このように、現在のガソリン車と同等の性能を求めると、電気自動車と搭載する二次電池への要求は非常に厳しくなっていき、それを実現するためには、正極活物質、負極活物質、電解質と更なる性能向上が求められる。

そこで、ここでは上記にあげた電気自動車用二次電池実現を指向しながら、電解質材料に軸足をおいて、各課題改善について検討した結果を述べる。

４．２　実験

電解液調整

基準とする有機溶媒系電解液として、市販のキシダ化学製 1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7)を購入したものをそのまま使用した。また、Glyme 溶媒和イオン液体については、グローブボックス内にて、精製された monoglyme：G1、diglyme：G2、triglyme：G3、tetraglyme：G4 と Li 塩（Lithium bis(trifluoromethan sulfonyl)amide：LiTFSA、Lithium bis(fluorosulfonyl)amide：LiFSA）を所定のモル比となるように秤量し、混合を行うことで合成を行った。グライム類は、日本乳化剤株式会社から提供いただいた物をそのまま使用した。LiTFSA 塩は、森田化学工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。LiFSA 塩は、キシダ化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。溶媒和イオン液体の合成は、所定のモル比で混合した試料を 60℃に設定したホットスターラーの上にて 100hr 以上混合・撹拌を行うことで得た。

添加剤の混合

添加剤としては、グラファイト電極で多くの実績を持つビニレンカーボネート：VC、フルオロエチレンカーボネート：FEC を使用した。VC は、キシダ化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。FEC は、関東電化工業株式会社より提供いただいたものをそのまま使用した。添加量は 5wt%とし、母材となる電解液に所定量となるように秤量して添加を行い、15hr 以上混合撹拌を行った。

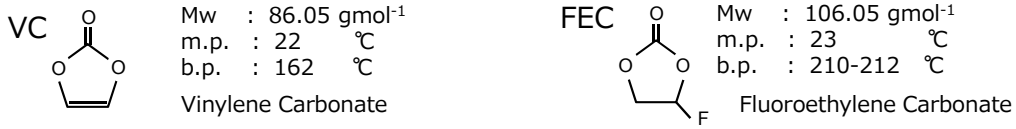


Fig. 4-2　添加剤の構造と物性

濃厚電解液調整

溶媒和イオン液体の調整と同様に、所定のリチウム塩に対して所定の溶媒分子を添加した後、60℃一定の元で混合撹拌を約 5 日行うことで目的の濃厚電解液を得た。

粘度・密度測定

粘度・密度測定は、Anton Paar 製 SVM 3000 Stabinger Viscometer を用いて 20℃～60℃の間で測定を行った。

Si 薄膜電極の作製

Si の薄膜電極は、20μm 厚の Ni 箔(約 95mm×90mm)表面にスパッタ処理を行うことで 100nm 厚のアモルファス Si 薄膜層を形成した。一連の作業は協同インターナショナル株式会社にて RF スパッタにて常温で処理を行った。ターゲットは N 型（リンドープタイプ）を使用した。

電池試作

評価用の電池は、市販の組み立て式セルを用いて行った。Si 電極はスパッタ法で試作したアモルファス薄膜電極をφ15mm サイズに打ち抜いたものを使用した。セルは、予めφ15mm に打ち抜いた厚み 200μm 厚みの Li 箔を対極に用い、200μm 厚のガラスペーパー（ガラスろ紙 GA-55、ADVANTEC 製）をセパレータとして、市販セル内にセットして電池評価実験を行った。電解液はセルあたり 300μL 注液を行った。一連の作業は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。実験に使用したセルの概要は、第 2 章 Fig. 2-1 を参照のこと。

電池評価

充放電試験は、北斗電工株式会社製充放電測定機（8ch Charge/Discharge Unit HJ1010mSM8A）を用いて測定を行った。評価セルは、30℃に制御された恒温槽（Tabai Espec SU-220）にて行った。基本的な電池特性評価は、カットオフ電位を 5mV-2V とし、0.5C の定電流で充放電特性を評価した。電子試験においては、セルを組み立てたのち、12 時間以上 30℃の恒温槽内に設置し、電極界面の平衡電位が安定したところで充放電試験を行った。

インピーダンス計測

Si 電極のインピーダンス計測は、Princeton Applied Research 社製　EG8/G PAR, VMP2 Multi Potentiostat を用いて行った。10 サイクル毎に充電状態でいったんサイクル試験を中断し、その時点でのインピーダンスの計測を 50 サイクルまで繰り返し行った。測定は、30℃に設定した恒温槽内で行った。印加電圧は 10mV で、観測範囲は 50mHz～1MHz で行った。

サイクリックボルタンメトリー計測

Si 電極のサイクリックボルタンメトリー計測は、インピーダンス計測と同様に Princeton Applied Research 社製　EG8/G PAR, VMP2 Multi Potentiostat を用いて行った。組み立てたセルの Si 電極を作用極（WE）、Li 電極側を対極（CE）として接続し、Scan speed： 0.1mV/s で 0 から 1.5V の範囲で測定を行った。測定は、30℃に設定した恒温槽内で行った。

低分子ゲル化剤を用いたイオン液体ゲルの調整

イオン液体として、1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate：[EMIm] [BF_4]を選出した。[EMIm] [BF_4]は東京化成工業（株）から購入したものをそのまま使用した。ゲル化剤としては、信州大学　英 謙二 教授から提供いただいたジペプチド型のゲル化剤 Aspa-O（Fig. 4-3）をそのまま使用した。Aspa-O は、既報[80]に基づいて合成された。

イオン液体ゲルは NMR 試料管（ϕ5mm）の中で直接調整を行った。NMR 管内の[EMIm] [BF_4]に対して約 1gL-1 となるように Aspa-O を添加し、大気中で約 180℃に加熱した。ゲル化剤を一旦イオン液体中に溶解させたのち、一晩静置することでイオン液体の温度を放冷し、目的とするゲル化物が得られた。得られたゲルは、透明性の高いゲル化物であった。

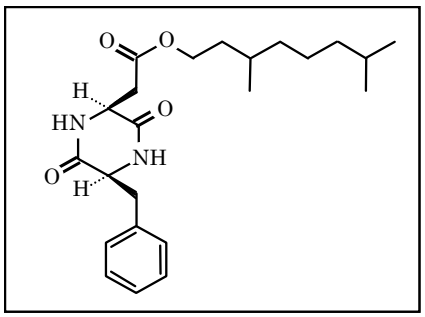


Fig. 4-3　ジペプチド型ゲル化剤 Aspa-O の分子構造
Aspa-O：Cycro (L-β3,7-dimethyloctyasparaginyl-L-phenylalanyl)

SEM 測定

充放電後における Si 薄膜電極表面の形態については、走査型電子顕微鏡（以下、SEM と記す）により行った。測定には、日立製作所製　電界放射型走査電子顕微鏡　S-4700 を用い、加速電圧 2.0kV で観測を行った。グローブボックス内でセルを解体して回収した電極は、溶媒で洗浄した後、トランスファーベッセルを用いて大気非暴露状態で SEM 装置内に導入し、観測に用いた。

NMR を用いた自己拡散係数測定

ゲル中のイオン液体を対象としたイオンに関する自己拡散係数は、NMR 管内で直接ゲル化したゲル化物を用いて行った。計測には、拡散係数測定用の磁場勾配ユニット（最大 20Tm^{-1}）を付属した日本電子(株)社製JNM LA-400 を用い、パルス系列には pulsed field gradient spin echo (PFGSE)法を適用した。カチオンは、^{1}H 核測定によりイミダゾール間に直接結合したメチル基水素ピークを、アニオンは ^{19}F 核ピークを観測することにより、それぞれのイオンにおける自己拡散係数を計測した。

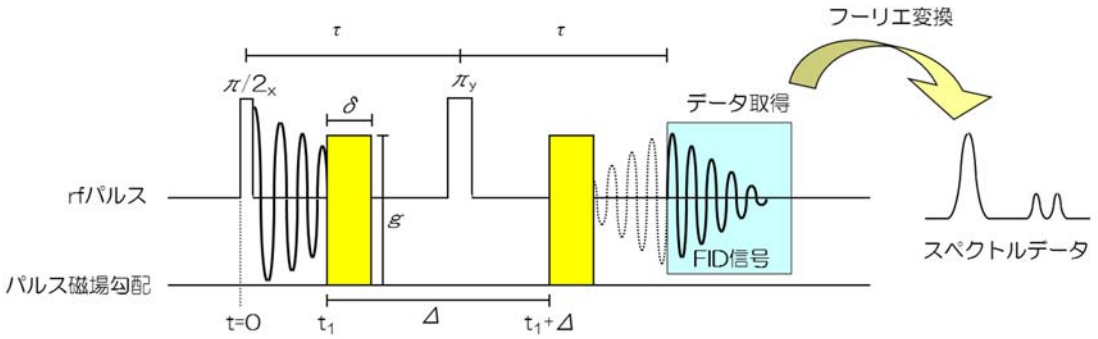


Figure 4-4　基本的な拡散測定用のパルスシーケンス

４．３　結果と考察

４．３．１【サイクル特性改善の試み】

電気自動車に搭載される車載用電池として、容量に次いでサイクル安定性は非常に重要な特性である。Si 電極を用いることで電池容量の改善が期待されるが、併せて良好なサイクル特性も求められるため、ここでは Si 薄膜電極のサイクル特性の把握と、電解液側の工夫によるサイクル特性改善を試みた。

Si 薄膜電極のサイクル特性

本研究で取り上げたスパッタ法によって作製した Si 薄膜電極の基準となるサイクル特性を把握するため、有機電解液（1M $LiPF_6$ EC/DEC(3/7, v/v)）を用いて電流値 0.5C の定電流モードで 100 サイクルまでのサイクル特性を評価した。その結果を Fig. 4-5 に示す。

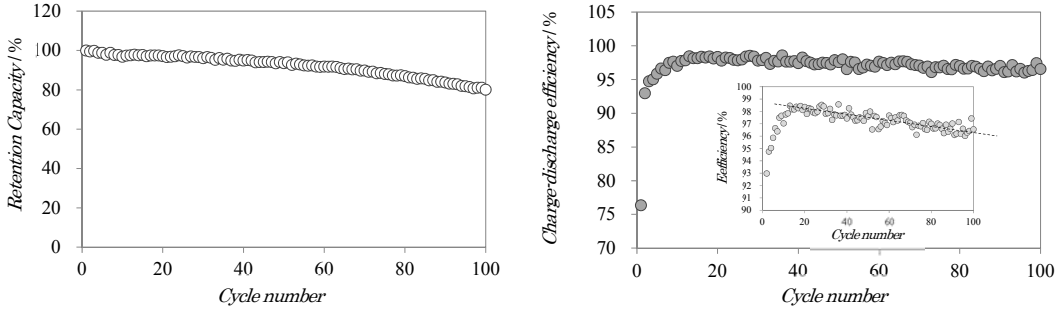


Fig. 4-5　有機電解液を用いた Si 薄膜電極のサイクル特性

1M $LiPF_6$ EC/DEC(3/7, v/v)を電解質に用いたときの Si 薄膜電極は、100 サイクル後初期放電容量に対して約 80％の放電容量を維持していた。急激な容量の低下は認められないものの、電極の放電容量はサイクル毎に徐々に低下していった。およそ 50～60 サイクル付近に変曲点が認められ、サイクル試験後半における劣化の度合いはより大きくなっている。充放電効率についてみて

みると、試験初期では徐々に充放電効率が上昇し、20 サイクル付近で 98%に達した。しかし、それ以後、充放電効率は徐々に低下していった。図を拡大してみると、充放電効率はほぼ直線的に低下しており、サイクルを重ねるごとに Si 薄膜電極が劣化していく様子が確認された。

続いて、溶媒和イオン液体である[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]についても同様にサイクル試験を行った。その結果を Fig. 4-6 に示す。

10 サイクルまでのサイクル特性（Fig. 2-6）では、電解質による差異はほとんど認められなかったが、サイクル回数を 100 サイクルまで行うと明らかに電解質による特性の差が明らかとなった。放電容量では、[Li(G4)][TFSA]の方が[Li(G3)][TFSA]よりも良好な特性を示したが、サイクル特性を見てみると[Li(G4)][TFSA]は 50 サイクル付近から急激に容量が低下し、100 サイクル後には、初期容量の 40%以下にまで低下した。一方、初期容量では[Li(G4)][TFSA]に及ばなかった[Li(G3)][TFSA]だが、サイクル特性では 60 サイクル付近に変曲点を持つものの 100 サイクル後には初期容量の 55%以上の容量を示した。

