

セルロース系セパレーターを用いた
リチウム金属二次電池の電気化学的特性

令和4年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学研究室

長谷川拓海

目次

1.序論	3
1-1 研究背景	4
1-2 リチウムイオン二次電池	5
1-3 リチウム金属二次電池	6
1-4 リチウムデンドライトという課題点	7
1-5 本研究の目的	9
2.実験	11
2-1 使用した試薬	12
2-2 電解質溶液の作製	12
2-3 コインセルの構成	13
2-4 充放電測定	13
2-5 インピーダンス測定	16
2-6 形態観察及び元素分析	16
2-6-1 SEM 観察	17
2-6-2 EDX 測定	17
2-6-3 XPS 測定	17
2-7 クーロン効率(CE)測定	18
3.結果・考察	21
3-1 Li / Li 対称セルでのサイクル特性	22
3-2 異なる電解液での充放電試験	29
3-3 フルセルでの充放電試験	30
3-4 インピーダンス測定	32
3-5 SEM 観察	33
3-6 EDX 測定	36
3-7 XPS 測定	37
3-6 リチウム溶解析出の CE 効率	39
3-7 薄膜リチウムによる CE 測定	43
3-8 電解液残量による CE 測定	44
4.総括	47
4-1 KW を導入したセルの電気化学的評価	48
4-2 KW の形態観察	48
4-3 CE 測定	49
5.参考文献	50
引用文献	51

6.謝辞	53
------------	----

1.序論

1-1 研究背景

近年、地球温暖化などの環境問題の重要性に拍車がかかっている。2015年12月に開催されたCOP21（国連気候変動枠組条約第21回締約国会議）において、世界中での温室効果ガスの排出の削減を目指すパリ協定が採択された。更に、2021年11月に英国・グラスゴーでCOP26が開催された。COP26では、パリ協定の「1.5°C目標」達成に向けて、今世紀半ばのカーボンニュートラルと、その重要な経過点となる2030年に向けて、野心的な対策を各国に求めることが盛り込まれた。1997年に採択された京都議定書では、先進国のみ排出削減目標が課されていたが、パリ協定では先進国、後進国問わず全ての締約国が排出削減目標を掲げており、排出削減に関する主体が広がっている [1]。

地球温暖化の原因となるCO₂は、工場やオフィス・家庭・発電所・移動体などさまざまな場所から大気中へと排出されているが、自動車普及率が高い日本では、特に運輸部門からの排出割合が高い傾向にある。運輸部門から排出されるCO₂の量は、工場などの産業部門に次いで多く、国内の総排出量に占める割合は約18%である。これは一般家庭から排出される量の約1.1倍に相当する。その中でも、自動車からの排出量が運輸部門全体の約86%を占め、特に自家用乗用車由来の排出量が約46%と突出している。従って、乗用車から排出されるCO₂の削減が、今後の日本の大きな課題と言える [2]。その対策の一つとして、内燃機関自動車から電気自動車 (EV) への移行が挙げられる。

現状のEVの課題点は多々あるが、特に航続距離が問題視されている。現行の電気自動車は、負極に炭素系材料、正極にリチウムイオン含有遷移金属酸化物を使用したりチウムイオン二次電池(LIB)が用いられている。LIBは従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池と比べると、重量エネルギー密度は向上しているものの、250 Wh/kg程度が現状で、限界値は400 Wh/kgである [3]。ガソリン車と比較すると航続距離が劣る為、重量エネルギー密度を向上させ、航続距離を延ばす必要がある。NEDOによる電気自動車用バッテリーの技術シフト図に示すように、2035年に500 Wh/kg程度の革新型蓄電池の開発を目標としている (Fig. 1.1) [4]。

また、価格面にも問題がある。一般に、EVの製造コストの三分の一は電池と言われている。電池にはリチウムやコバルトを始めとする貴金属が使用されており、電池需要の高まりからも高騰し続けている。EVの普及には、電池のコストを下げる必要があり、なるべく低価格な材料を使用する事が求められている [5]。

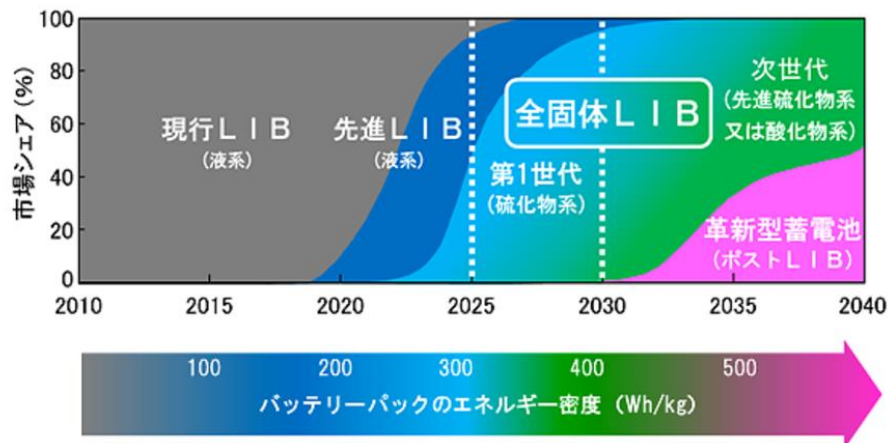
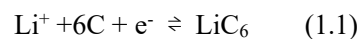


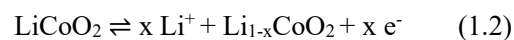
Fig. 1.1 電気自動車用バッテリーの技術シフト図 [4]

1-2 リチウムイオン二次電池

Fig.1.2 にリチウムイオン二次電池 (LIB) の構造式を示す。現行の LIB は、負極（グラファイト）、正極（リチウム含有層状酸化物）、電解質（電解質塩を有機溶媒に溶解）で構成されており、負極での充放電反応式は以下の式(1.1)で示される。



この負極は、グラファイトの層間にリチウムイオンが脱挿入することを充放電反応に利用している。この反応をインターカレーション反応という。放電反応ではグラファイトの相間に入った Li^+ が炭素を酸化し Li となる。充電反応ではその逆反応が起こる。また、代表的な正極材料であるコバルト酸リチウムの充放電反応は以下の式(1.2)で示される [6]。



この場合、理論容量は 273.9 mAh g^{-1} であるが、 $X = 0.5$ を超えると構造が不安定になり電解液と反応しやすくなる。従って、実際に使用できる容量は約半分程度しかないため、正極および負極において改善の余地がある。

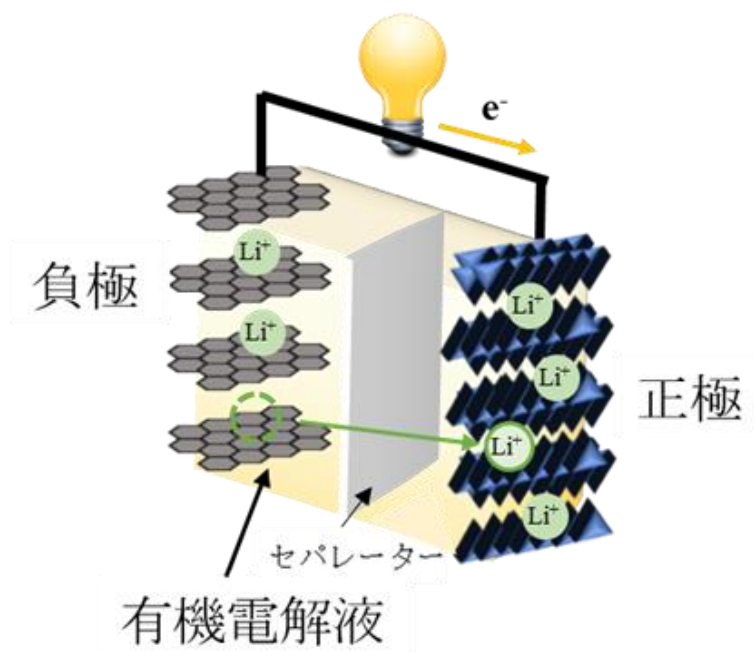


Fig.1.2 LIB の構造 [6]

