

博士論文

論文題目

FSI系イオン液体を応用したリチウムイオン電池及び次世代二次電池の開発
(Development of lithium ion batteries and next-generation rechargeable
batteries with ionic liquid-based electrolyte containing FSI anion)

横浜国立大学大学院

工学府

高橋卓矢

2021年9月

第1章 序論

1. はじめに
2. 二次電池の社会実装
3. リチウムイオン電池の原理と現状
4. リチウムイオン電池の開発動向と課題
5. イオン液体のリチウムイオン電池用電解液としての適用
6. 本論文構成

第2章 リチウム塩濃度がFSI系イオン液体電解液を適用したリチウムイオン電池特性に及ぼす影響

1. 緒言
2. 実験
3. 結果・考察
4. まとめ

第3章 FSI系イオン液体電解液を適用した高エネルギー密度型リチウムイオン電池の作動条件の検討

1. 緒言
2. 実験
3. 結果・考察
4. まとめ

第4章 FSI系イオン液体に適した硫黄正極の開発

1. 緒言
2. 実験
3. 結果・考察
4. まとめ

第5章 総括

参考文献

第1章 序論

1. はじめに

近年、車両の電動化や電力平準化、小型電子機器の無線化のニーズの高まりとともに二次電池の利用が増えている。多岐に渡る要求を満足するためには二次電池の種類に依存する部分が大きく、特に幅広い温度環境で高エネルギー密度や高入出力を実現することが今後必要となってくると予想される。上記のような性能を達成するためには高電圧かつ高容量な二次電池を利用することが必要不可欠である。非水系電解液を用いるリチウムイオン電池は2.0V以上の作動電圧を有しており、多種多様な材料を正負極に使用することで使用環境に見合った特性を引き出すことが可能である。しかしながら、可燃性溶媒を電解液として使用するリチウムイオン電池は発火などの安全性が依然として課題となっており、電池性能の向上とともに安全性を十分に確保することが必要不可欠となっている。

本研究ではこのような現状を踏まえ、発火等のリスクが低く、高安全性かつ高性能なリチウムイオン電池を開発することを目的とした。特に、リチウムイオン電池を構成する中で安全性に大きく寄与すると考えられる電解液をこれまでの可燃性溶媒から難燃性、低揮発性という特徴を有したイオン液体に置き換えることによってその安全性を向上させ、組み合わせる材料構成や作動条件の最適化を行うことによって高性能化を実現した。

2. 二次電池の社会実装

二次電池の高性能化に伴い、社会のあらゆる物が電動化、無線化するようになってきている。我々にとって最も身近な存在となっているスマートフォンやタブレット端末にはリチウムイオン電池が当たり前のように搭載されており、ノートPCで行うような複雑な作業でも携帯端末で取り扱うことが可能になっている。近年ではリチウムイオン電池の急速な高エネルギー密度化によって広く普及し注目を集めているが、その他にも鉛蓄電池やニッケル水素電池、ナトリウム硫黄(NAS)電池、レドックス・フロー電池などの二次電池も用途やコストに応じて広く使用されている。例えば、鉛蓄電池は水系電解液でありながらも単セルで約2Vの作動電圧を有しており、メンテナンス性も良好なことから古くから自動車の始動用12V電池やバックアップ用電源として使用されている¹。また電極中の活物質や集電グリッド、端子に使用されている鉛のリサイクルフローも確立されている。最近では新たに生産される鉛蓄電池であっても市場から回収された再生鉛が使用されることが増えてきている²。今後増えてくると想定される電気自動車(EV)、ハイブリッド自動車(HEV, PHEV)などの電動車(xEV)の強電系統はリチウムイオン電池やニッケル水素電池で構成されるが、12V弱電系統は未だに鉛蓄電池が一般的に使用されており、今後も自動車の生産台数増加などによってその需要は増加していくことが予想される。リチウムイオン電池は上記に挙げた二次電池と比較して、単セルで2V以上の作動電圧を持ち、エネルギー密度も高く、自己放電も少ないだけでなく幅広い温度環境で使用することが可能な特徴を有している。また長寿命であることから基本的にメンテナンスフリーとして電池を使用することができる

3. このような特徴のため、近年では電動車(xEV)の電源やスマートフォンなどの携帯端末、大規模定置用電源(ESS)として利用されるようになってきている。

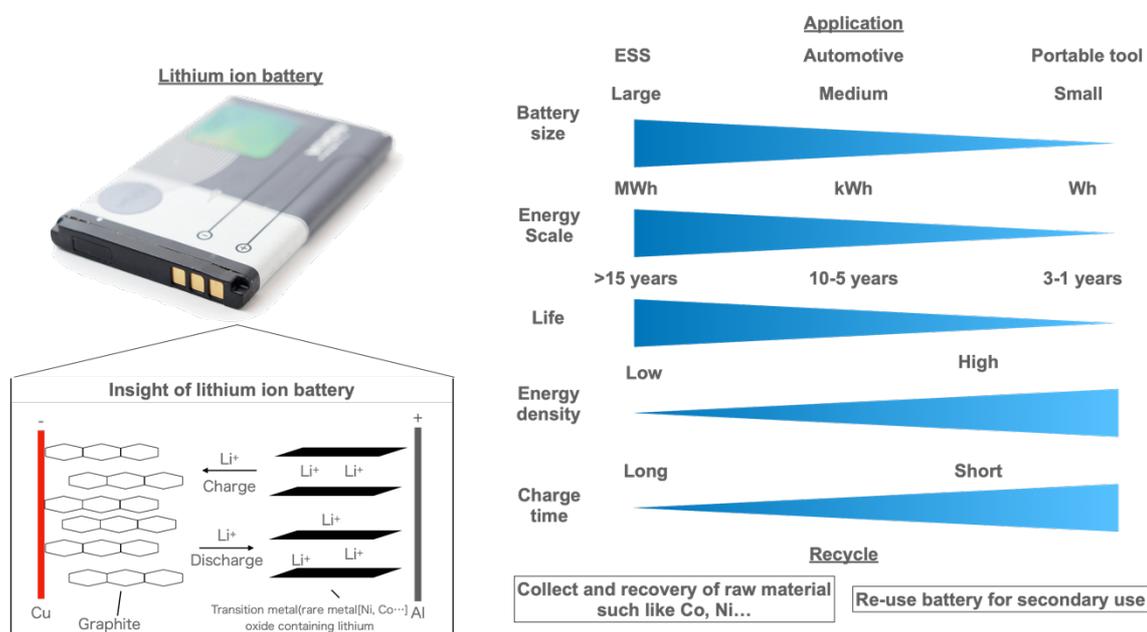


Figure 1-1 Overall of lithium ion battery and its application and recycle

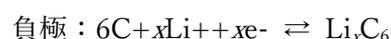
特に EV 用リチウムイオン電池はガソリン自動車と同様な使い勝手を実現するために、高エネルギー密度化による航続距離の向上や高入力化による充電時間の短縮が検討されており、電池内部の構成材料だけでなくセル構造やパッケージングの最適化などの高度な技術が必要となっている。各国でガソリン・ディーゼル車の販売を将来的に禁止することが発表されていることから、自動車の電動化はより加速することが想定され、それに合わせてリチウムイオン電池のより高性能化が求められてくると考えられる。自動車の電動化以外にも、リチウムイオン電池は定置用電源としても利用されている。欧州を初めとして再生可能エネルギーの導入が増えてきており、不安定な発電量を補うために大規模定置用リチウムイオン電池に余剰電力を貯蔵しておくことが行われている。各家庭に多く設置されるようになってきている太陽光パネルも発電した電力を小型のリチウムイオン電池に貯めておくことによって、夜間や発電量が少ない場合に利用することが可能になっている。我が国でも経済産業省資源エネルギー庁の発表によると現在の日本の再生可能エネルギー比率は水力発電を含めると 18%であり、今後その比率を増加させることが計画されている⁴。これらの目標達成には二次電池、特に長寿命、高信頼性、コンパクトという特徴を持つリチウムイオン電池との組み合わせが必要不可欠であると言える。しかしながら、リチウムイオン電池は高性能な電池として社会に多大な恩恵をもたらす可能性を秘めているが、電極などの構成材料にリチウム、ニッケル、コバルトなどのレアメタルを含んでいるだけでなく製造時に多量の電力消費が必要となるアルミ箔が使用されていることから、原材料の生産、電池の製造、廃棄

で電池ライフを考えるのではなく、リユース・リサイクルを含めたライフサイクルアセスメント(LCA)が必要となっている。日本においてもEVで使用されたリチウムイオン電池のリユースや原材料のリサイクルを行う取り組みが行われ始めている。リチウムイオン電池の開発は高性能化だけでなく、コスト・製造時の環境へのインパクトを低減していくことも今後重要な要素になると考えられる。その他にも、リチウムイオン電池は宇宙などの特殊環境においても利用されるケースが増えてきている。今後宇宙用途でますます需要が伸びてくると想定されるマイクロ cubesat と呼ばれる小型人工衛星にはリチウムイオン電池の使用が既に行われており、このような宇宙環境では、これまでの地球環境下では問題となっていたような課題が増えてくると想定される。例えば、地球周回軌道上で運用される人工衛星は約90分で地球を一周し、一日の内に約16周するために温度環境の変化が頻繁に起こる。その他にも宇宙環境特有の真空や放射線などの影響も考慮しなければならないなど、リチウムイオン電池の開発はますます複雑化することが予想される。

今後社会の変化とともに、上記以外にも二次電池の利用は広がっていくことは確実であり、更に高性能で安価な二次電池を開発していくことが必要不可欠である。

3. リチウムイオン電池の原理と現状

現在幅広く普及したリチウムイオン電池は、各正負極にリチウムイオンを電気化学的な酸化還元反応によって吸蔵・放出することが可能なリチウム酸化物やグラファイト、金属と非水系電解液から構成されている⁵。充電時には正極からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極に吸蔵される。放電時にはその逆の反応が起こることによって可逆性を保っている。これらリチウムイオンを吸蔵・放出する材料を一般的に活物質と呼び、正極には主に遷移金属を含んだリチウム酸化物が、負極にはグラファイトが使用されている。上記の充放電反応を化学式で記述すると以下のようなになる。



*M: 遷移金属

本反応から分かる通り、活物質は重量当りに貯めることが可能なリチウムイオンの量が多い程電池容量が大きくなる。また、正極と負極の各作動電位が大きい程、電池電圧も高くなり、結果としてエネルギー密度が高くなる。従ってリチウムイオン電池を構成するためにはこれら活物質材料は重要な要素となっている。

リチウムイオン電池の正極材料

上記で述べた通りリチウムイオン電池の正極材料には主に遷移金属を含んだリチウム酸化物が利用されている。代表的な例として、コバルト酸リチウム(LiCoO₂, LCO)、ニッケル・マンガン・コバルト酸リチウム(Li(NiMnCo)O₂, NMC)、ニッケル・コバルト・アルミニウム

ム酸リチウム(Li(Ni Co Al)O₂, NCA)がある。その他にも、リン酸系の正極活物質材料としてリン酸鉄リチウム(LiFePO₄, LFP)も広く利用されている。これら正極活物質材料は、充放電に伴い構造内の遷移元素の価数が変化することによって酸化還元反応が進行し、その変化に伴いリチウムイオンが吸蔵・放出される。例えば、LCO では初期状態では3 価のCo が充電とともに4 価に酸化され、放電ではその逆の反応が進行する。全てのCo が反応に関わったと仮定すると重量当たりの容量(理論容量)は、下記の式から計算できる。

$$Q = \frac{nF}{M * 3600}$$

ここでQ は容量[mAh/g]、n は反応電子数、F はファラデー定数[sA/mol]、M は活物質の分子量[g/mol]である。上記式より、LCO の理論容量は274 mAh/g となる。しかしながら、実際にはLCO の構造安定性を考慮して、全容量の50~70%の利用率で使用されている。もし上記の反応に従って全てのCo が酸化されリチウムイオンが層内から放出されると結晶構造が不安定になるため、リチウムイオンの吸蔵放出について可逆性が損なわれてしまう。また、その他にもLCO の酸化状態において形成されるCoO₂からのCo²⁺の溶出、電解液の酸化分解反応が起こるなども高電圧化では起こりやすくなるという問題もあるため、上限電圧を規定することによって活物質の利用範囲を限定している^{6,7}。NMC やNCA も構造中にCo を含んでいるが、これらの正極活物質は充放電において主にNiの2 価⇔4 価の酸化還元によって反応が進行する。例えばLi_{1-x}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂正極では0 ≤ x ≤ 1/3, 1/3 ≤ x ≤ 2/3, 2/3 ≤ x ≤ 1 においてNi²⁺/Ni³⁺, Ni³⁺/Ni⁴⁺及びCo³⁺/Co⁴⁺によって反応が進行する。これらの正極活物質もLCOと同様に高電圧時には結晶構造の変化などを起こすと言われている。これら正極材料の充放電に伴う容量低下を抑制するためには、Al₂O₃ やZrO₂などの酸化物で活物質粒子表面をコーティングする、Al やMgなどの元素をドーピングすることが行われている^{6,8,9,10}。特に異種元素のドーピングによって熱安定性の向上も確認されている。いくつかの課題があるものもこれら層状系正極活物質は平均で3 V vs. Li/Li⁺以上の作動電位を有しており、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化に大きく寄与している。一方で、LFP はオリビン構造を有した材料でリチウムイオンを完全に放出可能な正極活物質である^{11,12}。また、酸素-リン間が共有結合しているため酸素脱離が起こりにくく、過充電・高温に晒されても安定であると言われている¹³。しかしながら、LFP はそれ自身の電子伝導性が層状系の正極活物質(LCO: 10⁻³ S/cm)と比較して10⁻⁸ S/cmと低いことが本質的な課題となっている。上記の課題を解決するために、LFP の一次粒子をナノ化することによってリチウムイオンの拡散距離を短くし、表面をカーボンコートすることにより電子伝導性を向上させるなどの方法が行われている。LFP は作動電位が層状系の正極活物質と比較して低く、比重も低いため電池としてエネルギー密度が低くなってしまいが、高安全性であることとNi やCoなどのレアメタルを使用しないという資源リスク、コストが低いという観点から幅広く使用されている。Table 1-1 に各種正極材料の特徴をまとめた。上述した正極材料は用途やその特徴に応じて使い分けられている。

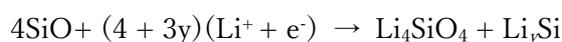
Table 1-1, Characteristic of typical lithium ion battery cathode materials.

Cathode material	Average voltage on batteries [V]	Advantage	Disadvantage	Application
LFP	3.2	High safety Long life	Low energy density	Automotive ESS High power tool
NMC, NCA	3.6	High energy High power Long life	Using cobalt Low safety (High Ni-type)	Automotive ESS High power tool Portable tool
LCO	3.8	High energy High power	Using cobalt High cost	High power tool Portable tool

リチウムイオン電池の負極材料

現在、負極活物質として最も利用されている材料はグラファイトである。グラファイトは、 0.3 V vs Li/Li^+ 以下という低電位環境下においてリチウムイオンをそのグラフェン層間内に吸蔵・放出することによって充放電反応を起こすことが知られている¹⁴。上記で示した式に従うとグラファイトの理論容量は 372 mAh/g と計算することが可能であるが、実際の電池環境下で充電を行うと、グラファイトは初回充電時にその理論容量以上の充電容量を発現する。これは、グラファイトの作動電位が使用される電解液の還元電位よりも卑であるため、溶媒の還元に伴う反応量が加算されるためである。しかし、この初回充電時にグラファイト上で起こる電解液の還元によって生成する分解物がグラファイト粒子上に存在することによって、その後のリチウム吸蔵反応が進行すると言われている。このような電解液の還元分解生成物は固体電解質界面(Solid electrolyte interface, SEI)と言われており、電解液として構成されているカーボネート系溶媒(Ethylene carbonate[EC]など)の還元分解によって安定に形成される¹⁵。SEIは絶縁性とリチウムイオン伝導性を有しているため、一度負極活物質上に形成されると、電解液の継続的な分解が抑制され安定に充放電が可能となる。更に、SEIの構成成分を制御するために電解液に数%の添加剤を加えることも行われている。最も典型的な添加剤として、同じカーボネート系溶媒である Vinylene carbonate(VC)が挙げられる。VCは1~2%の添加でECよりも貴な電位で還元分解を起こし、より熱安定性の高いSEIをグラファイト粒子上に形成すると言われている。その他にも正極活物質を保護するための電解液添加剤なども市場では利用されている。また、グラファイト粒子上をカーボンコートすることによって反応が活性なEdge面の露出を抑制し、電解液の分解を抑制する方法も行われている。リチウムイオン電池の活物質として利用されているグラファイト

は一般的に天然黒鉛と人造黒鉛に分類される。天然黒鉛は天然に産出された黒鉛を利用し、球状加工することによって活物質化される。またそのままでは Edge 面が露出しており電解液の分解反応が起こりやすいためカーボンコートなどが施されている^{16,17}。天然黒鉛は黒鉛化度が高いため、人造黒鉛よりも高容量を発現し、入出力特性にも優れていると言われている。しかしながら、球状加工によって粒子化しているため、充電時の体積変化によって膨張し、電極構造を変化させるという欠点もある。人造黒鉛は有機前駆体を 2400°C 以上の温度で焼成し、黒鉛化を高めることによって合成される。天然黒鉛とは異なり合成時間が長く、プロセスが煩雑になるため一般的にコストが高くなる場合が多いが、粒子形状・サイズや粒子表面状態を制御することが可能なので、電池としては長寿命化しやすい傾向である。その他のカーボン系活物質としてハードカーボンなどが、HEV などの高入出力用途で使用されている。カーボン系以外の活物質で代表的なものとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)、Si、SiO が挙げられる。LTO は、作動電位が約 1.5 V vs Li/Li⁺ とグラファイトと比較して高いため、急速充電時のリチウム金属の析出や電解液の分解反応が起こりにくいため長寿命、高入出力特性に優れた 2V クラスのリチウムイオン電池を構築することが可能である¹⁸。また、LTO 自身が放電状態では絶縁物のため金属コンタミなどで電池が内部短絡を起こしても、LTO が絶縁化し電池の発熱を抑制する機能も有している¹⁹。その他にも LTO 結晶構造内にリチウムイオンを吸蔵しても体積変化がほとんど起こらないことが分かっており、電極構造が充放電によって変化しづらいことも長寿命化に寄与している。Si、SiO は 1V vs Li/Li⁺ 以下に作動電位を有する活物質で、リチウムイオンと合金・脱合金化することによって充放電反応が進行する。グラファイトや LTO などの負極活物質が結晶構造内の隙間にリチウムイオンが入ることによって吸蔵されるメカニズムとは異なり、Si 系の活物質は Si-Si 共有結合間を切断し、リチウムと合金化することにより充電反応が進行する。Si 金属が $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ まで充電が進行した場合 ($\text{Si} + 4.4\text{Li}^+ + 4.4\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Si}$)、理論容量は 4200 mAh/g と非常に大きな値を示すため、リチウムイオン電池の次世代負極材料として注目されている²⁰。しかしながら、多くのリチウムイオンを吸蔵するため充放電に伴う体積変化が大きく、Si では最大 400 % の体積膨張を示すことが報告されている。この体積変化によって、電極構造が崩壊、Si 粒子自身が割れてしまうことによって、SEI で保護されていない部分が新たに露出してしまい、継続的な電解液分解を引き起こしてしまうことが大きな課題となっている。SiO は酸化シリコンの一種であり一般的に高温環境での Si と SiO_2 の反応により SiO ガスを生成し、蒸着するなどによって合成される。SiO はアモルファス構造を取るはずであるが、1123 K 以上では不均化反応 ($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$) が進行することにより、 SiO_2 マトリックス中にナノサイズの Si が分散したような構造を示す場合もある。初回充電に関するメカニズムは諸説あるが、以下に Reynier らにより報告された反応式を示す^{21,22}。



ここで、リチウム合金量 y が 3.25 であれば初回充電容量は 2090 mAh/g となるが、共に生成するリチウムシリケート Li_4SiO_4 は可逆的に酸化されにくいため不可逆容量として消費

され、結果として放電容量は 1482 mAh/g となりクーロン効率は 70.9 %と計算できる。Si 単体と比較して体積変化が 200%程度と低いとため有望な負極材料である。

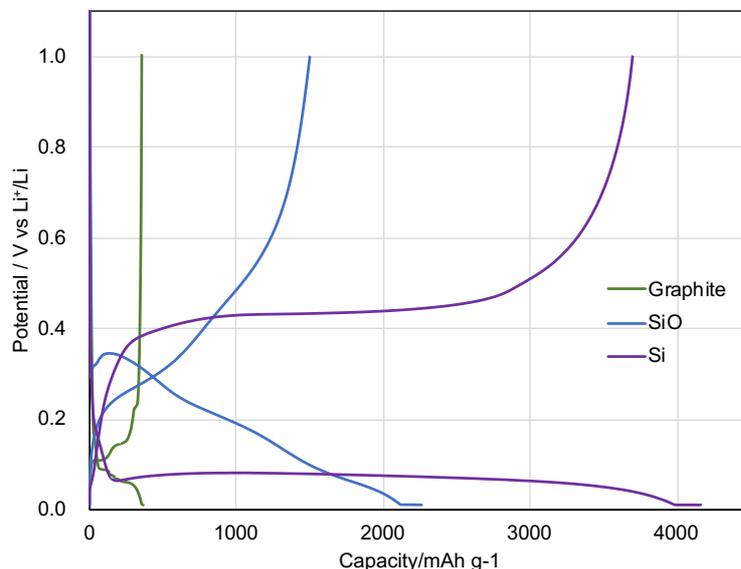


Figure 1-2 Typical initial charge-discharge curves of graphite, SiO and Si anode.

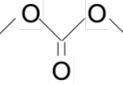
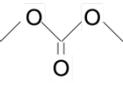
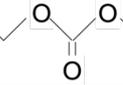
Figure 1-2 にグラファイト、SiO、Si 負極の初回充放電カーブを参考に示す。Si とグラファイトは 90%以上の初回クーロン効率を示すのに対して、SiO は上記で示したように 70%程度のクーロン効率しか得られない。容量とクーロン効率の観点からは Si 負極を使用することが望ましいが、上述したように体積変化の観点からは SiO 負極を使用した方が電池の寿命を確保できる可能性があるため、電池の設計によって使い分けることが重要である。現在ではこれら Si 系活物質はグラファイト負極に添加することによって利用されている。

リチウムイオン電池の電解液

リチウムイオン電池の電解液には、 $1.0\sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度の lithium tetrafluorophosphate(LiPF_6)をカーボネート系溶媒に溶解させたものが一般的に使用されている。そのイオン伝導度は 25 度で 10 mS/cm^2 程度の値を有している。リチウムイオン電池の電解液として求められる要件として、電池が使用される温度環境下で凍結・蒸発を起こさず高いイオン伝導度と低い粘性を示し、また電位窓が広く、十分な SEI 形成能力を有していることが挙げられる。これらの条件を単一の溶媒で満たすことは困難であるため、高誘電率な溶媒と低粘度な溶媒を混合し、添加剤を加えることによって実現している。高誘電率な溶媒はリチウム塩を十分に溶解させるために使用され、主に環状系カーボネート溶媒の EC が使用されている。しかし、EC は融点が $38 \text{ }^\circ\text{C}$ と高いため、単一で使用されることは無く、低粘度な鎖状系カーボネート溶媒と組み合わせて使用される。代表的な鎖状系カーボネート系溶媒として dimethyl carbonate(DMC)、diethyl carbonate(DEC)、ethyl-methyl

carbonate(EMC)が挙げられ、これらを任意の比率で混合することによって低温領域でのイオン伝導度を確保することが行われている。

Table 1-2, Conventional solvent of electrolyte for lithium ion batteries.

Solvent	Structure	Melting point/ [°C]	Boiling point/ [°C]	Flash point/ [°C]	Dielectric constant(25°C) [-]	Viscosity(25°C) / [mPa s]
Ethylene carbonate		38	244	152	90	1.9(40°C)
Propylene carbonate		-49	242	132	65	2.5
Dimethyl carbonate		4	90	17	3.1	0.59
Diethyl carbonate		-43	126	25	2.8	0.75
Ethyl methyl carbonate		-55	107	23	3.0	0.65

鎖状系カーボネート溶媒は環状系カーボネート系溶媒と比較して低粘度・低融点という特徴を有しているため混合比率を高めたいが、誘電率が低いためリチウム塩の解離が十分に行えず、イオン伝導度を低下させてしまうことに繋がるため、電池設計や用途に応じて比率は随時検討されている。添加剤としては先に挙げた VC 以外にも Fluoroethylene carbonate(FEC)も SEI 形成剤として利用されている²³。添加剤はリチウムイオン電池に様々な機能を持たすことが可能なため、用途に応じて使い分けられている。SEI 形成剤としての添加剤以外にも、過充電防止剤としてビフェニルなどが使用されていたり、難燃剤としてリン酸系溶媒が使用されている^{24,25}。リチウムイオン電池の更なる性能向上のために、固体中でのリチウムイオン伝導度が高い固体電解質や電解液の漏液を抑制するためにゲル電解質なども最近では開発検討されている^{26,27}。

リチウムイオン電池は正負極、電解液以外にもセパレータや外装材などの様々な部材から構成されており、高性能化や高安全性を実現するために日々検討されている。

4. リチウムイオン電池の開発動向と課題

リチウムイオン電池の用途として、現在最も注目されているものは EV、HEV、PHEV などの電動車の電源への利用である。特に各地域の環境対策として EV への適用が急速に進められている。リチウムイオン電池を EV に適用する際に必要となってくる電池特性として安全性はもちろんのこと、自動車としての利便性をガソリン車と同程度とするために十分な航続距離と短時間での充電を実現するための高エネルギー密度及び高入力特性も重要となっている。これら 3 つの電池特性をこれまでのリチウムイオン電池の技術を使って実現しようとした場合、それぞれがトレードオフの関係になっており、例えば、エネルギー密度を

上げると電極厚みが増加してしまうため大電流を流すことが出来ず入力特性は必然的に低下してしまう。また、内部短絡などの異常時に発生する熱量も増加し、発火などのリスクも高まるため安全性も低下してしまうなどのリスクも伴う。またこれらの課題を解決するだけでなく、今後はリチウムイオン電池に使用されているレアメタルなどの資源リスクの高い元素の使用量を減らすことや環境負荷の低い電池製造プロセスも要求されている。これらリチウムイオン電池の現在の開発動向とそれら新技術の課題について材料に着目した内容を下記に記載する。

遷移金属酸化物正極の開発動向

まず高エネルギー密度化については正負極の活物質を高容量・高電圧作動なものに置き換えることが検討されている。原理的には重量もしくは体積当たり吸蔵・放出することが可能なリチウムイオンの量を増やすことによって高容量化が図られている。正極については高容量化と高電位作動化の2つのアプローチで検討が行われている。EV用途としてはレアメタルであるCoの利用量下げるためにLCOは使用されず、NMC、NCA、LFPが主に利用されている^{28, 29}。構造中のNiの酸化還元反応によって容量発現するNMCやNCAの高容量化のためには、構造内のNi含有比率を増やすことで達成可能である。例えば、NMCのNi:Mn:Co比率は1:1:1(NMC111)から現在では5:3:2(NMC532)→6:2:2(NMC622)→8:1:1(NMC811)とNi比率が高まり、遷移金属中のNi比率は8割を超える程になっている。Figure 1-3にNMC532, 622, 811正極の充放電カーブを示す。NMC111が150 mAh/g程度の容量であるのに対して、NMC532は160~170 mAh/g、NMC622は170~180 mAh/g、NMC811では190 mAh/g以上の容量を発現し、高容量化に大きく寄与している。

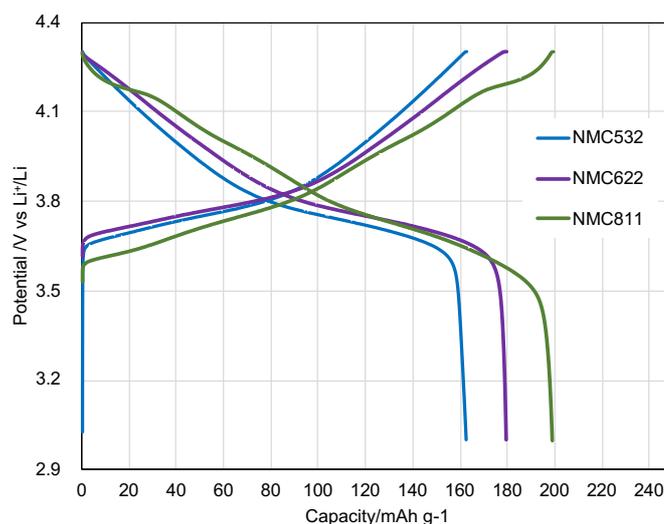


Figure 1-3 Typical charge-discharge curve of NMC532, 622 and 811 cathodes.