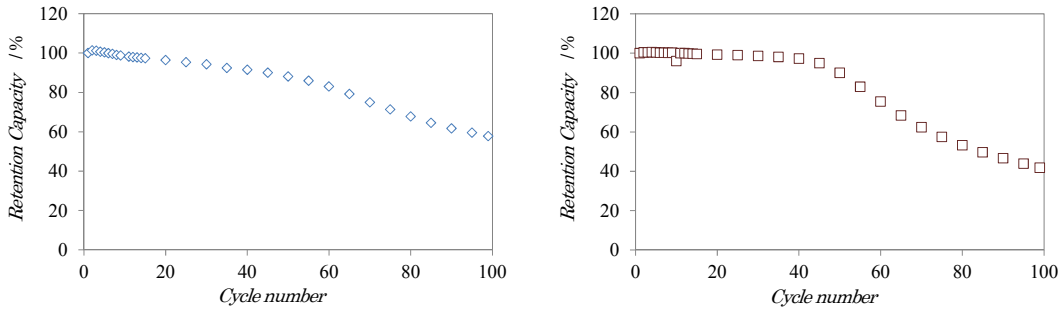


Fig. 4-6　溶媒和イオン液体を用いた Si 薄膜電極のサイクル特性

第 3 章での検討からも、Si 薄膜電極に形成される SEI 被膜は[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]では、SEI を構成する成分や厚みに差異があると考えられた。そこで、SEI 被膜構造に起因する電極界面の電荷移動抵抗を測定するため、溶媒和イオン液体を用いた Si 電極界面のインピーダンス計測を試みた。Si 薄膜電極のインピーダンス計測は、Si 薄膜電極が Li を急増している状態、すなわち Si 薄膜電極が満充電の状態（5mV）の時のサンプルを使用した。サイクル試験の途中でサイクル試験を満充電の状態で中断して、所定のサイクル数におけるセルのインピーダンスを計測した。なお、ここでは同一のセルを使用して、サイクル数を重ねてインピーダンス計測を行ったため、得られたスペクトルは Si 電極ならびに Li 対極両者の電荷移動抵抗が混在したスペクトルとなっている。その測定結果を Fig. 4-7 にまとめた。

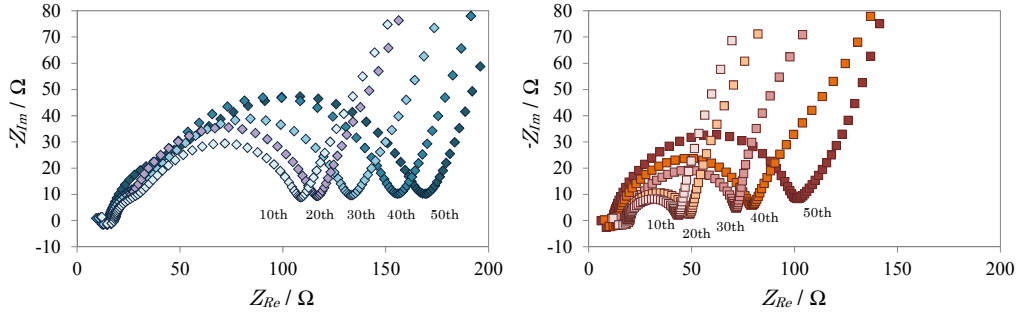


Fig. 4-7　溶媒和イオン液体を用いた Si 薄膜電極のインピーダンススペクトル

サイクルを重ねると SEI 被膜が徐々に厚くなるため、Si 電極界面での電荷移動抵抗はサイクル試験が進むと徐々に低下すると当初予想をしていた。しかし、計測結果は予想と反して、サイクル数が進むとコールコールプロットの円弧が小さくなっていった。コールコールプロットの円弧は Si 薄膜電極における界面の電荷移動抵抗の大きさを反映していることから、これらの結果はサイ

クル数を重ねると電極界面の電荷移動抵抗が小さくなっていくことを示している。円弧の形状を見ると、[Li(G4)][TFSA]ではきれいな半円の形状を示しているが、[Li(G3)][TFSA]では、高周波成分に小さな円弧成分の存在を示唆する形状を示した。インピーダンス計測による SEI 被膜の解析例でも、高周波成分にみられる円弧成分が SEI 被膜として帰属されていることから[81]、[Li(G3)][TFSA]で観測された高周波成分も SEI 被膜の形成を示唆するものと考えられる。第 3 章で実施した XPS および HAXPES による Si 電極の表面構造解析でも、[Li(G3)][TFSA]を電解質に用いた Si 薄膜電極表面では、[Li(G4)][TFSA]よりも厚い SEI 被膜が形成されている可能性を示しているが、このインピーダンスの観測結果も表面分析による解析結果を支持するものと考えられる。

そこで、電極界面の状態を確認するため、基準とする 1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7, v/v)電解液中でサイクル試験を行い、所定のサイクルになったセルを抜き取って、サイクル試験途中の Si 薄膜電極表面の SEM 観測を行った。その結果を Fig. 4-8 に示す。SEM 像は、×10,000 倍と×50,000 倍の倍率で撮影を行った。また、サイクル数は 10 サイクル、30 サイクル、100 サイクルの 3 水準とした。

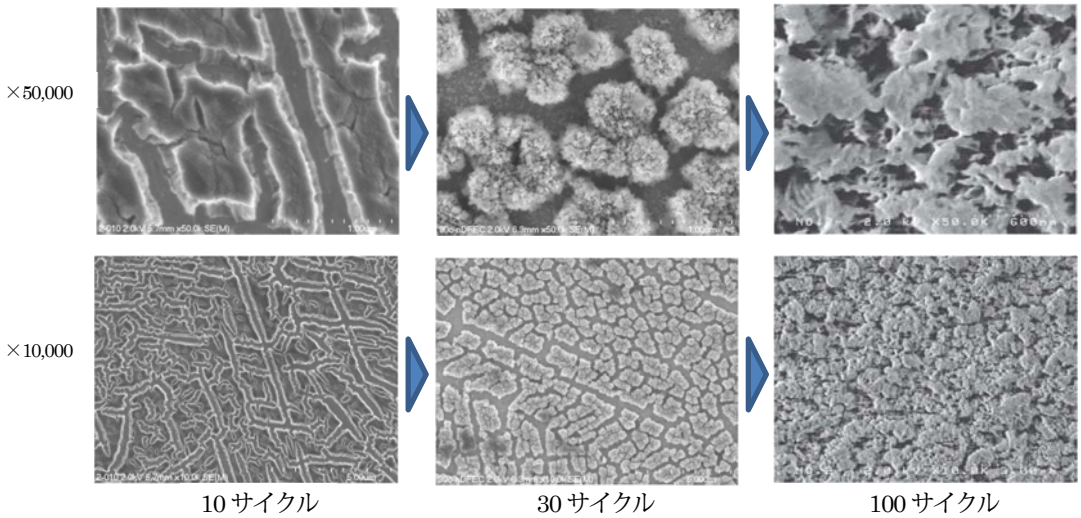


Fig. 4-8　有機電解液を用いた Si 薄膜電極の SEM 観察像

SEM 観察像を見ると、試験前はフラットなスパッタ膜を形成していた Si 薄膜は、充放電を 10 回繰り返すと Si 電極に幾何学模様の亀裂が発生している様子が観測された。しかも、サイクル回数を重ね 30 回充放電を繰り返すとその亀裂がより細かく、さらに多くなっていることが分かった。さらに充放電を繰り返して 100 サイクルに至ると、SEI 被膜が成長して Si 電極表面を覆う様子が観測された。

この SEM 観測像の結果から、インピーダンス測定で観測された「サイクル数を重ねると電荷移動抵抗が低下する現象」は、Si 薄膜電極表面で発生した亀裂によって実行表面積が増大したことによるものと考えられる。このことから、インピーダンス測定では、SEI 被膜が及ぼす界面での電荷移動抵抗増大の寄与よりも、Si 電極が膨張・収縮することによって電極内に発生する亀裂が及ぼす電荷移動低減の寄与が大きいことがわかった。

以上より Si 薄膜電極では徐々に電極が劣化して、電極容量が低下していくものの、膨張・収縮を繰り返す結果、実行表面積が高くなるために容量低下に及ぼす SEI 被膜形成の寄与を定量的に評価することが難しいことが分かった。

添加剤によるサイクル特性改善

不適切な SEI 被膜の形成や電解液の劣化によって電極性能は低下していくが、その低下抑制として電解液に VC や FEC などの添加剤を利用することが Si 電極でも有効である[82, 83]。そこで前例に倣って溶媒和イオン液体に対する添加剤適用について検討を行った。

[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]をベース電解液とし、そこへ添加剤（VC、FEC）を 5wt%の濃度となるように調整したものを電解液とした。この電解液を用いてサイクル試験を行った結果を Fig. 4-9 に示した。Fig. 4-9 より、[Li(G3)][TFSA]で添加剤の効果が認められ、サイクル特性が大幅に改善された。100 サイクル後の容量維持率は、60%から 80%に上昇した。また、VC、FEC はほぼ同等のサイクル特性改善の効果を示した。しかし、同様な溶媒和イオン液体で構成される[Li(G4)][TFSA]では、添加剤によるサイクル特性改善の効果は認められなかった。

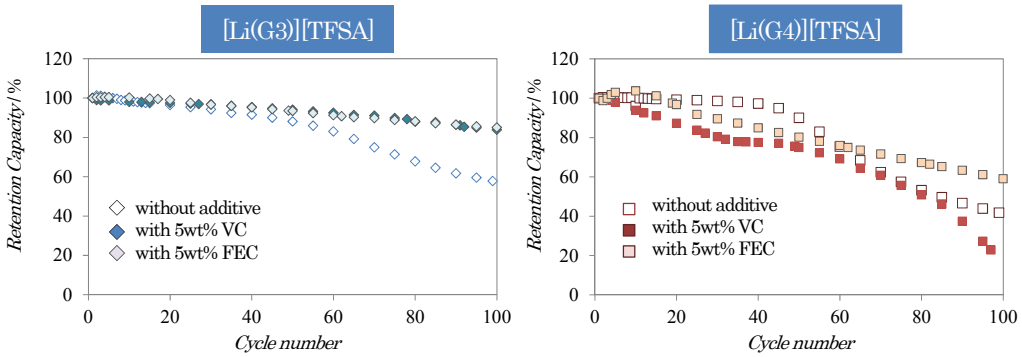


Fig. 4-9　添加剤が及ぼす Si 電極の f サイクル特性

添加剤の作用機構を確認するため、添加剤を含む溶媒和イオン液体のサイクリックボルタンメトリー（Cyclic voltammetry：CV）測定を実施した。初回サイクルから 3 サイクル目までの計測結果を Fig. 4-10、Fig. 4-11 に示す。

Fig. 4-10 では、[Li(G3)][TFSA]電解液、5wt%VC 添加品、5wt%FEC 添加品についての測定結果を示す。初回サイクルでは、還元側で Si 電極の Li 合金化に起因するピークが 0.17V、0.12V に、酸化側では Si 電極の脱 Li 合金化に起因するピークが 0.37V、0.55V に観測された。2 サイクル以降では、0.17V の還元ピークが観測されなくなった以外は、ほぼ初回サイクルと同じ CV 挙動を示した。添加剤の作用としては、添加剤自身が還元分解して良質の SEI 被膜を形成するとされている。そこで、添加剤の還元過程に着目して、CV 挙動を拡大したスペクトルを下段に示した。VC を添加した時の特徴は、2 サイクル目の還元過程における 0.6V 付近にみられた VC の還元反応に起因するピークである。これは、2 サイクル目のみに観測され、初回ならびに 3 サイクル目では観測されなかった。このことから、VC は 2 サイクル目のみで電気化学反応する一過性の作用機構を持つものと考えられる。これは、還元分解被膜が一度形成された後、安定な被膜として作用して VC の還元反応が抑制されていると考えられる。一方、FEC では 2 サイクル目以降から 0.4V 付近にみられる FEC の還元反応に起因するピークが観測されたことが特徴である。FEC の還元分解に起因するピークは 3 サイクル目以降でも観測された。このことは、FEC の分解反応は充放電のサイクルで常に発生しており、還元過程の電気化学反応に関与していると考えられる。

Fig. 4-11 では、[Li(G4)][TFSA]電解液、5wt%VC 添加品、5wt%FEC 添加品についての測定結果を示す。CV スペクトルは、Fig. 4-10 とほぼ同様なスペクトル形状を示し、溶媒和イオン液体の錯カチオン構造による差異はほとんど見られなかった。添加剤の作用に関する CV 挙動に着目すると、0.6V 付近に VC の還元反応のピークが、0.4V 付近に FEC の還元ピークが共に観測された。しかし、G3 錯カチオンの場合と比べて、G4 錯カチオンの場合その還元ピークは微弱であ