1-3 リチウム金属二次電池

1-1 で説明したように、重量エネルギー密度向上に向け、革新型蓄電池の研究が行われている。そこで、期待されているのが負極にリチウム金属を用いた、リチウム金属二次電池 (LMB) である。リチウムは -3.04 V vs 標準水素電極という低い還元電位、及び 3860 mAh/g という高い比容量を有している。グラファイトの容量の 372 mAh/g に対して、リチウムの容量は約 10 倍と非常に優れている。充放電反応を以下の式(1.3)に示す。この電池は、リチウム金属の析出溶解を利用しているため、インターカレーション反応より容易に反応が進行する。



リチウム金属負極は Fig1.3 で示すような、極めて高いエネルギー密度の二次電池が期待でき、リチウム-空気二次電池、リチウム-硫黄二次電池などが研究開発されている [7]。しかし、リチウム金属負極の使用に伴って重大な問題がある為、現在一次電池としては広く実用化されているが、二次電池の実用化はされていない。

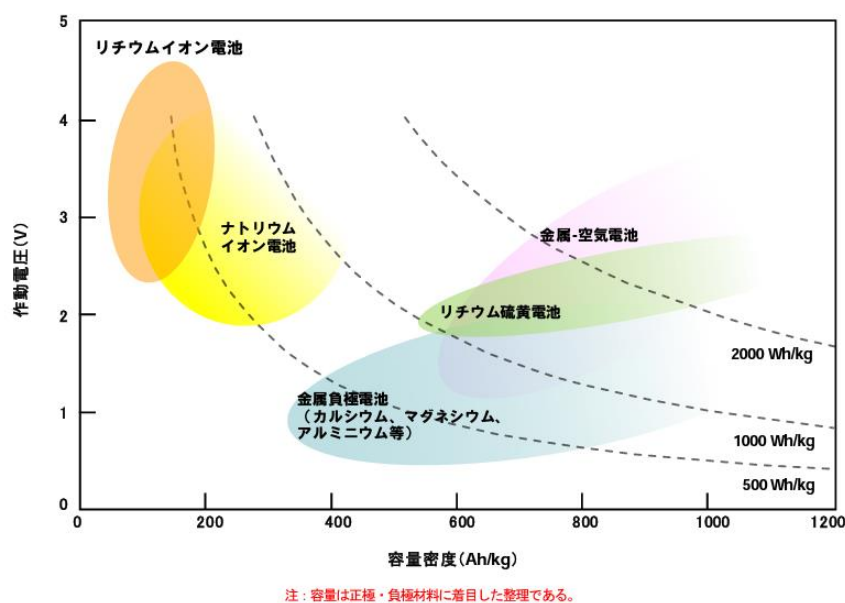


Fig. 1.3 各種二次電池の特性 [7]

1-4 リチウム金属負極の課題点

リチウム金属を負極としたリチウム金属二次電池の最重要課題として、リチウムデンドライト形成が挙げられる。リチウムデンドライトとは、充放電の充電過程において、Fig1.4.1で示すように、リチウム金属負極側に析出するリチウムが特定方向に伸びる現象のことである [8]。このリチウムデンドライトが成長することで、セパレーターを突き抜け、正極側に到達し、短絡することが最大の問題点である。電池が短絡すると発火・爆発を引き起こす可能性があり、早急な解決が求められている。リチウムデンドライトの SEM 画像を Fig1.4.2 に示す [9]。

リチウムデンドライトの発生原因としては、負極リチウムの不均一な凹凸、不均一な固体電解質界面(SEI)が挙げられる。リチウムは 1 次元的に伸びる性質があり、そのため一方向に析出すると考えられている。

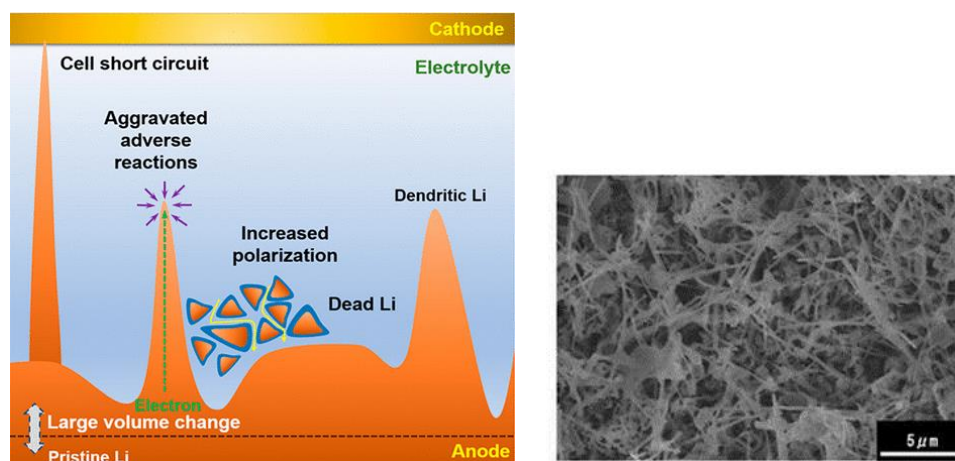


Fig. 1.4.1 リチウムデンドライトに起因する現象と問題 [8]

Fig. 1.4.2 リチウムデンドライトの SEM 画像 [9]

Fig1.4.3 で示すように、リチウム金属表面に生成する固体電解質層(SEI)に注目し、リチウムデンドライト生成を抑制する為に、電解質塩と溶媒の組み合わせや添加剤を含む様々な化学的アプローチが研究されてきた [10]。Ding 氏らの報告によれば、樹枝状結晶の形成は、セシウムやルビジウムイオンなどのリチウムイオンの標準還元電位より低いカチオンを添加することで抑制できるということが主張されている [11]。また戸ヶ崎氏は、 LiNO_3 を電解質塩に添加することでサイクル性能が安定したと報告している [12]。

従って、電解質成分と添加剤の研究は、樹枝状成長の抑制とリチウム金属アノードのサイクル性能の改善につながることが明らかになった。しかし、現在の状況ではリチウム金属の析出溶解反応において添加剤を含む電解質成分が消費され続けるため、サイクル性能向上の本質的解決には至っていない [13]。

そこで、物理的にリチウムデンドライトを抑制する研究が進められている。Fig1.4.4 で示すように、代表例に銅やニッケルによるフレームワーク効果を利用した例がある [14]。本研究では、三次元構造物質を組み込むことで、リチウムデンドライトを抑制する事を試みた。

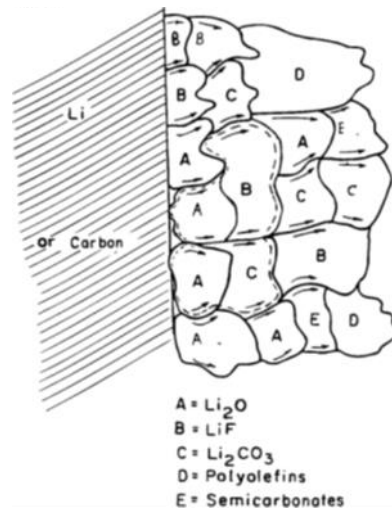


Fig. 1.4.3 SEI の構造 [10]