更にこれらを通常の4.3 V vs Li/Li⁺上限電圧ではなく4.4~4.6V vs Li/Li⁺まで充電電圧を引き上げる検討も行われている。また高Ni比率とすることでCoの量を低減することも同

時にできるので、コスト削減と資源リスクの低減も図っていると言える。遷移金属を Ni だけにした層状系の正極活物質 LiNiO_2 (LNO)は、200 mAh/g 以上の非常に高い容量を示すとされている。NMC も高 Ni 比率化によって活物質としての性質も LNO に近似してくると報告されており、電池に適用した際にいくつかの課題が挙げられている。例えば、高 Ni 比率の正極は熱分解時の熱発生量が他の層状系正極と比較して高いため、適用によって電池の安全性を損なう可能性もある³⁰。その他にも大気中の水分と反応して、活物質粒子表面に高抵抗な炭酸リチウム(Li_2CO_3)を形成しやすいことも報告されており取り扱いにも注意を払う必要がある³¹。これらの課題を解決するために、異種元素のドーピングや無機物等で表面コートする対策などが行われている。特に上記で述べた Mg や Al などの異種元素ドーピングは低コストで熱分解の発生温度を高温側にシフトさせるなど非常に効果的である。またその他にも Dahn らによって単結晶系正極活物質の電池寿命に対する有効性も多く報告されている⁹⁸⁻¹⁰¹。一般的に用いられる多結晶系 NMC532 の活物質と比較して、単結晶系 NMC532 は一次粒子径が増加するため活物質固体内の Li^+ 拡散性が低下し、同じ電流レートにおいて比容量が減少する傾向にあるが、高電圧及び高温作動においては電池寿命が向上する傾向を示し、それは Al_2O_3 コートした多結晶系 NMC532 よりも向上する傾向を示した。著者らは、単結晶系正極活物質は長期充放電後も抵抗増加や電解液の分解の要因となる粒子のクラックが抑制されていることを電極断面観察で確認した。また、Co-free 単結晶系 LNO 活物質の合成についても検討が行われているが、単結晶状態の正極を得るために焼成温度を上げる必要があり、Li 層への Ni の混入が発生し比容量が多結晶系と比較すると低下する課題がある¹⁰²⁻¹⁰³。その他にも Arumugum らは、Co-free $\text{LiNi}_{0.883}\text{Mn}_{0.056}\text{Al}_{0.061}\text{O}_2$ (NMA)を合成し、同程度の Ni 含有量である $\text{NMC}(\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.055}\text{Co}_{0.055}\text{O}_2)$ 、 $\text{NCA}(\text{LiNi}_{0.883}\text{Co}_{0.053}\text{Al}_{0.064}\text{O}_2)$ と比較を行い、寿命性能の向上と充電状態における熱分解温度の高温側へのシフトを報告した。電気化学的に不活性な Mn^{4+} と Al^{3+} の導入によって、充放電時の結晶格子体積変化を低減し、活物質粒子のクラックを抑制したことが寿命向上に寄与したと考察している¹⁰⁴。上記のように NMC 正極活物質の充放電における粒子のクラックを抑制することは電池寿命の向上に大きく寄与していると推定される。これら正極活物質のクラックについて Kondrakov ら¹⁰⁵は、NMC111 及び NMC811 を比較することにより解析している。In-situ XRD の解析結果から、NMC811 は充電末期(4.04V vs Li/Li⁺以上)に c 軸方向の収縮が NMC111 よりも大きく、粒子のクラックを引き起こしていることを明らかにした。正極内の Li 脱離量が $1 > x(\text{Li}) > 0.5$ の範囲では Li 脱離に伴う酸素の電子の遮蔽効果が支配的となって、c 軸方向は増加するが、 $x(\text{Li}) < 0.5$ の領域では酸素の有効電荷が減少し、層間の反発が減少し c 軸方向は収縮すると考えられ、結果として同じ作動電圧範囲で Li 脱離量が多い NMC811 は 4.04 V vs Li/Li⁺[$x(\text{Li}) < 0.5$]以上の充電末期において、c 軸方向の収縮が NMC111 よりも大きくなったと考察している。このように c 軸方向の収縮は防ぐことができないため、Dahn らによる粒子形状の単結晶化による粒子クラックの抑制以外にも元素ドーピングによる粒子形状の制御を行うことも報告されている。Park ら¹⁰⁶は、

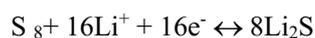
LiNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O₂ にホウ素をドーブし、活物質合成時の結晶成長の方向を制御できることを報告している。DFT 計算からホウ素ドーブによって(003)面の表面エネルギーの低下が得られ、結果としてその方向に優先的に結晶成長したアスペクト比の高い一次粒子で構成された二次粒子が得られたと考察している。このように作製した正極は非ドーブ時と比較して、粒界が少なく、充放電後の粒子クラックが抑制されている。このように構造安定化が図られた NMC622 や NMC811 は既に市場に導入され始めている。LFP 系統の活物質はリチウムを完全に引き抜くことが可能であるため、これ以上の高容量化は困難である。従ってこれら材料の高エネルギー密度化は、Fe に対してより高電位で作動する元素に置き換えることにより高電位作動化によって図られている。Fe を Mn もしくは Co に置き換えた LiMnPO₄(LMP)や LiCoPO₄(LCP)は、LFP が 3.4 V vs Li/Li⁺に平坦な作動電位を有しているのに対して、LMP が 4.0 V vs Li/Li⁺、LCP が 4.8 V vs Li/Li⁺と作動電位が向上することが知られている^{32,33}。しかしながら、LMP では Mn の溶出が起ることや LCP では Co を使用する必要があるなど実用化には課題が依然として残っている。

硫黄系正極の開発動向

上記までの酸化物やリン酸系正極以外にも、硫黄を代表とした第 16 属元素の検討も幅広く行われている。これらの材料は遷移金属などの重い元素を含んでいないので、重量当たりの理論容量が非常に高いことが特徴である。また資源的な制約も無いのでレアメタルフリー正極としても注目されている。16 属元素の中で二次電池の正極として最も有望な材料は硫黄であり、幅広く研究が行われている³⁴。

本研究の第 4 章においても取り扱っている硫黄正極についての開発動向について記載する。従来提案されてきたリチウム遷移金属酸化物正極は、化合物中に金属元素を含むという点から、理論容量の向上には何れ限界が来ることが予想されている。また、遷移金属の中には Co などのレアメタルを含む場合もあることから、コストの不安定化が懸念されている。このような考えもあり、近年では硫黄を正極とする研究が盛んに行われている。硫黄を正極材料として扱う研究は 1970 年代後半から Brummer ら³⁵ や Yamin ら^{36,37} などのグループによって行われており、電極材料としては決して新しい部類に入るものではない。

硫黄は、常温大気圧下では S₈ という環状の分子構造で存在することが知られている。リチウムイオンを反応キャリアとした場合には、以下に示す反応式で充放電反応が進行する。



式からわかるように、その理論容量は 1672 mAh g⁻¹ という極めて高い値を示す。反応電位は約 2 V vs. Li/Li⁺ 程度でリチウム遷移金属酸化物正極と比較して低い値であるが、軽量化が見込まれているため次世代正極材料として有望である。さらに、硫黄は資源として豊富であり、化石燃料の精製時に副生成物として容易に得られる利点が挙げられる。これらが硫黄を正極として取り扱う最も大きな理由である。以下において、正極は硫黄、負極はリチウムから構成されるリチウム/硫黄電池に関する概要を述べる。

Figure 1-4 にリチウム/硫黄電池の充放電カーブの一例を示す。まず、2.4-2.3 V vs. Li/Li⁺における1段目のプラトーにおいてS₈分子が還元によって開裂し、Li₂S₈、Li₂S₆を形成する。さらに、2.1 V vs. Li/Li⁺付近の2段目のプラトーに到達する前の緩やかな反応においてLi₂S₄を形成し、2.1 V vs. Li/Li⁺のプラトーにおいてLi₂S₂、Li₂Sに還元されるとというのがエーテル系電解液で確認されている放電メカニズムである³⁸。充電過程ではLi₂S₂、Li₂Sの電子伝導性が低いため充電初期に大きな過電圧を伴いながら、S₈への酸化反応が進行する。図に示しているように放電容量に対して過剰に充電される過充電が確認されることがある。これは、後述するレドックスシャトル反応と言われるものに起因している。硫黄正極は上記のように他の電極材料とは異なり、多くの段階的な酸化還元過程を経るため、実際には不均化反応も伴いながら充放電反応が進行すると言われており、詳細なメカニズムに関しては今後も検討が必要である。例えばNazerら³⁹によると、硫黄正極の充放電メカニズムは使用する電解液の溶媒によって異なることを報告している。

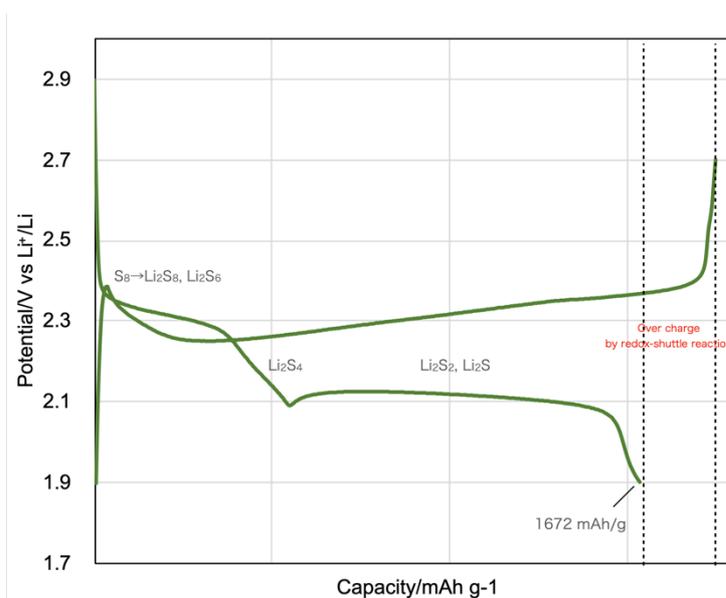


Figure 1-4 Typical charge-discharge curve of sulfur/lithium system battery with ether-based solvent electrolyte

硫黄を正極材料として扱う場合、充放電中に起こり得るいくつかの課題を克服しなければならない。大別して、(1) 活物質の反応中間体であるリチウムポリスルフィド Li₂S_n (n=1-8)の一部が電解液中に溶出してしまいレドックスシャトル反応を誘発する、(2) 溶出したLi₂S_nは電解液の種類によっては不可逆的な反応を起こす、(3) 180%という比較的大きな体積変化、(4) 乏しい電子伝導性 (5 × 10⁻³⁰ S cm⁻¹)に分けることができる⁴⁰。これらの問題のため、リチウム/硫黄電池を高い利用率を保ったまま長期間、安定に作動させることは困難である。特に、(1)、(2)はリチウム/硫黄電池の実用化を阻んでいる大きな要因であ

とも言える。 Li_2S_n の溶出に伴い発生するレドックスシャトル反応は、充放電過程における溶解性の $\text{Li}_2\text{S}_{8-4}$ 形成に起因している。硫黄正極は充電時に、 $\text{Li}_2\text{S}_{1-2}$ が $\text{Li}_2\text{S}_{4-8}$ に酸化されると電解液中に溶出してしまう。その際、ポリスルフィドアニオン S_n^- は電解液中を拡散しセパレータを経由し、リチウム負極上に到達する。そして、 S_n^- はリチウム負極上で還元され Li_2S として堆積する。その後、リチウム負極上の Li_2S は電解液中の S_n^- によって化学的に酸化されて溶解性の Li_2S_n^- を再度形成してしまい、電解液中に溶出する。結果的に、硫黄正極側で Li_2S_n^- が S_8 に最終的に酸化されるのに過剰な電流が流れてしまい、結果として過充電を引き起こしてしまう。これら一連の現象がレドックスシャトル反応のメカニズムであると言われている³⁸。実用的な観点から見ても、レドックスシャトル反応によって電池の正確な実容量が予測しにくく、急激に容量低下が起こってしまう事実は大きな問題となり得る。

硫黄正極の可逆容量低下は、リチウムポリスルフィドの溶出や硫黄の絶縁性などの問題に起因していることは明らかである。これらの問題、特に溶出反応を抑制するための研究が近年では多く行われており、複合体合成及び電解液設計、セルデザインの様々なアプローチが幅広く研究されている。

まず、複合体の合成として硫黄を多孔質材料の細孔内に担持することが多く行われている。大気圧化において、硫黄は 115°C 付近に融点を有しており、 $150\text{-}160^\circ\text{C}$ 程度で粘性が最も低下するため、その性質を利用して細孔内に硫黄を毛管現象によって担持する方法が一般的に行われ、最も容易である⁴¹。多孔質材料の種類は、炭素系材料から金属酸化物などで特に限定されていないが、細孔サイズや官能基などの化学的相互作用が溶出抑制に対して大きな効果があることが明らかになってきている。例えば、細孔サイズに関しては細孔径があるサイズで分布していることが望ましく、大きさはメソ孔領域以下であることが効果的である。Gao ら^{42,43} は 1 nm 以下のマイクロ孔、Nazar ら⁴¹ は 3 nm 程度のメソ孔を有する炭素材料に硫黄を担持することを検討し、両者とも良好なサイクル安定性を引き出すことに成功している。しかしながら、これら細孔サイズが異なる各炭素材料と複合化した硫黄正極の充放電カーブは明確に異なっており、特に硫黄-マイクロ多孔性炭素複合体においては Figure 1-4 に示した放電カーブに見られた $2.4\text{-}2.3\text{ V vs. Li/Li}^+$ 付近のプラトー領域がなく、反応全体に渡り緩やかなプラトーを有している。また、この複合体は硫黄正極でありながら、 100% に近い充放電効率を示し、 500 サイクル間にわたって大きな容量低下なしで充放電可能であることから、溶出反応をほぼ抑制していると言われている。さらに、硫黄正極に通常適用できないカーボネート系溶媒も電解液として使用できることも特徴である。しかしながら、硫黄の担持量が現状では複合体中 57% が最高値であることから、更なる材料開発が望まれている。一方、硫黄-メソ多孔性炭素複合体では、可逆容量は 1000 mAh g^{-1} 以上を示しているが、リチウムポリスルフィドの溶出反応を抑制することはできなかった。上記のように、硫黄を担持する細孔サイズが異なると充放電挙動も変化しており、メカニズム的な解析も要求されている。エネルギー密度の観点から考えると、細孔容積を多くし硫黄の担持量を増やすためには、メソ多孔性材料を使用すべきであるが、現状では困難であると言える。一方、化

学的相互作用を利用することにより、リチウムポリスルフィドを安定化させる方法も提案されている。Cui ら⁴⁴ は、Polyaniline (PANI) や Polypyrrole (PPY)、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) の各導電性高分子で硫黄をコートすることによって複合体を作製し、PEDOT が最も優れたサイクル安定性を示すことを明らかとした。硫黄と多孔質材料を複合する以外にも、有機物の炭化物と硫黄が複合された sulfurized carbon も検討されている⁴⁵。代表例として、ポリアクリロニトリル (PAN) と硫黄を複合化した SPAN があり、Wang らによる報告後、He ら^{46,47} や Buchmeiser ら⁴⁸、Chen ら⁴⁹ などのグループから多数検討されている。PAN は、300 °C 以上では脱水素とともに環化反応が起こる。その際、硫黄が共存していると PAN の環化反応と同時に硫黄が取り込まれると考えられている。この SPAN 正極は、通常の硫黄正極に見られるような 2 段階の放電プラトーを示さず、1 段階の緩やかなプラトーを示す。この点は、硫黄とマイクロ多孔性炭素と複合した場合と類似した挙動ではあるが、詳細なメカニズムは解明されていない。しかしながら、硫黄-マイクロ多孔性炭素と同様に SPAN はカーボネート系であっても安定に充放電することが可能であり、1000 サイクル間の充放電を安定に作動させた例もある⁵⁰。

電解液設計に関しては、リチウム負極上でのポリスルフィドアニオンの還元を防ぐための保護被膜形成効果のある添加剤や溶出反応を抑制するためにイオン液体やフッ素系溶媒、溶媒和イオン液体、“Solvent in salt”と呼称されている高塩濃度電解液などを使用することが試みられている。まず、添加剤に関しては主にリチウム塩を添加することが行われており、LiNO₃ がリチウム負極上で効果的な被膜を形成することが Mikhaylik らによって提案されて以来、多くの研究で使用されている⁵¹。その他に提案されている添加剤としてのリチウム塩は、LiBOB⁵²、LiI^{53,54}、LiFSI^{55,56} などがあるが、報告例は少ない。しかしながら、リチウム負極の溶解/析出に伴い電解液の分解は継続的に起こるため、これらの添加剤が常に消費されることや作動電圧によっては硫黄正極側での分解が起こることが課題となっている。また、あらかじめ Li₂S_n を添加しておくことで、電解液中のリチウムポリスルフィド濃度を飽和に近づけ、電極側からの溶出を防ぐ方法も提案されており、優れた特性を引き出すことに成功しているが、Li₂S_n の合成に出発原料として Li₂S が必要ということもあり、扱いやコストに問題がある⁵⁷。溶出反応抑制を目的として近年提案されているイオン液体⁵⁸ やフッ素系溶媒ベースの電解液⁵⁹、電解液中で溶媒和していないフリーな溶媒を限りなく少なくした溶媒和 IL^{60,61} や Li₂S_n 添加と類似した目的で提案されている高塩濃度電解液⁶² は、電解液の粘性が高いことやイオン伝導度が低いことによる乏しいレート特性や室温環境以外における充放電挙動が明らかでないなど、根本的な解決に至っていない。また、溶出したポリスルフィドアニオンは電解液成分によって電気化学的あるいは化学的に不可逆反応を起こしてしまい、急激な性能低下を引き起こしてしまうことも問題として挙げられている。例えば、現行の LIB に使用されているカーボネート系溶媒を代表として、LiBF₄ 塩、FSI アニオンを有する IL などが既に適用が難しいことが明らかとなっている⁶³⁻⁶⁶。カーボネート系溶媒においては、ポリスルフィドアニオンがカーボネート溶媒に対して求核攻撃するこ

とによってチオエーテルなどの有機硫黄化合物を化学的に生成してしまうことが問題となっている。また、硫化リチウムを正極とした場合の初回活性化分極を低く抑えるために、レドックスメディエーターを添加剤として利用する報告も為されている。レドックスメディエーターとして、例えばハロゲンを含む塩やフェロセン類などの一定の酸化還元電位を有する触媒を電解液に少量添加することによって、 Li_2S の初回酸化を容易にすることが可能となる⁵⁴。

硫黄系正極は課題に対して非常に多岐に渡る改善案が提案されているが、今後は実用化に向けて各種方策の選定が必要になってくると考えられる。

負極材料の開発動向

負極材料については Graphite だけでなく Si, SiO などの高容量系活物質の利用が進められている。既に市場では Si や SiO が数%添加されたリチウムイオン電池が登場している。更なる高エネルギー密度化のためには、これらのシリコン系材料の負極中での割合を増やすことが必要となっている。一方でこれら材料はグラファイトと比較して、重量当たりのリチウム吸蔵量が高容量である利点があるものの、リチウム吸蔵放出に伴う体積変化が大きいため、それらに付随して起こる種々の問題による電池容量低下が課題となっている。このような課題を解決するために Si をナノ粒子化することが主に行われている。活物質のナノ粒子化によって体積変化量の絶対値を小さくすることができるため、粒子の割れや電極の崩壊などを抑制することが可能となる。しかしながら、粉碎などによって粒子径を小さくすると粒子の比表面積が増加してしまうため初期に起こる電解液の不可逆的な分解が多量になる、水系プロセスで電極スラリーを作製する際に Si 表面で水素発生が起こるなどの課題が出ている^{67, 68}。このような課題を解決するためにグラファイトとのコンポジット化が一般的に行われている。グラファイトに Si ナノ粒子を担持し、更にカーボンコートによって過度な反応性を低減するという方法は寿命特性と高エネルギー密度化に対して効果的であり、市場にも投入され始めている。 SiO は Si と比較して体積変化が小さく、粒子のナノ化を行わなくても粒子が割れにくいという利点のため代替として利用されている。 SiO を利用する際の課題として、Si に対する酸素量の増加とともに初回充電時に不可逆的にリチウムシリケートの形成量が増加してしまうため、結果として不可逆容量が増大してしまう。 $\text{Si}:\text{O}=1:1$ の場合、初回クーロン効率は 70-75%程度と報告されている⁶⁹。このような初回不可逆容量を低減するために、電池を充放電する前に不可逆容量に相当する Li^+ を外部から導入する方策が行われている。本論文ではこのことを Li プレドープと呼ぶ。プロセスの面では、リチウム金属箔や粉末を用いることによって不可逆容量分を低減するやり方がある^{70, 71}。しかしながら、反応性の高いリチウム金属を取り扱うことになるため生産性が悪化する、プレドープの管理が煩雑になる、プロセス煩雑化によりコスト増などの課題がある。材料面では、 SiO とリチウム源を用いて合成を行い、予めプレドープしておくことが行われている²²。この方式であれば電池製造プロセスは変更する必要無く利用することが可能となる。 SiO

は初期の不可逆容量を低減出来ればリチウムイオン電池の負極に高添加が可能となってくるためプレドープ技術の確立が今後の重要な開発要素である。Reynierらは、プレドープ SiO を負極に 20%添加し、NMC622 正極と組み合わせることによって 230 Wh/kg の 21700 型円筒電池を試作し、25 度において 500 回サイクル近い充放電で 80%以上の容量保持率を示すことを報告した。得られた結果を用いて、セパレータ及び集電箔の薄膜化、正極に NMC811、活物質ロード量の増加によって 21700 型円筒電池のエネルギー密度は 267 Wh/kg まで高められることを算出した²²。

また、急速充電性能については Si 系材料の利用だけでなく従来の Graphite を用いても検討が進められている。Chengらは天然黒鉛の dry-air による酸化熱処理(750-850°C)によって天然黒鉛をエッチングし、黒鉛粒子表面から内部に multi-channel が導入できることを報告している¹⁰⁷。この処理によって黒鉛粒子の孔体積の増加と天然黒鉛が元々有しているミクロ孔や欠陥の除去とともに結晶性の向上が確認され、初期クーロン効率の向上と急速充放電特性の向上が可能であるとされている。また著者らは、このような Graphite の表面エッチングの方法として、活性炭作製などに一般的な KOH を用いた高温焼成についても検討を行っている¹⁰⁸。Dry air による高温酸化エッチングと同様に黒鉛粒子表面に大きな孔が形成され Li⁺のアクセスサイトが増加し、急速充放電特性が向上したことを報告した。また、KOH エッチングによって黒鉛表面の C-O 官能基が増加したが、初回クーロン効率の低下には影響を及ぼさないことも確認している。

Si 系材料の急速充放電性能について、Panらは Si(粒径< 80 nm)と SiO(粒径 3~4 μm)の比較を行なった¹⁰⁹。ハーフセルを用いた入出力試験を行い、入出力どちらについても SiOの方が高い特性を示すことを明らかにした。EIS 及び GITT による固体内 Li⁺拡散係数を見積もったところ、Si は 10⁻¹²-10⁻¹¹ cm²/s(EIS), 10⁻¹²-10⁻⁹ cm²/s(GITT)である一方、SiO は 10⁻¹²-10⁻¹⁰ cm²/s(EIS), 10⁻¹¹-10⁻⁸ cm²/s(GITT)の値が得られた。また、拡散係数は Li_xSi 内の Li 量(x)と相関性があり、Si 系活物質の充電時よりも放電時の方が拡散係数は高くなる傾向があることが確認された。著者らは SiO の方が固体内 Li⁺拡散係数が高い理由として、初期に SiO 内部に形成される Li₄SiO₄の高い Li⁺伝導性が寄与していると考察している。Si 負極の電池特性改善として Wangらは、ステンレス基板上に気相成長法によって相互に連結した Silicon ナノワイヤーを成長させ、さらに HF による多孔質化と CVD によるカーボンコートを行なった¹¹⁰。このように作製した Si を直接電極として用いて、ハーフセルにおいて初回クーロン効率が 93.8%と高い値を示すだけでなく、急速充電性能と高い充放電サイクル寿命を示すことを報告した。合成した Silicon ナノワイヤーをステンレス基盤から剥離させ、活物質粉末として用い、通常のスラリー法によって作製した電極と比較したところ、初回クーロン効率と充放電サイクル寿命の低下が見られたことから、集電箔として機能しているステンレス基盤上に直接気相成長によって成長させた Silicon ナノワイヤーが強固に接続していると考察した。またカーボンコートも初回クーロン効率と急速充放電性能の向上に寄与していることも確認した。Si 系負極は体積変化などの課題を抱えているが、高い理論容

