

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 先進リチウム二次電池の新展開

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

**[A1432-2am] 先進リチウム二次電池の新展開**

座長、シンポジウム関係者：細野 英司、保科 圭吾

近年、全固体電池を代表とするポストリチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われてきました。一方で、当面は液系リチウムイオン電池の製造基盤の強化が推進されています。本セッションではリチウム二次電池の材料に関する研究の最先端だけでなく、製造を含めたリチウムイオン電池を取り巻く環境について紹介し、比較的近い未来のリチウムイオン電池の姿について議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:10

開会挨拶

日本語 依頼講演

9:10 ~ 9:40

[A1432-2am-01]

イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

○芹澤 信幸<sup>1</sup>、片山 靖<sup>1</sup> (1. 慶應義塾大学)

日本語 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1432-2am-02]

電池ビジネス概論

○森島 龍太<sup>1</sup> (1. 電池サプライチェーン協議会)

10:10 ~ 10:20

[2A143201-04-4add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:20 ~ 11:00

[A1432-2am-03]

次世代リチウムイオン電池用正極材料開発の最前線

○藪内 直明<sup>1</sup> (1. 横浜国立大学)

日本語 依頼講演

11:00 ~ 11:30

[A1432-2am-04]

酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池開発

○保科 圭吾<sup>1</sup> (1. 株式会社東芝)

## イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

(慶大理工) ○芹澤信幸・片山 靖

Cycle performance of the lithium metal anode and solid-electrolyte interphase formation in ionic liquids (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Nobuyuki Serizawa, Yasushi Katayama

The formation of the solid-electrolyte interphase (SEI) formed on a Li and Cu electrode and the cycle performance of the Li anode were investigated in two bis(fluorosulfonyl)amide (FSA<sup>-</sup>)-based ionic liquids containing a high concentration of LiFSA using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and the redox probe method. The aging of the SEI was detected by the XPS spectra of the outermost surface of the SEI although the growth in thickness of the SEI was negligible, suggesting that the SEI formed in the ionic liquids was a gelled layer containing the decomposition products of the electrolyte components. The Li anode became sparse and porous after the deposition and dissolution cycles, probably due to the inhomogeneous reaction through the aged SEI accumulated in the anode.

*Keywords* : Lithium anode; Ionic Liquids; Secondary Battery; Solid-Electrolyte Interphase

次世代二次電池の負極として、低い酸化還元電位および高い比容量をもつ金属リチウム (Li) が検討されてきたが、電解液の還元分解やウィスカー状の析出形態によるクーロン効率の低下や短絡に課題がある。Li の析出電位では、電解液の還元分解により電極上に Li<sup>+</sup>伝導性をもつ固体電解質界面相 (solid-electrolyte interphase, SEI) が形成する<sup>1)</sup>。Li の析出は SEI と電極の界面で進行し、Li 金属負極の特性は SEI の性状に大きく影響されると考えられている。イオン液体は難燃性や難揮発性から従来の有機電解液に比べて安全性の高い電解液として検討されてきたが、bis(fluorosulfonyl)amide (FSA<sup>-</sup>) をアニオンとするイオン液体中では FSA<sup>-</sup>由来の SEI が形成することで、Li 金属負極のサイクル特性が高いことが報告されている<sup>2,3)</sup>。そこで、本研究ではモル比で 1:1 の LiFSA を溶解した BMPFSA (BMP<sup>+</sup>: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium)および MOEMPFA (MOEMP<sup>+</sup>: 1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium) 中における Cu および Li 電極上の SEI の形成と Li 金属負極特性について調べた。

電解液中で Li の平衡電位に保持した Cu および Li 電極について大気非暴露で行った X 線光電子分光分析 (XPS) では、カチオンおよび FSA<sup>-</sup>に加えて F<sup>-</sup>に帰属可能なピークが観測され、イオン液体の構成イオンおよびそれらの分解生成物が含まれる SEI が形成したと考えられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた Cu グリッド上に 24 時間形成した SEI の大気非暴露観察では、いずれの電解液とも厚さ 20-100 nm 程度の有機物からなる層が見られた (Fig. 1)<sup>4)</sup>。

Li 電極を用いた電気化学インピーダンス (EIS) 測定において、SEI 中の Li<sup>+</sup>伝導に帰属される抵抗成分は時間とともに増大した。また、Li 電極の XPS 測定では浸漬時

間とともに分解生成物に帰属されるピーク強度が大きくなった。一方で、EIS 測定で SEI の厚さを反映する静電容量に経時変化は見られず、TEM で観察された SEI の厚さは SEI の形成時間に依らなかったことから、抵抗成分の増大は SEI の厚さ方向の成長に起因するものではないと考えられる。XPS の検出深さは表面数 nm と TEM で観察された SEI の厚さに比べて十分に短い。SEI の最表面を分析しているにも関わらず分解生成物に帰属されるピーク強度が変化したことから、SEI には流動性があり分散した分解生成物の濃度が時間とともに上昇したと考えられる<sup>4)</sup>。