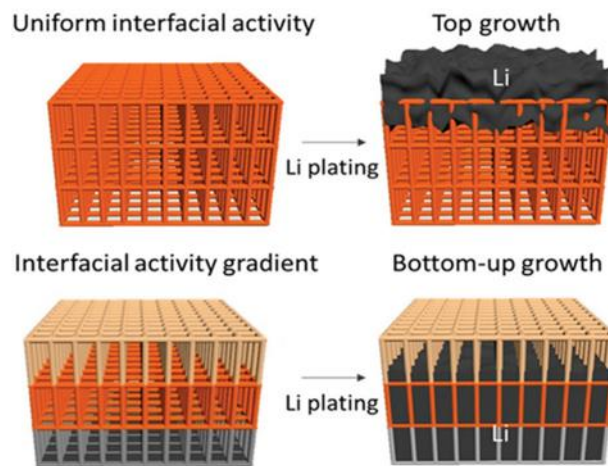


Fig. 1.4.4 フレームワーク効果の模式図 [14]

1-5 本研究の目的

現在、リチウムデンドライト抑制のために様々な負極保護膜やセパレーターが思案されているが、テキサス大の Manthiram らによって、セルロース系であるキムワイプ紙がその役割を担えるという発表がなされた [15]。Fig1.5.1 で示すように、 $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 3 h のリチウム溶解析出を 2000 h 繰り返し行ったが、短絡現象は観測されなかった。キムワイプ導入による析出形態変化のメカニズムは明らかになっていないが、Fig1.5.2 の模式図で示すような析出形態が予想されるので、その確認をすべく実験を進めた [16]。

また、我々が数あるセルロースからキムワイプを選定した理由は、大きく三つある。一つ目は、工業的な大量生産に向けて低コストである事。近年研究されている電池材料は、レアメタルを使用しているものが多く、高価である事が多い。前述した通り、EVの普及には価格も大きな要素なので、本研究では価格の安さに注目した。二つ目は、リチウム析出を一次的から三次元的にする為に、三次元構造を有している事。三次元構造物質の導入に伴い、リチウム析出も三次元化する事が報告されており、本研究では非導電性材料である事も考慮した。三つ目は、リチウム析出に伴って、膨潤できるように材料自体に柔軟性がある事。以上より、植物由来繊維であるキムワイプを選択した。

本研究の目的は、キムワイプをセパレーターに用いて、高電流密度でもリチウムデンドライトが生成しないリチウム金属二次電池を開発することにある。具体的には、キムワイプを導入したセルの電気化学特性の評価や、リチウム析出機構の解明を行った。また、電池の実用化に至って、電池のサイクル寿命の向上が必須であるが、サイクル寿命の評価についても検討し新たな評価方法を提案した。

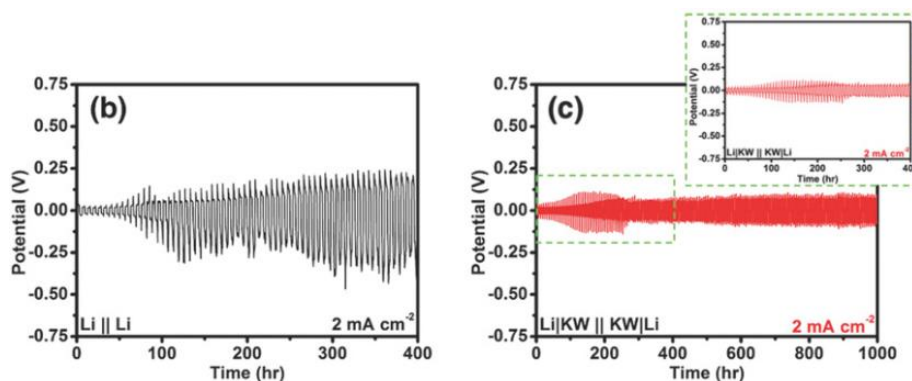


Fig. 1.5.1 キムワイプを入れた際の充放電グラフ [15]

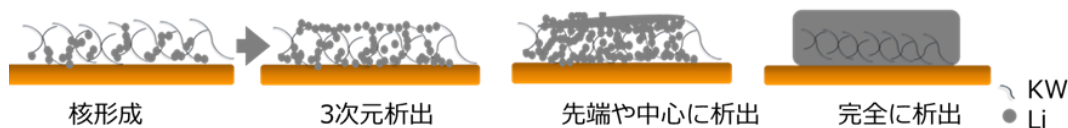


Fig. 1.5.2 キムワイプを入れた際のリチウムの析出形態 [16]

2.実験

2-1 使用した試薬

本研究で使用した試薬等を Table2.1 に示す。キムワイプとセルガードは 60°Cで一晩真空乾燥を行った後、使用した。また、下記の試薬はアルゴン雰囲気グローブボックス中で使用した。

Table2.1 本研究で使用した試薬

試薬名	販売元
キムワイプ s-200	日本製紙クレシア
1,2-dimethoxyethane (DME)	SIGMA-ALDRICH
1,4-dioxane (DX)	SIGMA-ALDRICH
Ethylene carbonate (EC)	キシダ化学
Diethyl carbonate (DEC)	キシダ化学
Lithium Hexafluorophosphate (LiPF ₆)	キシダ化学
Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)	キシダ化学
Molecular sieve	キシダ化学
Celgard#2340	Celgard 社
LiNiCoMnO ₂ (NCM / 5:2:3)	MTI 社

2-2 電解質溶液の作製

本研究で使用した電解質溶液と、その作製方法を以下に示す。DX 20 mL にモレキュラーシーブを 0.2 g 入れて 24 時間静置し、水分を除去した。DX 5 mL に対して、量り取った DME 10 mL , LiFSI 2.805 g と攪拌子をバイアル瓶に入れ、シーリングテープで密閉した。溶液を入れたバイアル瓶を、スターラーを用いて 400 rpm で一晩攪拌し、1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) を作製した。

上記の電解液は、Miao らの論文でリチウム金属負極に対して、優れた特性を示すことが報告されているので選定した [17]。DME は優良なエーテル系電解液として、DX は還元電位の低さと抗酸化能力の高さが知られている。従って、負極のリチウムと安定とされている。

また、電池の電解液には大きく二種類ある。エーテル系電解液とカーボネート系電解液である。1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) はエーテル系電解液である為、比較対象としてカーボネート系電解液で最も一般的に使用されている 1 M LiPF₆ in EC-DEC (1:1 v/v) を使用した。

2-3 コインセルの構成

本研究において、電池性能評価を行う際はコインセルを使用した。コインセルの構成と模式図は Fig 2.3 に示す [18]。

今回使用したコインセルは、CR2032 型(Φ20 mm , 厚さ 3.2 mm)のものを使用した。リチウムはΦ14 mm に打ち抜いた。日本製紙クレシア社のキムワイプ(KW)(Φ16 mm , 厚さ 50 μm)とセルガード社のセルガード(Φ16 mm , 厚さ 20 μm)も同様に打ち抜いた。

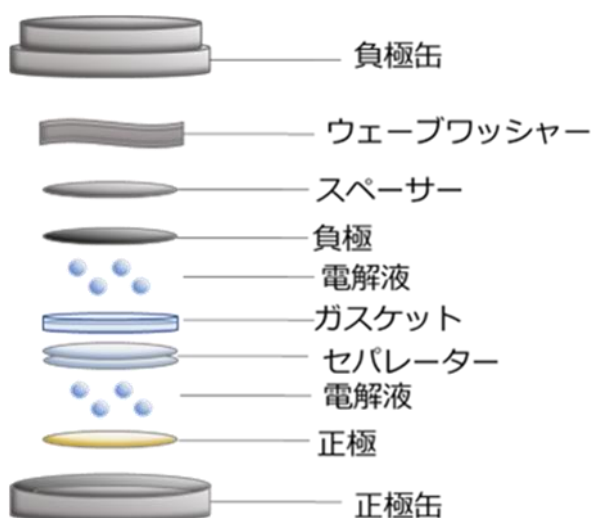


Fig 2.3 コインセルの模式図 [18]