量を兼ね備えていることから、負極中への含有量を今後増やしていくためにはこれまでのリチウムイオン電池の常識に捉われない電極設計が必要になってくると考えられる。

Graphite や Si 系負極だけでなく LTO に代表される酸化物系負極の検討について近年最も注目されているのがチタン-ニオブ酸化物である。特に TiNb_2O_7 (TNO) から構成される酸化物は LTO と同様に 2.0-1.0 V vs Li/Li⁺ で充放電反応が起こるだけでなく理論容量が LTO よりも高く、原料にリチウムを含んでいないため製造コストが低減できる可能性があるとして注目され研究が進められている¹¹¹。Ti⁴⁺/Ti³⁺、Nb⁵⁺/Nb³⁺ の酸化還元反応が起こり、 $\text{Li}_5\text{TiNb}_2\text{O}_7$ までリチウムが吸蔵された場合 388 mAh/g の理論容量を示す。これは Graphite 負極の 372 mAh/g よりも大きな値である。また、その真密度と体積当たりの理論容量は TiNb_2O_7 が 4.33 g/cm³、1680 mAh/cm³、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が 3.48 g/cm³、580 mAh/cm³、Graphite が 2.22 g/cm³、837 mAh/cm³ であることから、TNO 負極を用いた電池は Graphite 負極を用いた電池よりもコンパクトにできる可能性があるとして EV 用途への適用可能性が期待されている。また、作動電位が高くリチウム金属の析出も起こらないため安全性についても優位であると言える。Takami らは、 TiNb_2O_7 を固相反応によって合成し、さらにカーボンコートした TNO を作製した¹¹²。結晶性の高い TNO が得られ、理論容量に近い 341 mAh/g の可逆容量が得られたことを報告した。このように作製した TNO を用いて NMC622 と組み合わせた 49Ah 級のリチウムイオン電池を作製し、エネルギー密度は 138 Wh/kg, 350 Wh/L となり、NMC/LTO 電池の 90 Wh/kg, 177 Wh/L から大きく向上した。電池性能については、10C での充電により 5.5 min で 90% まで充電可能であるだけでなく 25°C の充放電サイクル耐久性は 7000 サイクル後も 86% の容量保持率を示すことを確認した。

リチウムイオン電池の高エネルギー密度、急速充放電性能の向上には Graphite 以外にも上記で示したような Si 系や酸化物系負極の利用が今後は増えてくると想定される。

電解液の開発動向

電解液は正負極間でリチウムイオンを速やかに伝導する機能だけでなく、正負極上で安定な SEI を形成し、充放電中の電池の劣化やガス発生を抑制することも機能として必要となっており、高機能化が要求されている。例えば、シリコン系負極は充放電による体積変化が大きい膨張収縮による SEI の崩壊によって新たに露出した活物質の表面などで新たに電解液が分解してしまう。このような継続的な電解液の分解を抑制するために、シリコン系電極において物理的な形態変化に対しても安定に存在する SEI を形成できるような添加剤などは今後より重要性を増していくと考えられる。Graphite に一般的に使用される VC 以外にもフッ素系の溶媒添加剤はシリコン系電極上に安定な SEI を形成することが多数報告されている^{72,73}。また、正極側では上限電圧の引き上げに伴い耐酸化性に優れた溶媒や高電圧化における遷移金属の電解液への溶出を抑制する添加剤を適用することが必要となっている。例えば、ニトリル系(CN 系)の溶媒が正極上に SEI を形成することにより遷移金属の溶出を抑制することが報告されている⁷⁴。また、これらの長寿命化のための電解液添加剤設

計の他にも、近年更に重要となっている急速充電性能や低温での作動安定性を向上させるための電解液も登場している。メチルアセテート(MA)などの低粘度溶媒を主溶媒とした電解液はイオン伝導度が広い温度範囲に渡って非常に高いため、急速充電性能と低温作動安定性の向上を両立する可能性が高いことが報告されている⁷⁵。DahnらはLiPF₆とMAからなる電解液の物性と電池特性の評価を行なった。一般的なカーボネート系溶媒であるDMCと比較すると、イオン伝導度が最大となる2 mol/kgのLi塩濃度において20°CでMA系は25 mS/cm, DMC系は9.2 mS/cmを示した。種々の解析から、MA系はLi⁺に対する溶媒和数がDMC系よりも低いため溶媒和殻サイズが小さく、また溶媒和力が小さいことが粘性の低下に寄与し、結果として高いイオン伝導度を示したと考察している。一方電池特性については、SEI形成能力の無いMA系溶媒単独では充放電が出来なかったものの、FECを混合することによってNMC532/Graphiteパウチセルが安定に充放電可能であることを示した。20°Cにおける充放電サイクル試験で1400サイクル後98%の容量保持率を示すだけでなく、NMC532で29 mg/cm²の高目付電極においても高い急速充放電特性を示し、-10°Cの低温においても安定した充放電を示すことを報告した。MA系の低い粘性が寄与していることが分かった。また低温作動領域拡大のために、Liらは一般的なカーボネート系溶媒を用いて検討を行なっている¹¹³。ECに対して、融点の低いPCとEMCを共溶媒として、EC-PC-EMC(1:1:8 weight)の比率において-40°Cでの放電特性が最大となることを報告した。1Ah級のNMC/Graphiteパウチセルにおいて-40°Cでの1C放電が可能だけでなく、-30°Cでの充放電サイクルも安定に行えることも示した。上記のように高いイオン伝導度を幅広い温度で保つことができる電解液の設計によって、急速充放電だけでなく高エネルギー密度な電池の安定な作動を実現できる可能性があると言える。

リチウムイオン電池の安全性に対する課題

上記までの議論から推測されるように、正負極材料の高容量化に伴い電池としての熱安定性、安全性も低下してしまうことが想像される。現在のリチウムイオン電池は内部構造として安全性を担保する際にはセパレータに頼っている部分が多い。リチウムイオン電池に使用されているセパレータはポリオレフィン系の材料が使用されており、ポリプロピレンやポリエチレンの湿式もしくは乾式多孔膜が一般的に使用されている。もし、リチウムイオン電池の正極と負極が内部短絡した時、短絡部において短絡電流 I が流れ、発熱が起こる。この際の実発熱量 W は短絡部の抵抗 R を用いて $W = I^2 R$ の式から算出される。この際の実発熱によってセパレータが融解し、セパレータ孔が閉鎖することにより短絡箇所が絶縁化されその後のセル内部の温度上昇を抑制することができる。しかしながら、近年の正負極材料の熱安定性は低下する傾向にあるため、セパレータの融解だけでは局所的な温度上昇を抑えることが出来ず、発火に至るケースが起こる。例えば、NMC正極はNMC111や532の熱分解温度は約300°Cだが、NMC811では約250°C程度まで低下する。正極の熱分解に伴い、構造中から酸素が放出され始めると、電解液を酸化して熱暴走に至ると言われている。

従って、今後はリチウムイオン電池の安全性を満たしながら高エネルギー密度化、急速充電性能を高めるには新たな視点から電池を設計検討する必要がある。

5. イオン液体のリチウムイオン電池用電解液としての適用

イオン液体は、カチオン及びアニオンのイオンのみから構成される常温常圧において液体状態の塩である。一般的には、難燃性、低揮発性、イオン伝導体であるという性質を持っており、チウムイオン電池の電解液として適用する際には、特定のイオン液体と Li 塩を混ぜ合わせた混合塩の状態として使用することが必要となる。イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として適用する事によるメリットはその特徴から分かる通り安全性の向上である。上記で示したように xEV へのリチウムイオン電池の適用により高エネルギー密度、急速充電性能、安全性を同時に満たすことが重要となっている。高エネルギー密度と急速充電性能を満たすためには、正極は High-Ni 系正極の採用、高電圧化、負極は Si や SiO などを高添加するためのナノ化が必然となっており、どちらも熱安定性の低下が懸念されている。結果として、正負極以外の材料で電池の安全性を担保しなければならない状況になっている。これまでリチウムイオン電池の安全性はセパレータに頼ってきた部分が大きいため、イオン液体の適用により電解液自身が難燃化することにより更に安全性を向上させることが可能であると考えられる。

イオン液体の中でもアニオンに bis(fluorosulfonyl)imide(FSI)を有したものはイオン伝導度が高く、粘性も低いためリチウムイオン電池の電解液として適用検討が検討されている。Table 1-3 と Figure 1-5 に代表的なイオン液体のイオン伝導度、粘性、融点及び構造を示す。ここで示した 1-ethyl-3-methyl imidazolium(EMIm) 、 N-propyl-N-methylpyrrolidinium(MPPy)、N-propyl-N-methylpiperidinium(MPPi)のカチオン種は高純度なイオン液体として一般に入手可能であり、これまで電池や電気二重層キャパシタに適用検討されてきている。bis(trifluoromethansulfonyl)imide (TFSI)アニオンと比較すると同じカチオン種であっても FSI 系イオン液体は高イオン伝導度、低粘度を示しており、電解液として有望な特性を有していると言える。重要な要素であるイオン伝導率 σ [S cm^{-1}]は下記の式で表される。

$$\sigma = F \sum z \mu c$$

ここで、F はファラデー定数、z はイオンの価数、 μ はイオンの移動度、c はイオン濃度である。また μ と粘度 η には stokes の式で下記の関係にある。

$$\mu = \frac{q}{6\pi\gamma\eta}$$

ここで、 γ はストークス半径と呼ばれるキャリアイオンの流体力学的半径である。また、Nernst-Einstein の式より μ とイオンの拡散係数 D には以下の関係がある。

$$\mu = \frac{D}{kT}$$

ここで、 k はボルツマン係数である。表から分かる通り、イオン伝導度は、 $\text{EMI}^+ > \text{MPPy}^+ > \text{MPPi}^+$ となり、粘度が重要な因子であることが分かる。その他にもイオン半径が小さい程、クーロン相互作用が高くなり粘度や融点は上昇する傾向があり、例えば EMI^+ に対して、 Cl^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 TFSI^- を組み合わせた場合の融点は 79°C 、 62°C 、 14.6 、 -16°C 、粘度はそれぞれ 99.9 mPa s (70°C)、 23 mPa s (70°C)、 31.8 mPa s (25°C)、 35.5 (25°C) となる。一方で、FSI は TFSI よりもイオンサイズが小さいが、カチオンとの相互作用が弱いので粘度は低くなると言われている⁷⁶。その他にもイオンの非対称性も融点を下げる因子となる場合もある。 EMI^+ と Fluorosulfony (trifluoromethanesulfonyl)imide (FTFSI) から成るイオン液体の融点は -28°C である⁹¹。その他にも、イミダゾリウムのアルキル鎖長に注目すると TFSI と組み合わせたイオン液体において、鎖長が 2 の時に粘度は極小値を示し、イオン伝導度は極大値となる。短鎖長領域ではクーロン相互作用が、長鎖長領域ではファンデルワールス力が粘性に対して支配的な影響を及ぼしていると考えられている。電位窓としては、イミダゾリウムカチオンのような芳香族系の方が、ピロリジニウムカチオンなどの脂肪族系イオン液体よりも酸化還元しやすく安定な電位領域が狭い傾向にある。また、ハロゲンや水分などの不純物が混入すると、それらが反応してしまい必然的に電位窓が狭くなってしまいうため取り扱いには注意が必要である。一方でリチウムイオン電池における作動では、電解液の分解反応によって分解生成物が活物質上で SEI として機能するため、イオン液体自身の電位窓と電池の作動安定性は必ずしも一致しない。

Table 1-3 Ionic conductivity and viscosity of different ionic liquid containing FSI and TFSI anion.

Ionic liquid	Ionic conductivity/ [mS cm ⁻¹]	Viscosity/ [mPas]	Melting point/ [°C]
EMImFSI	17.7	24.5	-13
MPPyFSI	9.1	52.7	-9
MPPiFSI	3.7	95	6
EMImTFSI	9.0	35.5	-16
MPPyTFSI	4.0	71.2	12
MPPiTFSI	1.4	151	12

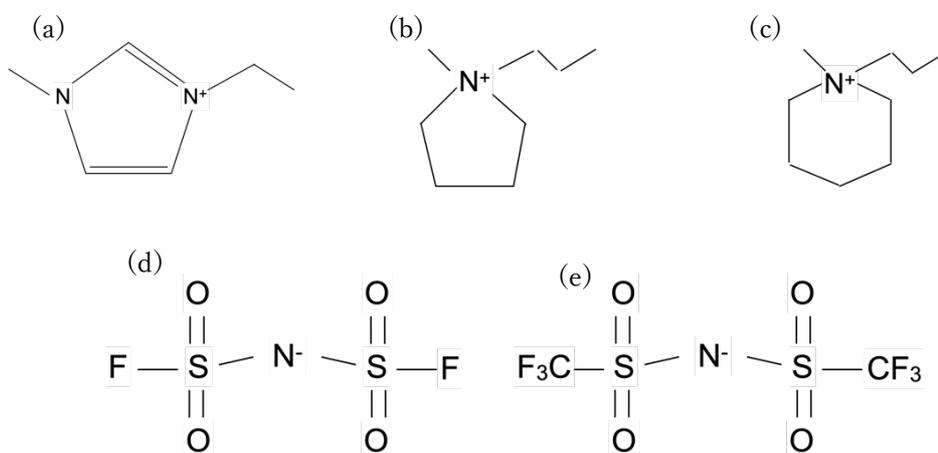


Figure 1-5 Structure of (a) EMIm, (b) MPPy and (c)MPPi cation and (d)FSI and (e) TFSI anion.

石川らによるとカチオンが EMIm、アニオンが FSI から構成される EMImFSI を電解液として用いて、グラファイトやシリコン系負極、NMC 正極の作動に成功している⁷⁷⁻⁷⁹。また、パウチ型のリチウムイオン電池においても安定に作動することを示し、真空及び放射線照射の環境下においても故障なく使用することが可能であることを示した⁸⁰。これは溶媒を含まないイオン液体電解液の持つ低揮発性などの特徴を生かした例であると言える。今後はリチウムイオン電池の高エネルギー密度化に伴い、上記で示したハイニッケル系正極やシリコン系活物資の含有比率が高い負極への適用検討が必要になってくると想定される。またこれら以外の活物質以外にも、より低コストで高エネルギー密度を実現する 4.7 V vs Li/Li⁺作動の LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)正極や頻繁な急速充放電を繰り返す用途に使用される 1.5 V vs Li/Li⁺作動の Li₄Ti₅O₁₂(LTO)負極に適用することにより電池の付加価値向上が図れる可能性がある。また本論文においても検討を行なった硫黄系正極は高エネルギー密度が達成できると言われているが、上記で示したような放電段階で形成される Li₂S_nがイオン液体系電解液中に溶出し、カーボネート系溶媒と同様に不可逆的な反応を起こす可能性があるためイオン液体だけでなく硫黄系正極の活物質デザインも重要な因子となる。

イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として適用する検討はこれまであまり多くされておらず、ハーフセルなどを用いた単極での試験が主である。従って、実際のリチウムイオン電池に適用した場合にどのような電池特性を示すかは依然として不透明な部分が多い。FSI 系イオン液体はイオン液体の中では高イオン伝導度、低粘性という特徴を有しているが、リチウムイオン電池の一般的なカーボネート系電解液と比較すると同等な値とは言えない。例えば、1.0 M LiPF₆/EC:DMC(1:1 by volume)のイオン伝導度は 11.5 mS/cm、粘度は 3.6 mPas であるが、1.2 mol/kg LiFSI/EMImFSI は 8.4 mS/cm、40 mPas という値である。通常の溶媒系電解液は組み合わせる溶媒の種類によりイオン伝導度や粘性を希望に応じて調整することが可能であるが、イオン液体電解液の場合は、イオン液体に Li 塩が加わると Li⁺に対してアニオンが配位するため、粘性が増加し、イオンの移動度の低下に伴いイオン伝導

度も低下する。また FSI アニオン系のように安定に充放電が可能且つ高イオン伝導度のイオン液体はまだ無く変更が難しい状況である。また EMIm 以外のカチオンでは高イオン伝導度、低粘度な種類もあるが、酸化還元電位がリチウムイオン電池の各正負極の作動電位よりも狭い、FSI アニオンとの合成が難しいなどの要因により適用及び入手が困難となっている。EMIm カチオンよりも低イオン伝導度、高粘度ではあるが、N-propyl-N-methylpyrrolidinium(MPPy)カチオンは安定な酸化還元電位が広いため、高電圧系のリチウムイオン電池に適用可能な可能性がある⁸¹。イオン液体電解液の粘性を下げるための取組としてはイオン液体と特定の溶媒を混合することが行われている。イオン液体とカーボネート系の溶媒を混合した場合、正極の集電箔であるアルミニウム(Al)を溶解することが報告されており組み合わせる溶媒の選択は非常に重要である⁸²。イオン液体と溶媒の組み合わせは非常に魅力的であるが、イオン液体の持つ低揮発性という性質は損なわれる可能性があるため注意が必要である。

イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として適用する上で考慮すべきこととして、負極上に形成される SEI がある。上記までに述べたようにリチウムイオン電池の初回充電時には負極上で電解液の還元分解が起こり、その還元生成物が SEI として負極上に堆積し、その後の電解液の分解を抑制することが報告されている。イオン液体を電解液として用いた際にも同様に負極上に SEI を形成し、その後の安定な充放電を可能にしていると想定される。例えば、Liu らは LiFSI/MPPyFSI イオン液体電解液を用いて天然黒鉛負極における SEI を XPS によって解析を行い、LiF や Li_2SO_4 が存在していることを報告した⁹²。また、Piper らは Si 系負極において LiFSI/MPPyFSI のイオン液体電解液を用いた場合、SEI として同様に LiF や Li_2SO_4 などの化合物が Si 負極上に形成されていることを XPS によって解析し報告している。特に、FSI 系イオン液体を電解液に用いた場合、Si 系負極の充放電サイクル寿命が一般的なカーボネート系溶媒を用いた電解液よりも向上することも実証された⁹³。カーボネート系溶媒において形成される有機物系の SEI と比較して、イオン液体系電解液からは無機系の SEI 成分が形成されていることから、これらの成分は Si 系負極の大きな体積変化に対しても安定に状態を維持していることが期待される。また、上記の SEI は主にアニオンである FSI が還元反応とともに分解物を形成し、結果 SEI として効果的に機能しているものと推定される。

また本研究においても検討を行なったイオン液体中における Li 塩濃度の影響についても報告がいくつか行われている。例えば、Yoon らは LiFSI/MPPyFSI における Li 塩濃度と電解液物性について検討を行なっている。MPPyFSI イオン液体自身は $-5\sim-10^\circ\text{C}$ において固体もしくは結晶化することによりイオン伝導度が急激に低下するのに対して、Li 塩濃度の添加によってそのような現象は抑制され、 1.2 mol/kg 以上の Li 塩濃度では -50°C においてもイオン伝導度の急激な低下が確認されないことを明らかにした。Li 塩の添加によって融点が低下したことが寄与していることが示唆された。一方で NMR から得られるモルイオン伝導度 Λ_{NMR} と交流インピーダンスから得られるモルイオン伝導度 Λ_{imp} の比率 ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda$

NMR)から算出されるイオンの解離性を示すイオニシティは 1.6 mol/kg の Li 塩濃度において最大になることを見出している⁹⁴。また、Heist らによると LiFSI/MPPyFSI を用いて NMC811/Lithium half cell において Li 塩濃度の増加とともに出力特性の向上し、サイクル寿命も向上することが報告されている。Li 塩濃度の増加とともに Li⁺輸率が向上し、交流インピーダンスから得られた SEI 抵抗の低減が寄与したと考えられている⁹⁵。このようにイオン液体電解液中の Li 塩濃度の変化により、溶液物性の変化だけでなく電池特性への影響も少なからず出てくることが推定される。

イオン液体を電解液に用いたリチウムイオン電池の高電圧化に対する取り組みとして高電圧作動型の正極材料と組み合わせて評価が行われている。Lee らは、LiFSI/MPPyFSI を電解液に用いて、LNMO/Li ハーフセルにおいて一般的なカーボネート系溶媒から成る電解液と電池特性について比較を行い、30°C及び 65°Cにおける充放電サイクル寿命がイオン液体電解液の適用によって向上することを示した。FSI 系イオン液体が正極上に被膜を形成することによって高電圧下においても LNMO 正極が作動したと考察されている⁹⁶。Liu らは、LiFSI/MPPyFSI イオン液体を用いて、1.2 Ah 級の LiCoPO₄/Graphite パウチセルを作製し、電池特性及びその安全性について調査を行なった。4.9-3.5 V の電圧範囲で充放電を行い、平均電圧 4.6 V という高電圧環境下においても 25°C 300 サイクル後で 90%以上の容量維持率を示した。また、SOC 100%状態における釘刺し試験を行い、発火などのイベントは起こらずセル温度も 52.2 °Cまでしか上昇しないことを示した⁹⁷。このように電位窓の広いイオン液体を用いることにより高電圧作動型の正極材料を利用可能であることが近年報告されている。

イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として適用する際には粘性が高く、イオン伝導度が低いなどの課題はあるが難燃性、低揮発性という性質だけでなく高電圧安定性などは電池の安全性や寿命を向上できる可能性を秘めている。本研究では現在最も実用性の高いイオン液体である EMImFSI を中心に用いて、各種条件におけるリチウムイオン電池の特性を評価する。混合する Li 塩の濃度や作動温度による電池特性の変化を確認し、最適な条件を見出すことを行う。

6. 本論文構成

本論文はリチウムイオン電池の電解液としてイオン液体の適用検討を行う。電池は実際の使用環境に近いパウチ型のセルを主に使用し、実用環境に近い電池構成で評価を行なった。まず第 2 章において、現在最も一般的なリチウムイオン電池である NMC532/Graphite を用いてイオン液体電解液中における Li 塩濃度の電池特性への影響を調査した。Li 塩としてイオン液体と同様に FSI アニオンを有した LiFSI を適用し検討を行なった。各 Li 濃度における電池特性を比較し、電解液物性及び電気化学的手法により解析を行なった。第 3 章では、Li 塩濃度を最適化したイオン液体電解液における電池特性の向上検討、特に急速充電性能に着目した。近年高容量系電池として注目されている NMC811/Graphite+SiO の電池を用い且つ 3.5 mAh/cm² 程度のエネルギー密度というより実用途に近い条件とした。本章では急速充電性能と電池作動温度の関係性を調査し、イオン液体電解液を適用したリチウムイオン電池の作動条件の最適化を行なった。第 4 章では次世代二次電池の正極材料として注目されている硫黄正極にイオン液体電解液の適用検討を行なった。本章ではまず硫黄と多孔性材料との複合化を行い、その後イオン液体電解液の適用性を調査した。最適化を行なった硫黄正極とシリコン負極、イオン液体を組み合わせてレアメタルフリー次世代二次電池の構築を行なった。第 5 章ではこれまでの検討を踏まえて、イオン液体電解液を用いた二次電池の今後の課題と将来性について議論する。

第2章 リチウム塩濃度がFSI系イオン液体電解液を適用したリチウムイオン電池特性に及ぼす影響

1. 緒言

イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として適用する場合、リチウムイオン伝導性を持たせるためにLi塩との混合塩とする必要がある。しかしながら、Li塩濃度とともにイオン液体電解液のイオン伝導度や粘性などの物性が変化し、電池特性にも影響を及ぼすことが想定される。Li塩濃度とリチウムイオン電池の電池特性の関係性を調査し、電池にとって最適なLi塩濃度を見出すことを目的とし、基礎的な電解液物性や電池特性の比較検証を本章で行なった。電池にはNMC532/Graphiteの正負極構成という一般的なリチウムイオン電池を用い、実用的なパウチ型構造の電池において検討を行なった。

2. 実験

セル作製

正極はNMC532、導電剤、水系バインダーを96:2:2、負極はGraphite、導電剤、水系バインダーを96:1:3の重量比率で構成され、それぞれアルミニウム(Al)箔、銅(Cu)箔に塗工し、作製した。パウチセルは正極 3.0×6.0 [cm²]、負極 3.2×6.2 [cm²]のサイズとし、40 mAh程度の単層ラミネートセルとした。正極の活物質量は約14.0 mg/cm²、負極の活物質量は8.0 mg/cm²であり容量比は正極:負極=1:1.1とした。パウチセルは電解液の注液前にグローブボックス内の乾燥機で100°C、10 h減圧乾燥を行なった。電解液として、イオン液体にEMImFSI、Li塩にLiFSIを使用し、各Li塩濃度になるように混合した。Li塩濃度として、1.2, 1.8, 2.0, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 mol/kgのイオン液体電解液を作製し、各評価に用いた。パウチセルは電解液注液後、真空シールすることによって作製した。作製したセルについて、0.05 C (1 C=140 mA/g_[NMC532])で4.2 Vまで充電後、電流値が0.01 Cになるまで電圧を保持し、0.1 Cで2.7 Vまで放電を行なった。2ndサイクルは、0.1 C (CV to 0.01 C)/0.1 Cで充放電を行った。その後セルをグローブボックス内に移動し、ガス抜き後、再度真空シールを行い、各評価に用いた。

電気化学評価

パウチセル評価

出力特性は、25 °Cにおいて4.2 Vまで0.2 C (CV to 0.01 C)で充電後、0.2, 0.5, 1, 2, 5 Cで2.7 Vまで放電を行うことにより評価を行なった。電圧ステップ試験は、25 °Cにおいて4.2 Vまで0.1 C (CV to 0.01 C)で充電後、OCVで15 min放置後、 $-\Delta 0.8$ Vの電圧ステップを行い、1800 s間電圧を保持することによって実施した。各SOCにおける電圧ステップ試験は、4.2 Vまで0.1 C (CV to 0.01 C)で充電後、0.1 Cで容量ベースSOC 80, 50, 20%まで放電し、OCVで15 min放置後、 $-\Delta 0.1$ Vの電圧を行い、600 s間電圧を保持することによって実施した。低温放電試験は、25 °Cにおいて4.2 Vまで0.1 C (CV to 0.01 C)で事前に充電を行い、-20°Cの恒温槽内で5 h放置後、0.1 Cで2.7 Vまで放電することにより評価した。充放電サイクル試験は25, 60 °Cにおいて4.2–2.7 Vの電圧範囲で、1 C (CV to 0.1 C)/1 C

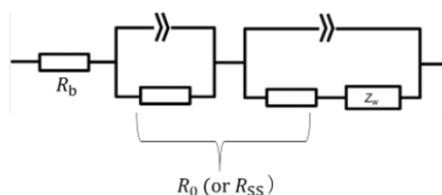
の充放電レートで 500 サイクル実施した。各 100 サイクル後に 0.1 C (CV to 0.01 C)/0.1 C で充放電を行い、容量保持率を確認した。

Li⁺輸率測定

Li⁺輸率は、210 μm のガラス濾紙と Li/Li 対称セルから構成される CR2032 コインセルにおいて測定した。25 °C において交流インピーダンス測定を実施後、5 mV の電圧印加を行い、再度交流インピーダンス測定を行うことにより各パラメータを取得した。また交流インピーダンス試験は周波数範囲 1 M – 0.1 mHz、交流振幅 ±10 mV で測定した。Li⁺輸率は下記の式を用いて算出した。

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{SS}}(\Delta V - I_{\Omega}R_{i,0})}{I_{\Omega}(\Delta V - I_{\text{SS}}R_{i,\text{SS}})}$$

ここで、 I_{SS} は定常状態における電流値、 $R_{i,0}$ 及び $R_{i,\text{SS}}$ は電圧印加前後の界面抵抗、 I_{Ω} は $I_{\Omega} = \Delta V / (R_b + R_{i,0})$ から算出し、 R_b は電解液の溶液抵抗である。各抵抗値は下記等価回路より算出した。



材料評価

電解液のイオン伝導度、粘性は外部機関(三井化学分析センター)において測定した。電解液中の Li⁺(⁷Li)自己拡散係数は Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance(PFG-NMR)を使用し、既報に従い測定した⁸³。

3. 結果・考察

Table 2-1 Ionic conductivity, viscosity, self-diffusion coefficient, Li⁺ transfer number and effective Li⁺ conductivity of 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI electrolyte.