り、G4 錯カチオンの溶媒和イオン液体中では、添加剤の作用は G3 の場合と比較してわずかであることが考えられる。

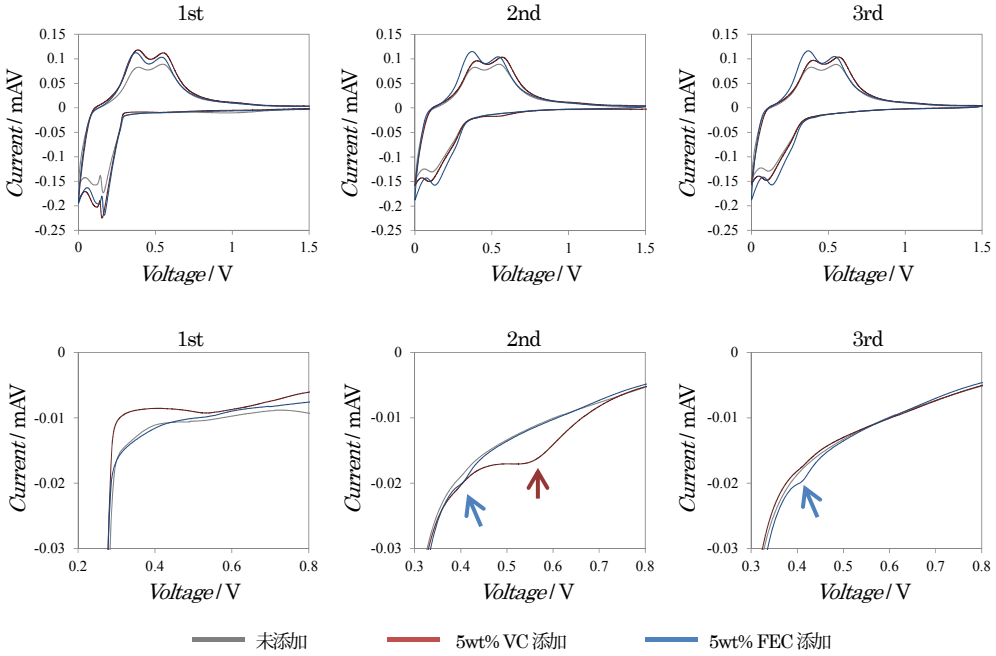


Fig. 4-10　　添加剤を加えた[Li(G3)][TFSA]における Si 薄膜電極の CV 挙動

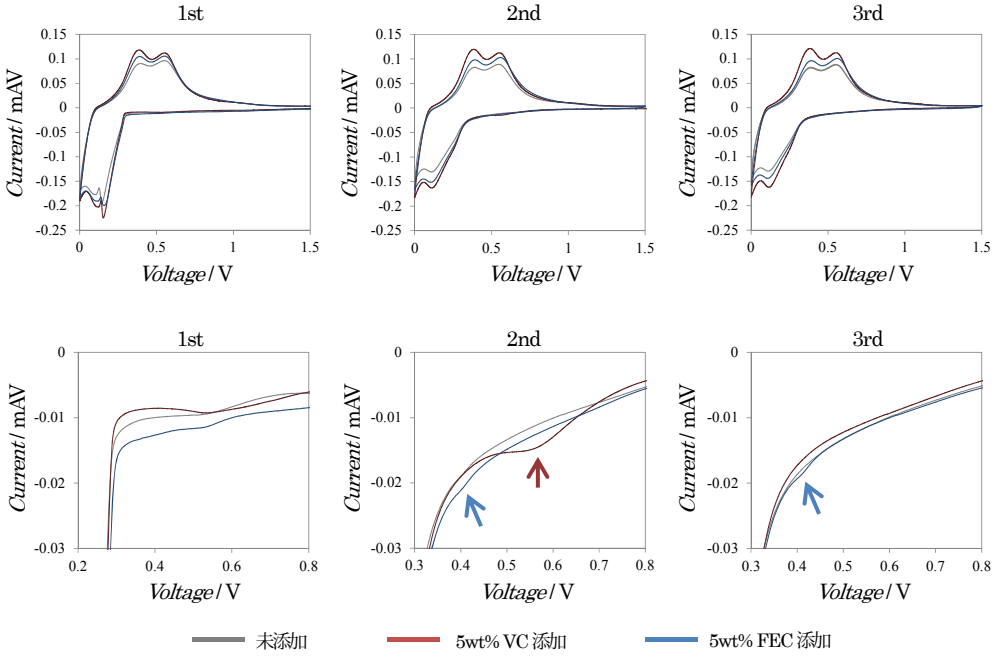


Fig. 4-11　　添加剤を加えた[Li(G4)][TFSA]における Si 薄膜電極の CV 挙動

Fig. 4-9 に示す通り、[Li(G3)][TFSA]では VC、FEC を添加することでサイクル特性が大きく向上することが確認できた一方で、[Li(G4)][TFSA]では添加剤を適用してもサイクル特性の向上は確認できなかったことは、この添加剤の還元作用の強弱が関与しているものと推察され、G4 錯カチオンからなる溶媒和イオン液体は添加剤の還元反応を抑制していると考えられる。この挙動差は、どういった現象に起因して発生しているのか？現状では良くわかっていないが、明らかに[Li(G4)][TFSA]では添加剤は機能していないことから、錯カチオンが添加剤と電極の反応機構に何らかの影響を及ぼしていることは明白である。

VC や FEC の作用機構としては、まず添加剤分子自身が分解して電極表面に被膜を形成することと言われている。Fig. 4-12 に有機系電解液（1M $LiPF_6$ EC/DEC(3/7, v/v)）で実施した Si 薄膜電極上での VC、FEC を 5wt%添加した時の CV 挙動を示す。有機電解液の場合、初回サイクルで 0.16V および 0.05V に Si 電極の Li 合金化に起因する還元ピークが、0.31V と 0.51V に Si 電極の Li 脱合金化に金する参加ピークがそれぞれ観測された。2 サイクル目以降は還元過程の挙動が大きく異なり、0.28V、0.2V、0.05V に Si 電極の Li 合金化に起因する還元ピークがみられた。添加剤の還元反応に起因する挙動に着目すると、有機電解液では溶媒和イオン液体の時と異なり、初回サイクルから添加剤の還元反応がみられた。VC では、0.6V に大きな還元ピークが出現し、その後 0.4V 付近に微弱なピークも認められた。VC の還元ピークは初回サイクルのみ観測され、2 サイクル目以降は観測ず、溶媒和イオン液体の時と同様に、VC 特有の一過性の還元反応が観測された。一方、FEC については 0.4V 付近に FEC の還元反応に起因するピークが観測された。この還元反応は、2 サイクル目以降にも観測され、溶媒和イオン液体の時と同様に FEC は常に還元過程で分解反応を生じていることが分かった。この観測結果から、有機系電解液では添加剤は初回サイクルから反応しているが、溶媒和イオン液体では 2 サイクル目以降で還元反応を示していることが分かった。この挙動は、有機溶媒系では電解液の還元分解と同時に添加剤の還元分解も発生しているが、溶媒和イオン液体では初回サイクルで錯カチオンの還元分解が生じたのちの 2 サイクル目以降で添加剤が作用していることを示している。このことは、溶媒和イオン液体の場合、Si 薄膜電極界面に錯カチオからなる吸着層を形成して、初回サイクルではこの錯カチオン層が還元反応によって SEI 被膜を形成していることが考えられる。溶媒和イオン液体の場合は、この錯カチオンの還元分解によって異形成される SEI 被膜の上で添加剤の反応が起こっているものと考えられ、そのために 2 サイクル目以降で添加剤の反応が観測された。

以上のことから、添加剤の反応挙動に特異的な挙動が認められるものの、[Li(G3)][TFSA]電解液中では従来の電解液と同様な添加剤の作用機構が保持されていて、サイクル特性の改善効果がみられたと考えられる。錯カチオンの違いで見られたこの差は、G3 錯カチオンと G4 錯カチオンでの被膜性状が異なることがこの要因の一つと考えることができる。しかし、この考えに沿って考えると G3 錯カチオンと G4 錯カチオンで形成される被膜性状が大きく異なることが想定される。第 3 章での表面分析の結果からは、G3 錯カチオンの場合と G4 錯カチオンを電解質に使用した場合の Si 薄膜電極表面に形成される SEI 被膜の性状差は、有機化合物成分の量と被膜厚みに若干の差異が認められた。この表面分析の結果は、この添加剤の作用機構に差異を発生させるものほど影響を及ぼすものとは考えにくい。特に厚い SEI 被膜が発生していると考えられる[Li(G3)][TFSA]で添加剤がより効果を発揮していることからも、錯カチオンの還元分解に起因する SEI 被膜が添加剤の作用に影響を及ぼすことは想定しにくい。

もう一つの考えられる作用機構はあくまでも仮説の段階ではあるが、添加剤の還元反応過程に錯カチオンが影響を及ぼすことである。G4 は分子鎖内に 5 つのエーテル性酸素原子を含んでおり、Li^+に溶媒和することで得られる錯カチオンは G3 錯カチオンより安定していて、アニオンとのイオン解離が促進しているものと考えられる。この G4 錯カチオンの場合、錯カチオンとアニオンの解離が[Li(G3)][TFSA]（粘度：169 mPas、密度：1.42 gcm^{-3}）より進んでいることは、[Li(G4)][TFSA]（粘度：81 mPas、密度：1.40 gcm^{-3}）の粘度が低く、密度が小さい物性を示す

ことと一致している。つまり、[Li(G4)][TFSA]の方が G4 錯カチオンの安定性が増すためカチオン - アニオン間の相互作用が弱くなり、その結果粘度が低下している。また、カチオン - アニオン間の相互作用が弱くなることから、カチオンとアニオン間の分子間隙が広がるために密度も小さくなる。このことから、錯カチオンと添加剤の間の相互作用も錯カチオンの構造によって異なることが想定される。G3 錯カチオンの場合、G4 錯カチオンよりも安定性が若干低下するため、添加剤である VC や FEC と相互作用しやすくなっている。つまり、錯カチオンに対して疑似的に溶媒和したような構造（会合体）を G3 錯カチオンでは取っているものと想定され、その疑似溶媒和した分子（会合体）が Si 電極界面で作用していることが考えられる。G4 錯カチオンは安定性がより高いため、添加剤と錯カチオンの間での疑似溶媒和構造（会合体）を形成することがほとんどできず、そのため電極界面近傍での電極反応に関与することが難しくなったため、添加剤は機能をしなかったものと考えることができる。

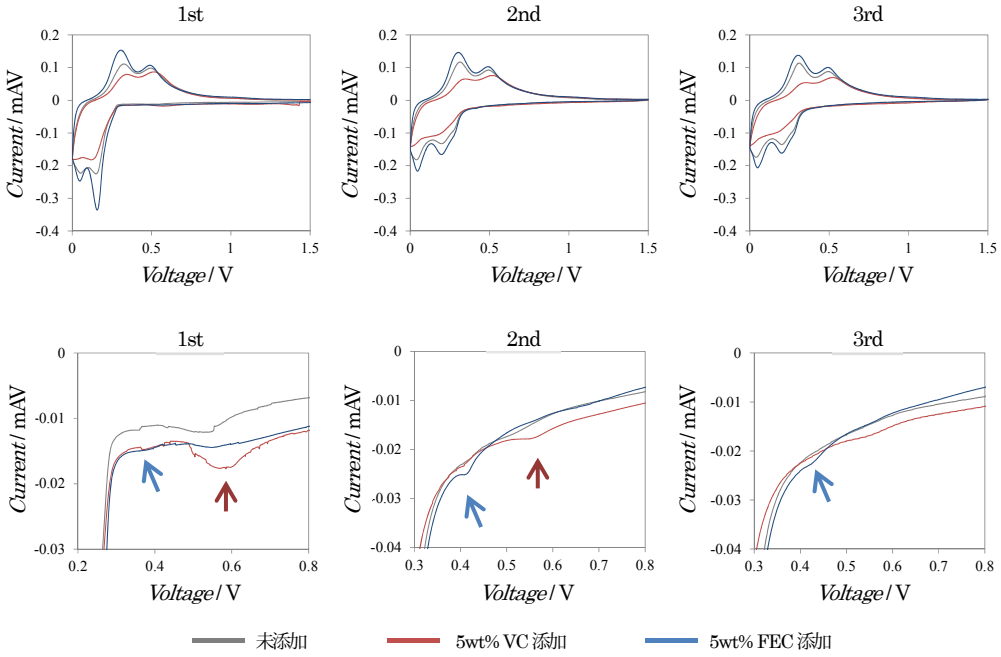


Fig. 4-12　　添加剤を加えた有機電解液中における Si 薄膜電極の CV 挙動

以上、溶媒和イオン液体に『黒鉛系で効果が認められている』添加剤を添加して Si 薄膜電極のサイクル特性改善を試みたが、結果としては [Li(G3)][TFSA]に限定的ではあるが溶媒和イオン液体に添加した添加剤はサイクル特性改善の効果が認められた。しかし、添加剤を用いても充放電のサイクル特性としては十分とは言えず、更なる改善が必要となることが分かった。

電解質設計の新しい概念

最近、高濃度の Li 塩を含む電解液を電池用電解質に適用する取り組みも始まっている。Jeong らは、プロピレンカーボネート(PC)溶液中の LiBETI 濃度を 0.8M から 2.72M と塩濃度を増大させることで、通常 0.8V 付近で生じる PC 分子の分解を抑制して、グラファイト電極に対して充放電を行えることを示した[84]。また、Yamada らは LiFSA とジメトキシエタン(DME)の混合電解液において、LiFSA 濃度を 1M から

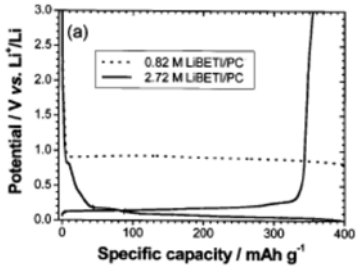


Fig. 4-13　Charge and Discharge curves in the first cycle of natural graphite powder (NG-7) in 0.82 and 2.72 LiBETI dissolved in PC[84].