2-4 充放電測定

コインセルの電池性能を比較検討するために、様々な条件下で充放電測定を行った。条件は下記の Table2.4.1 , Table2.4.2 , Table2.4.3 , Table2.4.4 , Table2.4.5 及び Table2.4.6 に示す。本研究では、東洋システム (株) の TOSCAT と Biologic 社の VMP3 を用いた。本研究では、主に KW / CG 複合セパレーターを用いたセルと、CG のみのセルを作製し、比較検討した。

まず、KW 導入による効果を確認する為に、一般的なセルである Li / Li セルで充放電測定を行った。低電流密度から高電流密度、短時間から長時間まで様々な条件で行った。また、電解液による違いを見るために数種類の電解液で試した。

Table2.4.1 測定条件

セル構成	Li / CG / CG / Li
	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 or 5 or 10 or 20 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h

Table2.4.2 測定条件

セル構成	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	5 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	10 h

Table2.4.3 測定条件

セル構成	Li / CG / CG / Li
	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DME
	1 M LiPF ₆ in EC-DEC (1:1 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	5 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h

Table2.4.4 測定条件

セル構成	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	5 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
放電時間	0.06 or 1 or 2 or 9.34 h

Table2.4.5 測定条件

正極	NCM (5:2:3) Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 or 5 mA / cm ²
カットオフ	2.5 V / 4.2 V

Table2.4.6 測定条件

正極	Li or Cu or Ni or Ti Φ 12 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 or 0.25 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 or 2.5 h

2-5 インピーダンス測定

インピーダンスとは、交流信号を回路に印加したときの電圧と電流の比を取った値のことを示し、直流回路における電気抵抗の概念を複素数表示に拡張して適用したもので、単位は Ω で表す。電池を分解すること無く、電池の中身の状態を知ることが可能になる [19]。

本研究では、英国 Solartron 社のインピーダンス / ゲイン・フェーズアナライザ Solatron1260 とポテンシオスタット / ガルバノスタット Solatron1287 を組み合わせて使用した。測定制御・データ解析用ソフトウェアとして Scribner-Associates, Inc. ZPlot for Windows を用い、充放電前後でのインピーダンスの変化を観察した。測定条件は以下の Table2.5.1 に示す。

Table2.5.1 測定条件

セル構成	Li / KW / CG / CG / KW / Li
	Li / KW / CG / NCM
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 or 5 / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h

周波数	10 ⁶ – 0.1 Hz
振幅	10 mV
測定温度	25 °C

2-6 形態観察及び元素分析

下記の装置並びに測定方法を用いて、形態や組成の変化を観察した。

2-6-1 SEM 観察

走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope, SEM）とは、試料の表面形態を観察する装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当てて走査する。電子線を当てると種々な信号が放出されるが、SEM では二次電子を検出することで、試料表面の微細な凹凸を観測することが可能となる [20]。本研究では、(株)日立製作所の走査型電子顕微鏡 S-4800 を用いて、充放電前後のキムワイプ、リチウム金属、銅箔等の表面および断面等を観察した。

2-6-2 EDX 測定

エネルギー分散型 X 線分析（Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX）は物質に X 線を照射した際に発生する特性 X 線（蛍光 X 線）をエネルギーで分光することで、元素分析や組成分析を行う手法である [20]。本研究では、(株)堀場製作所の X-MAX80EX-350 を用いて、上記の SEM 撮影時に併せて測定した。

2-6-3 XPS 測定

X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）は $MgK\alpha$ 、 $AlK\alpha$ などの軟 X 線を物質に照射し、物質のイオン化に伴い放出される光電子を補足しエネルギー分析を行う手法である [20]。結合エネルギー値は元素および電子状態などに依存した値であるため、そのエネルギー値より材料の組成分析が可能になる。また、Ar イオンでスパッタエッチングによる深さ方向分析もできる。本研究では、ULVAC-PHI 社の PHIQuanteraSXM を用いて、Li 金属表面の SEI の組成の変化について検討した。測定条件、使用したセル構成は下記 Table2.6.3 に示す。

Table2.6.3 測定条件

セル構成	Li / CG / CG / Li
	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h
サイクル数	50 cycles

Etching Rate	0.27 nm / min
Etching Times	30 times
測定元素	Li1s, O1s, S2p, C1s, F1s, N1s

2-7 クーロン効率(CE)測定

クーロン効率(Coulombic Efficiency, CE)とは充電容量と放電容量の比を百分率で表した指標であり、サイクル寿命の推定等に使用可能な電気化学的評価の一つである。現在、CE を 100% に近づけるべく、電解質溶液の濃度や添加剤を工夫する研究が行われている [21]。CE 100% は、充放電反応以外の副反応が起きておらず、全てリチウムイオン輸送に使われている状態である。CE が 100% に近いほど、寿命が長く素晴らしい電池であると言える。例えば CE が 90% の場合、残りの 10% は副反応が起きていると考えられ、電池の容量は $0.9 \times 0.9 \times 0.9 \dots$ という風に逡減していく。したがって、電池を実用するにあたって非常に重要な要素である。

CE の算出方法は下記の式 (2.1) , (2.2) に示す。また、CE を用いて電池の残容量を推定する事も可能である。下記の式 (2.3) に示す通り、CE の積が残容量になる。式 (2.3) を用いて計算すると、残容量 1/3 で CE 99% の場合は約 110 サイクル、99.9% の場合は約 1100 サイクル、99.99% の場合は約 11000 サイクル充放電可能と推定できる [19]。

CE 測定で使用するセル構成は、Li / Cu が一般的とされている。本研究では、従来の CE 測定には問題があるとして、新たな Li / Li セルでの CE 測定方法を提案した。

$$CE (\%) = \frac{\text{Discharge Capacity}}{\text{Charge Capacity}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$CE (\%) = \frac{\text{Amount of } e^- \text{ back to cathode}}{\text{Amount of } e^- \text{ departing from cathode}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$CE^n = \text{Retention (n: cycle number)} \quad (2.3)$$

我々研究グループは、一般的な Li / Cu セルでの CE 測定の問題点は、銅箔にあると考えている。これは、銅表面での Li 溶解析出が不可逆的であると思われるからである。結果項で示す通り、Li / Cu セルを用いた CE は Li / Cathode material セルに比べて低い値を示す事を確認しており、妥当な CE と言えない。そこで、Li 対称セルで CE 測定することを試みた。セル電圧が変化するサイクル数とリチウム金属量、電解液量との関係性に着目し、その相関性を調べることで、リチウム金属極の CE 測定方法を提案した。

通常、有機電解液を用いたリチウム金属二次電池はサイクルを重ねる毎に、電解液とリチウムとの反応により分解される。我々研究グループも、長期間サイクルすると電解液が枯渇することを確認している。

第一に、副反応によるリチウム金属消費量と、サイクル数の関係性を確かめた。具体的には、充放電前後でのリチウム金属を秤量し、デッドリチウムの量を算出する。そして、充放電で移動したリチウムイオンの総量と比較することで、CE の算出を試みた。

第二に、薄膜リチウム箔(膜厚 20 μm)を用いた Li / Li セルで、サイクル特性における過電圧の変化から、副反応で消費されたリチウム量を推定することで、CE の算出を試みた。

第三に、副反応による電解液消費量と、サイクル数の関係性を確かめた。具体的には、電解質量とサイクル特性における過電圧の変化から、電解液量の減少を推定し、分解された電解液量を算出した。そして、充放電で移動したリチウムイオンの総量と比較することで、CE の算出を試みた。