Li salt concentration [mol/kg]	Ionic conductivity [mS/cm]	Viscosity [mPas]	$D_{\text{Li}} \times 10^{-7}$ [cm ² s ⁻¹]	Li ⁺ transfer number [-]	Effective Li ⁺ conductivity [mS/cm]
1.2	8.4	40	2.65	0.09-0.07	0.8-0.6
2.0	6.0	64	1.73	0.13-0.12	0.8-0.7
2.4	4.5	89	1.38	0.16-0.13	0.7-0.6

Table. 2-1 にイオン液体電解液のイオン伝導度、粘性、Li⁺(⁷Li)自己拡散係数、Li⁺輸率、実効 Li⁺伝導度を示す。Figure 2-1 に Li⁺輸率を算出する際に行った Li/Li 対称セルの交流インピーダンス試験とクロノアンペロメトリーの結果を示す。また Table 2-2 に Li⁺輸率算出に使用した各種値をまとめた。イオン伝導度は、Li 塩濃度の増加とともに低下し、粘性は逆に増加する傾向を示した。Li 塩の添加によって、イオン液体電解液中では電荷密度の高い Li⁺に対して FSIが配位するためイオン液体単体よりもカチオン-アニオン間の相互作用

が強くなり、粘性が増加し、イオン移動度が低下したためであると考えられる。FSI系イオン液体におけるLiFSI塩の添加により、1 mol/kgのLi塩濃度では $[\text{Li}(\text{FSI})_3]^{2-}$ が形成されると言われている⁸⁴。本検討のLi塩濃度範囲では、 $\text{Li}^+:\text{FSI}^-$ のモル比は1.2, 2.0, 2.4 mol/kgで1: 3.9, 1: 2.7, 1: 2.4となるため、2.0 mol/kg以上のLi塩濃度においては $[\text{Li}(\text{FSI})_2]^-$ のような状態を形成していると推定される。結果として、 Li^+ 自己拡散係数もLi塩濃度の増加とともに低下する傾向を示したと考えられる。一方、 Li^+ 輸率についてはLi塩濃度の増加とともに僅かに増加する傾向を示した。全体に占める Li^+ 割合が増加したため、相対的に Li^+ 輸率が増加したと推定される。しかしながらこれらは一般的なカーボネート系電解液と比較して低い値であった。イオン液体電解液中では、配位の影響を受けにくいサイズの大きいEMI⁺やFSI⁻がイオン伝導に寄与しやすいことと、 Li^+ は $[\text{Li}(\text{FSI})_x]^{1-x}$ という配位構造により、 $x>2$ 以上では見かけ上負電荷となるため Li^+ 伝導を妨げて、 Li^+ 輸率は有機溶媒系の電解液と比較して低い値を示したと考えられる。 Li^+ 輸率の積から算出される実効 Li^+ 伝導度は各Li塩濃度でほぼ同程度の値を示していた。

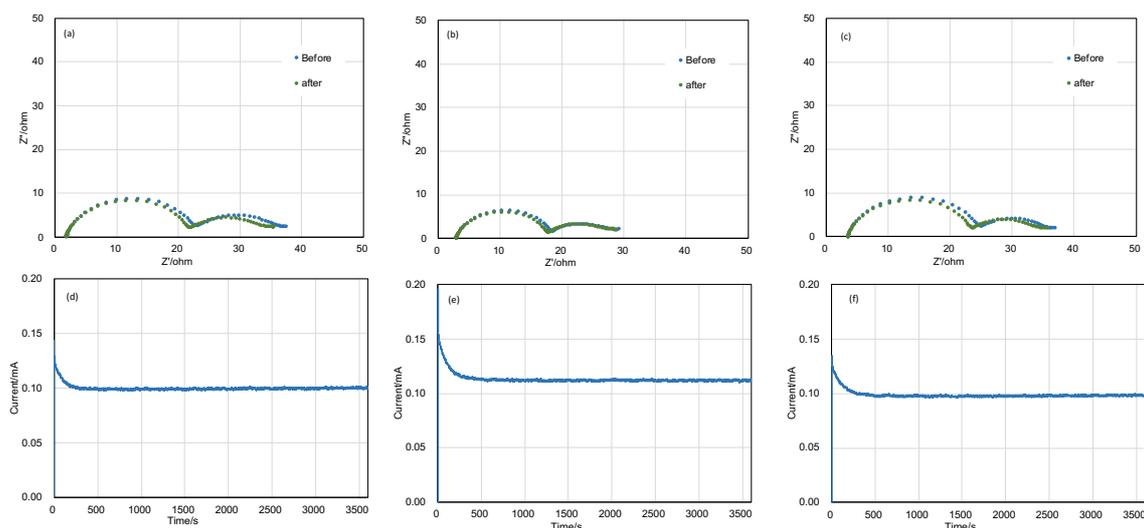


Figure 2-1, Nyquist plots and current versus time by chronoamperometry of Li/Li symmetric cell with (a) 1.2 mol/kg, (b) 2.0 mol/kg and (c) 2.4 mol/kg at 25°C. Nyquist plots are showed it for before and after chronoamperometry.

Table 2-2, Obtained parameter for ΔV , I_{Ω} , I_{ss} , R_b , R_0 and R_{ss} of 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg at 25°C.

Li salt concentration/ [mol/kg]	Cell number/ [-]	ΔV / [mV]	I_{Ω} / [mA]	I_{ss} / [mA]	R_b / [Ohm]	R_0 / [Ohm]	R_{ss} / [Ohm]
1.2	1	5.18	0.144	0.100	1.8	34.16	31.81
	2	5.08	0.155	0.092	1.8	30.88	30.52
2.0	1	5.13	0.186	0.112	2.9	24.70	24.20
	2	4.88	0.171	0.102	2.7	25.80	24.55
2.4	1	5.17	0.148	0.099	3.4	31.43	30.56
	2	5.07	0.128	0.083	3.3	36.21	35.19

Figure 2-2 に本検討で使用した NMC532/Graphite パウチセルの初期充放電カーブを示す。Li 塩濃度に依存せず正極重量当たり 164~165 mAh/g の可逆容量を示しており、初回サイクルのクーロン効率、1.2, 2.0, 2.4 mol/kg の Li 塩濃度でそれぞれ 85.4, 87.1, 86.4%であった。この Li 塩濃度範囲では、初回充放電時におけるイオン液体電解液の不可逆容量はほぼ同等であり、可逆容量に影響は及ぼさないことが分かった。

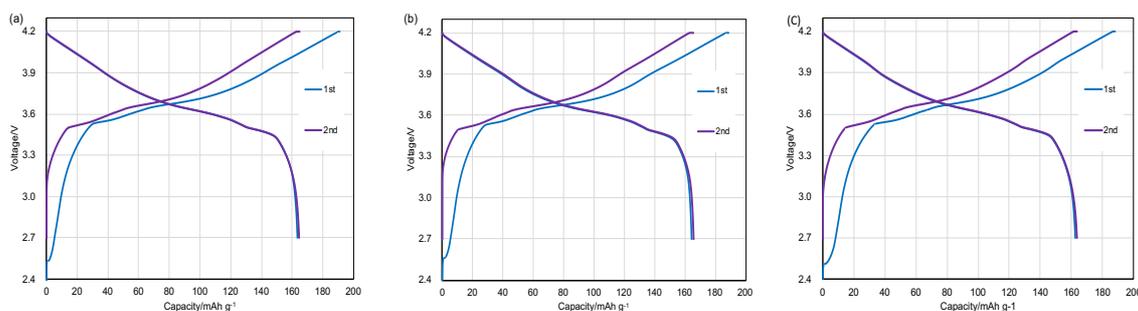


Figure 2-2, Initial charge-discharge curves of NMC532/Graphite pouch cells with (a)1.2, (b)2.0 and (c)2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI ionic liquid.

Figure 2-3 に各 Li 塩濃度の 25 度、SOC 50%における NMC532/Graphite パウチセルの交流インピーダンス測定によって得た Nyquist プロットを示す。電解液のイオン伝導度や粘性などの物性値の影響を受ける実軸との接点(溶液抵抗 R_s)は、Li 塩濃度増加とともに高抵抗側にシフトする傾向が確認された。これは Li 塩濃度の増加とともにイオン伝導度が低下し、粘性が増加することと相関性があると言える。一方、正負極間におけるリチウムイオンの挿入/脱離に基づく電荷移動反応に相当する半円成分の抵抗(R_{ct})は、Li 塩濃度の違いによらず概ね同程度の値を示していた。本結果から、充放電初期の電荷移動反応が始まる前の領域ではイオン伝導度が高く、粘性の低い低 Li 塩濃度のイオン液体電解液の方が IR 損による電圧低下は抑制されることが示唆される。

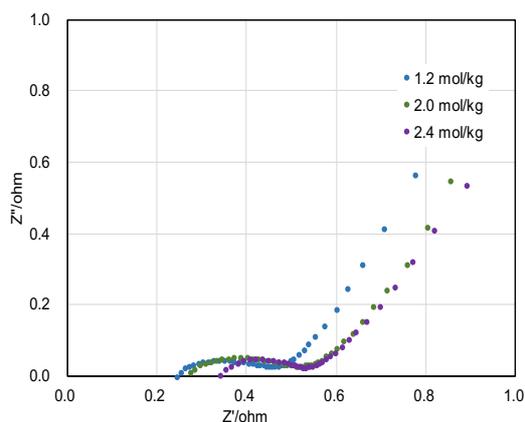


Figure 2-3, Nyquist plot of NMC532/Graphite pouch cells on SOC 50 % with 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI at 25°C.

Figure 2-4 に 25°Cにおける各 Li 塩濃度での NMC532/Graphite の出力特性を測定した際の放電カーブを示す。また、Figure 2-4(i)には、各 Li 塩濃度における 2C レートのみの放電カーブを比較のために示した。出力特性については、1.2, 1.8, 2.0, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 mol/kg の各 Li 塩濃度について測定を行った。Figure 2-5 には 2C 放電時の各 Li 塩濃度における放電容量を示した。放電カーブを比較すると 1C レートまでの放電については各 Li 塩濃度でほぼ同等の放電容量を得られたが、2C レート以上では高 Li 塩濃度になるほど放電容量が向上する傾向を示した。放電容量について差が大きくなる 2C レートの放電カーブを比較すると、放電プラトーが Li 塩濃度の増加とともに長くなり、電流増加による電圧低下を抑制できていることが分かった。

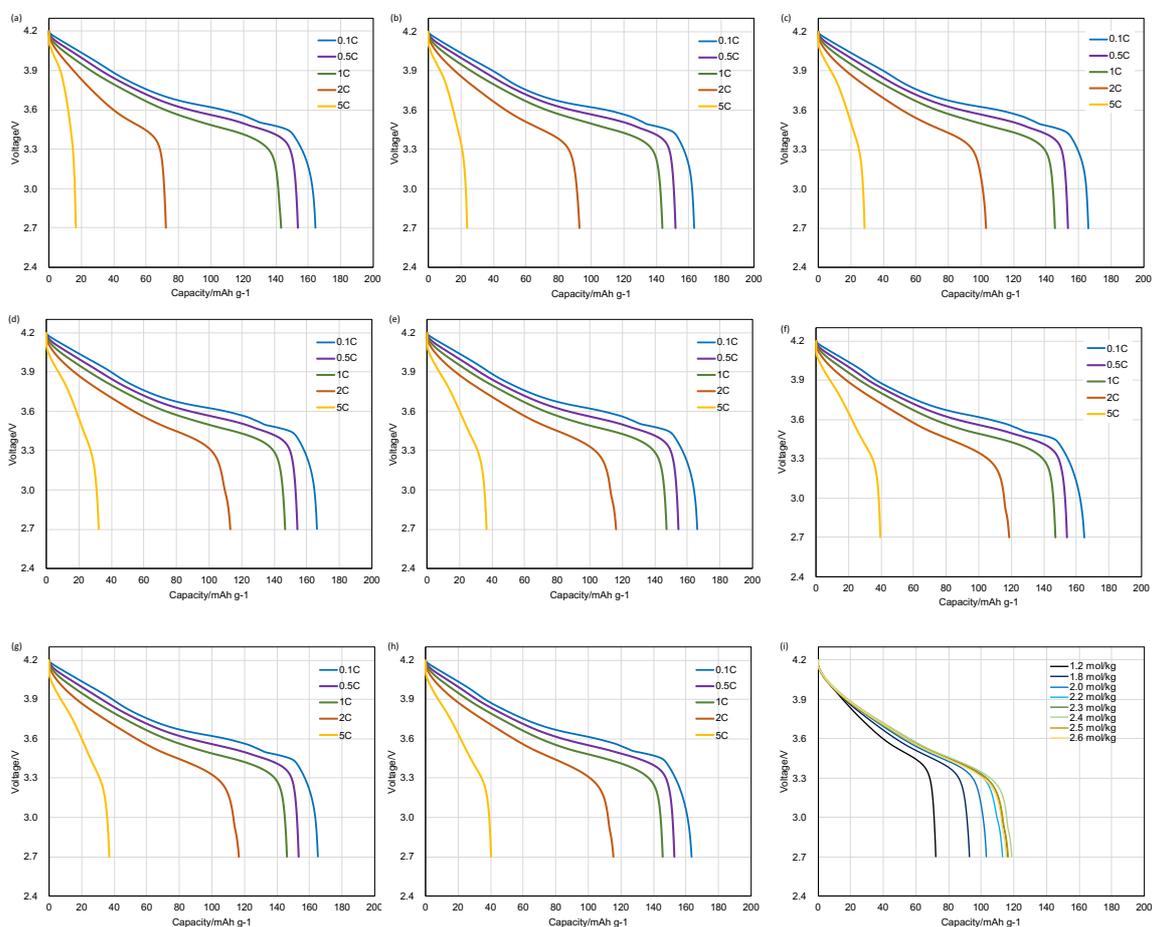


Figure. 2-4 Discharge curves of NMC532/Graphite pouch cell on 0.1, 0.5, 1, 2 and 5C with (a)1.2, (b)1.8, (c)2.0, (d)2.2, (e)2.3, (f)2.4, (g)2.5 and (h)2.6 mol/kg LiFSI/EMImFSI at 25°C and (i) comparison of discharge curve on 2C.

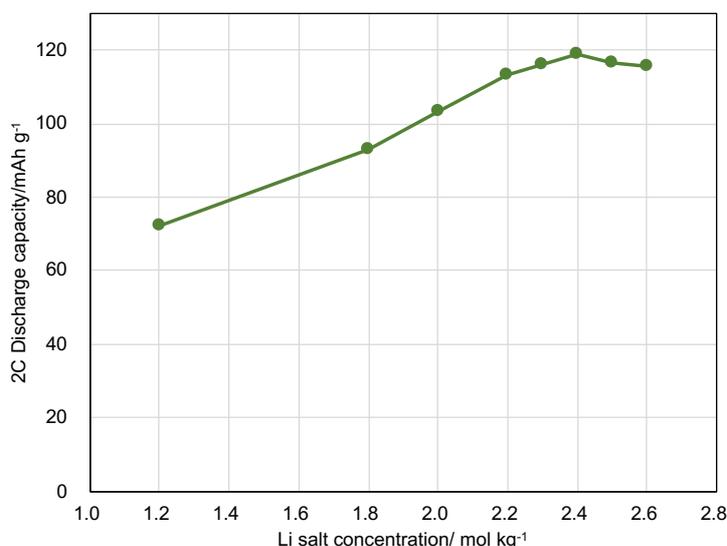


Figure 2-5, Discharge capacity of NMC532/Graphite pouch cell on 2C with various Li salt concentration LiFSI/EMImFSI at 25°C.

リチウムイオン電池の放電反応は、反応初期において Li^+ の正極への電荷移動反応が起こることによって開始する。放電電流値が低い場合は、電解液からの Li^+ 拡散が速やかに行われるため電極合剤内の電子抵抗や活物質の電荷移動抵抗が十分低ければ、設計通りの放電容量が得られると推定される。一方、放電電流値が高い場合、上記に加えて電解液中の Li^+ 拡散や活物質内の Li^+ 固相拡散が律速となる可能性が高くなる。今回の試験では、使用した電極材料や活物質目付け量などは同じであり、電解液中の Li 塩濃度のみが異なることから、イオン液体中における Li 塩濃度が高電流放電時の放電挙動に影響を及ぼしていると推定される。特に、イオン伝導度や粘度、 Li^+ 自己拡散係数などの物性値の序列と電池特性に相関性が無いことから、イオン液体中での Li 塩濃度の役割・影響を更に理解する必要がある。この高 Li 塩濃度系の放電挙動についてより理解するために、電圧ステップ法によって観測される電流値の推移から解析を行った。Figure 2-6 に 25°C において 100 % SOC から電圧を $-\Delta 0.8 \text{ V}$ ステップ及び保持した際に流れる電流値とその電流値から算出した積算放電容量を示す。今回のように大きな過電圧を印加した場合、電荷移動反応は速やかに進行するため電流値は Li^+ 拡散によって律速されると推定される。3 s 目までの初期電流値を比較すると、低 Li 塩濃度である方が電流値は大きい傾向が確認された。フィックの第一法則によると、電流は $I = -FAD(\partial c / \partial x)$ によって与えられる。ここで、 F はファラデー定数、 D は拡散係数、 A は電極表面積、 $\partial c / \partial x$ は反応種の濃度勾配である。電圧印加初期は、 Li^+ 拡散層は電極表面近傍で形成され、 Li 塩濃度によらず同程度の値になると推定される。例えば、 $(\pi Dt)^{1/2}$ から拡散層を算出すると、電流値が最大となっている 0.19 s 目では 1.2, 2.0 2.4 mol/kg の Li 塩濃度では 1.25, 1.01, 0.91 μm である。また電流値は 0.19s 目において 1.2 及び 2.4 mol/kg では -8421 mA/g 及び -5978 mA/g の放電電流であった。1.2 mol/kg は 2.4 mol/kg

の 1.9 倍の Li^+ 拡散係数値であることと比較すると、放電電流値は 1.4 倍であり比較的相関性のある結果であると考えられる。このことから、電圧印加初期の電流値は電解液の Li^+ 拡散係数に支配されており、低 Li 塩濃度の電解液が高い電流値を示したと推定される。一方で、3s 以降では 1.2 mol/kg の電解液は電流値が速やかに減少し、より高 Li 塩濃度系よりも低い値となった。2.4 mol/kg の電解液は電流値の減衰が、1.2 及び 2.0 mol/kg と比較して遅く、積算放電容量も 8 s 目以降は最も高い値を示している。反応時間の経過とともに拡散層が成長し、濃度勾配がセパレータを挟んだ正極-負極間で形成されるため、 $\partial c/\partial x$ の寄与が大きくなったと考えられる。この時正極側では Li^+ が消費され濃度が 0 に近似する一方で、負極側では物質収支を考慮すると $2a_{\text{Li}^+}$ に近似されるので高 Li 塩濃度電解液の方が長時間の放電に渡って電流値が高くなったと言える。

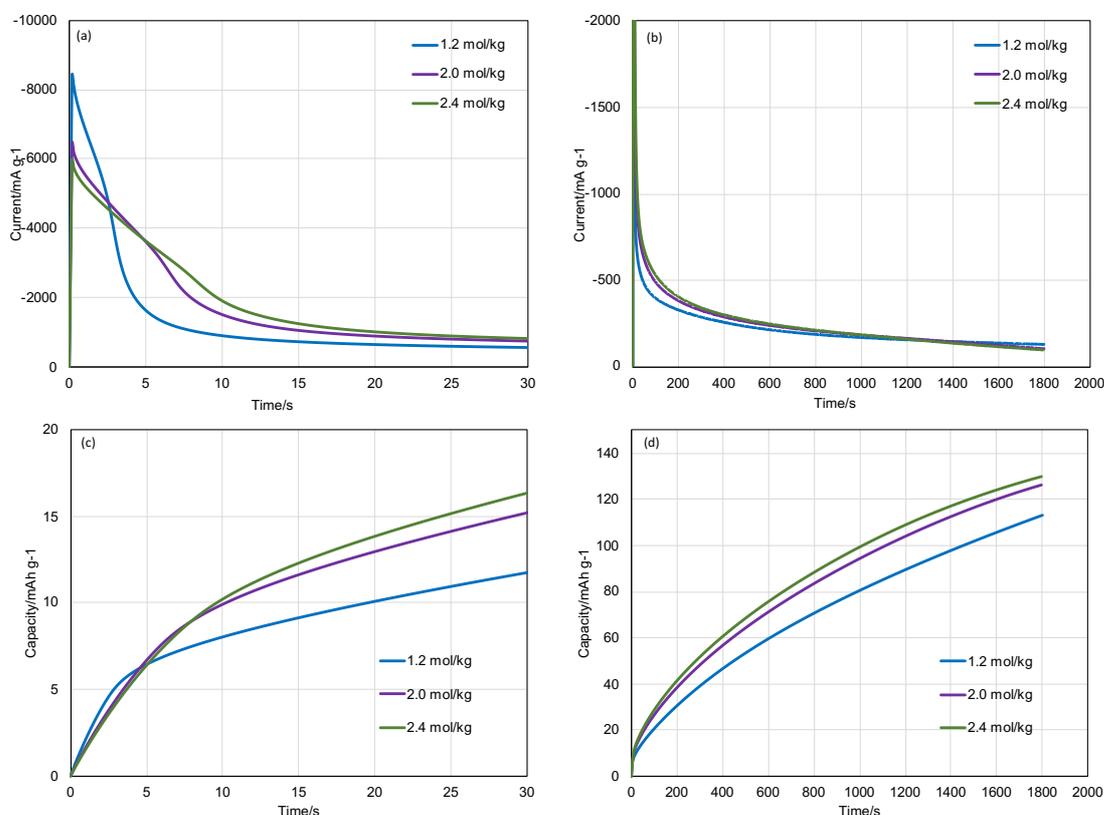


Figure 2-6 Discharge current and cumulative discharge capacity within (a), (c) 30 s and (b), (d) 1800 s of NMC532/Graphite pouch cell on voltage step from SOC 100% to $-\Delta 0.8$ V at 25°C with 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

以上の結果と定電流による出力試験の結果を比較すると、1C レートまでの電流値においては、1.2~2.4 mol/kg の Li 塩濃度における Li^+ 拡散係数の範囲では正極での Li^+ の消費とともに供給が速やかに行われているため得られる放電容量は同程度なものになったと推定される。一方、2C レート以上の高電流領域では正極表面もしくは合剤内での Li^+ 濃度枯渇と

拡散層の広がり短時間で形成されるため、 Li^+ 拡散係数よりも Li^+ 濃度勾配の寄与が大きくなり、結果として高 Li 塩濃度電解液の方が高い放電容量を示したと推定される。

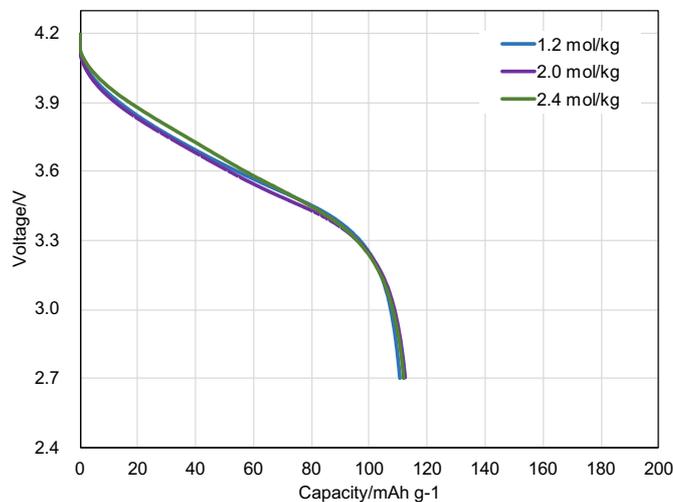


Figure 2-7 Discharge curves of NMC532/Graphite pouch cell at 0.1C and -20°C with 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

次に出力特性以外にもリチウムイオン電池として重要な特性である低温での放電特性についても測定を行った。Fig. 2-7 に、 -20°C における 0.1 C 放電特性の結果を示す。低温放電特性は Li 塩濃度によらず、ほぼ同等の約 110mAh/g の放電容量を示した。本結果から高 Li 塩濃度系の電解液は -20°C という実用環境下においても電池作動することが分かった。最後に各 Li 塩濃度における充放電サイクル特性について比較を行なった。

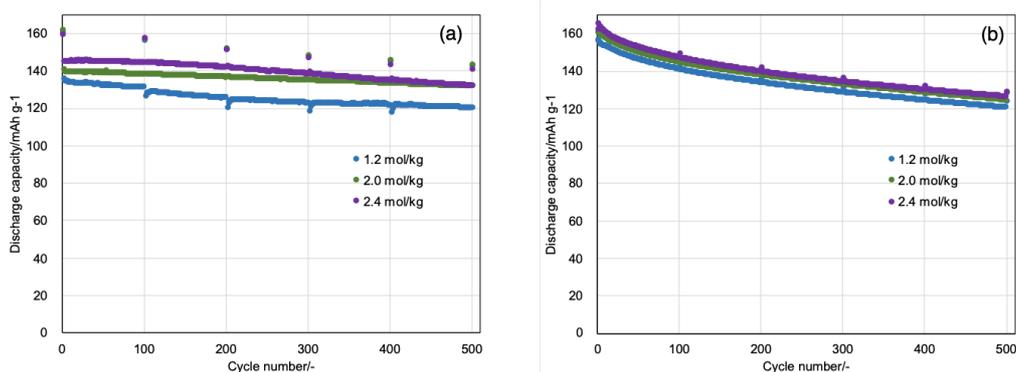


Figure 2-8, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of NMC532/Graphite pouch cells at 1C, (a) 25 and (b) 60°C with 1.2, 2.0 and 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

Figure. 2-8 に 25、60°Cにおける NMC532/Graphite パウチセルの 1C 充放電サイクル特性の結果を示す。正極重量当たりの放電容量は、25、60°Cにおいて 2.4 mol/kg のセルが高容量を示した。これは出力特性の結果と相関性のある結果がであると考えられる。しかしながら、500 サイクル後の容量維持率は Li 塩濃度によらず 25、60°Cにおいてほぼ同程度の値を示した。1.2、2.0、2.4 mol/kg の各セルは 500 サイクル後、25°Cにおいて 89.1、88.3、88.1 %、60 度において 79.1、80.1、79.4 %の放電容量維持率をそれぞれ示した。本結果は、LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液は Li 塩濃度に依存せずリチウムイオン電池を安定に作動させることが可能であることを示している。

4. まとめ

本章において、LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液の電解液物性と NMC532/Graphite 電池特性の関係について調査し、最適な Li 塩濃度を見出すことを目的として検討を行なった。結果より、2.4 mol/kg の Li 塩濃度は 25°Cにおいて最も高い出力特性を示した。これは低 Li 塩濃度と比較して、放電時にその高 Li 塩濃度環境が形成する正負極間の大きな Li⁺濃度勾配によってもたらされていることが示唆された。一方、出力特性以外の初期充放電挙動、低温放電特性、25・60°C充放電サイクル特性は Li 塩濃度によらず同程度の特性を示した。一般的なカーボネート系溶媒電解液では高 Li 塩濃度になると LiPF₆塩由来の HF 発生量が増加し充放電サイクル特性が低下することが報告されているが、LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液では出力特性以外には特性が目立った低下は見られなかった⁸⁵。イオン液体電解液は、Li 塩濃度をリチウムイオン電池の構成や使い方に応じて調整することが可能であるとも言え、例えば-40°Cなどの極低温環境では、電解液だけでなく電極側も電圧低下に大きく寄与するため、溶液抵抗の低い低 Li 塩濃度電解液を予め選択しておけば、電池としての電圧低下は抑制できると考えられる。融点などの物性が異なるイオン液体も組み合わせることによって、イオン液体電解液が液体状態を保持できる温度領域を拡大するとともにリチウムイオン電池の適用範囲も更に広がっていくと考えられる。

第3章 FSI系イオン液体電解液を適用した高エネルギー密度型リチウムイオン電池の作動条件の検討

1. 緒言

本章では、高エネルギー密度型リチウムイオン電池にイオン液体電解液を適用し、その電池特性を最大限に引き出すための作動条件について検討を行なった。イオン液体電解液として、第2章で25°Cの出力特性が最も優れていた2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSIを使用した。また検討を行うリチウムイオン電池の種類としては近年注目されている高容量正負極のNMC811/Graphite+SiOを選択し、3.5 mAh/cm²程度の容量密度とすることにより実用セルに近い条件で検討を行なった。また本章では高エネルギー密度型のリチウムイオン電池において課題となる急速充電性能について特に注目し、その特性と電池作動条件について検討し、イオン液体電解液について最適な条件を見出すことを目的とした。一般的に面積当たりの容量密度を上げると、電極合剤層の厚みが増加するため電解液からのLi⁺拡散が律速となり集電箔側の電極深部まで電極反応が均一に進行しないことが想定される。このような条件下で急速充電を行うと、Figure 3-1に示すように反応電位が非常に卑なグラファイト負極の電位が0 V vs Li⁺/Liを下回ってしまい、負極上にリチウム金属が析出することによって電池が内部短絡故障を起こす可能性が高くなる。

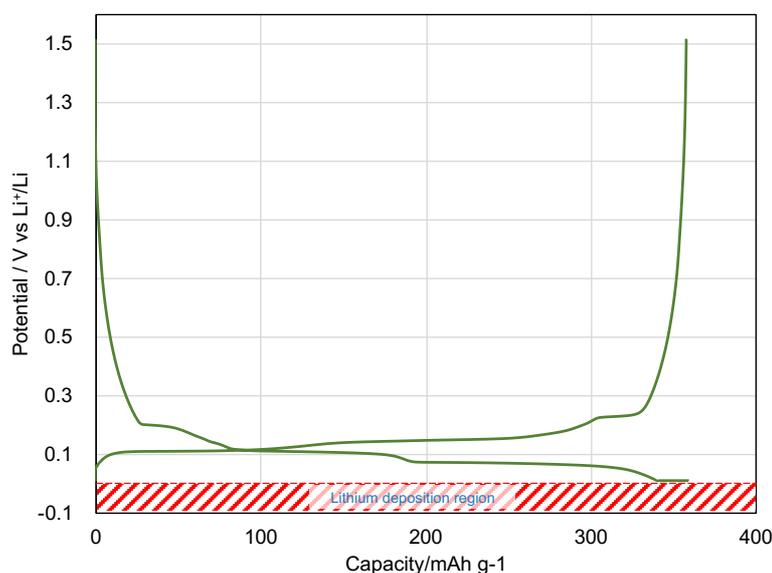


Figure 3-1 Typical charge-discharge curve of graphite anode on lithium ion batteries.