3.6M に高めることで、グラファイト電極におけるレート特性が向上することを提示した[85]。溶媒和イオン液体も別の観点で見直すと、Li 塩自体が液化して電解質として使用していることから、濃厚電解液として捉えなおすこともできる。この新しい電解質設計の概念を取り入れ、Si 薄膜電極に及ぼす影響を評価するため、Yamada ら[85]が提案している濃厚電解液[Li(DME)$_{1.9}$][FSA]を電解質に用いて Si 薄膜電極のおけるサイクル特性の評価を行った。その結果を Fig. 4-15 に示す。サイクル特性と 3 サイクルまでの CV スペクトルについて、有機電解液での計測結果と比較した。有機電解液では 100 サイクル後の容量維持率が 80%であったが、濃厚電解液：[Li(DME)$_{1.9}$][FSA]では 100 サイクル後の容量維持率で 90%以上を示し、優れたサイクル特性を示した。CV 挙動をを比較してみると、濃厚電解液では Si 薄膜電極の Li 合金化反応に起因するピークが、0.31V、0.2V、0.06V に観測された。また、還元ピークは有機電解液と比較して非常にシャープな形状で電流値も高いことから、Si 薄膜電極の Li 合金化反応がよりスムーズに進んでいることが推察される。なお、0.44V のピークは Si の合金化ではなく電解液中の有機物の還元反応に起因するピークと考えられる。挙動解析としてのデータは不足しているが、CV スペクトルでシャープなピークを示すことから、Si 薄膜電極界面での電気化学反応がよりスムーズに進んでいることも考えられる。このように濃厚電解液でのサイクル特性をみると、データのばらつきが見られるものの有機電解液よりもサイクル特性が改善される効果が認められた。このしかも、当初検討していた溶媒和イオン液体である、リチウム塩とグライムの等モル混合物からなる[Li(G3)][TFSA]や[Li(G4)][TFSA]でみられた急激な容量低下もないことから、[Li(DME)$_{1.9}$][FSA]系電解液の設計指針はサイクル特性改善策として期待できる可能性を秘めているといえる。

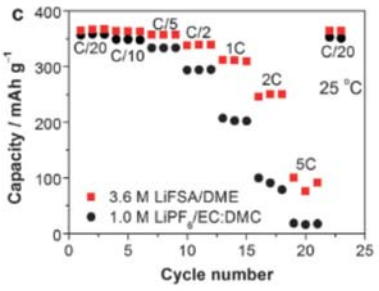


Fig. 4-14　Rate performance of natural graphite / Li metal half cell with superconcentrated dimethoxyethane (DME) electrolyte and commercial 1.0 M $LiPF_6$ / EC:DEC (1:1 by vol) electrolyte [84].

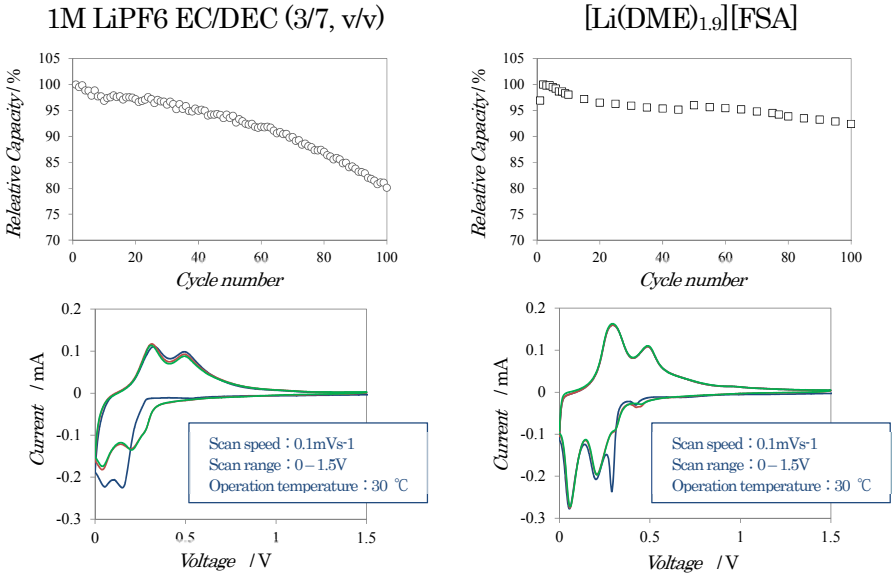


Fig. 4-15　濃厚電解液における Si 薄膜電極のサイクル特性と CV スペクトル

新規の電解液設計

濃厚電解液がサイクル特性改善の可能性を秘めていることから、この考えを溶媒和イオン液体に拡張性して、溶媒和イオン液体の分子設計を見直してみた。まず、錯カチオンを形成するグライムについては、G3、G4 から G1、G2 といった低分子グライムに変更した。ここでは錯カチオンの状態を一定とするため、[O]/[Li] = 4 となるようにグライムと Li 塩を混合して合成した溶媒和イオン液体に対して Si 薄膜電極のサイクル特性を評価した。また、Li 塩も LiTFSA と LiFSA の 2 種を用いて検討した。その検討結果を Fig. 4-16 に示す。

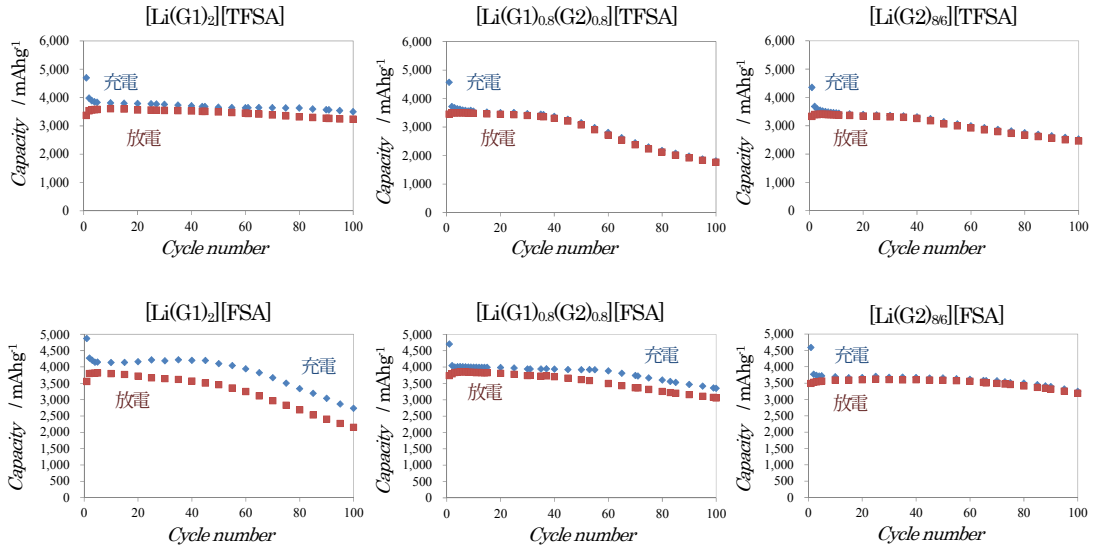


Fig. 4-16　G1、G2 を使用した溶媒和イオン液体における Si 薄膜電極のサイクル特性（[O]/[Li] = 4）

LiTFSA 塩の場合、G2 より G1 を用いた溶媒和イオン液体でサイクル特性改善の効果が認められた。しかし、グライムを組み合わせた[Li(G1)0.8(G2)0.8][TFSA]では 40 サイクル付近から急激に劣化が加速していき、サイクル特性改善の効果は見られなかった。

続いて、LiFSA 塩について同様な検討を行ったところ、G1 より G2 を用いた溶媒和イオン液体でサイクル特性改善の効果が認められ、LiTFSA とは全く異なった挙動を示した。グライムの種類と Li 塩の組み合わせによって性能のばらつきがあるものの、G3、G4 を用いた溶媒和イオン液体を用いた場合よりもサイクル特性を改善できる可能性があることが分かった。

そこで、濃厚電解液の考えをさらに取り入れて、Li 塩の濃度をさらに高めた効果を検討した。Li 塩の濃度を[O]/[Li] = 3.5 として電解液組成の設計を見直した。その結果を Figure 4-17 に示す。その結果、LiTFSA では G1 および G1 と G2 の等モル混合物でサイクル特性向上の効果が見られた。しかし、G2 単独の場合は Li 塩濃度を高めるとさらにサイクル特性がより低下した。続いて LiFSA 塩についてみてみると、G2 および G1 と G2 の等モル混合物で著しいサイクル特性向上の効果が認められた。しかし、G1 については依然としてサイクル特性の改善効果は認められなかった。グライム種に対する挙動が Li 塩の種類によって効果が全く異なることから、Li 塩のアニオンもサイクル特性改善に作用していることが考えられる。

特に LiFSA 塩を用いた[Li(G1)0.7(G2)0.7][FSA]、[Li(G2)0.7][FSA]ではほとんど容量の低下が見られず、100 サイクルで容量維持率 95%以上を達成でき、容量、サイクル特性共に十分な実用性が期待できる特性を実証することができた。

この作用機構は明確にわかっていないが、以下のように考えている。つまり、グライムと L^+ で形成する錯カチオンの形態として、これまでは安定した形態をとる[O]/[Li] = 4.0 を基準に電解質を設計してきた。この場合、電極界面で Li^+を放出すると、脱溶媒和したグライムはフリーの

溶媒となって系内に留まることとなる。この結果、電極界面にフリーの溶媒がさらされることになるため、電極界面で電気化学反応が加速されると想定される。これは、錯カチオンを形成しているグライム分子は安定性に優れているために電気化学反応が抑制されていたものに対して、フリーになることでグライム分子の安定性が低下することに起因する。一方、より Li 塩濃度を高めると錯カチオンの形態としては[O]/[Li] ＜4.0 となるため、錯カチオンが不安定となる。この不安定状態を解消するために、アミドアニオンに含まれる O 元素を利用して錯構造を形成することが考えられている[86]。電極界面で充電や放電といった電極反応が発生すると、Li^+とグライム分子のモル比が大きく変動する。しかし、濃厚な電解液の状態にすることで、Si 電極への充電状態（Si 電極の Li 合金化）が進むと電極界面での局所的な電解液中の Li 塩濃度が低下していくが、Li 塩濃度が高い電解液の場合、Li 塩濃度が低下しても[O]/[Li] ＝4.0 の安定した錯カチオンを維持できるため、結果として電極界面での電解液の安定性が増すため、サイクル特性が改善されたものと考えられる。

このように、サイクル特性に大きな課題を持つ Si 電極において、電解質である溶媒和イオン液体の分子設計を見直しすことで、Si 電極の特性を引き出せる可能性をもつ電解質を見出すことができた[87]。これから、電解質からも Si 電極の特性を引き出す可能性を大いに秘めていること明示している。