使用したセルの構成は Table2.7.1 , Table2.7.2 に示す。

Table2.7.1 測定条件

セル構成	Li / CG / CG / Li
	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
正極	Li Φ 14 or 12 mm / 20 μ m
負極	Li Φ 14 or 12 mm / 20 μ m
温度	25 °C
電流値	1 or 5 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h

Table2.7.2 測定条件

セル構成	Li / CG / CG / Li
	Li / KW / CG / CG / KW / Li
電解液	1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)
	1 M LiPF ₆ in EC-DEC (1:1 v/v)
正極	Li Φ 14 mm
負極	Li Φ 14 mm
温度	25 °C
電流値	1 or 5 mA / cm ²
カットオフ	-1.5 V / 1.5 V
充放電時間	1 h

3.結果・考察

3-1 Li / Li 対称セルでのサイクル特性

初めに、KW 導入による、電池性能の変化を見るために Li / Li セルで充放電測定を行った。Table2.4.1 に示すように、 1 mA/cm^2 から 20 mA/cm^2 の電流密度で 1 h 充放電した際の測定結果を、それぞれ Fig3.1.1- Fig3.1.8 に示す。青色のグラフが CG のみの充放電曲線、赤色のグラフが KW を導入した充放電曲線である。

電流密度 1 mA/cm^2 , 1 h 充放電した際のサイクル特性を下記 Fig3.1.1 , Fig3.1.2 に示す。KW 導入セルは、初期サイクル時の過電圧が高いものの、サイクルを重ねる事で、徐々に低下し、安定した充放電を行うことを確認した。しかし、サイクル寿命は、KW を導入していないセルと同程度である等、KW の効果は特に見られなかった。

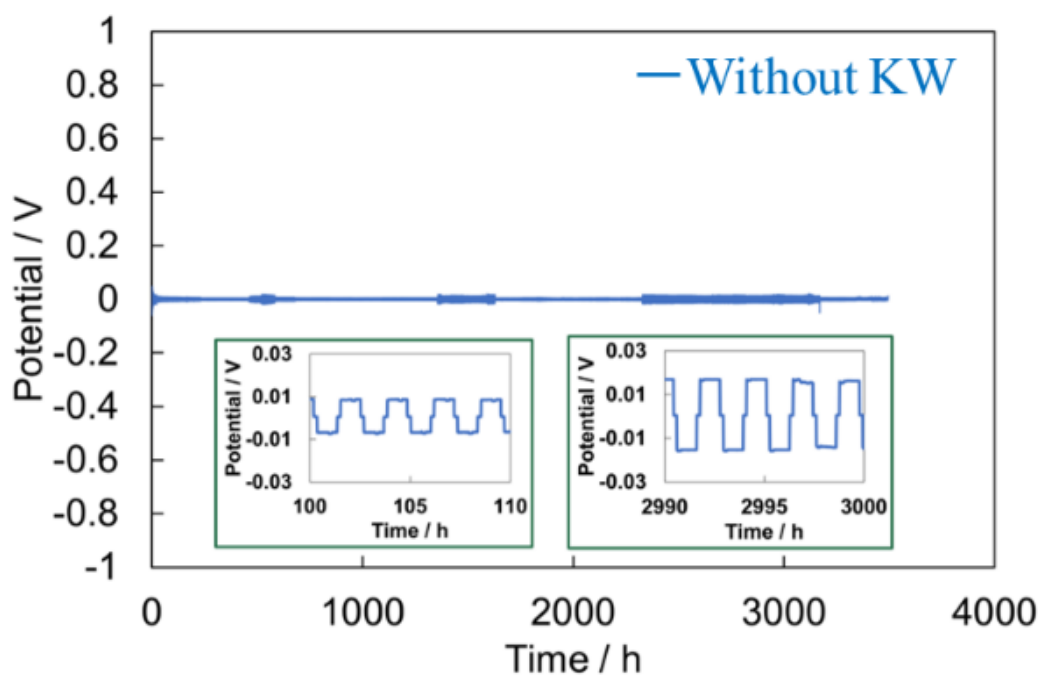


Fig3.1.1 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li の充放電サイクル特性
(1 mA/cm^2)

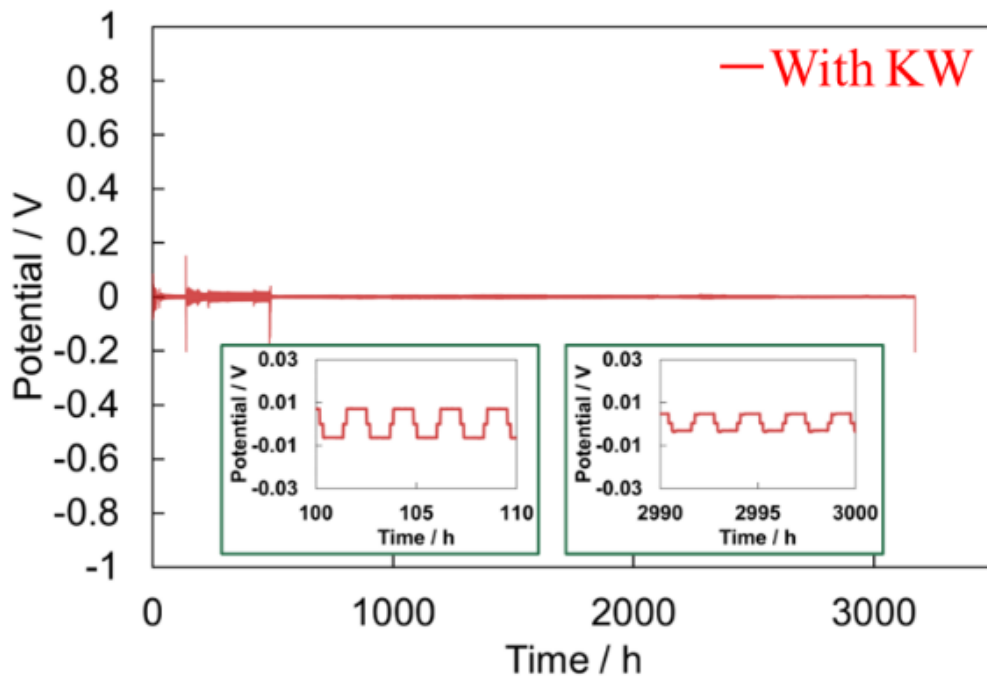


Fig3.1.2 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性
(1 mA / cm²)

電流密度 5 mA / cm², 1 h 充放電した際のサイクル特性を下記 Fig3.1.3 , Fig3.1.4 に示す。KW 導入セルは、1100 時間まで低い過電圧で充放電する事を確認した。対して、KW を導入していないセルは、700 時間辺りで過電圧が上昇し、挙動も変化した。従って、5 mA / cm² の条件下では、KW 導入により過電圧の抑制とサイクル性能の向上に効果的だと考えられる。