エネルギー密度と充放電性能の課題を解決するための取り組みとして、Yang らは 3.0 mAh/cm²級の LFP/Graphite 系電池においてニッケル箔を自己発熱用のヒーターとしてセル内部に導入し、外部環境温度が変化してもセル温度が 60°Cに調整できるようにする方策を報告した^{86, 87}。本章においても高温環境におけるイオン液体リチウムイオン電池の作動

可能性を探るために外部温度を 60°C とすることを試みた。電池が高温環境に晒されることにより、電解液の還元分解などの不可逆反応が加速し、電池容量の低下を引き起こす可能性がある一方で、正負極活物質の電荷移動抵抗の低減、電解液のイオン伝導度の向上、粘性の低下などが期待されるためイオン液体電解液を適用したりリチウムイオン電池の性能向上に寄与すると考えられる。上記トレードオフの関係性にも着目しながら検討を行った。

2. 実験

セル作製

正極は NMC811、導電剤、水系バインダー、負極は Graphite+SiO(重量比 1:1)、導電剤、水系バインダーで構成され、それぞれ Al 箔及び Cu 箔に塗工することによって作製した。パウチセルは正極 2.7 x 5.6 [cm²], 負極 2.9 x 5.8 [cm²] のサイズとし、53 mAh(3.5 mAh/cm²) 程度の単層パウチセルとした。正極の活物質は 18.5 mg/cm²、負極の活物質量は 5.0 mg/cm² とし、容量比は正極: 負極= 1: 1.1 とした。パウチセルは電解液の注液前にグローブボックス内の乾燥機で 110°C、10 h 減圧乾燥を行なった。電解液として、イオン液体に EMImFSI、Li 塩に LiFSI を使用し、2.4 mol/kg のイオン液体電解液を作製し、各評価に用いた。ラミネートセルは電解液注液後、真空シールすることによって作製した。作製したセルについて、0.05 C(1 C=180 mA/g_[NMC811])で 4.2 V まで充電後、電流値が 0.01C になるまで電圧を保持し、0.1 C で 2.7 V まで放電を行なった。2nd-3rd サイクルは、0.1C(CV to 0.01C)/0.1C で充放電を行い作製した。作製したセルを用いて各評価に用いた。

電気化学測定

パウチセル評価

定電流と定電圧を組み合わせた(CC-CV)充電特性は、25、60°CにおいてSOC 0%の状態から0.5、1、2、3Cで4.2Vまで充電後、電流値が0.05Cまで減衰するまで電圧を保持することにより充電を完了後、0.2Cで2.7Vまで放電を行い、容量を確認した。CVのみによる充電特性は、25、60°CにおいてSOC 50%の状態から3.9Vに電圧ステップ後、5min間電圧を保持し、その際に観測される充電電流と積算充電容量を確認した。交流インピーダンス試験は、25、60°CにおいてSOC 50%の状態での測定を行った。交流振幅は±10 mV、周波数範囲は1 M-10 mHzの条件で測定した。充放電サイクル試験は、25、60°Cにおいて4.2-2.7Vの電圧範囲、2C充電(CV to 0.2C)/1C放電の電流レートで実施した。

Li⁺輸率測定

Li⁺輸率は第2章と同様の方法で測定を行った。

材料評価

電解液のイオン伝導度、粘性は外部機関(三井化学分析センター)において測定した。

3. 結果と考察

Table 3-1, Ionic conductivity, viscosity, Li⁺ transfer number and effective Li⁺ conductivity at 25 and 60°C of 2.4 mol/kg LiFSI/EMIImFSI.

Temperature [°C]	Ionic conductivity [mS/cm]	Viscosity [mPas]	Li ⁺ transfer number [-]	Effective Li ⁺ conductivity [mS/cm]
25	4.5	89	0.16-0.13	0.7-0.6
60	13.7	27	0.25-0.24	3.4-3.3

Table. 3-1 に 25、60°Cにおける 2.4 mol/kg LiFSI/EMIImFSI のイオン伝導度、粘度、Li⁺輸率、実効 Li⁺伝導度を示す。また Figure 3-2 に Li⁺輸率測定時の Li/Li 対称セルの 60°Cにおける交流インピーダンス試験とクロノアンペロメトリーの結果を示す。また Table 3-2 に Li⁺輸率算出に使用した各種値をまとめた。温度の増加とともに粘度が低下し、それに伴いイオン伝導度が増加する傾向が見られ、その値はリチウムイオン電池に一般的に使用されるカーボネート系溶媒電解液とほぼ同等の値を示していた。また Li⁺輸率も増加し、実効 Li⁺伝導度も結果として 3.4- 3.3 mS/cm まで向上することが分かった。このような電解液としての特性向上によりリチウムイオン電池を高電流下でも運用することが可能であることが示唆される。

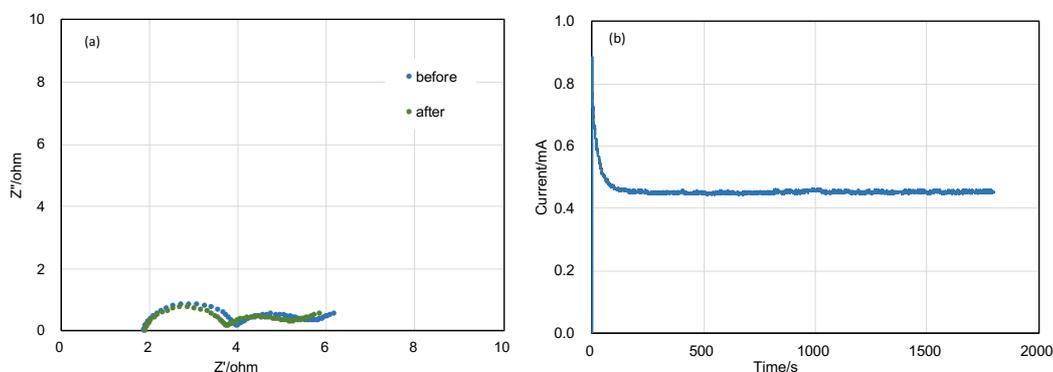


Figure 3-2, (a)Nyquist plots and (b)current versus time by chronoamperometry of Li/Li symmetric cell with 2.4 mol/kg at 60°C. Nyquist plots are showed it for before and after chronoamperometry.

Table 3-2, Obtained parameter for ΔV , I_{Ω} , I_{ss} , R_b , R_0 and R_{ss} of 2.4 mol/kg at 60°C.

Li salt concentration/[mol/kg]	Cell number/[-]	ΔV /[mV]	I_{Ω} /[mA]	I_{ss} /[mA]	R_b /[Ohm]	R_0 /[Ohm]	R_{ss} /[Ohm]
2.4	1	5.10	0.902	0.455	1.9	3.80	3.60
	2	5.02	0.963	0.442	1.9	3.31	3.36

リチウムイオン電池の充電性能は主に Li^+ を受け入れる負極側の充電挙動に支配されることが推定される。諸言で論じたように、充電時に高電流が印加される際に負極側の抵抗が高い、電解液からの Li^+ 供給が乏しい場合などは、フルセルにおける負極電位は 0 V vs. Li/Li^+ を下回り、負極上にリチウムが析出し、最悪の場合セパレータを貫通しショートを起こし電池故障に繋がる恐れがある⁸⁸。イオン液体電解液を用いて高エネルギー密度型電池を作動させる際にもこのような現象は同様に起こる可能性がある。イオン液体電解液はイオン伝導度が通常のカーボネート系溶媒電解液と比較して低いためこのような現象が起こりやすくなると推定される。上記のような課題も踏まえながら実際の電池において充電特性の評価を行った。

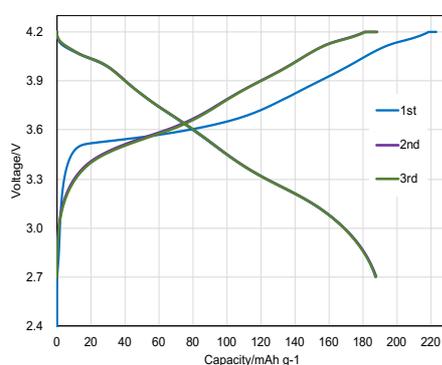


Figure 3-3, Initial charge-discharge curves of NMC811/Graphite+SiO pouch cell with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

Figure 3-3 に NMC811/Graphite+SiO パウチセルの初期充放電カーブを示す。セルは正極重量当たり約 190 mAh/g の可逆容量が得られ、高エネルギー密度型リチウムイオン電池においてもイオン液体電解液が適用可能であることがわかった。本セルを用いて以下において各評価を行った。

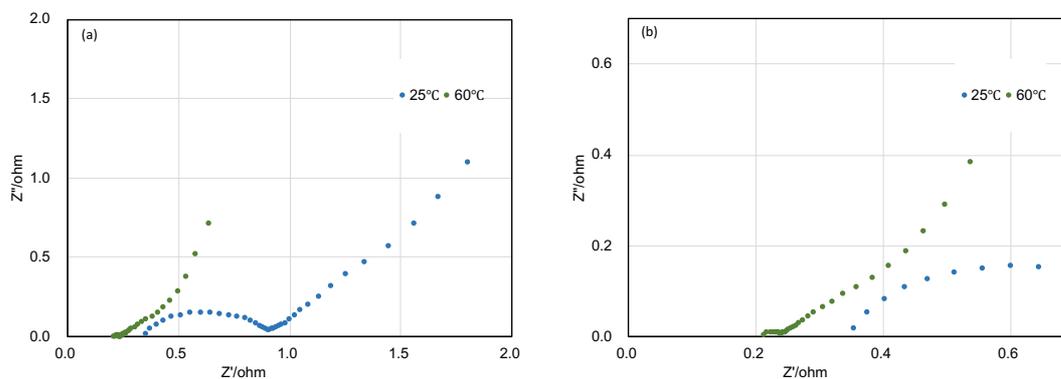


Figure 3-4 (a)Nyquist plots and (b)its magnified view of NMC811/Graphite+SiO pouch cell on SOC 50 % at 25 and 60°C with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

Figure 3-4 に NMC811/Graphite+SiO パウチセルの 25、60°Cにおける SOC 50%状態での Nyquist プロットを示す。電荷移動抵抗を示す半円成分の抵抗は温度の上昇に伴い大きく低下する傾向が確認され、正負極の反応抵抗が低下していることを示していると言える。また、溶液抵抗を示す実軸との接点についても温度上昇に伴い低抵抗側にシフトしており、イオン伝導度向上や粘度低下の寄与が確認された。電池作動温度の増加に伴い電解液の実効 Li⁺伝導度の向上と正負極の電荷移動抵抗低減によって充電性能が向上することを示唆している。次に温度上昇に伴い増加したイオン液体電解液の実効 Li⁺伝導度と電荷移動抵抗の低減が充電性能にどの程度影響するか確認するために定電圧充電による充電電流の推移を確認した。電動車が回生充電によって電力を貯める際にはこのような一定電圧での充電が短時間で行われるため、充電性能が高い電池では航続距離の延長に寄与することが可能になる。

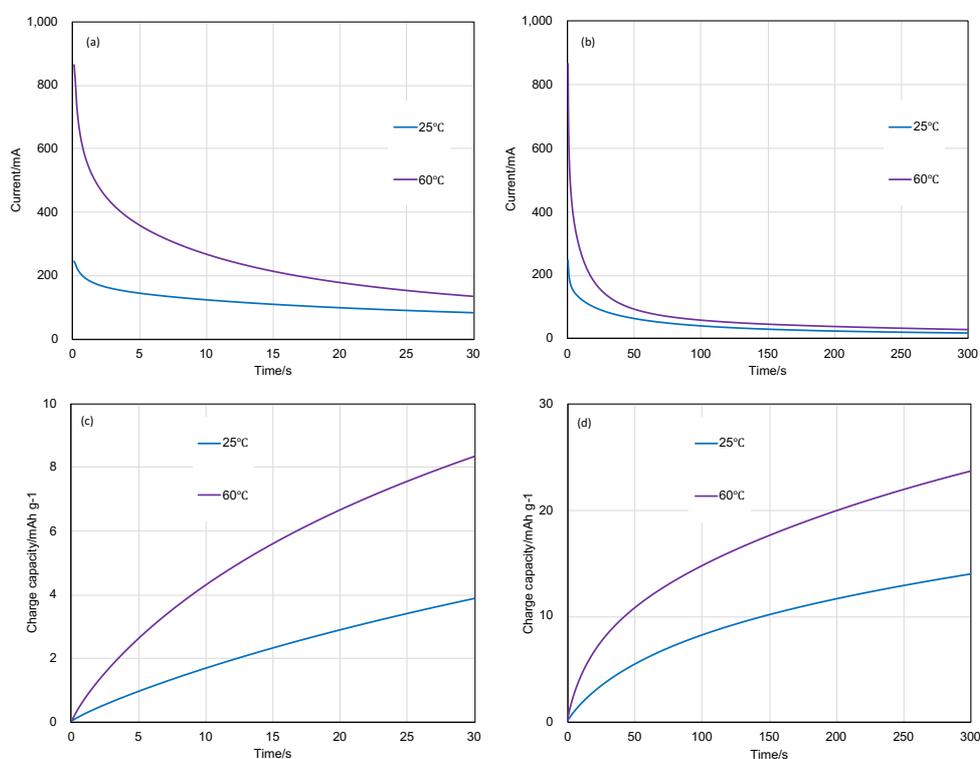


Figure 3-5 Charge current and cumulative charge capacity of NMC811/Graphite+SiO pouch cell with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI at 25 and 60°C within (a), (c) magnified of 30 s and (b), (d) 300 s.

Figure 3-5 に 25、60°Cにおける NMC811/Graphite+SiO パウチセルの定電圧充電時の電流推移を示す。定電圧充電では一定の電圧を電池に印加し保持するため、充電電流は最終的に Li⁺拡散によって支配されるはずである。25°Cにおいて、セルは定電圧充電の時間経過に伴い充電電流の減衰が確認されるだけでなく、初期の充電電流値についても 60°Cと比較して低い値が観測された。電荷移動反応過程及び電解液側の Li⁺拡散が充電反応を律速してい

ることと考えられる。一方で、60°Cでは充電初期も含めて充電電流値が大きく向上し、300 s 経過後も充電電流は 25°Cよりも高く、溶液抵抗の低減と実効 Li⁺伝導度の向上、電荷移動抵抗低減の寄与が十分確認できた。積算充電電流を確認すると、5 min 間の定電圧充電によって約 24 mAh/g の容量が充電できることが分かった。これは全容量の内の約 12.6 %に相当する値である。

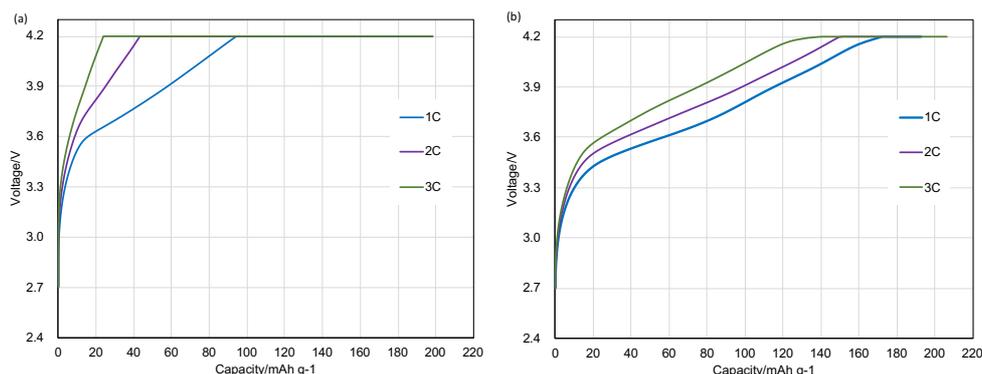


Figure 3-6, Charge curves of NMC811/Graphite+SiO pouch cell on different charge rate at (a)25 and (b)60°C with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

次に定電流定電圧充電を用いて各充電レートにおける充電性能を検証した。定電流による充電は、EV などが停車時に充電ポートへ接続されるケースを想定している。この場合、電池の SOC が低い状態から充電されるはずであり、場合によっては短時間で充電を終える必要がある。従って、定電圧充電と同様に充電性能の高い電池であれば、短時間の充電で長い航続距離を確保することができると考えられる。Figure 3-6 に 25、60°Cにおける NMC811/Graphite+SiO パウチセルの 1、2、3 C 充電時の充電カーブを示す。

Table 3-3 Charge and discharge capacity and efficiency at different charging rate of NMC811/Graphite+SiO with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI at 25 and 60°C.

Temperature [°C]	Charge rate [C]	Charge capacity [mAh/g]	Discharge capacity at 0.2C [mAh/g]	Efficiency [%]
25	1	196.8	177.7	90.3
	2	198.6	176.0	88.6
	3	198.1	173.7	87.7
60	1	192.6	191.2	99.3
	2	192.1	190.7	99.3
	3	206.4	189.1	91.6

これまでの試験結果から想定された通り、25°Cと比較して60°Cでの充電では高電流に伴う充電分極が抑制され、4.2V上限電圧に到達するまでの定電流充電容量が大幅に向上した。電荷移動抵抗、溶液抵抗の低減と有効Li⁺伝導度の向上が寄与したと考えられる。また、Table 3-3に各温度、充電レートで得られた充電容量と充電後に0.2Cで放電した際の放電容量、放電容量/充電容量で算出したクーロン効率を示す。クーロン効率を比較すると、25°Cでは1C充電から効率が91%以下であったのに対して、60°Cでは2Cまで99%以上の値を示していた。これは25°Cでは実行Li⁺伝導度が低く、電荷移動抵抗が高いために、Graphite+SiO₂負極側の電位が充電時に0V vs. Li/Li⁺を下回るによりリチウム金属が負極上に析出し、部分的に正負極が短絡したためであると推定される。60°Cではこのような現象が2Cまでは起こらずに正常に充電できていると考えられる。それ以上の充電レートでは、活物質固体内のLi⁺拡散も律速になっている可能性があるかと推測される。以上の結果より、イオン液体電解液を用いて高エネルギー密度型のリチウムイオン電池を急速充電する際は、作動温度を上げることが効果的であることが分かった。しかしながら、作動温度の増加によって充放電に伴う電解液の分解による電池容量の低下が懸念されるため、次に充放電サイクル特性について確認を行った。

Figure 3-7に60°CにおけるNMC811/Graphite+SiO₂パウチセルの充放電サイクル試験の結果を示す。充放電サイクル試験は60°Cにおいて2C/1C(充電/放電)について評価を行った。より実用的な条件を考慮し、上限電圧を4.1もしくは4.2Vの両方で比較した。急速充電を適用し、更に60°Cという高温環境での作動によってもイオン液体電解液を適用した高エネルギー密度型リチウムイオン電池は顕著な劣化無く安定に充放電可能であることが分

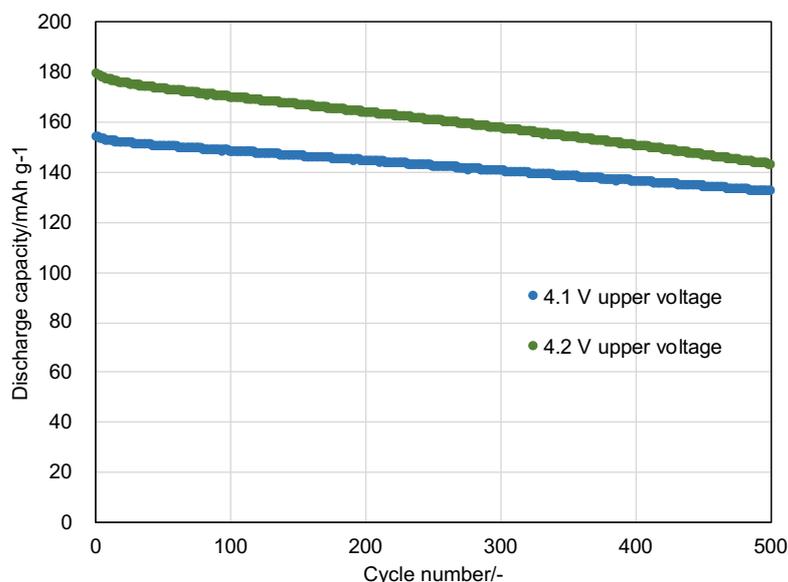


Figure 3-7, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of NMC811/Graphite+SiO₂ pouch cell on 2C/1C(charge/Discharge) at 60°C with 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI.

かった。60°C 500 サイクル後、上限電圧 4.2 V 及び 4.1 V の作動条件で 79.9%、85.6%の容量保持率をそれぞれ示し、実用用途に十分耐える性能であると言える。上限電圧を 4.1 V とすることにより、Graphite+SiO 負極側の体積変化量が 4.2 V と比較して低減され、電極構造の劣化とそれに付随する電解液の分解が抑制されたと推定される。

4. まとめ

本章では、高エネルギー密度型のリチウムイオン電池にイオン液体電解液を適用し、その作動温度を最適化することにより電池性能の向上を検討した。3.5 mAh/cm² 程度の容量密度を持つ NMC811/Graphite+SiO パウチセルと 2.4 mol/kg LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液を組み合わせ 60°C で電池作動させることにより、高エネルギー密度でありながらも 2C の急速充電が可能であることが分かった。また、急速充電を適用した充放電サイクル試験においても、顕著な劣化もなくリチウムイオン電池として安定に作動することが分かった。本章の検討結果より、イオン液体電解液を用いたリチウムイオン電池のアプリケーション先として高温作動が想定される分野への適用可能性が見出せた。例えば、年間を通して平均気温が高い熱帯地域などの蓄電用途や外部機器などの発する熱により電池自体が高温になる場合の電源用途などが例として挙げられる。イオン液体電解液は幅広い温度でリチウムイオン電池を安定に作動する可能性が高いため、正負極の組み合わせによりそのアプリケーション先を更に広げることが可能であると考えられる。

第4章 FSI系イオン液体に適した硫黄正極の開発

1. 緒言

本章では次世代二次電池の正極材料として注目されている硫黄正極についてイオン液体電解液の適用を試みた。硫黄正極は、序論で論じた通り還元反応によって生じる Li_2S_n が電解液に溶出し、レドックスシャトル反応や電解液と化学的に反応してしまうなどの課題を有している。また既報によると溶出した Li_2S_n と FSI 系イオン液体は不可逆的な反応を起こし、電池容量を低下させてしまうことが報告されている⁶⁶。従ってイオン液体電解液の適用を行うために、まず Li_2S_n の電解液への溶出を抑制する硫黄活物質の合成を行い、安定に充放電できる条件を探索した。硫黄活物質の合成には、異なる細孔分布を有する活性炭と組み合わせ、イオン液体電解液にとって最適な活性炭について検討した。本論文で注目している FSI 系イオン液体は Li 塩と共存した電解液の状態では、 Li^+ に対して FSI の酸素を介して配位した構造を形成していると言われている。従って、イオン液体中に Li_2S_n が溶出する場合も FSI の酸素基が吸着し結果として溶解すると推定される。Figure 4-1 に硫黄と多孔質材料の複合状態の概念図を示す。Figure 4-1(a) のように多孔質材料の細孔もしくは窪みが大きい場合、硫黄は壁面に付着した状態で存在し、内部に電解液が侵入することが可能なため Li_2S_n の溶出反応や不可逆反応が継続して進行することが推定される。一方、Figure 4-1(b) のように多孔質材料の細孔の入り口が狭く、その細孔径を維持したまま内部まで細孔が発達している構造に硫黄を充填した場合、表面のみの Li_2S_n が溶出反応や不可逆反応に関与すると考えられる。ポリスルフィドアニオンと不可逆反応を起こす電解液の場合はその反応で硫黄表面に被膜を形成し、SEI として機能することが想定される。多孔質材料の中でも活性炭は水蒸気や KOH を用いた賦活処理によって細孔構造を形成しており、Figure 4-1(b) のような細孔構造を持った材料に分類できる。FSI は N 原子を中心に 2 つの $-\text{SO}_2\text{F}$ 基から構成され、そのアニオンサイズはおよそ 0.5~0.6 nm と言われており、細孔径が狭い場合には Li_2S_n を多量溶解させる程のアニオン吸着は空間的にできなくなり、結果として表面のみの不可逆反応に留まると考えられる⁹⁰。このような溶出反応以外にも、硫黄は比表面積の大きな多孔質材料と複合化されるため、電解液の不可逆的な還元分解が起こり抵抗増加することが推定される。イオン液体はカチオンの種類によって還元電位が異なることから、 EMIm^+ 以外にも MPPy^+ についても適用検討を行った。

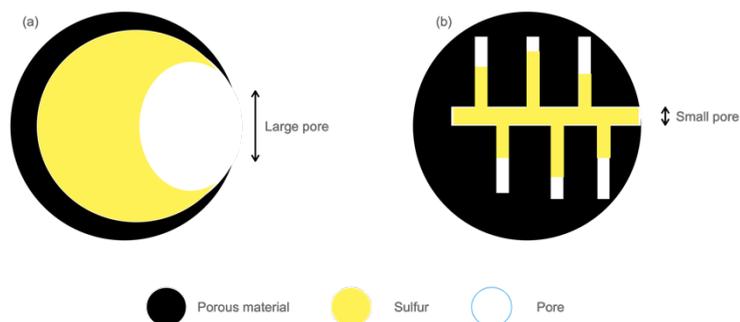


Figure 4-1, Composite structure image of sulfur with different porous structure materials.