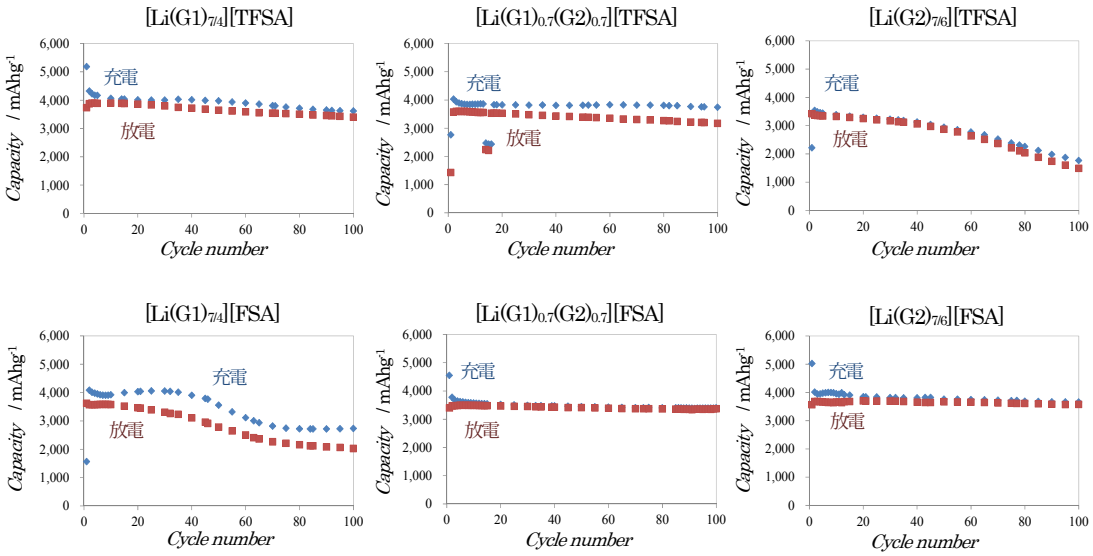


Fig. 4-17　G1、G2 を使用した溶媒和イオン液体における Si 薄膜電極のサイクル特性（[O]/[Li] = 3.5）

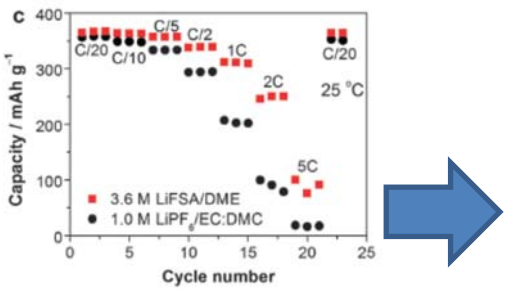
４．３．２【レート特性改善の試み】

電池におけるレート特性は、電気自動車の加速性能や充電時にかかる時間といった実用面に関わる課題であり、将来の電気自動車普及を左右する特性といえる。現行のガソリン車と同等の利便性を考えると、充電レートの要求は将来ますます厳しくなっていくものと考えられる。
ここでは、既存の考えに留まらずに電解質の特性を見直して、レート改善の可能性を探求してみたい。

濃厚電解質の可能性

前節でも触れたが、近年新しい電解質の概念として濃厚電解液が提示されている。Yamada らは、LiFSA と DME で構成される Li 塩濃度を 3.6M まで高めた濃厚電解液を用いることで、グラファイト電極のレート特性を向上させることを示している[85]。Fig. 4-14 で開示されているデ

ータを図から読み取り、レート特性を整理した。得られた結果は、有機電解系と比較することで、その効果を検証した（Fig. 4-18）。



Rate performance of natural graphite / Li metal half cell with superconcentrated dimethoxyethane (DME) electrolyte and commercial 1.0 M $LiPF_6$ / EC:DEC (1:1 by vol) electrolyte [84].

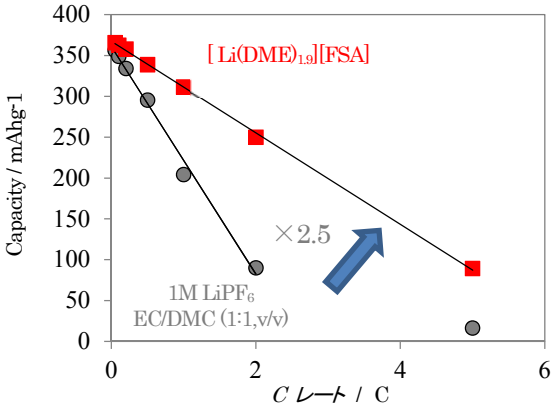


Fig. 4-18　濃厚系電解系のレート特性 [84].

Fig. 4-18 を見ると、有機電解液 1M $LiPF_6$ EC/DMC (1/1, v/v)を用いた場合に対して、濃厚電解液 $[Li(DME)_{1.9}][FSA]$ではレート特性が向上し、約 2.5 倍レート特性が改善された。
そこで、Si 薄膜電極に対して濃厚電解系を適用した時のレート特性について検討を行った。電解質には、Yamada らによってグラファイト電極で効果が示された$[Li(DME)_{1.9}][FSA]$と、サイクル特性で著しい効果が見られた$[Li(G1)_{0.7}(G2)_{0.7}][FSA]$を選出した（Fig. 4-19）。実験は、電極反応が律速する充電レート特性に着目した。その結果、5C の電流値でも最大容量に対して約 88%以上の容量を保持していた。これらの結果から、Li 塩濃度を高めることはレート特性改善に対して有効性が高いことを実証できた。サイクル特性でも高い効果を発揮したことから、Li 塩濃度の高い電解液は、Si 電極の特性を引き出す高いポテンシャルを秘めているといえる。

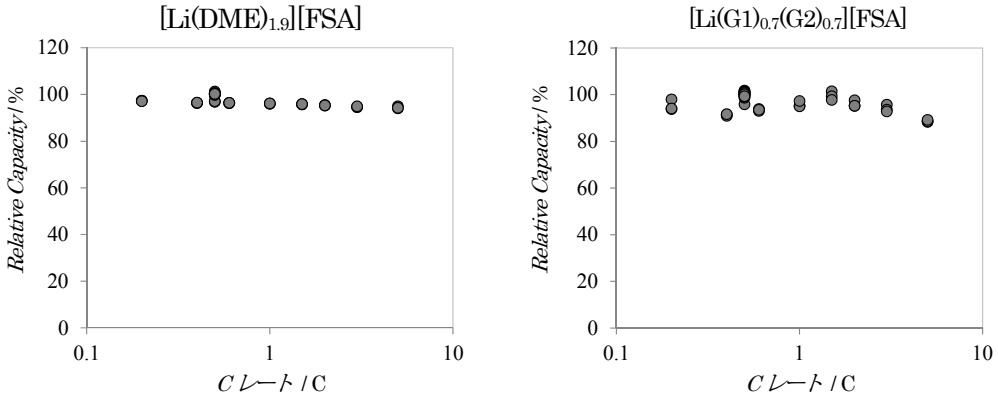


Fig. 4-19　濃厚電解液を用いた Si 電極のレート特性

４．３．３【更なる安全性改善の試み】

電気自動車用の電池課題として、安全性も実用化に向けた重要な課題である。従来の Li イオン二次電池では、揮発性に富む有機電解液を使用しているため、異常加熱して電池が破損した場合、電解液蒸気が着火して電池が燃焼するといった安全面の懸念が課題として提示されている。この電解液の漏液や着火性抑制の方策として、発生した電解質蒸気自体が着火しないように難燃性を示すハロゲン化アルカリの溶媒の適用が検討されたり[88, 89]、リン酸エステル溶媒を利用することが検討されたりしている[90, 91]。また、電解質自体の物理状態を変化させることを目的に溶媒自体のゲル化による電解液の固定化も検討されている。そこで、ここでは電解液のイオン伝導性を損なうことなく、固定化する技術について検討を試みた。

<u>電解液の固定化</u>

電解液を用いる電池の安全性を高めるために、電解液の液漏れを防止することが行われているが、電解液を固定化すると電解質のイオン伝導度が低下して電池特性を損なうこともある。

代表的な電解質の固定化としては、ポリマーと液体電解質との混合物からなるゲル電解質と、固体ポリマーと Li 塩の複合化物として形成される真性ポリマー電解質に大別される。ゲル電解質は、

ポリエチレンオキシド（Polyethylene Oxide (PEO)：$[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O]_n$）、ポリアクリルニトリル（PolyacrylonitrilePAN (PAN)：$[CH_2(CN)\text{-}CH_2]_n$）、ポリフッ化ビリニデン（Polyvinylidene Difluoride (PVDF)：$[CH_2\text{-}CF_2]_n$）、およびポリメチルメタクリレート（Polymethyl methacrylate　(PMMA)：$[C(CH_3)(COOCH_3)\text{-}CH_2]_n$）などが用いられる。また、可塑剤として有機溶剤などを加えて利用されることも多い。

これらのポリマーでは、ポリマー分子の非結合電子対と Li^+の間で錯体を形成したり、PVdF のように電解質質中の溶媒とポリマーが疑似的なゲルを形成して電解質としての機能を発現している。

一方、真性ポリマーではその多くが PEO ポリマーを利用しており、有機溶媒を全く含まないことから液漏れの課題を克服できるが、イオン伝導性が低いといった課題を持っている。

いずれの場合も、ポリマー自身の運動性がイオン伝導性に関与しており、Li イオン二次電池用の電解質として十分な性能とは言えない。


イオン性液体をゲル化

信州大が低分子固化剤

2次電池電解質に応用

液漏れ防止期待

2004/3/11　日刊工業新聞

Fig. 4-20　イオン液体をゲル化できるゲル化剤の報道

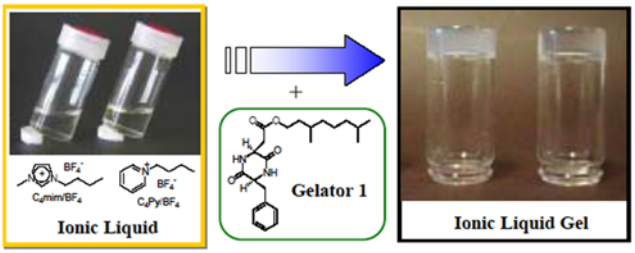


Fig. 4-21　環状ジペプチド型ゲル化剤（Aspa-O）とイオン液体固定化の様子

そこで、固定化しても高いイオン伝導性を発現できる電解質の固定化方法が将来の電気自動車用の蓄電デバイスに対して今後求められることが想定される。
ただし、電解液を固定化すると電解質のイオン伝導度が低下して、電池性能を十分に引き出すことが難しくなる。また通常のゲル化剤では、Li 塩が高濃度で溶解している電解液を固定化することは困難であり、高いイオン伝導性を維持しながら固定化する技術は非常に限られている。
2004 年 3 月、イオン液体を固定化できる画期的な材料が新聞報道で紹介された。アミノ酸が 2 分子会合して形成された環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤（Fig 4-3）を使用することで、イオン液体の固体化に成功した[92]。ゲル化剤の濃度は僅か 1wt%でゲル化でき、しかも高いイオン伝導性を保持できることからリチウムイオン二次電池用電解質の固定化技術としては非常に有望な手法と言える。さらに、ゾルゲル相転移によって固定化できることから、ゾル相転移を利用することで多孔質電極の隙間に充填することもできるし、ゲル電解質が物理的に劣化しても、ゾル状態にして回収した後ゲル化させることで電解質を再生利用することも期待される[93]。

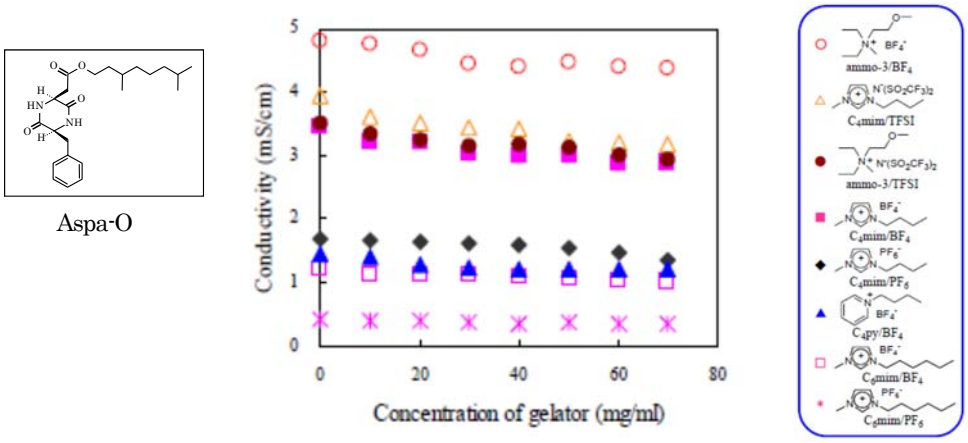


Fig. 4-22　Dependence of ionic conductivity of ionic liquid gels on concentration of Aspa-O.