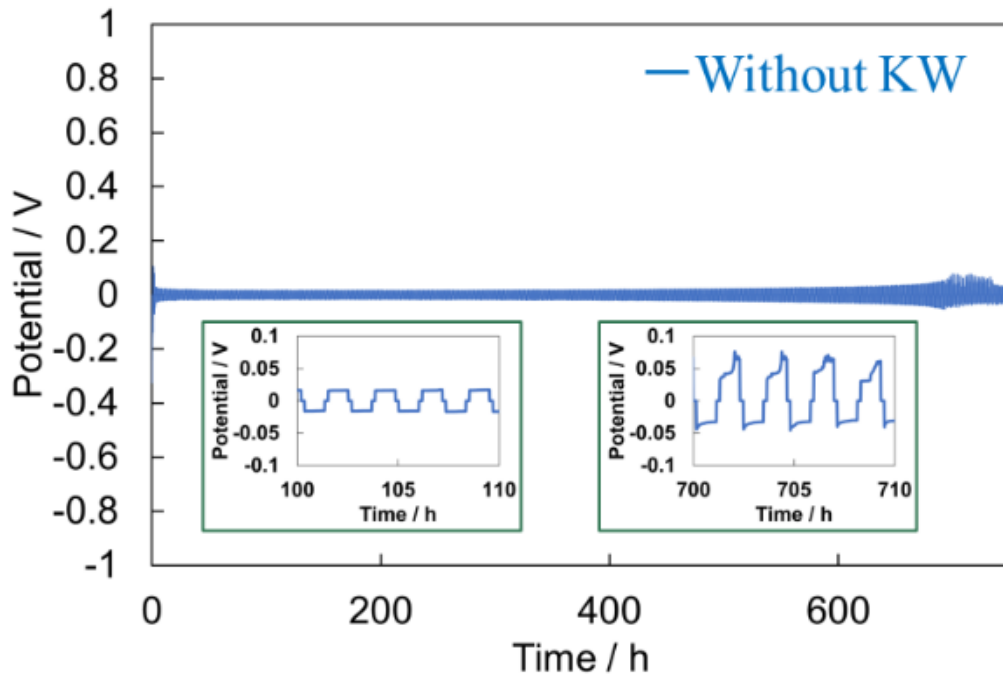


Fig3.1.3 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li の充放電サイクル特性
(5 mA / cm²)

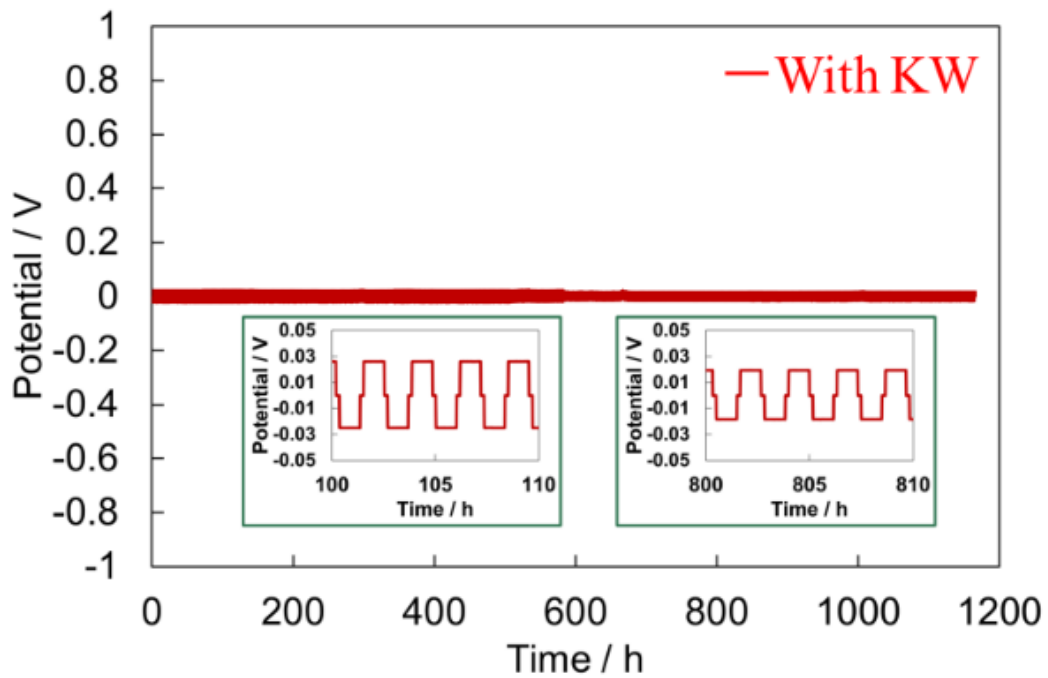


Fig3.1.4 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性
(5 mA / cm²)

電流密度 10 mA/cm^2 , 1 h 充放電した際のサイクル特性を下記 Fig3.1.5, Fig3.1.6 に示す。KW 導入セルは、1000 時間まで低い過電圧で充放電する事を確認した。対して、KW を導入していないセルは、900 時間辺りで過電圧が上昇し、短絡した。従って、 10 mA/cm^2 の条件下でも、KW 導入により過電圧の抑制とサイクル性能の向上に効果的だと考えられる。

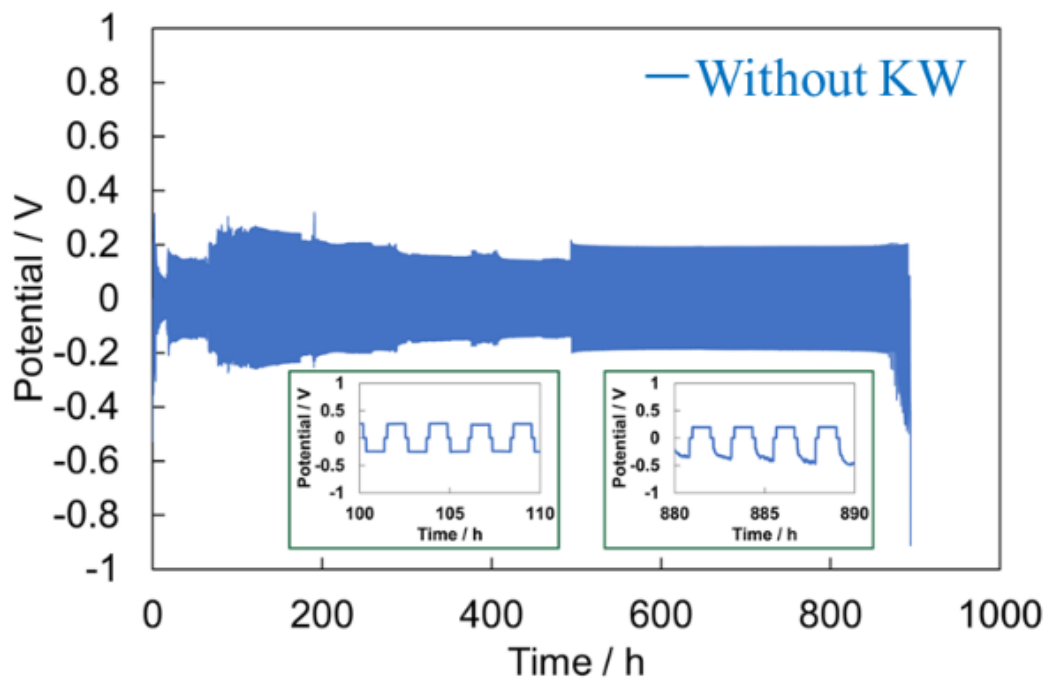


Fig3.1.5 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li の充放電サイクル特性 (10 mA/cm^2)