これら条件の最適化を行い、最終的に、最適化を行った硫黄正極とシリコン負極を組み合わせるによりレアメタルフリーな次世代二次電池を構築し、評価を行った。Figure 4-2に示すように一般的なリチウムイオン電池はセル作製後、正極構造中から Li^+ を放出し、負極に吸蔵することによりすぐに充電することが可能であるが、硫黄正極とシリコン負極から構成され、反応種が Li^+ の場合、二次電池として作動させるには活物質中に Li^+ ソースが無い場合外部から導入する必要がある。本検討では、シリコン負極に予め Li^+ プレドープを行い、シリコン-リチウム合金負極として用いることにより硫黄/シリコン-リチウム合金セル構築を検討した。

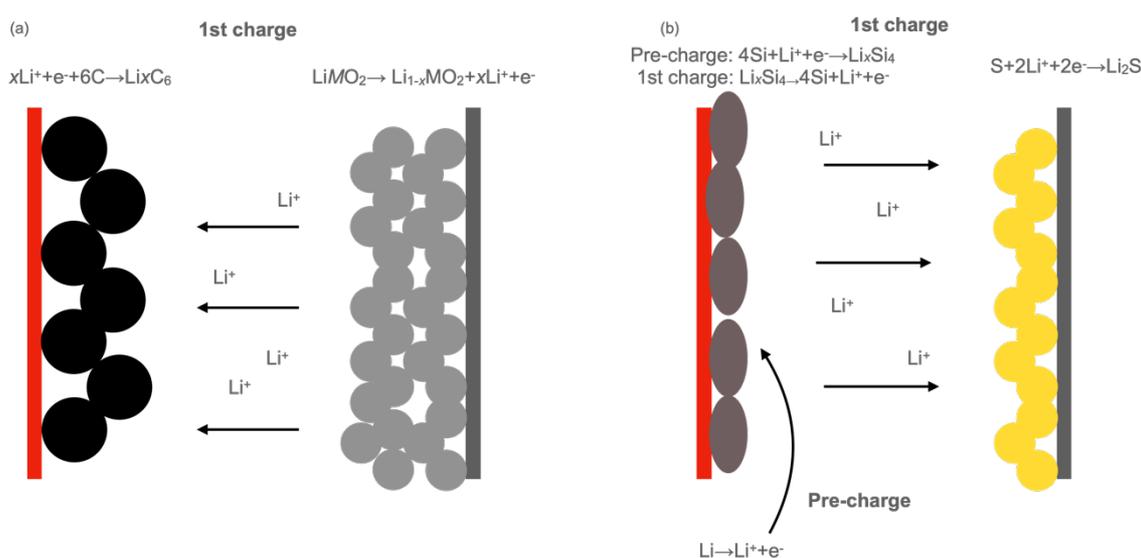


Figure 4-2, 1st charge reaction scheme of (a)conventional lithium ion batteries and (b) sulfur/silicon batteries.

2. 実験

硫黄活物質の合成

硫黄-活性炭複合体(S-AC)は、異なる細孔分布を有する活性炭2種類と硫黄を熱処理で複合化することにより合成した。合成条件として、硫黄と活性炭(AC)を所定の割合で混合後、耐熱製の容器に入れ、加熱処理を行うことにより作製した。加熱処理は、155°Cで5h加熱し、その後300°Cに昇温し2h保持後、空冷を行い目的の複合物を得た。複合体中の硫黄含有量は熱重量解析(TGA)によって決定した。TGAによって硫黄充填量を確認したところ、S-AC1、2は29%の硫黄含有量であった。

材料評価

活性炭の細孔分布を測定するために、 N_2 吸脱着測定を行った。測定によって得られたパラメータを用いて細孔径分布についてはQSDFT法によって算出した。SEMは加速電圧15kVにおいて観測を行った。XRDはX線源Cu K α 線を用いて、角度範囲10-90°、管電流40mA、管電圧40kVにおいて測定を行った。

セル作製

合成で得られた活物質を用いて、S-AC1 or AC2、導電材、水系バインダーを 92:5:2:1 の組成で Al 箔上に塗工することにより作製した。活物質量は硫黄で 1.5 mg/cm^2 とした。正極ハーフセルは、作製した電極を作用極として使用し、対極に Lithium 箔を用いることにより 2032 型コインセルを作製した。それぞれの電極サイズは、作用極が 12ϕ 、対極が 13ϕ とした。電解液は 1 M LiFSI/EMImFSI、1 M LiFSI/MPPyFSI を使用した。S/Si 電池用の Si 負極は Si、導電材、ポリイミドを 75:10:15 の電極組成で構成され、Cu 箔上に塗布することにより作製した。活物質量は 2.0 mg/cm^2 とした。S/Si-Li 電池を作製する前に、Si 負極ハーフセルにおいてリチウムプレドープを行った。リチウムプレドープは、 25°C において 150 mA/g の電流値で 0.005 V まで充電後、電流値が 15 mA/g に減衰するまで電圧を保持することにより行った。充電後、グローブボックス内で S-AC 正極と組み合わせることにより S/Si-Li 電池を作製した。リチウムプレドープ時の電解液は上記と同じものを使用した。上記は全て CR2032 コインセルで行った。

電気化学測定

S-AC 正極ハーフセル評価

充放電サイクル試験は、 25°C において $3.0\text{-}1.0$ or $3.0\text{-}1.2 \text{ V}$ の電圧範囲で 0.1C ($1\text{C}=1672 \text{ mA/g}$) で行った。CV 測定は、 25°C において走査速度 0.1 mV/s 、 $3.0\text{-}1.0 \text{ V}$ の電圧範囲で測定した。出力試験は、 25°C において 0.1C で充電後、 0.1 、 0.5 、 1 、 2 C で放電を行った。低温試験は、 25°C において $0.1\text{C}/0.1\text{C}$ (放電/充電) で 5 サイクル後、 -10°C において $0.1\text{C}/0.07\text{C}$ (放電/充電) で充放電サイクルを行った。

S-AC1/Si-Li フルセル評価

充放電サイクル試験は、 25°C において $2.7\text{-}0.7 \text{ V}$ の電圧範囲で 120 mA/g の電流値で行った。

S-AC1 正極の交流インピーダンス解析

S-AC1/Li における測定条件は、各容量まで充放電を行い、15 分間の OCV 後に交流インピーダンス試験を行なった。S-AC1/S-AC1 対称セルにおいては、事前に二つの S-AC1/Li セルを作製し、各容量まで放電を行なった後、グローブボックス内で解体し、S-AC1 正極同士を対向させることにより、S-AC1/S-AC1 対称セルを作製した。その後交流インピーダンス試験を行なった。交流インピーダンス試験は、交流振幅 p_0 10 mV 、周波数範囲 $1 \text{ MHz-}10 \text{ mHz}$ 、測定温度 25°C で行なった。電解液は全て 1 M LiFSI/EMImFSI で行なった。

充放電後の S 正極 SEM 観察

充放電後のコインセルをグローブボックス内で解体し、S-AC 正極を DMC 溶媒で洗浄後、減圧乾燥を行った。その後 S-AC 正極を SEM 観察した。

3. 結果と考察

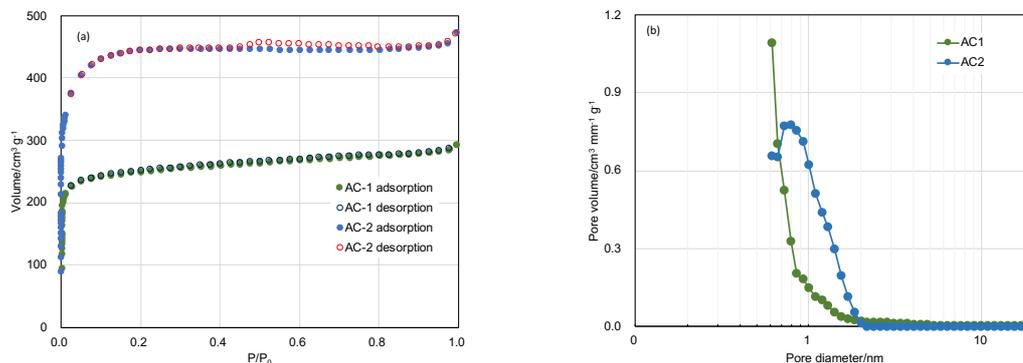


Figure 4-3, (a) N₂ adsorption/desorption isotherm and (b) pore size distribution calculated by using QSDFT method

Figure 4-3 に使用した各 AC の窒素吸着測定の結果を示す。Figure 4-3(a)の吸着等温線は、AC1、AC2 共に type I 型の形を示している。また、細孔径分布を QSDFT 法により算出したところ、AC1 は直径 1 nm 以下に多くの分布を有しているのに対して、AC2 は 1 nm 以上にも多く分布していることが分かった。AC1 は AC2 よりも細孔径が小さいため、N₂ 吸着量も低い値を示したと推定される。比表面積は AC1 が 968 m²/g, AC2 は 1680 m²/g であった。

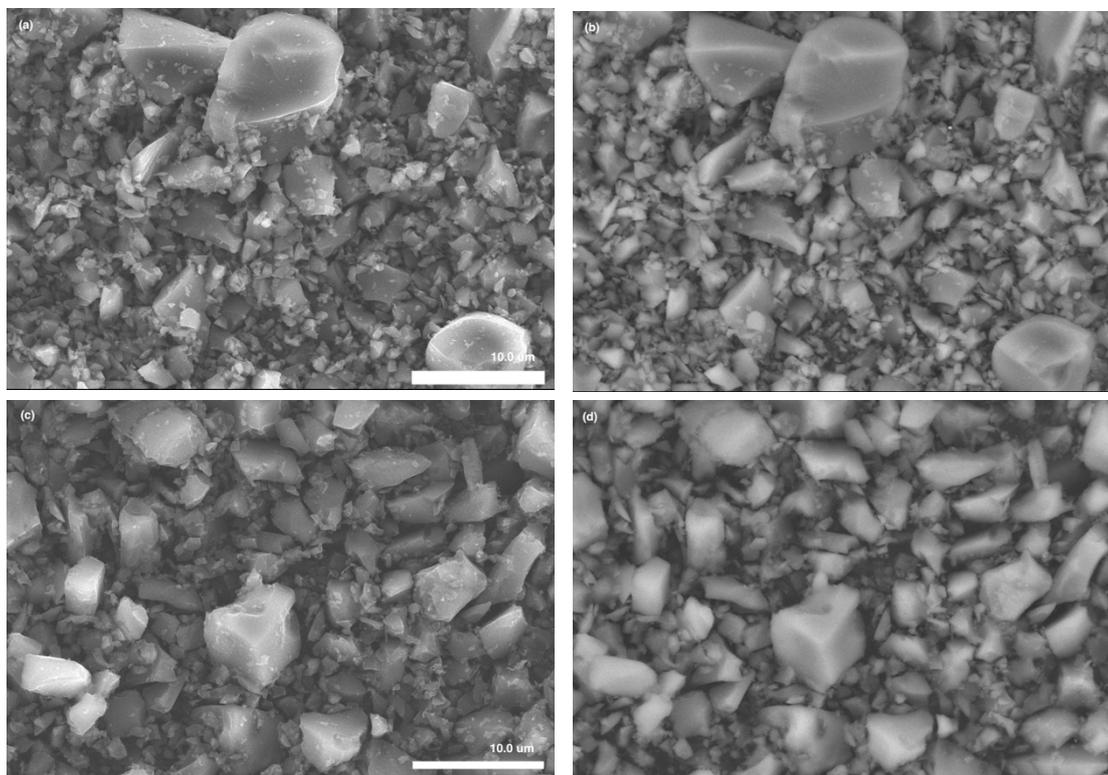


Figure 4-4, (a), (c)SEM and (b), (d)BSE images of (a) , (c)S-AC1 and (c), (d) S-AC2.

Figure 4-4 に S-AC の SEM 及び BSE 像を示す。BSE 像を用いることにより、原子番号の大きい物質程反射電子量が増え、数種類の混合物の分布状態を把握することが可能である。S-AC1、S-AC2 どちらにおいても SEM 像(Figure 4-4(a),(c))からは活性炭表面に硫黄の残留物は見られなかった。BSE 像による観察からも粒子毎に過度なコントラストは見られず、均一に複合化できていることを示唆していると考えられる。Fig. 4-5 に S 粉末、熱処理後の S-AC1, 2 の XRD 測定結果を示す。熱処理前の硫黄からは、結晶性の硫黄に特徴的な XRD パターンが確認されるのに対して、熱処理を行った後の S-AC からは両者とも XRD パターンがブロードになることが分かった。活性炭のように低結晶性の材料は $24\sim 26^\circ$ 付近の 002 回折線が明確なピークとして確認されない。硫黄と複合化を行ってもその状態は変わっていないことから、硫黄は活性炭のナノオーダーサイズのミクロ孔内に均一に担持されており、炭素表面には結晶性の硫黄は残留していないと推定される。

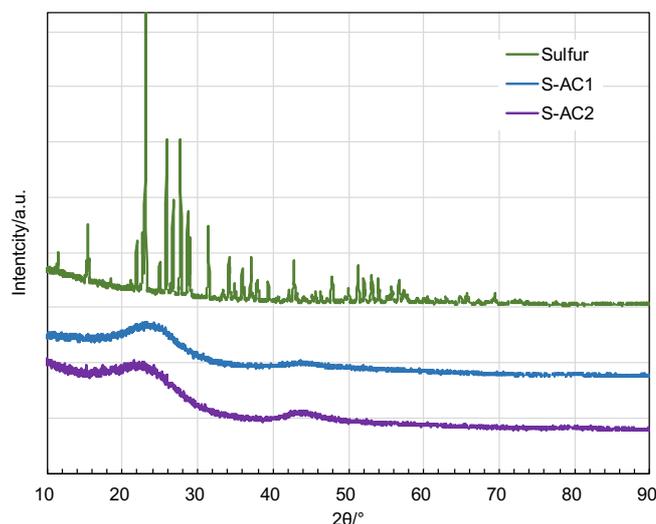


Figure 4-5, XRD pattern of sulfur powder, S-AC1 and S-AC2.

以上の結果より、S-AC1、S-AC2 はどちらも硫黄が活性炭細孔内に均一に担持されていると推定され、違いとしては硫黄が担持されている細孔サイズの分布が 1 nm を境に異なる点である。このような違いから、硫黄が担持されている細孔内へのイオン液体電解液のアクセス性が異なってくるはずであり、 Li_2S_n の電解液への溶出挙動に影響を及ぼすと推定される。諸言で議論した通り、活性炭の細孔構造は Figure 4-1(b)のように発達しているが、AC2 のように細孔入り口のサイズが大きい場合 Li_2S_n の溶出量が増加し、FSI アニオンとの不可逆的な反応が起こりやすくなり、抵抗が増加すると想定される。

Figure 4-6 に LiFSI/EMImFSI を用いた S-AC1, 2 正極の初回充放電カーブを示す。容量は硫黄重量当たりで算出した。S-AC1 には S 正極に一般的に見られる 2 段階の放電プラトーは確認されず 2.0 V 付近から 1 段の緩やかな放電プラトーを示している。一方で、S-AC2 は

2.3 V 付近から還元反応が開始し、1.8 V 付近から緩やかなプラトーを示しながら放電が進行している。2.3 V 付近の還元反応は電解液に溶出しやすいと言われる $\text{Li}_2\text{S}_{8-4}$ を形成する電圧と言われており、S-AC1 と S-AC2 では還元反応プロセスが異なることが分かった。S-AC1 は可逆容量について 1000 mAh/g を超えているのに対して S-AC2 は 400 mAh/g 程度の容量しか得られず、組み合わせる活性炭により S-AC 正極の可逆性が異なることが分かった。

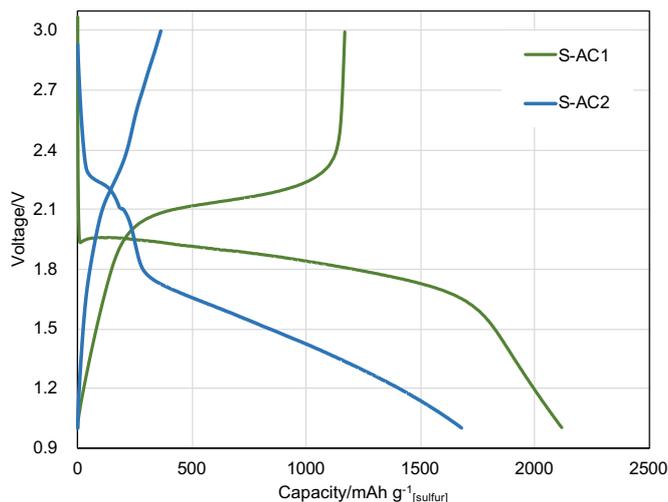


Figure 4-6, First charge-discharge curves of S-AC1 and S-AC2/Li coin cells at 0.1C with LiFSI/EMImFSI.

Figure 4-7 に 25°C における S-AC 正極の 0.1C 充放電サイクル試験の結果を示す。S-AC1 は 1000 mAh/g の可逆容量を維持しながら、安定に充放電できていたのに対して、S-AC2 は初回サイクル以降は 200 mAh/g 程度の可逆容量でしか充放電することができなかった。

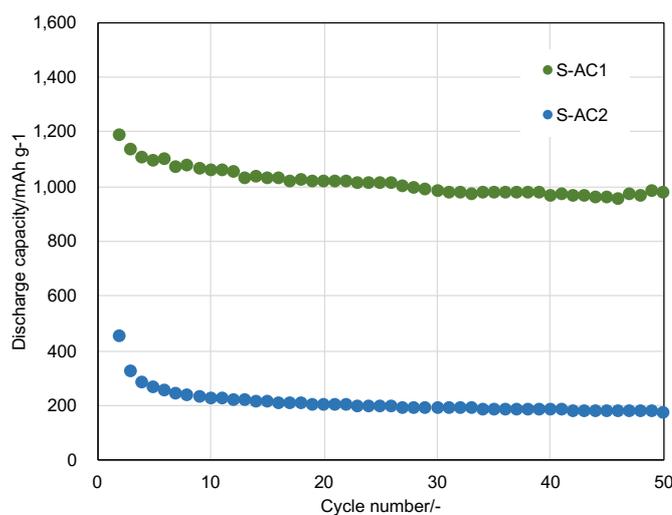


Figure 4-7, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of S-AC1 and S-AC2/Li coin cells at 0.1C with LiFSI/EMImFSI.

このような充放電挙動の違いをより理解するために、充放電後の S-AC 正極の電極表面状態変化を SEM により比較確認した。Figure 4-8 に S-AC1、S-AC2 の充放電前後の電極表面状態の SEM 像を示す。S-AC1(Figure 4-8(a))の電極表面状態は充放電後において分解物などは確認することはできず、活物質と導電剤が明確に確認できた。S-AC1 についてはイオン液体電解液中において Li_2S_n の溶出反応が抑制されていることが示唆された。一方、S-AC2 は充放電後において複合体粒子表面に球状の生成物が確認された。複合体粒子表面に生成物が確認されたことから、AC2 のように細孔のサイズが大きい活性炭においては細孔内部から Li_2S_n 溶出量が多くなり、FSI 系イオン液体と副反応を起こし、抵抗体を多量生成したと推定される。結果として、S-AC2 は可逆容量が低下したと考えられる。

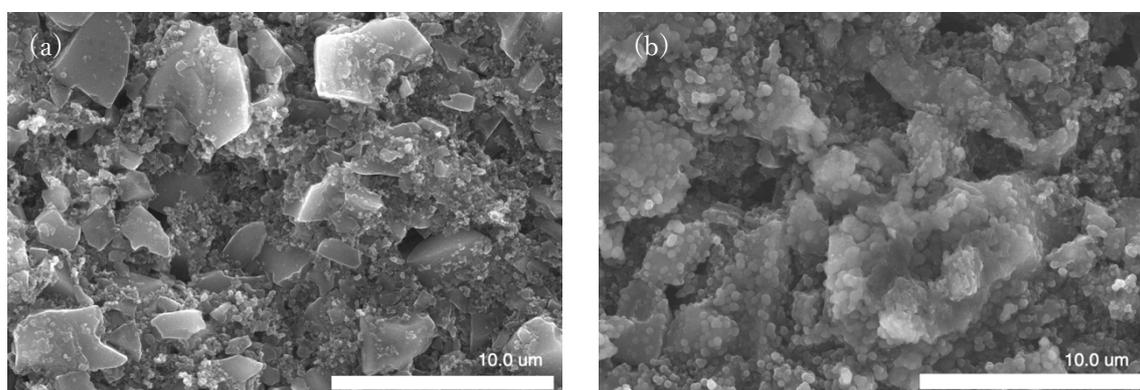


Figure 4-8, SEM images of (a)S-AC1 and (b)S-AC2 cathode after 50 charge-discharge cycles at 0.1C with LiFSI/EMImFSI.

異なる細孔サイズを有する活性炭に硫黄を担持した複合体中で充放電挙動が異なることを更に調査するために CV によってその酸化還元挙動を確認した。Figure 4-9 に S-AC 正極の 25°C における CV 測定の結果を示す。S-AC1 正極については酸化還元に対応するピークは 1 つずつ観測された。これは定電流充放電試験の結果と相関性がある結果である。一方、S-AC2 正極に関しては、初回還元時に 2.4-2.0 V の間に 2 つの還元ピークが観測された後、1.7 V 付近から 3 つ目の還元ピークが観測され、酸化ピークに関しては 1 つのみ観測された。2 サイクル目以降では、S-AC1 正極とよく似た酸化還元ともに 1 つずつのピークが観測された。2.4-2.0 V 付近の還元反応は、過去の文献にも報告されているように通常の硫黄正極に観測される S_8 から Li_2S_n への段階的な還元反応である。しかしながら、3 つ目の還元ピークと酸化ピークの 1 つに関しては、S-AC1 正極にも観測された挙動と同様のものと考えられる。

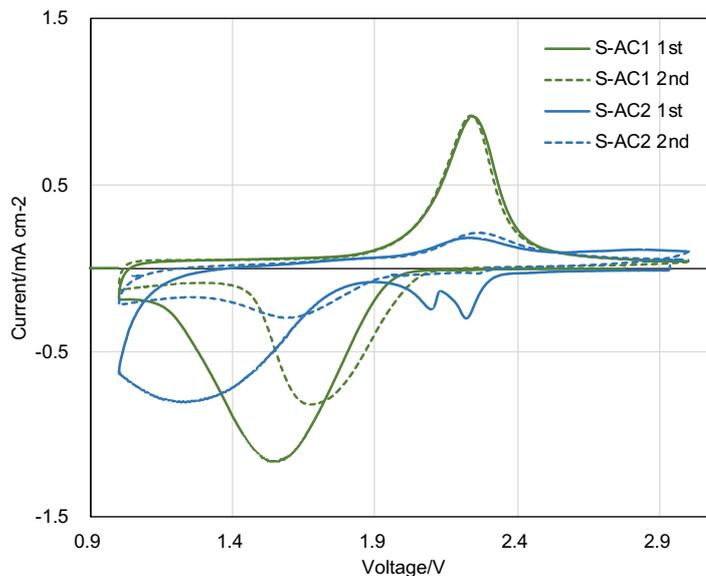


Figure 4-9, Cyclic voltammetry of S-AC1 and S-AC/Li coin cells at 0.1 mV/sec with LiFSI/EMImFSI

AC2 の細孔径が 1 nm 以下からそれ以上にかけて分布しているため、細孔サイズの違う孔内で存在する硫黄がそれぞれ異なるメカニズムで充放電が進行していると推測される。FSI 系イオン液体電解液を用いたとしても、リチウムポリスルフィドの溶出は根本的には抑制できないので、FSI アニオンとの化学的な不可逆反応により 1 nm 以上の孔内の硫黄はサイクルを重ねると電解液中に溶出し損失してしまい、抵抗体になってしまう。このことは、SEM によって観測されたサイクル後の S-AC2 正極の表面状態の変化していることから明らかである。しかし、細孔深部に存在している硫黄は、初期に細孔の入り口付近に抵抗体が生成した後であれば Li_2S_n の電解液への溶出を抑制できるため、比較的安定に充放電ができたと考えられる。以上のことから、硫黄正極に FSI アニオン系イオン液体を適用する場合には、細孔入り口サイズが 1 nm 以下としたものを複合相手として選択することが効果的であると言える。

上記までの結果より、FSI 系イオン液体に適した硫黄系正極を作製することができたので、次に異なる FSI 系イオン液体中で充放電挙動が更に向上するか確認した。Figure 4-10 に LiFSI/EMImFSI 及び LiFSI/MPPyFSI における S-AC1 正極の 25°C での充放電サイクル試験の結果を示す。イオン伝導度が高く、粘性の低い LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液の方が初期可逆容量は大きいものの、サイクルとともに容量低下が大きく、100 サイクル後には LiFSI/MPPyFSI イオン液体電解液よりも容量が低下する傾向が確認された。これは、EMIm カチオンが MPPy カチオンよりも還元電位が高いため、S-AC 正極もしくは Lithium 負極上で電解液の還元分解により抵抗が増加したためであると推定される。

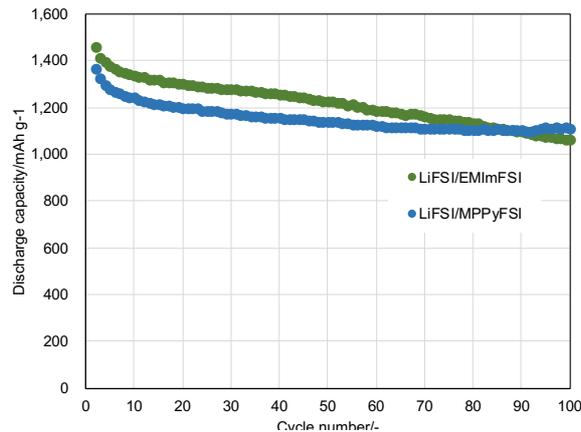


Figure 4-10, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of S-AC1/Li coin cells at 0.1C with LiFSI/EMImFSI and LiFSI/MPPyFSI.