これまでに ferrocene (Fc) をレドックスプローブに用いて 0.5 M の LiFSA を含む BMPFSA 中で SEI 形成の初期過程を調べ、従来考えられていたよりも約 1 V 高い 2.4 V vs. Li|Li(I) の電位において Li<sup>+</sup> に配位した FSA の分解と考えられる SEI が形成することを明らかにしている<sup>5)</sup>。モル比で 1:1 の高濃度に LiFSA を含む BMPFSA 中でも、Pt 電極を予め 2.2 V よりも低い電位に保持することで Fc の酸化電流ピークに変化が見られ FSA 由来の SEI が形成したと考えられる<sup>6)</sup>。また、この電極を開回路電位で放置すると、時間とともに Fc の酸化ピークが SEI 形成前の形状に戻ったことから、SEI が電解液中に溶解または分散して消失したことが示唆された<sup>6)</sup>。以上のことから、イオン液体中で形成する SEI は従来考えられてきたような被膜状ではなく、電解液の分解生成物が分散して高粘性になったゲル状であると考えられる<sup>3,4)</sup>。

析出溶解サイクル後の Li 電極の表面および断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、サイクルに伴い Li 電極は疎になった。また、エネルギー分散型 X 線分析より電極内部に電解液の成分が検出されたことより、析出溶解を繰り返すことで Li 電極内部に高抵抗な SEI が蓄積することで不均一な析出溶解により多孔化するとともに電子伝導経路から外れた dead Li が生成することで過電圧が大きくなると考えられる<sup>4)</sup>。

**謝辞** 本研究の一部は科学技術振興機構 (JST)・先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代電池 (ALCA-SPRING, JPMJAL1301) および革新的 GX 技術創出事業 (GteX, JPMJGX23S0) からの委託により実施された。また、MOEMPCI は日清紡ホールディングスより提供された。関係者各位に謝意を表す。

1) E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208. 2) G. M. A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 21087. 3) R. Furuya, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, *168*, 100516. 4) N. Serizawa, R. Yamashita, and Y. Katayama, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 10434. 5) S. Kato, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*, 076509. 6) S. Okazaki, N. Serizawa, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **2024**, accepted.

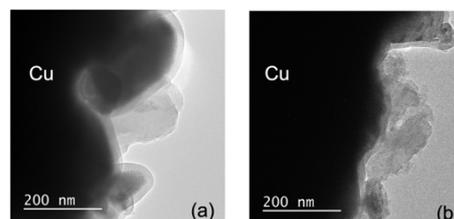


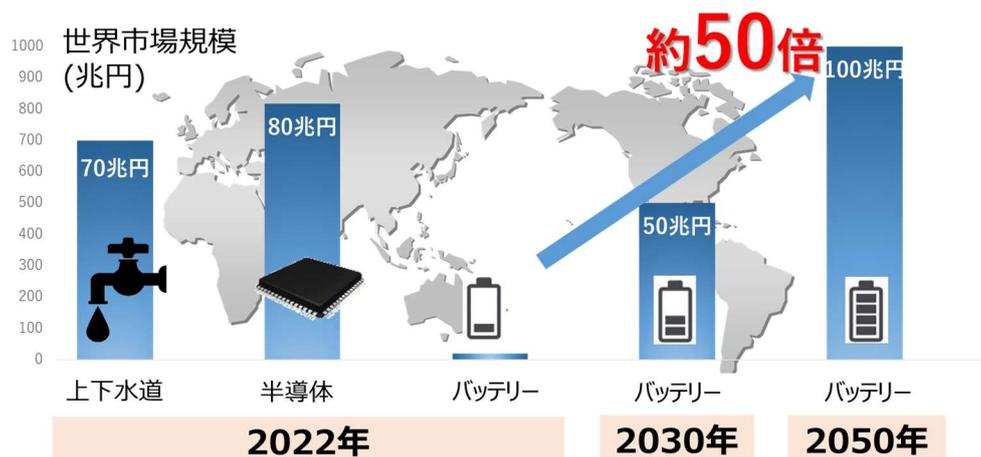
Fig. 1. TEM images of the SEI on a Cu TEM grid prepared by immersion in (a) xLiFSA-BMPFSA and (b) xLiFSA-MOEMPFSA at  $x = 1.0$  in contact with Li foil for 24 h.