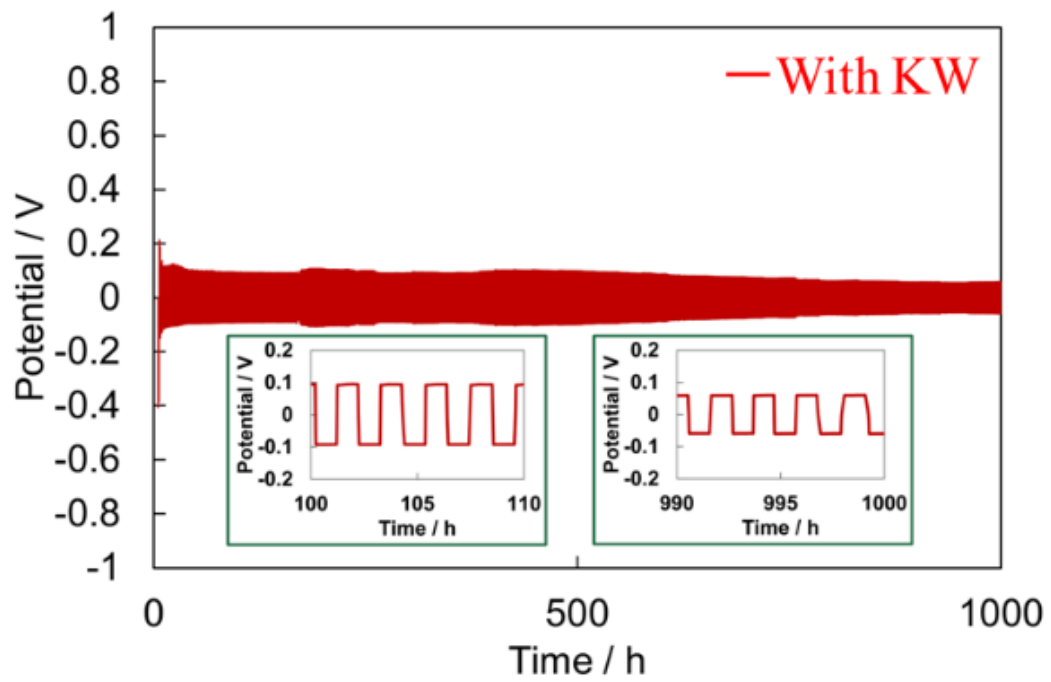


Fig3.1.6 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性
(10 mA / cm²)

電流密度 20 mA/cm^2 , 1 h 充放電した際のサイクル特性を下記 Fig3.1.7 に示す。KW 導入セルは、30 時間程度しか充放電出来ない事を確認した。対して、KW を導入していないセルは、初期からセルが作動しなかった。従って、 20 mA/cm^2 の条件下でも、KW の導入は効果的だと考えられる。

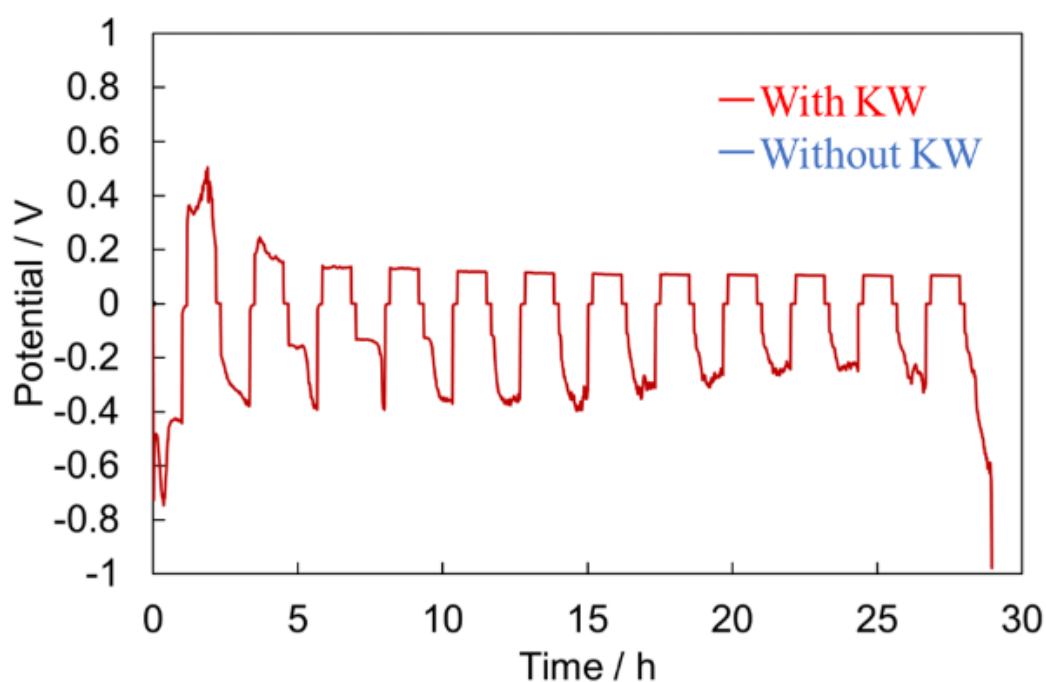


Fig3.1.7 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性 (20 mA/cm^2)

電流密度 5 mA/cm^2 , 10 h 充放電した際のサイクル特性を下記 Fig3.1.8 に示す。KW 導入セルは、低い過電圧で 500 時間充放電する事を確認した。充放電容量 50 mAh/cm^2 は、実用化レベル以上であるため、KW の導入は実用化に向けても有効だと言える。

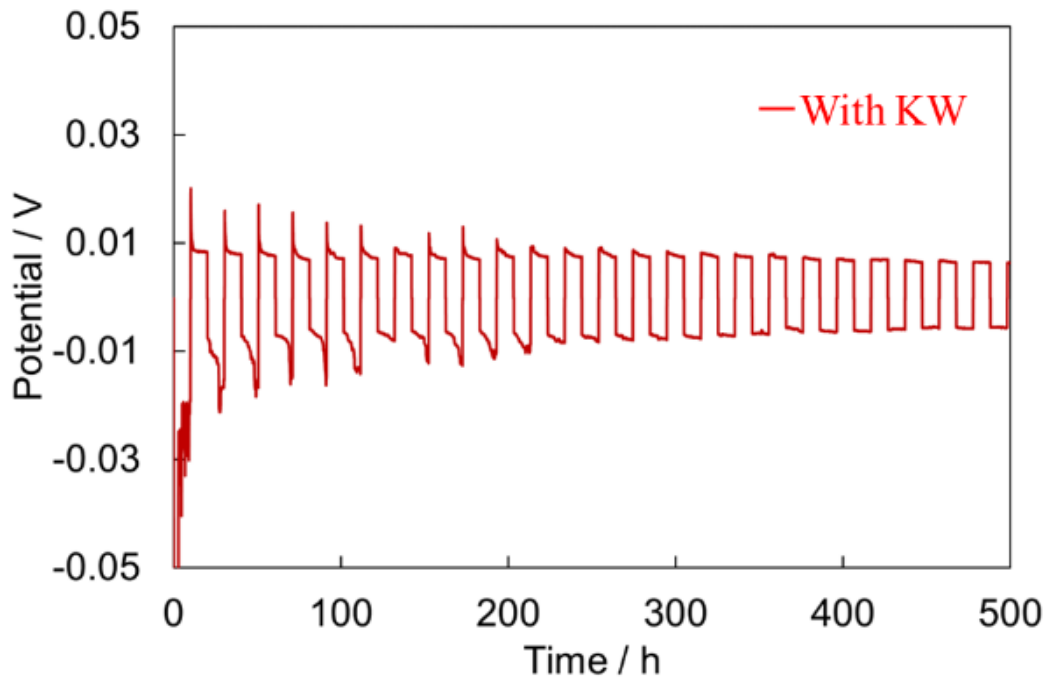


Fig3.1.8 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性
(50 mAh / cm²)

上記のサイクル特性より、KW 導入セルは 1 mA / cm² の低電流密度では、効果は特に見られないという結果になった。対して、5 mA / cm² 以上の高電流密度では、過電圧が抑制でき、サイクル性能が向上するという結果が得られ、非常に効果的だと考えられる。特に、5 mA / cm² と高い電流密度で 1 サイクル 10 h という、実用レベルの容量で優れた値を示した事は、リチウム金属負極の実用化に繋がる成果である。

KWセパレーターの有効性の理由として、リチウムの析出が KW 繊維のマトリックス中に三次元的に広がるからだと考えている。三次元化する事でリチウム極の表面積が増大し、実際の電流密度が減少する事でリチウムデンドライトが生成しにくく、短絡を遅延する事が出来る。同様に、銅の三次元集電体を用いる事でリチウムデンドライト生成を抑制できたという報告も見られる [22]。