この環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤を用いて得られるゲルのイオン伝導特性を Fig. 4-22 に示す。驚くことにこの環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤の添加量を増加していっても、ゲル自体のイオン伝導性は溶液状態の時の 90%以上の自己拡散係数を示しており、ほとんど低下しなかった。この特性はエネルギーデバイス用途に非常に適している。この環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤で固定化したゲル中で観測された特異的なイオン伝導機構の要因を解析するため、固定化されたイオン液体を構成する各イオン種の拡散挙動に着目して解析を進めた。その測定結果を Fig. 4-23 に示す。

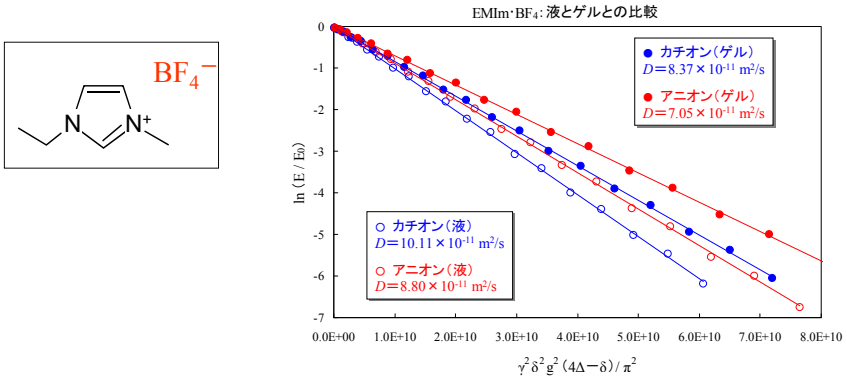


Fig. 4-23　ゲル中におけるイオン液体の自己拡散係数

Fig. 4-23 をみると、溶液中での自己拡散係数は、ゲル中での自己拡散係数よりも高い数値を示した。これは、ゲル中のイオン液体はゲル化剤の束縛を受けているためと考えられる。つづいて、カチオンとアニオンにそれぞれに注目すると、溶液中でもゲル中でもカチオンの自己拡散係数がアニオンの自己拡散係数よりも高くなっていた。この序列は溶液中でもゲル中でも変わらないことから、ゲル化剤による固定化に伴う影響とは考えにくい。1 章でも議論した通り、自己拡散係数はストークス-アインシュタインの式から、系の粘度、および粒子（イオン）サイズの影響を受けていることがわかる。そのため、今回の結果はカチオンとアニオンの粒子サイズの差に起因するものと考えられる。続いて、溶液自体とゲル中の自己拡散係数について温度を 30℃～80℃まで変化させて測定を行い、得られた結果を元にカチオン、アニオンそれぞれでアレニウスプロットを作成した。その結果を Fig. 4-24 に示す。

ストークス - アインシュタインの式

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

D：自己拡散係数　　η：粘性
k：ボルツマン定数　　a：粒子半径
T：絶対温度

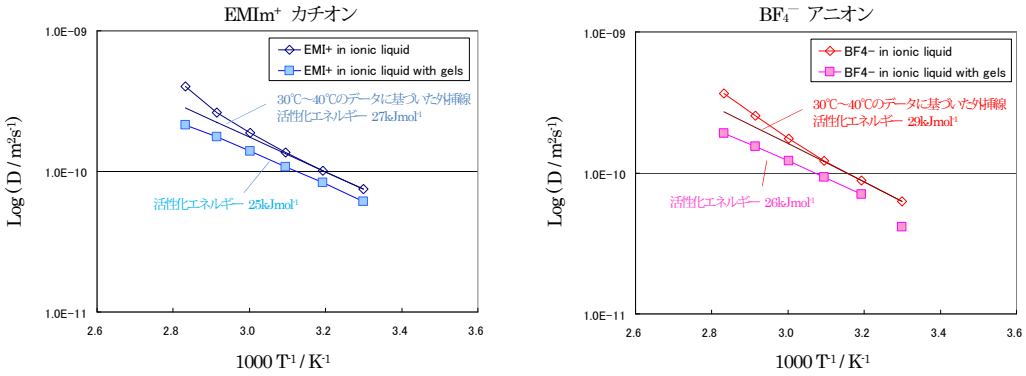


Fig. 4-24　EMIm+と BF_4^-のアレニウスプロット

溶液中の自己拡散係数に基づくアレニウスプロットは、温度が高くなるにつれてより自己拡散係数が増加しており、30℃～40℃のデータを元にした外挿線から次第に乖離が大きくなっていった。これは、計測温度が高くなることによって、計測に使用している NMR 管内での対流の影響を強く受けていることに起因するものと考えられる。ゲルの場合は、固定化されたイオン液体の対流の影響が抑制されたため、イオン液体の拡散に基づくきれいな直線関係が得られたと考えられる。対流の影響をできるだけ排除するために、溶液での活性化エネルギーは対流の影響が小さい 30℃～40℃のデータを元に算出した。その結果、カチオンでは溶液系で 27kJmol^{-1}、ゲル中で 25kJmol^{-1}を示した。また、アニオンでは溶液系で 29kJmol^{-1}、ゲル中で 26kJmol^{-1}を示した。若干の差異は認められるが、カチオン、アニオン共にほぼ同等の活性化エネルギーを示し、かつ溶液中でもゲル中でもほぼ同じ値を示していることから、イオン伝導機構はカチオン、アニオン共にほとんど変わらず、溶液中もゲル中でもほぼ類似した拡散挙動をとるものと考えられる。

以上の結果から、環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤によってイオン液体が固定化されたゲルは、ゲル内に存在するイオン液体が溶液状態に非常に似通った拡散挙動が保持されているため、固定化されているにもかかわらず溶液状態に近いイオン伝導性を発揮していることが分かった。これは、イオン伝導性に優れた電解質固定化に向けた設計指針を与え有るものと考えられ、今後の電解質固定化に際しては電解質の拡散挙動をいかに確保するかを念頭において、材料設計を行っていく必要があることを提示している。

ゲルを構成する格子サイズの見積もり

溶液の自己拡散係数の測定は、γ：測定核の磁気回転比、g：グラジエント強度、δ：グラジエントパルス幅、Δ：拡散時間といったパラメータを設定し、通常 g：グラジエント強度を変動して得られる信号強度の変化を観測することで行われ、δ＝0 の時の信号強度を基準において規格化した信号強度比を Sterjskal の式[94]に基づいてプロットした傾きから自己拡散係数が求められる。通常、物質内の粒子が外部の影響を受けずに重心を動かす並進拡散となっている場合、自己拡散係数は拡散時間（Δ）に関係なく物理定数として一定の値を示す[95]。しかし、環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤で固定化されたゲル中のイオン液体は対流の影響を受けにくい環境に置かれていると想定され、三次元的な網目構造を持つゲル化剤によって拡散挙動がある種の制限を受けていることが予想された。そこで、拡散時間（Δ）を 10 ～ 100ms と変更して自己拡散係数を測定して、拡散時間（Δ）が自己拡散係数に及ぼす影響を確認した。その検討結果を Fig. 4-25 に示す。

イオン液体中にカチオン、アニオン共に自己拡散係数は拡散時間（Δ）に依存せず、常に一定の値を示した。このことから、イオン液体中のカチオン、アニオンは外部からの影響を受けず、共に並進拡散をしていることが分かった。

続いて、環状ジペプチド型低分子ゲル化剤を用いてゲル化したイオン液体のカチオン、アニオンの自己拡散係数における拡散時間（Δ）依存性について着目すると、20ms を境に拡散挙動が変化していることが分かった。20ms より拡散時間（Δ）が短くなると、自己拡散係数が次第に大きくなり、バルク状態で得られた自己拡散係数に急激に近づいて行った。この現象は、カチオン、アニオン共に見られ、共に外部環境から拡散挙動に制限を受けていると考えられる。一方、20ms より拡散時間（Δ）が長い場合、自己拡散係数の変動は見られず、常に一定の値を示すことが分かった。このことから、20ms よりも長い拡散時間（Δ）ではゲル中のイオン液体の拡散挙動は外部からの影響をほとんど受けず、並進拡散の挙動を示していると考えられる。

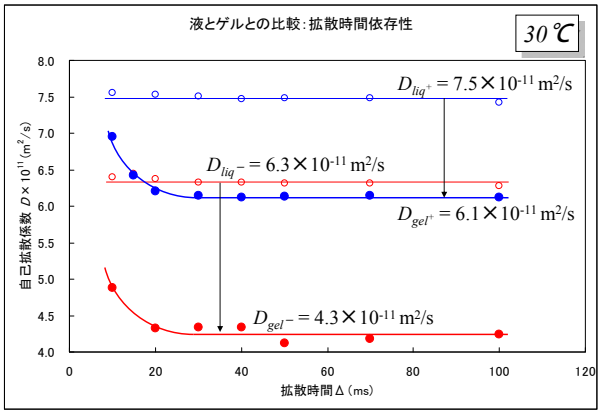


Fig. 4-25　自己拡散係数に及ぼす拡散時間の影響

この挙動差は、環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤が繊維状に会合して形成するゲル格子内部におけるイオン液体の局所拡散挙動とゲル格子間を横断して移動するマクロ領域の拡散挙動に分類して考えると理解しやすい。拡散時間（Δ）が短い場合は、ゲル格子の内部におけるイオン液体の拡散挙動を観測しており、その拡散挙動はゲル格子からの制限を受けている。また、拡散挙動がゲル格子から受ける制限も拡散時間（Δ）によって異なっており、拡散時間（Δ）が短くなるほど、観測している間での観測対象となるイオン種の移動距離は短くなり、拡散挙動に対する制限もより限定的となることからよりバルク状態に近い挙動を示すことになる。一方、拡散時間（Δ）が長くなると観測対象となるイオン液体中の各イオン種が移動する拡散距離が大きくなるため、ゲル格子内部に留まらず複数のゲル格子間を移動する現象を観測することになる。20ms 以上の

拡散時間（Δ）では、実測で得られた自己拡散係数は拡散時間（Δ）の依存性を示さなくなるため、見かけ上並進拡散挙動を取っているものと考えられる。

以上の考察に基づき、拡散時間（Δ）の差によって自己拡散係数が変わる現象がゲル格子の影響を受けていると仮定すれば、自己拡散係数の数値の変曲点がゲル格子サイズを表すことになる。つまり、拡散時間（Δ）依存性の変化点がゲル格子内での拡散挙動へ及ぼす制限の限界を示すと考えられるためである。そこで、自己拡散係数の数値変動の変曲点を拡散時間（Δ）= 20ms として、ゲル格子サイズを見積もってみた。ゲル格子サイズの算出は、格子内で移動するイオン種の移動距離から試算を試みた。粒子が自由度 3 となる 3 次元で移動するブラウン運動の式に基づいて、イオン種の移動距離を算出した。なお、ここでは粒子サイズが小さく、自己拡散係数の大きいカチオンをモデルとして試算を行った。

3 次元で移動するブラウン運動の式　$d = (6Dt)^{1/2}$

d：移動距離　　D：自己拡散係数　　t：移動時間

算出結果を以下の Table 4-1 にまとめた。

Table 4-1　カチオン粒子の移動距離試算結果

EMIm⁺カチオンの移動距離						
拡散時間（Δ）	[ms]	10	15	20	30	40
移動距離　d	[μm]	2.04	2.41	2.73	3.33	3.83

拡散時間（Δ）20ms の時の移動距離が 2.73μm と算出された。実際の移動空間を半径 2.73μm とする球体と考えると、ゲル格子の空間サイズは直径 5.5μm とする球体となる。

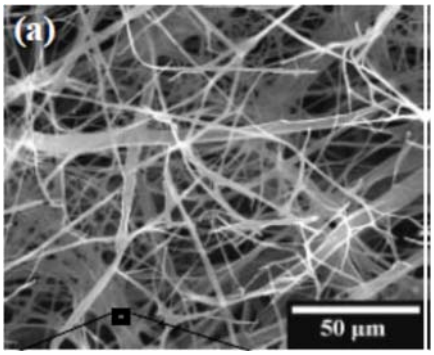


Fig. 4-26　環状ジペプチド型低分子ゲル化剤で固定化されたゲルを構成する繊維状会合体の様子

実際のゲル内で構成される環状ジペプチド型低分子ゲル化剤で構成される繊維状会合体の様子を Fig. 4-26 に示す。低分子ゲル化剤が寄り集まって繊維状の会合体を形成しており、そのサイズもおよそ 5 ～6μm 程度であることがわかる。運動性に基づいた試算によって、ゲル格子サイズを試算したが、、ほぼ実態に沿った値を示すことが分かった。

以上から、自己拡散係数の測定結果に基づく拡散挙動からゲル内の格子サイズを見積もることができる可能性を示すことができた。

４．４　まとめ

本章では、次世代の電気自動車用電池に求められる特性から車載用リチウムイオン二次電池の課題について議論を加えるとともに、電池課題毎に電解質に求められる要素技術課題を議論すると共に、。課題解決の新たな試みを紹介した。検討内容は以下の通りである。

⑴ 電池のサイクル特性は、電池寿命に大きくかかわる重要な因子である。錯カチオンの構造を見直し、近年着目されている高濃度 Li 塩電解質の概念を取り入れて、新規の溶媒和イオン液体の分子構造を設計し直した。新たに得られた溶媒和イオン液体は、Si 薄膜電極でのサイクル特性を大幅に改善でき、材料課題を多く有する Si 電極に対して有効性の高い、電解質を創発することに至った。

⑵ 電池のレート特性は、普及期における電気自動車の充電時間短縮という、電気自動車の普及を左右する特性である。Li 塩濃度の高い、高濃度電解液は、レート特性改善に対しても効果が高く、サイクル特性改善に効果のあった溶媒和イオン液体はレート特性改善でも効果を発揮した。新規設計で得られた溶媒和イオン液体は、Si 電極の潜在的ポテンシャルを引き出す可能性を秘めた、今後の適用が期待できる電解液であることを示すことができた。