一方で、LiFSI/MPPyFSI は充放電サイクル特性が良好な反面、粘性が高く、イオン伝導度が低く、出力特性の低下が懸念されたため評価を行なった。Figure 4-11 に LiFSI/EMImFSI 及び LiFSI/MPPyFSI における S-AC1 正極の 25°Cにおける出力特性の結果を示す。想定通り、LiFSI/EMImFSI の方が高い出力特性を示したが、LiFSI/MPPyFSI は 1C レートであっても 1000 mAh/g 以上の放電容量を示しており、実用上問題無いと考えられる。

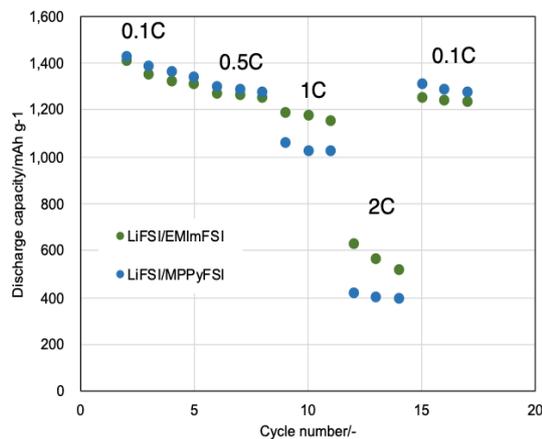


Figure 4-11, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of S-AC1/Li coin cells at 0.1, 0.5, 1, 2C with LiFSI/EMImFSI and LiFSI/MPPyFSI.

また粘性の高さがより影響する低温での挙動についても比較を行なった。Figure 4-12 に LiFSI/EMImFSI 及び LiFSI/MPPyFSI における S-AC1 正極の -10°Cにおける充放電特性を示す。0.1C/0.07C(放電/充電)の電流レートであれば、どちらのイオン液体電解液も 800 mAh/g 程度の同等な放電容量を示し、比較的安定に充放電できることが分かった。LiFSI/MPPyFSI は粘性の高い電解液ではあるが、利用の仕方によっては問題無く電池作動出来ることが明らかとなった。以上までの結果より、FSI 系イオン液体の中でも酸化還元安定性に優れた

MPPyFSI 系イオン液体の方が長期の充放電サイクルに対しては安定である一方、出力特性が要求されるような用途についてはイオン伝導度の高い EMImFSI 系イオン液体電解液の方が適していると考えられる

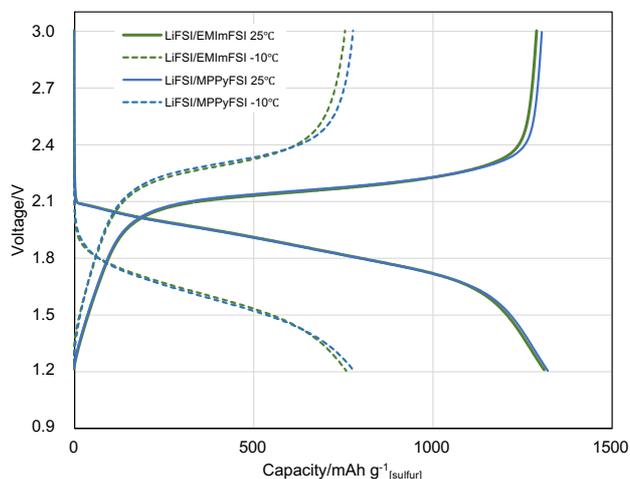


Figure 4-12, Charge-discharge curves of S-AC1/Li coin cells at 0.1C/0.1C and 0.1C/0.07C at 25 and -10°C with LiFSI/EMImFSI and LiFSI/MPPyFSI.

これらの知見を基に次世代二次電池であるレアメタルフリーS/Si-Li 電池の構築を以下で実施した。諸言で示したように硫黄正極とシリコン負極は初期状態ではどちらもリチウムを含んでいないため、電池として作動させるためには予め Li^+ をどちらかの電極にプレドープしておくことが必要となる。本研究ではリチウム金属対極を用いたハーフセルで予めどちらかの電極に Li^+ を電気化学的にプレドープし、その後グローブボックス内でコインセルを解体することによって、 Li^+ プレドープした電極を準備した。今回は実験作業の簡便さからシリコン負極に Li^+ を満充電しておくようにした。Figure 4-13 に使用したシリコン負極の 25°C における充電挙動を示す。それぞれの電解液でおよそ 3900 mAh/g まで充電が可能であり、本シリコン-リチウム合金負極と S-AC1 正極を対向させることにより S/Si-Li 電池を作製した。

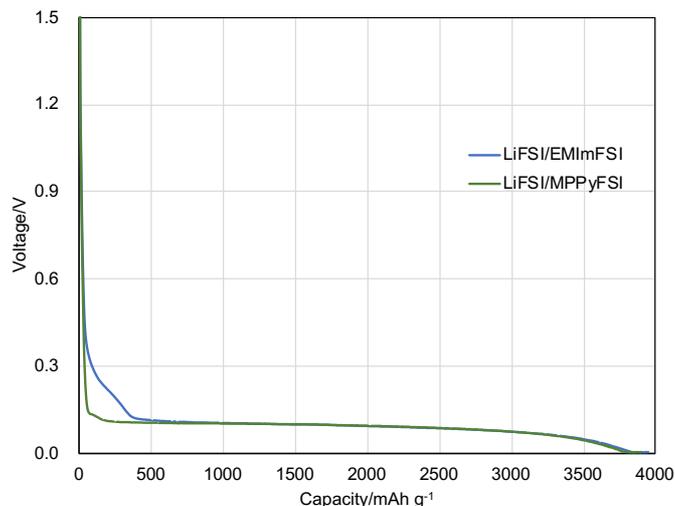


Figure 4-13, Discharge curve of Si/Li coin cell at 25°C and 150 mA/g⁻¹ with LiFSI/EMImFSI and LiFSI/MPPyFSI.

Figure 4-14 に LiFSI/EMImFSI 及び LiFSI/MPPyFSI における S/Si-Li 電池の初期充放電カーブを示す。容量は硫黄活物質質量当たりで示した。セル作製後、放電を行うことによりシリコン-リチウム合金負極からリチウムが放出され、硫黄正極側にリチウムが吸蔵され、放電状態の二次電池が構築される。従って、初回サイクルは放電のみとし、最初の充電と 2 回目の放電を電池として 2nd サイクルとして示した。初回放電においてシリコン-リチウム合金負極からリチウムが放出され、S-AC1 正極は正極ハーフセルで得られた通り、硫黄活物質質量当たり 2200 mAh/g 程度の放電容量を示した。2nd サイクルにおいても 1500 mAh/g と想定通りの可逆容量が得られた。初期充放電挙動については、EMImFSI 及び MPPyFSI イオン液体に差は見られなかった。

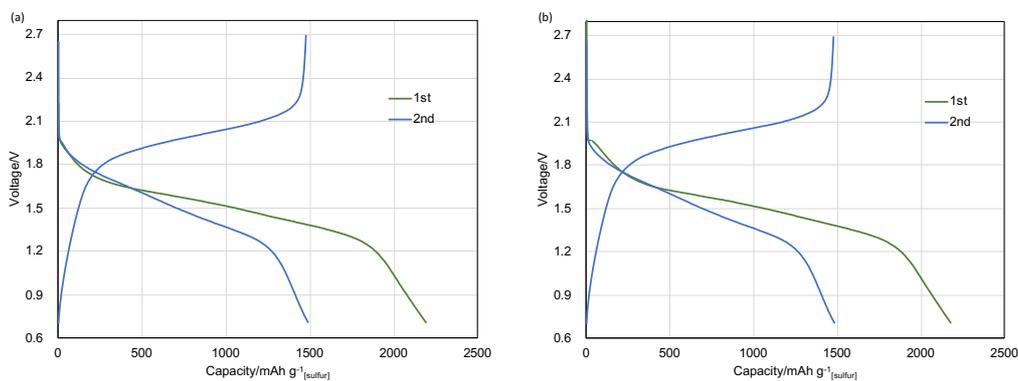


Figure 4-14, First charge-discharge curves of S-AC1/Si-Li coin cells at 0.1C with (a) LiFSI/EMImFSI and (b) LiFSI/MPPyFSI

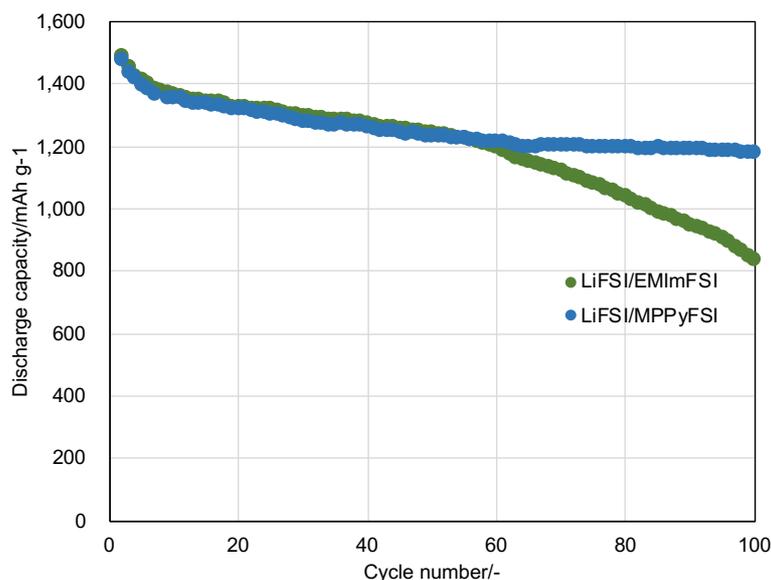


Figure 4-15, Discharge capacity versus charge-discharge cycles of S-AC1/Si-Li coin cells at 0.1C with (a) LiFSI/EMImFSI and (b) LiFSI/MPPyFSI

Figure 4-15 に LiFSI/EMImFSI 及び LiFSI/MPPyFSI における S/Si-Li 電池の充放電サイクル特性を示す。LiFSI/EMImFSI と LiFSI/MPPyFSI を比較すると、LiFSI/MPPyFSI イオン液体電解液の方が長期に渡って高い可逆容量を維持したまま安定に作動することが可能であった。これは正極ハーフセル試験の結果でも見られた通り、電解液の分解反応が起こりやすい LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液の特徴のためであると言える。特に今回は負極にシリコン系負極を採用しているため、充放電に伴う体積変化によって電解液の分解反応が進行しやすくなったと推定される。LiFSI/MPPyFSI イオン液体電解液は 100 サイクル後も S-AC1 正極は硫黄活物質質量当たり 1000 mAh/g 以上の放電容量を維持しており、非常に高い充放電サイクル耐久性を示したと考えられる。

次に将来的な性能向上因子を調査するために合成した S-AC1 の充放電メカニズムについて電気化学的な解析を行なった。Figure 4-16 に S-AC1 正極における活物質質量別の充放電レート違いの充放電カーブを示す。S-AC1 正極は通常の 0.1C(放電, Li 吸蔵)/0.1C(充電, Li 脱離)を基準とすると、放電特性の方が充電特性よりも優れていることが分かった。特に、放電もしくは充電時の各レートを上げた際に、放電時と比較して充電末期の方が分極の増加が顕著であることが確認された。また Figure 4-16(b)に対極のリチウム負極や電解液の Li⁺拡散に伴う抵抗の可能性も考慮して、活物質ロード量を変化させて同様の試験を行なったが同じような結果が得られた。このような結果から S-AC1 正極は放電と充電時で速度論的な支配因子が異なることが示唆された。

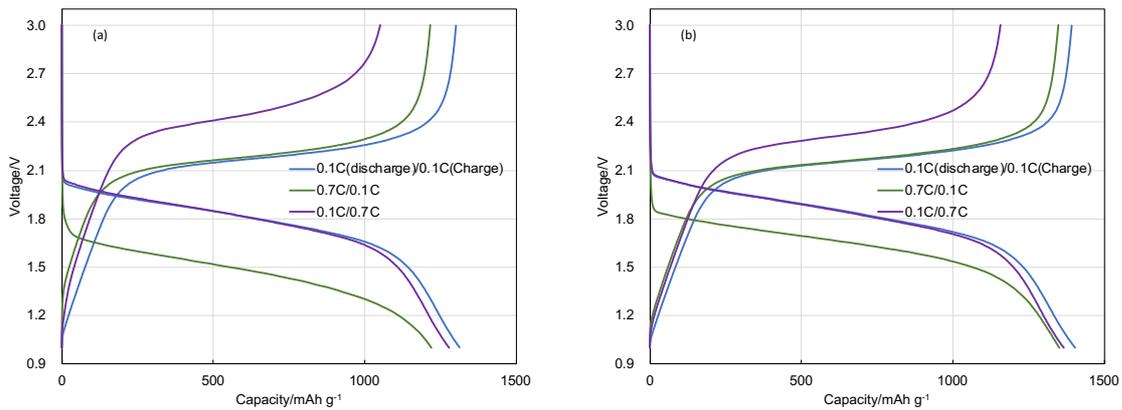


Figure 4-16, Charge-discharge curves of S-AC1/Li coin cells at (blue)0.1C(discharge)/0.1C(charge), (green)0.7C/0.1C and (purple)0.1C/0.7C with LiFSI/EMImFSI on (a)1.13 mg_[s]/cm² and (b)0.66 mg_[s]/cm².

S-AC1 正極の充放電挙動を詳細に理解するために、交流インピーダンス試験による解析を行なった。交流インピーダンス試験では正負極の電荷移動抵抗に伴う半円成分の切り分けが難しい可能性があるため、まず初めに S-AC1/S-AC1 対称セルでその交流インピーダンスにおける挙動を確認した。

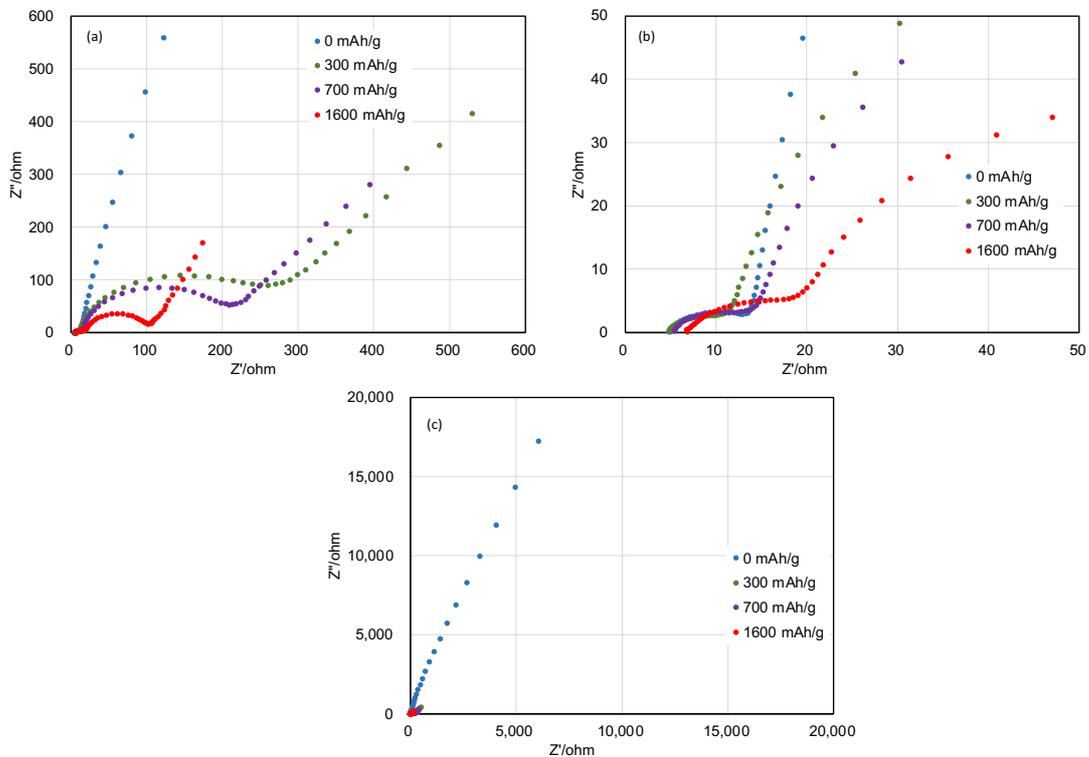


Figure 4-17, Nyquist plots of S-AC1/S-AC1 symmetric cell with LiFSI/EMImFSI at different discharge condition of 1st cycle. (a) second-semicircle region, (b) first-semicircle region and (c) overall region was showed.

Fig. 4-17 に初回放電時、各容量まで放電を行った S-AC1 正極の対称セルによる交流インピーダンス試験の結果を示す。まず、0 mAh/g の S-AC1 正極は、高周波数領域において一つ目の半円成分を示した後、低周波数領域において虚軸に対して立ち上がりを示している。低周波数領域における挙動は、リチウムイオンによる電荷移動反応が進行しないために起こる典型的なブロッキング挙動と推定される。また、S-AC1 正極は放電容量の増加に伴って、交流インピーダンスによる挙動は変化していることがわかる。セルを一度解体する工程があるため、必ずしも一致はしていないが、高周波数領域における一つ目の半円成分は放電容量の増加によって変化はあまりなかった(Figure 4-16(b))。一方、二つ目の半円成分と低周波数領域における半無限拡散による 45° の立ち上がりを示す抵抗成分は放電容量の増加とともに小さくなっていることがわかる(Figure 4-16(a))。上記の結果から、S/S 対称セルにおける一つ目の半円成分は、S-AC1 正極のリチウム量に依存しない、例えば硫黄-炭素界面の粒界抵抗や電極材料内の粒子界面における電子的な抵抗などに相当するものであると推定される。一方、リチウムの存在量によって変化する二つ目の半円成分と 45° の抵抗成分は S-AC 正極の電荷移動抵抗と固体内 Li^+ 拡散抵抗であると考えられる。この時、一つ目の半円成分の頂点周波数は放電容量によらず 1000-1500 Hz であった。300 mAh g^{-1} の放電容量における電荷移動抵抗の頂点周波数は 1.58 Hz であった。

上記までの S-AC1/S-AC1 対称セルによる交流インピーダンス試験の結果から S-AC1 正極の各抵抗成分の挙動を把握した上で、S-AC1/Li セルにおける交流インピーダンスによる解析を行なった。Fig. 4-18(a), (b) に各容量まで放電を行った S-AC 正極の Li/S セルにおける交流インピーダンス試験の結果を示す。0 mAh g^{-1} においてナイキストプロットからは、高周波数領域において半円成分が確認され、その後低周波数領域において虚軸に対して立ち上がりを示した。低周波数領域におけるこのような挙動は、S-AC1/S-AC1 対称セルで観測された挙動と同じものであると言える。放電容量の増加とともに、一つ目及び二つ目の半円成分、低周波数領域の 45° の抵抗成分は小さくなり、変化は二つ目の半円成分及び 45° の抵抗成分の方が大きいことがわかった。各半円成分の頂点周波数を確認すると、300 mAh g^{-1} において一つ目の半円成分が 200 Hz であり、二つ目の半円成分が 1.58 Hz であった。S-AC1/S-AC1 対称セルと S-AC1/Li セルのこれら結果から、S-AC1/Li セルにおける二つ目の半円成分と 45° の抵抗成分は S-AC1 正極の電荷移動抵抗及び固体内 Li^+ 拡散の挙動を示していると考えられる。対して、一つ目の半円成分は S-AC1/S-AC1 対称セルと S-AC1/Li セルで異なることから、Li 負極の溶解析出に伴う電荷移動抵抗に相当する半円成分であると言える。以上の結果から、S-AC1/Li セルでの交流インピーダンス試験から S-AC1 正極の電荷移動と固体内 Li^+ 拡散に関する抵抗は判別可能であったため、放電及び充電時のそれら抵抗の挙動解析を行なった。Fig. 4-17 (a)-(g) に 2 サイクル目までの各容量における S-AC1/Li セルにおける交流インピーダンス試験の結果を示す。S-AC 正極の電荷移動抵抗に相当する二つ目の半円成分と 45° の傾きを示している固体内 Li^+ 拡散抵抗は、放電の進行とともに減少していき、充電の進行とともに増加する傾向を観測した。特に、充電時の電荷

移動抵抗と固体内 Li⁺拡散抵抗は、700 mAh/g 付近までは大きく変わらないものの充電末期になるにつれて大きく増大する傾向を示した。一方、放電時の電荷移動抵抗と固体内 Li⁺拡散抵抗も放電初期は大きい、放電の進行とともに抵抗は小さくなっていく傾向が観測された。このような挙動は、1st サイクルだけでなく 2nd サイクル目においても観測され、充放電過程において可逆的に進行している現象であることがわかる。

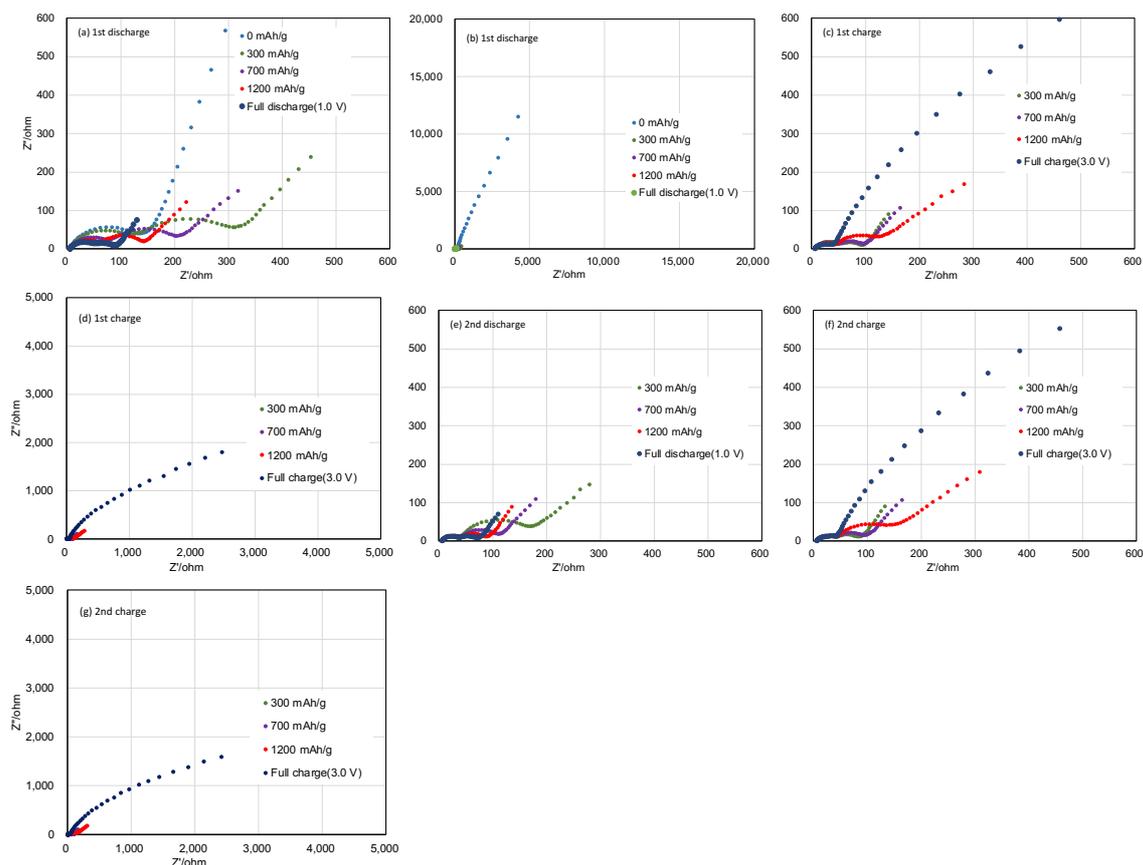


Figure 4-18, Nyquist plots of S-AC1/Li cell with LiFSI/EMImFSI at different discharge and charge capacity condition of (a), (b) 1st cycle discharge, (c), (d) 1st charge, (e) 2nd discharge and (f), (g) 2nd charge. Each mentioned capacity value corresponds to lithium extraction and insertion capacity on charge and discharge process.