## 電池ビジネス概論

電池サプライチェーン協議会 森島龍太

地球の持続性の重要性を目の当たりにし、全世界のリーダー達の意識が変わりつつある。エネルギーの非化石電源化は必須であり、それに伴う新たな課題にエネルギー貯蔵がある。電池はその課題解決に重要な役割を期待されており、各国のエネルギー戦略の根幹となる。電池ビジネスを民間だけで進める時代はもはや終わった。

今回のプレゼンテーションでは電池という「いちデバイス」を、社会面から眺め、技術面から眺め、商品面から眺め、ものづくり面から眺め、ビジネス面から眺め、その実像に迫りたい。



## 次世代リチウムイオン電池用正極材料開発の最前線

(横国大院理工) 藪内 直明<sup>1</sup>

Recent research progress on positive electrode materials for advanced lithium-ion batteries  
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, Yokohama, Japan)  
Naoaki Yabuuchi

The demand for electric vehicles equipped with Li-ion batteries is growing to develop low carbon society. Ni-enriched layered materials are used as electrode materials of Li-ion batteries for electric vehicle applications. However, available reversible capacity of Ni-enriched layered materials is approaching its theoretical limit. Therefore, innovation and development of new positive electrode materials are necessary. Recently, many cation-disordered rocksalt oxides have been proposed as a new series of electrode materials. Nevertheless, insufficient electrode kinetics for the cation-disordered rocksalt system limits its use for practical applications. One simple strategy is synthesizing nanosized materials to overcome a problem of electrode kinetics (for electrons, holes and ions), and electrode kinetics are significantly improved through nanosizing.<sup>1-4)</sup> Structural disordering also triggers unique electrode properties associated with different local environments for cations/anions.<sup>4-7)</sup> From these results, we discuss the advantage and uniqueness of nanostructured cation-disordered rocksalt materials for high-energy advanced Li-ion batteries.

### References

- 1) Y. Kobayashi *et al.*, and N. Yabuuchi, *Materials Today*, **37**, 43 (2020).
- 2) M. Sawamura *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **6**, 2326 (2020).
- 3) J. Yun *et al.*, and N. Yabuuchi, *PNAS*, **118**, e202496911 (2021).
- 4) N. Yabuuchi, *Current Opinion in Electrochemistry*, **34**, 100978 (2022).
- 5) R. Fukuma *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **8**, 775 (2022).
- 6) I. Konuma *et al.*, and N. Yabuuchi, *Nature Materials*, **22**, 225 (2023).
- 7) A. Kanno *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Energy Letters*, **8**, 2753 (2023).

## 酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池開発

(株式会社東芝 研究開発センター) ○保科圭吾 原田康宏 高見則雄  
Development of lithium-ion batteries using oxide-based anode  
(Corporate Research & Development Center Toshiba Corporation)  
○Keigo Hoshina, Yasuhiro Harada, Norio Takami

Promising rechargeable batteries are required for the electrified society. Especially, the batteries for so-called heavy-duty vehicle such as truck, bus and taxi require fast charging and long-life performance because those commercial vehicles are operated at high utilization rates. Lithium-ion batteries using oxide-based anodes are good candidates for those applications. As a representative oxide anode, lithium titanate shows ultra-fast charging and long-life performance. And increasing energy density is an issue of the batteries. In order to increase energy density of the batteries, we have developed niobium titanium oxide anode with high capacity<sup>1,2</sup>. In this paper, we report that the character of the niobium titanium oxide anode and electrochemical properties of lithium-ion batteries using the niobium titanium anode.

*Keywords* : Lithium-ion battery; Oxide-based anode

カーボンニュートラルの観点から各種モビリティの電動化が進んでいる。モビリティの中でもトラックやバス、タクシーなどの商用車は高い稼働率にて運用することが好ましく、その電池には急速充電性能と長寿命化が求められる。急速充電と長寿命を両立する電池の候補としては、酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池が挙げられる。酸化物負極は充放電サイクル特性に優れており、かつ作動電位がリチウム溶解析出電位よりも十分に高いため、リチウム析出による微小短絡の懸念がなく、急速充電を行うことが可能である。代表的な酸化物負極として、充放電時に体積変化が見られない長寿命なスピネル型リチウムチタン酸化物があり、これを用いたリチウムイオン二次電池は急速充電と長寿命を両立させることができる。さらなるエネルギー密度向上を行うため、次世代酸化物負極として高容量ニオブチタン酸化物を開発した<sup>1,2</sup>。本報告では高容量ニオブチタン酸化物の固体内リチウム拡散係数などの材料特性と、ニオブチタン酸化物を負極に用いたリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性や急速充電性能などの電気化学特性を示す。

- 1) N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi and K. Hoshina, *J. Power. Sources*, **396**, 429 (2018).
- 2) K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada and N. Takami, *Solid State Ionics*, **320**, 7 (2018).