⑶ 電解質の特性を損なうことなく固定化する技術は、漏液などの電解液が潜在的に抱える課題を解決できる。ここでは、ゲル化が困難な塩濃度の高いイオン液体を題材に、イオン伝導性を保持できるゲル化技術を見出した。ゲル化には、環状ジペプチド型低分子ゲル化剤を用いたところ、ほぼバルクに近い物性を保持していた。固定化されたイオン液体の自己拡散係数測定を通じて機能発現のメカニズム解明を行い、イオン伝導性に優れた電解質の固定化に関しては、固定化対象となる電解質の高い拡散特性を保持することの重要性を示した。

第 5 章　総括

地球温暖化の懸念はますます高まり、これからの環境問題やエネルギー問題の解決に向けて、CO_2 排出量削減の重要度は増すばかりである。現在、国内で消費される全エネルギーの約 4 分の 1 は運輸が占めている。その 90%は自動車から排出される CO_2 であることから、ガソリン燃料を使用しない電気自動車、燃料電池自動車に転換することは、エネルギー消費量および CO_2 排出量削減に効果が高い。今後の電気自動車普及にむけて、更なる高性能のリチウムイオン二次電池が必要となり、その早期実現が求められている。

Li 塩グライム溶媒和イオン液体は、熱安定性に優れ、揮発性の比較低い室温で液体を示す。その性質はイオン液体にとても類似した性質であり、安全性の高い電解質としての応用が期待できる。また、大きな特徴として、従来のイオン液体を電解質と知るときには必要となるリチウム塩の添加を必要としないことも大きな利点である。つまりリチウム塩自体が液体となって、電解質として使用できることからリチウム二次電池用電解質への応用が大いに期待される材料である。

高容量の電池実現のためには、容量の大きい活物質の採用が必要不可欠である。Si はグラファイト電極の約 10 倍もの容量を持つ、新しい負極活物質として期待されている。しかし、高い容量を示すが故に、400 倍もの体積膨張・収縮を繰り返し、活物質自体が微粉化して劣化していく。また、電解液中の有機物と反応して SEI 被膜を形成するといった、実用化に向けては大きな課題を多く秘めている。

ここでは、電解質としては特異的な特性を備える溶媒和イオン液体を電解液に適用することで、Si 負極の実用性を高めることについて検討を試み、その概要を第 2 章で述べた。具体的には、Li 塩とグライム分子の等モル混合物で構成される溶媒和イオン液体として、[Li(G3)][TFSA]ならびに[Li(G4)][TFSA]を用いてスパッタ法で形成された Si 薄膜電極（厚み 100nm）の特性を評価した。従来使用されてきた有機電解液系と比較して若干容量が低いものの、実用上では十分な充放電特性を示したことから、溶媒和イオン液体が Si 用電解質としてのポテンシャルを秘めている。電極反応に寄与する溶媒和イオン液体の特性を解明すべく、効果に起因する物性を定め、仮説検証的に検証を進めたところ、溶媒和イオン液体の粘性が電極容量に関与することを示した。さらに、電池特性の重要な特性の一つであるレート特性についても検討を加えたところ、Si 薄膜電極から Li^+ が放出される放電過程よりも、Si 薄膜電極へ Li^+ が合金化される充電過程のレート特性が低下しており、電極反応では充電過程が律速していることを明らかにした。この律速過程の支配因子の特定には至っていないが、[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]を電解質としたところ充電過程と放電過程でのレート特性のヒステリシスに大きな差がみられたことから、少なくとも Li^+ とグライムで構成される錯カチオンの構造の違いがレート特性に影響を及ぼすことは確かである。溶媒和イオン液体の分子設計の指針は大きく二つに分かれており、錯カチオンかアニオンのいずれかがターゲットとなる。ここでは、レート特性に錯カチオンの構造が影響を及ぼすとの仮説に基づいて、異なる構造の錯カチオンを混在することで電気化学反応の律速過程制御を試みたところ、電極容量をより高めることに成功した。$[Li(G3)]^+$ と $[Li(G4)]^+$ の錯カチオンを共存させることで、溶媒和イオン液体の粘性、密度は影響を受けるが、その挙動は TFSA アニオンと FSA アニオンで大きく異なる結果を示した。つまり、TFSA は[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]の混合比でもって、それぞれの物性を加成性で算出した値に近い物性を示す。ところが、FSA アニオンでは加成性は成り立たず、試算値よりも低い粘性、密度を示した。このことから、溶媒和イオン液体の物性は錯カチオンのみならず、アニオン構造の影響も大きいことが分かった。このことは、アニオンと錯カチオン間の相互作用の度合いによって、錯カチオンが独立して振る舞ったり、互いに影響を及ぼしあったりしていると考えられる。今回は検討した材料が限定的であるため、最適な電解質設計には至っていないが、更なる錯カチオン種、アニオン種へ拡張を行うことができれば、Si 電極に向けた最適な材料設計の余地が大いにあると考えられる。

つづいて、Si 薄膜電極での電気化学反応挙動の理解を深めるために、電極表面の解析を行った。

また、充放電を実際に行っているところでの Si 電極断面の直接観測も併せて取り組み、その成果を第 3 章で議論した。レーザーテック株式会社の協力を得て、Si 薄膜電極の in situ 観測を試みたところ、Si 電極の割れが放電過程で発生しているという新しい知見を得るに至った。また、有機電解液系と挙動を比較したところ、Si 薄膜電極の割れ、剥離が溶媒和イオン液体を適用すると抑制されていること、ならびに Li 対極面での Li の溶解、析出が抑制されていることが新たに分かった。特にサイクルを繰り返しても、Li 析出抑制に溶媒和イオン液体が高い効果が発揮できるのであれば、Li デンドライド発生を抑制できる電解質としての適用も期待される。

電極反応は、電極活物質と電解液が接する界面でおこるため、優れた電池を開発するためにはその界面構造いわゆる SEI（Solid Electrolyte Interface）被膜構造の理解が非常に重要となる。ここでは、代表的な表面分析手法である XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）で SEI 被膜の構造解析を行った。ただし、XPS は 2～3nm といったごく最表面の構造しか反映されないため、より深い領域まで観測が可能となる HAXPES（Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy）を併用することで、多面的に SEI 被膜構造の解析に取り組んだ。得られたスペクトルを見ると、初回の充電状態では、Si 由来のピークが XPS、HAXPES ともに消失しており、還元分解で Si 薄膜電極表面に形成された SEI 被膜の厚みは 30nm 以上であることが明らかとなった。また、放電後では Si 由来のピークが出現することから、放電時には SEI 被膜が酸化分解して薄くなっていることから、充放電が進むと SEI 被膜形成と薄膜化を繰り返しながら SEI 被膜が成長していくものと考えられる。得られたスペクトルの解析をさらに進めると、[Li(G3)][TFSA]と[Li(G4)][TFSA]によって形成される SEI 被膜物の厚みに差異がみられ、[Li(G3)][TFSA]では[Li(G4)][TFSA]よりも厚い被膜を形成すると考えられる。各成分のスペクトル変化から、無機性の炭酸化合物と有機性の炭酸化合物で構成されること、錯カチオンの構造で成分の構成が変化することが分かった。さらに、FSA アニオンでの表面状態を観測すると、SEI 成分がより厚いこと、および OCV 状態でも FSA アニオンを構成成分に持つ吸着被膜が Si 薄膜電極表面に形成されていることが分った。負電荷を帯びているアニオンが、同じく負電荷を帯びたと考えられる Si 薄膜電極表面に吸着していることから、Li^+を介してアニオン成分が吸着層を形成するとして構造モデルを提示した。この事実は、溶媒和イオン液体の分子設計で吸着被膜成分の作用を制御できることを意味している。溶媒和イオン液体は、電気化学的な反応を伴わなくとも電極表面へ被膜形成できることから、Si 電極の性能を引き出すアイデアとして期待される。

カチオンとアニオンが等モルで混合されたイオン液体を対象にして、Si 薄膜電極での電気化学特性を中心に高容量発現に関して議論したが、第 4 章では電気自動車用の蓄電池としての課題を見直すことで、実用化に向けた電解質の取り組みについて検討を進めた。それぞれの課題毎に電解質の要素技術の面から方策を議論した。サイクル寿命に関しては、従来の有機電解液系で効果を発揮した添加剤の効果を検討して、[Li(G3)][TFSA]で効果があることを示した。しかし、サイクル特性としては十分な性能とはいえなかった。続いて、錯カチオン構造の更なる進化を目指して、グライム分子を G1、G2 と低分子グライムまで拡張し、Li 塩とグライムの混合比を見直すことで、サイクル特性改善の効果を検討した。最近の電解液研究の新しい概念である濃厚電解液の概念を導入して、溶媒和イオン液体の設計の見直しを行ったところ、100 サイクルで容量維持率 95％以上という驚異的な数値を達成することができた。この新たに開発した電解質は、サイクル特性の他にレート特性の面でも優れた特性を示しており、Si 電極のポテンシャルを引き出す有望な電解質と期待が高まる。安全性向上の面では、電解質の固定化技術が重要となる。高濃度の電解液を固定化する技術を探索してところ、固定化が難しいイオン液体を 1wt%程度の添加でゲル化できる技術を見出した。このゲル化剤は環状ジペプチド型の低分子ゲル化剤であって、固定化したイオン液体のイオン伝導性はほとんど低下が見られなかった。イオン液体の拡散挙動に着目して、この高いイオン伝導性を発現できるメカニズムの解析を進めたところ、固定化されたゲル中のイオン液体の拡散性抑制の効果は低く、依然として 80％以上の自己拡散係数を維持していた。

このことから、固定化に伴うイオン伝導性の低下を抑えるためには、ゲル中におけるイオン液体の拡散性を保持することが重要であることを明らかにした。合わせて、自己拡散挙動の特異的な挙動変化に着目することで、ゲル化剤の中で形成される電解質を保持するかご構造のサイズを見積もることに成功した。

以上の通り、Li 塩グライム溶媒和イオン液体は、錯カチオンの設計を見直すことで電解質としての高いポテンシャルを発揮できる化合物であることを明らかにした。錯カチオンの配位構造やアニオンの構造を変えることで電解質としての更なる進化が期待される。また、機能性材料との複合化によって様々に新しい特性を付与することも可能といえる。このように、将来の電気自動車普及を指向した高容量電池実現に向けて、Si 負極に適した電解質に関する個々の要素技術を検討してきた。Si 電極材料は優れた性能を持つが、そのために使いこなしが非常に難しい材料であるが、溶媒和イオン液体を軸に置いた構成イオンの構造を制御すると、Si 電極の優れた特性を引き出せることを見出すことができた。これまでは、電解質の基礎的研究を通じた個別の要素技術研究に留まっているが、実用化を促進するためには、様々な技術を織り交ぜた複合化した条件下での電解質評価並びに電池での実証試験へとステップアップすることで、電気自動車用電池の課題解決につながることを期待している。

引用文献

1章

[1] 全国地球温暖化防止活動推進センター(JCCCA) HP: http://www.jccca.org/

[2] 環境省 HP: http://www.env.go.jp/earth/cop/

[3] 気候変動枠組条約第 21 回締結国際会議：COP21 HP：http://www.cop21.gouv.fr/en

[4]「産業革命前夜 次世代自動車 国・企業が目指すこと」 総監修 石谷 久、監修 長崎 昇 時評社 (2011)

[5] IPCC 第 5 次評価報告書 HP：https://www.ipcc.ch/report/ar5/

[6] IPCC 第 5 次評価報告書特設ページ (JCCCA) HP: http://www.jccca.org/ipcc/index.html

[7] 国土交通省 HP：http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html

[8] 藤本 博志、田代 洋一郎、鈴木 浩恭、松永 康郎、福田 雅敏、野口 実、真島 隆司, 自動車技術, vol.70(1), 75 (2016).

[9] 「EV・pHV タウン構想」について
- 経済産業省 HP：http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g80425d04j.pdf

[10] J.-M. Tarascon, M. Aarmand, *Nature*, **414**, 359 (2001).

[11] 「レアメタルフリーのナトリウムイオン蓄電池を実現 ～次世代蓄電池をめざして～」
SPring-8 HP http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_66/

[12] 「自動車用 リチウムイオン電池」金村 聖志 編著、日刊工業新聞社 (2010)」.

[13] 「リチウム二次電池」小久見 善八 編著、オーム社 (2008) .

[14] 「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013」(Battery RM2013)
国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 HP:http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf

[15] X. Song, et al., Material Matters, **8(4)**, 10 (2013).

[16] H. Wu, et al., *Nature Communications,* **4**, 1943 (2013).

[17] W. Zhang, et al., *J. Power Sources,* **196,** 1513 (2011).

[18] H. Wu, et al., *Nano today, 7,* 414 (2012).

[19] H. Wu, et al., *Nature Nanotechnology,* **7**, 310 (2012).

[20] U. Kasavajjula, et al., *J. Power Sources,* **163,** 1003 (2007).