以上の結果を踏まえて、S-AC1 正極の充放電メカニズムについて検討を行なった。まず、放電初期において S-AC1 正極は還元されることによって細孔内の硫黄が Li⁺と反応し、リチウムとの化合物相(Li₂S_n)を硫黄/電解液界面付近から形成する。交流インピーダンスの結果から、このような Li₂S_n 相の形成は電荷移動抵抗と固体内 Li⁺拡散抵抗の低減に寄与していることが分かった。放電の進行とともに Li₂S_n 相は固体内 Li⁺拡散とともに細孔内部方向に拡がっていくと考えられるため、放電初期に硫黄と Li⁺との電荷移動反応が始まってしまう、その後の反応は速やかに進行していくと推定される。このため S-AC1 正極は高いレートにおいても放電特性が優れていたと考えられる。一方、充電時には電荷移動反応は同様

に硫黄/電解液界面付近から始まっていくので、リチウム濃度の低い Li_2S_n 相(Li-poor 相)が細孔入口付近に形成されると考えられる。充電の進行とともに Li-poor 相が細孔内部に拡大していき、充電末期にはこのような相が細孔内部の Li_2S_n 全体に渡って形成されるはずである。交流インピーダンスの結果より、充電の進行とともに電荷移動抵抗よりも固体内 Li^+ 拡散抵抗が大きくなっていく傾向が見られることから、Li-poor 相の拡がり固体内 Li^+ 拡散律速状態を引き起こしていると考えられる。従って、S-AC1 正極の高レート時の充電末期の大きな分極には上記のような細孔内部で形成される Li-poor 相形成による固体内 Li^+ 拡散抵抗の増加が寄与していたと推定される。上記までの結果から今後の本材料系の性能向上因子を考察すると、充放電共に良好なレート特性を得るためには、出来るだけ粒径の小さな粒子を多孔質化することにより、細孔内部の Li^+ 拡散距離を短くすることが望ましいと考えられる。また細孔構造に関しても活性炭のように内部まで入り組んだような構造よりも、なるべく直進性の高い細孔構造の方が Li^+ 拡散距離も低減できるはずである。

4. まとめ

本章では、S 正極にイオン液体電解液の適用検討を行った。FSI 系イオン液体を S 正極に適用する場合、硫黄と複合化する多孔質材料の細孔サイズが重要であることが本検討より分かった。特に、1 nm 以下の細孔を多量に有する多孔質材料に硫黄を担持することにより、イオン液体の細孔内部への拡散性を低減し、還元によって生成する Li_2S_n の電解液への溶出を抑制することができることが明らかとなった。またイオン液体の種類としては還元安定性の高い MPPyFSI 系イオン液体の方が長期サイクル安定性に優れていることが分かった。以上の結果を踏まえ、次世代二次電池として S/Si-Li 電池を作製し、想定通りの可逆容量と長期サイクル安定性を実現することを見出した。また、本材料系の今後の性能向上因子についても指針も得られることができた。イオン液体電解液は、活物質材料の改質などにより次世代二次電池への適用も可能であり、今後は更に適用の幅が広がると想定される。

第5章 総括

本研究では、リチウムイオン電池及び次世代二次電池への FSI アニオン系イオン液体電解液の適用と各種条件の最適化を行った。第2章において現在最も一般的なりチウムイオン電池である NMC532/Graphite パウチセルに LiFSI/EMImFSI イオン液体電解液を適用し、その Li 塩濃度の最適化を行った。25°C環境において、2.4 mol/kg の Li 塩濃度において出力特性が最大となることが確認された。イオン伝導度と Li⁺輸率から算出される実効 Li⁺伝導度は 1.2-2.4 mol/kg の間で同等の値を示すのに対して、定電圧法を用いた放電では 2.4 mol/kg の Li 塩濃度において拡散電流が増加することが確認され、高 Li 塩濃度が正負極間に大きな Li⁺濃度勾配環境を形成していることが示唆された。一方で低温特性や充放電サイクル特性は Li 塩濃度によらずほぼ同等の特性を示した。上記の結果から常温環境における使用を想定したイオン液体電解液の Li 塩濃度について最適化することができた。第3章では近年注目されている高エネルギー密度型のリチウムイオン電池 NMC811/Graphite+SiO₂ パウチセルに Li 塩濃度を最適化したイオン液体電解液の適用を行い、充電性能と作動温度に着目して検討を行った。イオン液体電解液は温度増加によってイオン伝導度、Li⁺輸率、実効 Li⁺伝導度が向上することが確認され、60°Cでは一般的なカーボネート溶媒系電解液と同程度の物性値を示すことが分かった。このような性質を利用して、60°Cで充電を行うことにより、2Cにおいても正常に充電することが可能であるだけでなく、充放電サイクル特性についても実用使用に耐えられるレベルの特性を示した。上記の結果からイオン液体電解液の高温作動を利用することにより、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化、急速充電性能、安全及び信頼性向上を実現できる可能性が見出された。最後に第4章において次世代二次電池の正極として注目されている S 正極にイオン液体電解液の適用を行った。FSI 系イオン液体電解液において S 正極を安定に充放電させるためには硫黄を細孔サイズが 1 nm 以下の多孔質材料に担持することが重要な因子であることが分かった。本正極と Si 負極、イオン液体電解液を組み合わせることによりレアメタルフリーな S/Si-Li 二次電池を構築し、長期間に渡って安定作動することが確認でき、イオン液体電解液の次世代二次電池への適用可能性が明らかになった。

以上までの検討結果から、イオン液体電解液のリチウムイオン電池の適用について実用条件で十分可能であることが見出された。一方で、今後 EV などの電動車に使用されるリチウムイオン電池は 300 Wh/kg を超える高エネルギー密度化と 15 min 以下の急速充電が要求されている。このような電池を実現するためには、負極中の Si 系活物質の割合を更に増やす、負極にリチウム金属を使用したリチウムイオン電池が登場してくることが想定されており、負極に対しての電解液安定性がより重要となっている。一方で正極側の高電圧化も将来的には必ず行われると言われている。イオン液体電解液をこれら正負極にも適用していくためにはより酸化還元安定性に優れたイオン液体や適用可能な添加剤の探索と開発が必要であると考えられる。また酸化還元安定性に加えてイオン液体電解液を用いた電池の高入出力特性の更なる向上も必要である。イオン液体電解液の難燃性、低揮発性という性質を

維持しながら、このような特性向上を実現するためには、近年注目されているリチウム伝導性固体電解質と組み合わせるなどが必要となると想定される。イオン液体と組み合わせても安定な固体電解質の探索と電池としてどのような構成とすることが最適なのか検討していくことが今後の検討課題であると言える。

参考文献

1. G. J. May, A. Davidson, B. Monahov, “Lead batteries for utility energy storage: A review”, *Journal of Energy Storage*, 15, 145, 2018
2. Z. Sun, H. Cao, X. Zhang, X. Lin, W. Zheng, G. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, “Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead”, *Waste Management*, 64, 190, 2017
3. J. E. Harlow, X. Ma, J. Li, E. Logan, Y. Liu, N. Zhang, L. Ma, S. L. Glazier, M. M. E. Cormier, M. Genovese, S. Buteau, A. Cameron, J. E. Stark, J. R. Dahn, “A wide range of testing results on an excellent lithium-ion cell chemistry to be used as benchmarks for new battery technologies”, *Journal of The Electrochemical Society*, 13, 166, A3031, 2019
4. 経済産業省, エネルギー庁, <https://www.enecho.meti.go.jp>
5. 小久見善八, 安倍武志, 稲葉稔, 内本善晴, “リチウム二次電池”, 2008
6. Z. Chen, J. R. Dahn, “Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V”, *Electrochimica Acta*, 49, 1079, 2004
7. J. Cho, G. Kim, “Enhancement of thermal stability of LiCoO₂ by LiMn₂O₄ coating”, *Electrochem. Solid-state Lett.*, 2, 253, 1999
8. J. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim, B. Park, “Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell”, *Angewandte Chemie international edition*, 40, 3367, 2001
9. H. Li, M. Cormier, N. Zhang, J. Inglis, J. Li, J. R. Dahn, “Is cobalt needed in Ni-rich positive electrode materials for lithium ion batteries?”, *Journal of the electrochemical society*, 4, 166, 2019
10. Q. Die, W. Li, A. Manthiram, “A Mg-doped high-nickel layered oxide cathode enabling safer, high-energy-density Li-ion batteries”, 31, 3, 938, 2019
11. A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, “Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes”, *Journal of electrochemical society*, 148, 3, A224, 2001
12. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Good enough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries”, *Journal of the electrochemical society*, 144, 4, 1997
13. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, “Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries”, *Solid State Ionics*, 148, 283, 2002
14. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, “Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials”, *Science*, 270, 5236, 590, 1995
15. E. Peled, S. Menkin, “Review-SEI: Past, Present and future”, *Journal of the electrochemical society*, 164, A1703, 2017
16. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, “Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material”, *Journal of the electrochemical society*, 147, 4, 1245, 2000

17. M. Yoshi, H. Wang, K. Fukuda, "Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery anode material", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4203, 2003
18. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, "Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells", *Journal of the electrochemical society*, 142, 1431, 1995
19. N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita, K. Hoshina, "Electrochemical kinetics and safety of 2-volt class Li-ion battery system using lithium titanium oxide anode", *Journal of the electrochemical society*, 156, 2, A128, 2009
20. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, Y. Cui, "25th Anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries", *Adv. Mater.*, 25, 4966, 2013
21. T. Hirose, M. Morishita, H. Yoshitake, T. Sakai, "Study of structural changes that occurred during charge/discharge of carbon-coated SiO anode by nuclear magnetic resonance", *Solid State Ionics*, 303 154, 2017
22. Y. Reynier, C. Vincens, C. Leys, B. Amestoy, E. Mayousse, B. Chavillon, L. Blanc, E. Gutel, W. Porcher, T. Hirose, C. Matsui, "Practical implementation of Li doped SiO in high energy density 21700 cell", *Journal of power sources*, 450, 29, (2020)
23. N. N. Sinha, J. C. Burns, J. R. Dahn, "Storage studies on Li/Graphite Cells and the impact of so-called SEI-forming electrolyte additives", *Journal of the electrochemical society*, 160, 4, A709, 2013
24. L. X. Xinping Ai, Y. Cao, H. Yang, "Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 49 24, 4189, 2004
25. Y. E. Hyung, D. R. Vissers, K. Amine, "Flame-retardant additives for lithium-ion batteries", *Journal of power sources*, 119, 1, 383, 2003
26. Y. G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D. S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I. T. Han, "High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anode", *Nature energy*, 5, 299, 2020
27. N. Takami, K. Yoshima, Y. Harada, "12 V-class bipolar lithium-ion batteries using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for low-voltage system applications", *Journal of the electrochemical society*, 164 1 A6254, 2017
28. S. T. Myung, F. Maglia, K. J. Park, C. S. Yoon, P. Lamp, S. J. Kim, Y. K. Sun, "Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: achievements and perspectives", *ACS Energy Lett.*, 2, 1, 196, 2017
29. Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, "Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives", *Electrochemical energy reviews*, 2:1, 28, 2019

30. H. Sooyeon, K. S. Min, B. S. Min, K. S. Young, C. B. Won, C. K. Yoon, L. J. Yong, S. Eric A, C. Wonyoung, "Using real-time electron microscopy to explore the effects of transition-metal composition on the local thermal stability in charged $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ cathode materials", *Chemistry of materials*, 27, 11, 2015
31. I. A. Shkrob, J. A. Gilbert, P. J. Phillips, R. Klie, R. T. Haasch, J. Bareno, D. P. Abraham, "Chemical weathering of layered Ni-rich oxide electrode materials: Evidence for cation exchange", *Journal of the electrochemical society*, 164 7, A1489, 2017
32. G. Li, H. Azuma, M. Tohda, "LiMnPO₄ as the cathode for lithium batteries", *Electrochemical and solid-state letters*, 5, A135, 2002
33. D. Liu, C. Kim, A. Perea, D. Joel, W. Zhu, S. C. Martin, A. Forand, M. Dontigny, C. Gagnon, H. Demers, S. Delp, J. Allen, R. Jow, K. Zaghib, "High-voltage lithium-ion battery using substituted LiCoPO₄: Electrochemical and safety performance of 1.2 Ah pouch cell", *Materials*, 13, 4450, 2020
34. Y. T. Liu, S. Liu, C. R. Li, X. P. Gao, "Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries" *Adv. Mater.* 33, 2021
35. R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant and S. B. Brummer, A lithium/dissolved sulfur battery with organic electrolyte, *J. Electrochem Soc.*, 126 (1979) 523-527
36. H. Yamin and E. Peled, Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell, *J. Power Sources*, 9 (1983) 281
37. H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtain, M. Elam and E. Peled, The electrochemical behavior of polysulfide in tetrahydrofuran, *J. Power Sources*, 14 (1985) 129-134
38. Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1969-1976
39. M. Cuisinier, C. Hart, M. Balasubramanian, A. Garsuch and L. F. Nazar, Radical or not radical: revisiting lithium-sulfur electrochemistry in nonaqueous electrolytes, *Adv. Energy Mater.* (2015) 1401801
40. Y. X. Yin, S. Xin, Y. G. Guo and L. J. Wan, Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13186-13200
41. X. Ji, K. T. Lee and L. F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nature Materials* 8 (2009) 500-506
42. C. Lai, X. P. Gao, B. Zhang, T.Y. Yan and Z. Zhou, Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composite, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 4712-4716
43. B. Zhang, X. Qin, G. R. Li and X. P. Gao, Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 1531-1537
44. W. Li, Q. Zhang, G. Zheng, Z. W. Seh, H. Yao and Y. Cui, Understanding the role of different

- conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance, *Nano Lett.*, 13 (2013) 5534-5540
45. J. Wang, J. Yang, J. Xie and N. Xu, A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.* 14 (2002) 13-14
 46. L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao, and C. Jiang, Charge/discharge characteristics of sulfurized polyacrylonitrile composite with different sulfur content in carbonate based electrolyte for lithium batteries, *Electrochimica Acta* 72 (2012) 114-119
 47. L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang and C. Wan, Analysis of the synthesis process of sulphur-poly(acrylonitrile)-based cathode materials for lithium batteries, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 22077
 48. J. Fanous, M. Wegner, M. B. M. Spera and M. R. Buchmeise, High energy density poly(acrylonitrile)-sulfur composite-based lithium-sulfur batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A1169-A1170
 49. T. N. L. Doan, M. Ghaznavi, Y. Zhao, Y. Zhang, A. Konarov, M. Sadhu and R. Tangirala, P. Chen, Binding mechanism of sulfur and dehydrogenated polyacrylonitrile in sulfur/polymer composite cathode, *J. Power Sources* 241 (2013) 61-69
 50. T. Miyuki, T. Kojima, Y. Okuyama and T. Sakai, Development of oliganosulfur cathode using nanofiber nonwoven precursor and their electrode performance for the rechargeable lithium battery, *SENNI GAKKAISHI*, 68 (2012) 7
 51. Y. V. Mikhaylik, U.S. Pat. 7,352,680 (2008)
 52. S. Xiong, X. Kai, X. Hong and Y. Dian, Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries, *ionics*, 18 (2012) 249-254
 53. F. Wu, J. T. Lee, N. Nitta, H. Kim, O. Borodin and G. Yushin, Lithium iodine as a promising electrolyte additive for lithium-sulfur batteries: mechanism of performance enhancement, *Adv. Mater.* 27 (2015) 101-108
 54. S. Meini, R. Elazari, A. Rosenman, A. Garsuch and D. Aurbach, The use of redox mediators for enhancing utilization of Li₂S cathodes for advanced Li-S battery systems, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 915-918
 55. H. Kim, F. Wu, J. T. Lee, N. Nitta, H. T. Lin, M. Oschatz and G. Yushin, In situ formed of protective coatings on sulfur cathodes in lithium batteries with LiFSI-based organic electrolyte, *Adv. Energy Mater.* (2014) 1401792
 56. J. J. Hu, G. J. Long, S. Liu, G. R. Li and X. P. Gao, A LiFSI-LiTFSI binary-salt electrolyte to achieve high capacity and cycle stability for a Li-S battery, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 14647
 57. S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin and D. Wang, Exceptional electrochemical performance of rechargeable Li-S batteries with a polysulfide-containing electrolyte, *RSC Adv.*, 3 (2013) 3540-3543

58. J. W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, Solvent effect of room temperature ionic liquids on electrochemical reactions in lithium-sulfur batteries, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 4431-4440
59. W. Weng, V. G. Pol and K. Amine, Ultrasound assisted design of sulfur/carbon cathodes with partially fluorine ether electrolytes for highly efficient Li/S batteries, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1608-1615
60. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa and M. Watanabe, Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1304-A1310
61. M. Cuisinier, P. E. Cabelguen, B. D. Adams, A. Garsuch, M. Balasubramanian and L. F. Nazar, Unique behavior of nonsolvents for polysulphides in lithium-sulphur batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 2697-2705
62. L. Suo, Y. S. Hu, H. Li, M. Armand and L. Chen, A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, *Nature communicateons*, 4 (2013) 1481
63. J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya and H. D. Abruna, Effect of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 25132-25137
64. T. yim, M. S. Park, J. S. Yu, K. J. Kim, K. Y. Im, J. H. Kim, G. Jeong, Y. N. Jo, S. G. Woo, K. S. Kang, I. Lee and Y. J. Kim, Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li-S batteries, *Electrochimica Acta*, 107 (2013) 454-460
65. S. S. Zhang, Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions, *Journal of power sources*, 231 (2013) 153-162
66. J. W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, k. Dokko, M. Watanabe, Ionic liquid electrolytes for lithium-sulfur batteries, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20531-20541
67. H. Kim, M. Seo, M. H. Park, J. Cho, "A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 2146, 2010
68. M. T. F. Rodrigues, S. E. Trask, I. A. Shkrob, D. P. Abraham, "Quantifying gas generation from slurries used in fabrication of Si-containing electrodes for lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*. 395, 15, 289, 2018
69. T. Hirose, M. Morishita, H. Yoshitake, T. Sakai, "Study of structural changes that occurred during charge/discharge of carbon-coated SiO anode by nuclear magnetic resonance", *Solid State Ionics*, 303, 154, 2017
70. M. W. Forney, M. J. Ganter, J. W. Staub, R. D. Ridgley, B. J. Landi, "Preolithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder(SLMP)", *Nano Lett.* 13, 9, 4158, 2013

71. H. J. Kim, S. Choi, S. J. Lee, M. W. Seo, J. G. Lee, E. Deiz, Y. J. Lee, E. K. Kim, J. W. Choi, "Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells", *Nano Lett.*, 16, 1, 282, 2016
72. C. C. Nguyen, B. L. Lucht, "Comparative study of fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate for silicon anodes in lithium ion batteries", *Journal of the electrochemical society* 161, 12, A1933, 2014
73. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Bjorefors, K. Edstrom, T. Gustafsson, "Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive", *Chem. Mater.*, 27, 2591, 2015
74. H. Zhi, L. Xing, X. Zheng, K. Xu, W. Li, "Understanding how nitriles stabilize electrolyte /electrode interface at high voltage", *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 24, 6048, 2017
75. E. R. Logan, D. S. Hall, M. M. E. Cormier, T. Taskovic, M. Bauer, I. Hamam, H. Hebecker, L. Molino, J. R. Dahn, "Ester-based electrolytes for fast charging of energy dense lithium-ion batteries", *J. Phys. Chem. C* 124, 12269, 2020
76. S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, "Origin of low-viscosity of [emim][(FSO₂)₂N] ionic liquid and its lithium salt mixture: experimental and theoretical study of self-diffusion coefficients, conductivities and intermolecular interactions", *J. Phys. Chem. B*, 114, 16329, (2010)
77. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, "Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries", *Journal of power sources*. 162, 1, 8, 658, 2006
78. T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kono, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Yamagata, M. Ishikawa, "Application of bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte to silicon-nickel-carbon composite anode for lithium-ion batteries", *Journal of power sources*, 195, 18, 15, 6153, 2010
79. Y. Matsui, S. Kawaguchi, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Yamagata, M. Ishikawa, "Charge-discharge characteristics of a LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode in FSI-based ionic liquids", *Electrochemistry*, 80, 10, 2012
80. M. Yamagata, K. Tanaka, Y. Tsuruda, Y. Sone, S. Fukuda, S. Nakasuka, M. Kono, M. Ishikawa, "The first lithium-ion battery with ionic liquid electrolyte demonstrated in extreme environment of space", *Electrochemistry*, 83, 10 918, 2015
81. A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, "Ionic liquids with the bis(fluorosulfonyl)imide anion: electrochemical properties and applications in battery technology", *Journal of the electrochemical society*. 157, 8, A903, 2010
82. R. S. Kuhnel, M. Lubke, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, "Suppression of aluminum current collector corrosion in ionic liquid containing electrolytes", *Journal of power sources*, 214, 15, 178, 2012

83. Y. Ugata, M. L. Thomas, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, "Li-ion hopping conduction in highly concentrated lithium bis(fluorosulfonyl)amide/dinitrile liquid electrolytes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 9759 (2019)
84. K. Fuhii, H. Hamano, H. Doi, X. Song, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Y. Kameda, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Umebayashi, "Unusual Li⁺ ion solvation structure in bis(fluorosulfonyl)amide based ionic liquid" *J. Phys. Chem. C*, **117**, 38, 19314, (2013)
85. D. Y. Wang, J. C. Burns, J. R. Dahn, "A systematic study of the concentration of lithium hexafluorophosphate(LiPF₆) as a salt for LiCoO₂/Graphite pouch cells", *Journal of the electrochemical society*, **161**, 9 A1278, 2014
86. C. Y. Wang, G. Zhang, S. Ge, T. Xu, Y. Ji, X. G. Yang, Y. Leng, "Lithium-ion battery structure that self-heats at low temperature", *Nature*, **529**, 515, (2016)
87. X. G. Yang, T. Liu, C. Y. Wang, "Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles", *Nature energy*, **6**, 176, (2021)
88. S. Ahmed, I. Bloom, A. N. Jansen, T. Tanim, E. J. Dufek, A. Pesaran, A. Burnham, R. B. Carlson, F. Dias, K. Hardy, M. Keyser, C. Kreuzer, A. Markel, A. Meints, C. Michelbacher, M. Mohanpurkar, P. A. Nelson, D. C. Robertson, J. Zhang, "Enabling fast charging -A battery technology gap assessment", *Journal of power sources*, **367**, 1, 250, 2017
89. J. Conder, R. Bouchet, S. Trabesinger, C. Marino, L. Gubler, C. Villevieille, "Direct observation of lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries using operando X-ray diffraction", *Nature energy*, **2**, 17069, 2017
90. K. Beltrop, P. Meister, S. Klein, A. Heckmann, M. Grunebaum, H. D. Wiemhofer, M. Winter, T. Placke, "Does size really matter? New insights into the intercalation behavior of anions into a graphite-based positive electrode for dual-ion batteries", *Electrochimica Acta*, **209**, 44, (2016)
91. H. Matsumoto, N. Terasawa, T. Umecky, S. Tsuzuki, H. Sakaebe, K. Asaka, K. Tatsumi, "Low melting and electrochemically stable ionic liquids based on asymmetric fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide", *Chemistry letters*, **37**, 10, (2008)
92. C. Liu, X. Ma, F. Xu, L. Zheng, H. Zhang, W. Feng, X. Huang, M. Armand, J. Nie, H. Chen, Z. Zhou, "Ionic liquid electrolyte of lithium bis(fluorosulfonyl)imide/N-methyl-N-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide for Li/natural graphite cells: Effect of concentration of lithium salt on the physicochemical and electrochemical properties", *Electrochimica Acta*, **149**, 370, (2014)
93. D. M. Piper, T. Evans, K. Leung, T. Watkins, J. Olson, S. C. Kim, S. S. Han, V. Bhat, K. H. Oh, D. A. Buttry, S. H. Lee, "Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries" *nature communications*, **6**, 6230, (2015)

94. H. Yoon, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, P. C. Howlett, "Physical properties of high Li-ion content N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide based ionic liquid electrolytes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 4656, (2015)
95. A. Heist, S. H. Lee, "Improved stability and rate capability of ionic liquid electrolyte with high concentration of LiFSI", *Journal of the electrochemical society*, 166, 10, 1860, (2019)
96. H. J. Lee, Z. Brown, Y. Zhao, J. Fawdon, W. Song, J. H. Lee, J. Ihli, M. Pasta, "Ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte: importance of the cathode-electrolyte interphase", *Chem. Mater.*, 33, 1238, (2021)
97. D. Liu, C. Kim, A. Persa, D. Joël, W. Zhu, S. C. Martin, A. Forand, M. Dontigny, C. Gagnon, H. Demers, S. Delp, J. Allen, R. Jow, K. Zaghib, "High-voltage lithium-ion battery using substituted LiCoPO₄: electrochemical and safety performance of 1.2 Ah pouch cell", *Materials*, 13, 4450, (2020)
98. Y. Liu, J. Harlow, J. Dahn, "Micro structural observations of "Single crystal" positive electrode materials before and after long term cycling by cross-section scanning electron microscopy", *Journal of the electrochemical society*, 167, 020512, (2020)
99. J. Li, H. Li, W. Stone, R. Weber, S. Hy, J. Dahn, "Synthesis of single crystal LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ for lithium ion batteries", *Journal of the electrochemical society*, 164, 14, A3529, (2017)
100. J. Li, A. R. Cameron, H. Li, S. Glazier, D. Xiong, M. Chatzidakis, J. Allen, G. A. Botton, J. R. Dahn, "Comparison of single crystal and polycrystalline LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ positive electrode materials for high voltage Li-ion cells", *Journal of the electrochemical society*, 164, 7, A1534, (2017)
101. R. Weber, C. R. Fell, J. R. Dahn, S. Hy, "Operando X-ray Diffraction study of polycrystalline and single-crystal Li_xNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂", *Journal of the electrochemical society*, 164, 13, A2992, (2017)
102. A. Liu, N. Zhang, J. E. Stark, P. Arab, H. Li, J. R. Dahn, "Synthesis of Co-free Ni-rich single crystal positive electrode materials for lithium ion batteries: Part 1. Two-step lithiation method for Al- or Mg-doped LiNiO₂", *Journal of the electrochemical society*, 168, 040531, (2021)
103. A. Liu, N. Zhang, J. E. Stark, P. Arab, H. Li, J. R. Dahn, "Synthesis of Co-free Ni-rich single crystal positive electrode materials for lithium ion batteries: Part 2: One-step lithiation method of Mg-Doped LiNiO₂", *Journal of the electrochemical society*, 168, 050506, (2021)
104. S. Lee, W. Li, A. Dolocan, H. Celio, H. Park, J. H. Warner, A. Manthiram, "In-depth analysis of the degradation mechanisms of High-Nickel, Low/No-cobalt layered oxide cathodes for lithium-ion batteries", *Advanced Energy Materials*, 2100858, (2021)
105. A. O. Kondrakov, A. Schmidt, J. Xu, H. Gebwein, R. Moning, P. Hartmann, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, "Anisotropic lattice strain and mechanical degradation of high- and low-nickel NCM cathode materials for Li-ion batteries", *J. Phys. Chem. C.*, 121, 3286, (2017)

106. K. J. Park, H. G. Jung, L. Y. Kuo, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, Y. K. Sun, "Improved cycling stability of Li[Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries", *Adv. Energy Mater.*, 8, 1801202, (2018)
107. Q. Cheng, Y. Zhang, "Multi-channel graphite for high-rate lithium ion battery", *Journal of the electrochemical society*, 165, 5, A1104, (2018)
108. Q. Cheng, R. Yuge, K. Nakahara, N. Tamura, S. Miyamoto, "KOH etched graphite for fast chargeable lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 284, 15, 258, (2015)
109. K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu, J. H. Kim, "Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 413, 15, 20, (2019)
110. B. Wang, J. Ryu, S. Choi, X. Zhang, D. Pribat, X. Li, L. Zhi, S. Park, R. S. Ruoff, "Ultrafast-charging silicon-based coral-like network anodes for lithium-ion batteries with high energy and power densities", *ACS Nano*, 13, 2, 2307, (2019)
111. K. J. Griffith, Y. Harada, S. Egusa, R. M. Ribas, R. S. Monteiro, R. B. V. Dreele, A. K. Cheetham, R. J. Cava, C. P. Grey, J. B. Goodenough, "Titanium niobium oxide: from discovery to application in fast-charging lithium-ion batteries", *Chem. Mater.* 33, 1, 4, (2021)
112. N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi, K. Hoshina, "High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using TiNb₂O₇ anodes for automotive applications", *Journal of Power Sources*, 396, 31, 429, (2018)
113. Q. Li, S. Jiao, L. Luo, M. S. Ding, J. Zheng, S. S. Cartmell, C. M. Wang, K. Xu, J. G. Zhang, W. Xu, "Wide-temperature electrolytes for lithium-ion batteries", *Appl. Mater. Interfaces*, 9, 18826, (2017)