[21] X. Liu, et al., *ACS NANO*, **6,** 1522 (2012).

[22] H. Kim, et al., *Angewandte Chemie International Edition,* **49**, 10151 (2008).

[23] C. Chan, et al., *Nature Nanotechnology*, **3**, 31 (2007).

[24] M. H. Park, et al., *Nano Letters,* **9**, 3844 (2009).

[25] 芳尾 真幸 著 リチウムイオン二次電池 日刊工業新聞社 (2000).

[26] "Ion and Solvent Self-Diffution Coefficients for Lithium Battery Electrolytes. (Part1) Organic Solution Electrolytes. K. Hayamizu, (2012) http://www.ribm.co.jp/RDsupport/nmr_document/hayamizu_120910.pdf

[27] "App;ications of DIfffusion Measurements to Organic Electrolytes by PGSE-NMR (Version 2)", K. Hayamizu, (2014) http://diffusion-nmr.jp/wordpress/wp-content/uploads/2014/06/NMR_20140120.pdf

[28] J. S. Wilkes, et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., **965**,2 (1992) .

[29] M. M. Islam, et al., J. Phys. Chem. C, **113**, 3386 (2009).

[30] Y.-J. Kim, et al., J. Electrochem. Soc.. **152**, A710 (2005).

[31] A. Paul, et al., Chem. Phys. Lett., **402,** 375 (2005).

[32] K. Yoshida, et al., J. Am. Chem. Soc., **133**, 13121 (2011).

[33] K. Yoshida, et al., J. Phys. Chem. C, **115**, 18384 (2011).

[34] T. Abe, J. Electrochemical Soc., **152(11)**, A2151 (2005).

[35] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012).

２章
[36] 宇井 幸一、上田 幹人、萩原 理加、水畑 穣、 溶融塩および高温化学、**47(3)**, 114 (2004).
特別寄稿 「溶融塩と(molten salt)とイオン液体(ionic liquid)の定義についての考察」
[37] T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
[38] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science,* **302**, 792 (2003).
[39] P. Wasserscheid. W. Keim, Angew. *Chem. Int. Ed.,* **39,** 3772 (2000).
[40] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules,* **41**, 3739 (2008).
[41] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B,* **108**, 16593 (2004).
[42] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B,* **109**, 6103 (2005).
[43] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B,* **110**, 2833 (2006).
[44] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B,* **110**, 19593 (2006).
[45] K. Ueki, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **12,** 1649 (2010).
[46] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand. *Electrochim. Acta,* **49,** 4583 (2004).
[47] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources,* **146,** 45 (2005).
[48] H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **146,** 693 (2005).
[49] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada, M. Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A577 (2005).
[50] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10228 (2006).
[51] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.*, **5**, 544, (2006).
[52] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tasumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources,* **160**, 1308 (2006).
[53] S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi,H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A173 (2007).
[54] A. Fernicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, T. H. Ohno, *J. Power Sources*, **174**, 342 (2007).
[55] S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, A. Usami, Y. Mita, N. Terada, K. Hayamizu, S.Tsuzuki, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A421 (2008).
[56] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, N. Terada, P. Charest, A. Guerfi, K. Zaghib, *J. Phys. Chem. C*, **112,** 16708 (2008).
[57] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kubo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4024 (2003).
[58] H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **24,** 2539 (2007).
[59] T. Yasuda, A. Ogawa, M. Kanno, K. Mori, M. Sakakibara, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **38**, 692 (2009).
[60] S.-Y. Lee, A. Ogawa, M.Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9764 (2010).
[61] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4374 (2003).
[62] P. Wang, S. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003).
[63] R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **3**, 330 (2003).
[64] T. Tamura, T. Hachida, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources*, **195**, 6095 (2010).
[65] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **39**, 753 (2010)

[66] 公開特許公報 特開 2013-202944 [公開日 2013 年 10 月 7 日]
[67] R. Huggins, *J. Power Sources*, **81-82**, 13-19 (1999).
[68] J. Moon, K. Cho, M. Cho, International J. Precision and Manufacturing, 13(7), 1191-1197 (2012).
[69] 公開特許公報 特開 2014-192042 [公開日 2014 年 10 月 6 日].
[70] 公開特許公開 特願 2014-204938 (未公開).

3 章
[71] C.-K. Lin et al., *J. Power Sources*, **230**, 32-37 (2013).
[72] M. Q Xu, et al., J. Power Sources, **182**, 427-431, (2008).
[73] 出典：レーザーテック株式会社 HP
http://www.lasertec.co.jp/products/environment/battery/eccsb310.html
[74] 駒場 慎一、薮内 直明、孫 珍永、陰地 宏、吉川 武徳、石川 徹、SPring-8 重点産業利用課題成果報告書（2010B）, 66 頁（課題番号 2010B1800）, (2010).
[75] 「リチウムイオン電池の高性能化をめざして ～負極の皮膜構造を深部まで探る～」
大型放射光施設 SPring-8 HP：
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_76/
[76] 「大型放射光施設の現状と高度化」BL16XU（サンビーム ID 産業用専用ビームライン建設利用共同体
大型放射光施設 SPring-8 HP：http://www.spring8.or.jp/pdf/ja/ann_rep/13/131.pdf
[77] 「ビームラインマップ」
大型放射光施設 SPring-8 HP：http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/facilities/bl/map/
[78] 陰地 宏, PRring-8 次世代先端デバイス研究会（第 2 回） ―硬 X 線光電子分光（HAXPES）によるデバイス評価― 発表資料, 大型放射光施設 SPring-8 HP：
www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/14file/otft/2nd/1.oji.pdf
[79] M. Yamagata et al., Electrochimica Acta, **110(11)**, 181-190 (2013).

第 4 章
[80] K. Hanabusa, H, Fukui, M. Suzuki and H. Shirai, *Langmuir*, **21**, 10383 (2005).
[81] H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, Z. Ogumi, Carbon, 44, 203 (2006)
[82] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, J. Power Sources, **174**, 538 (2007).
[83] N-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S-S. Kim, J. Power Sources, **161**, 1254 (2006).
[84] S. K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6(1)**, A13 (2003).
[85] Y. Yamada, M. Yagashi, T. Abe, A. Yamada, *Chem. Commun.*, **49**, 11194 (2013).
[86] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyam, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Takeyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136(13)**, 5039-5046 (2014).
[87] 公開特許公開 特願 2016-17397 (未公開).
[88] 高 明天, MATERIAL STAGE, 10(2) 80, (2010).
[89] 公開特許公報 特開 2010-10078 [公開日 2010 年 1 月 14 日]
[90] X. M. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.*, **148,** A1058 (2001).
[91] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **113,** 166 (2003).
[92] K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, *Langmuir*, **21**, 10383 (2005).
[93] 公開特許公報 特許第 4883384 号(登録日：2011 年 12 月 6 日)
[94] E. O Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
[95] 早水 紀久子, 日本電子ニュース, vol. 38, 2, (2006).

報文

1. ゲル中におけるイオン液体の動的挙動評価
   竹川　寿弘、佐藤　秀紀、上口　憲陽、英　謙二
   高分子論文集、　66、266-271 (2009)

国際会議 Proceedings

1. “Physicochemical and Electrochemical Properties of the Organic Solvent Electrolyte with Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide(LiFSI) as Lithium-Ion Conducting salt for Lithium-Ion Batteries”
   Toshihiro Takekawa, Kazuhiro Kamiguchi, Hideto Imai, Masaharu Hatano,
   ESC Transactions, **64(24)** , 11-16 (2014)

特許

1. 登録特許　特許第 4883384 号（登録日：2011 年 12 月 16 日）
   発明の名称：自己修復性イオン伝導ゲル
   発明者：竹川　寿弘
2. 公開特許公報　特開 2014-192042　（公開日：2014 年 10 月 6 日）
   発明の名称：レート特性に優れた電解液およびそれを用いた二次電池
   発明者：竹川　寿弘、渡邉　正義、獨古　薫
3. 公開特許公報　特願 2014-204938　（未公開）
   発明の名称：電池特性に優れた電解液及びそれを用いた二次電池
   発明者：竹川　寿弘、渡邉　正義、獨古　薫
4. 公開特許公報　特願 2016-17397　（未公開）
   発明の名称：リチウムイオン二次電池用電解質
   発明者：竹川　寿弘、渡邉　正義、獨古　薫

学会発表

2008 年 9 月 24 日(水) ～26 日(金)
第 57 回　高分子討論会
3Pc023　「低分子ゲル化剤で構成されたゲル中でのイオン液体の動的挙動解析」
　　○竹川 寿弘、佐藤 秀紀、上口 憲陽、英 謙二

2013 年 3 月 29 日(金) ～31 日(日)
電気化学会創立第 80 周年記念大会
1H27　「Glyme-Li 錯体電解質の Si 負極への応用」
　　○竹川 寿弘、吉田 和生、上野 和英、獨古 薫、渡邉 正義

2013 年 9 月 27 日(金) ～28 日(土)
2013 年電気化学秋季大会
2L24　「シリコン電極に対する Glyme-Li 錯体の電解質としての評価」
　　○　竹川 寿弘、秦野 正治、上野 和英、獨古 薫、渡邉 正義

2014 年 3 月 29 日(土) ～31 日(月)
電気化学会第 81 回大会
1R26　「LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体が Si 電極のリチウムイオン電池特性に及ぼす影響」
　　○竹川 寿弘、秦野 正治、上野 和英、獨古 薫、渡邉 正義

2014 年 9 月 27 日(金) ～28 日(土)
2014 年電気化学秋季大会
1Q07　「添加剤を用いた LiTFSA 塩 - Glyme 溶媒和イオン液体における Si 電極での充放電挙動」
　　○　竹川 寿弘、秦野 正治、上野 和英、獨古 薫、渡邉 正義

2014 年 10 月 5 日(日)～9 日(木)　[October 5-9, 2014]
2014 ECS and EMEQ　Joint International Meeting
525　“Physicochemical and Electrochemical Properties of the Organic Solvent Electrolyte with Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide(LiFSI) as Lithium-Ion Conducting salt for Lithium-Ion Batteries”
Toshihiro Takekawa, Kazuhiro Kamiguchi, Hideto Imai, Masaharu Hatano,

謝辞

本論文は、多くの方々のご指導、並びにご支援ご協力を頂いた結果、完成するに至りました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究全般を進めるに当たり、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました横浜国立大学大学院工学研究院　教授　渡邊　正義先生、准教授　獨古　薫先生に心から感謝申し上げます。本論文の博士論文作成、審査過程において、数々のご助言とご指導を賜りました横浜国立大学大学院　環境情報研究院　教授　跡部　真人先生、工学研究院　教授　大山　俊幸　先生、教授　榊原　和久　先生、准教授　稲垣　怜史先生に深く感謝申し上げます。

また、本研究を進めるに当たり研究はもとより不慣れな大学での事務手続きの面でも多くの助力を頂きました助教　小久保尚先生に感謝いたします。また、研究室秘書の渡辺理佐様、小泉たき子様、吉岡奈々子様には、大学事務方面では多数のサポートを頂きました。感謝申し上げます。

さらに、6 年間の長きにわたり、実験装置の扱いや、実験室のルール、実験データ取得のご協力を頂きました、渡邉・獨古研究室の皆様に感謝申し上げます。個々にお名前を挙げるときりがありませんが、皆様に支えられてここまで辿りつくことができました。ありがとうございます。

特に、安田さん、立川さん、上野さん、多々良さんには様々なご支援を頂きました。感謝申し上げます。

本研究の機会を与えてくださいました日産自動車株式会社総合研究所　(元)社会フロンティア研究所　所長　内田　誠様に心から感謝の意を表します。また、6 年間の猶予を与えていただきました歴代の先端材料研究所　所長の皆様に感謝申し上げます。また、同僚の皆様には、会社での研究業務に対して特段の御配慮を頂きましたこと、心より感謝申し上げます。

本研究にかかわる様々な研究資材に関して、資材提供のご協力を頂きました日本触媒株式会社　平田和久様、日本乳化剤株式会社　堀哲也様、関東電化工業　吉田岳史様に心より感謝申し上げます。

電極断面の in situ 観測に関しては、レーザーテック株式会社 米澤 良 様、森下 誠治 様を筆頭に多数の方々にご協力を頂きました。初めてのトライアルでありながら、期待以上の結果を得られました。心より感謝申し上げます。

HAXPES 測定におけるシンクロトロン放射光実験は、公益財団法人日本輝度光科学研究センター（Japan Synchrotron Radiation Research Institute：JASRI）の承認を得て、大型放射光施設 Spring-8 の SUNBEAM　BL16XU を用いて測定を行いました（課題番号：2014B-5091、2015A-5390、2015B-5091）。測定に際し、SUNBEAM ならびに日産グループの関係各位に感謝いたします。

最後に、この 6 年間黙って大学に送り出してくれた　妻　朝子に感謝いたします。

平成 28 年 3 月吉日

竹川　寿弘