対して、低電流密度で効果が見られない原因は、1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)電解質がリチウム溶解析出に優れており、電流値が低い為に負荷も少ないので、KW 複合電極がサイクル性能に及ぼす影響が少ないからだと考えている。

3-2 異なる電解液での充放電試験

次に、電解液の違いによる電池性能差を調べるために、電解液を変えて充放電試験を行った。

リチウムデンドライトが生成しやすいと報告されている 1M LiFSI in DME を使用し、Table2.4.3 に示すように、電流密度 5 mA/cm^2 、1 h 充放電した結果を下記 Fig3.2.1 に示す。KW 導入セルは、500 時間充放電する事を確認した。対して、KW を導入していないセルは、50 時間で短絡した。従って、KW 導入によるリチウムデンドライト抑制が示唆された。

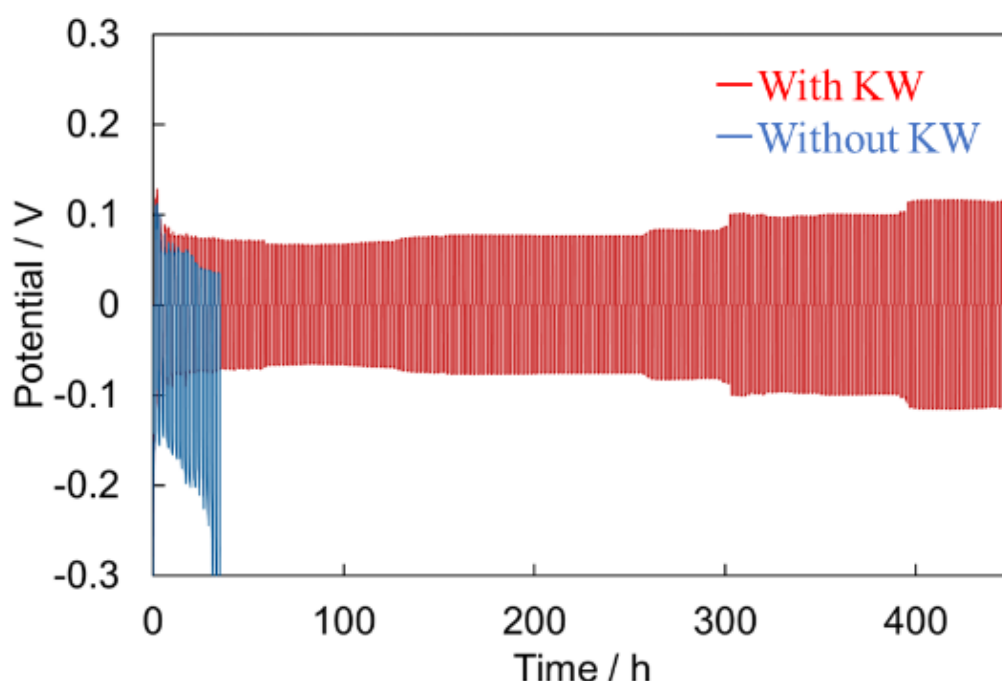


Fig3.2.1 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DME / CG / KW / Li の充放電サイクル特性
(5 mA/cm^2)

カーボネート系電解液の代表例である 1M LiPF₆ in EC-DEC を使用し、Table2.4.3 に示すように、電流密度 5 mA/cm^2 、1 h 充放電した結果を下記 Fig3.2.2 に示す。KW 導入セルは、不安定な充放電曲線を描き、80 時間で短絡する事を確認した。対して、KW を導入していないセルも、不安定な充放電曲線を描き、150 時間で短絡した。従って、カーボネート系電解液下では KW 導入による効果は無いと考えられる。

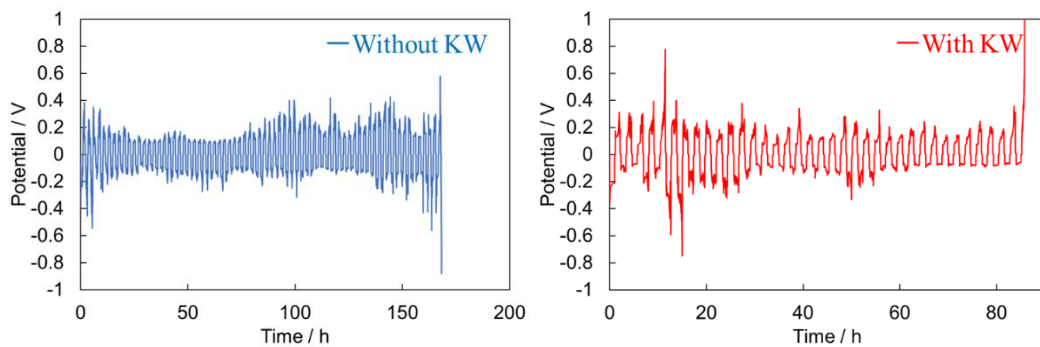


Fig3.2.2 Li / KW / CG / 1 M LiPF₆ in EC-DEC (1:1 v/v) / CG / KW / Li の充放電サイクル特性 (5 mA / cm²)

Fig3.1.1- Fig3.2.2 の結果を照らし合わせると、KW 導入セルは、エーテル系電解液下と相性が良いと推察できる。Goodenough らもセルロース系セパレーターがリチウムデンドライト生成を抑止すると報告しているが、その際の電解質もエーテル系の DME-DOL 溶媒である [23]。その理由については定かではないが、セルロースと溶媒との親和性(濡れ性)に起因すると予想しており、その解明は今後の課題である。

3-3 フルセルでの充放電試験

次に、代表的な正極材料である NCM (5:2:3)を用いた、フルセル電池を作製し Table2.4.5 で示すように、電流密度 5 mA / cm² で充放電した結果を下記 Fig3.3.1 に示す。KW を導入していないセルは、サイクルを重ねる毎に容量が顕著に劣化している事を確認した。対して、KW 導入セルは、容量劣化が抑えられている事がわかる。

更に、横軸にサイクル数、縦軸に放電容量として、放電容量のサイクル依存性を Fig3.3.2 に示す。フルセル電池においても、KW 導入により容量劣化を抑制でき、サイクル性能が向上する事を確認した。

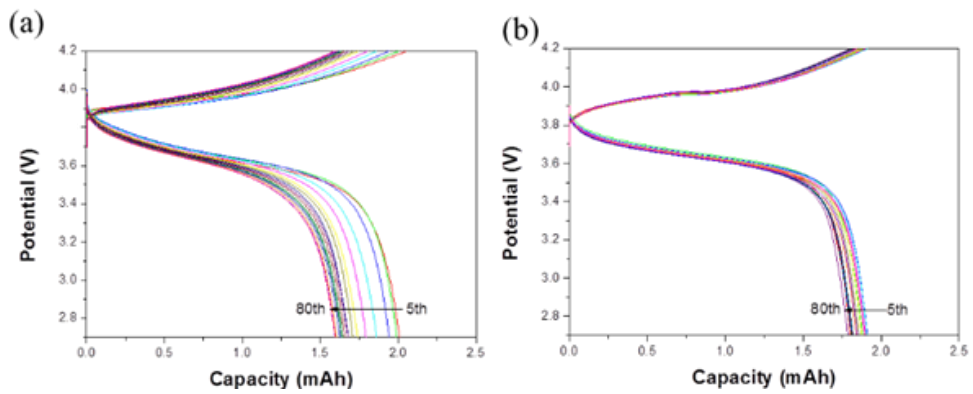


Fig3.3.1 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / NCM の充放電サイクル特性 (a) without KW , (b) with KW (5 mA / cm²)

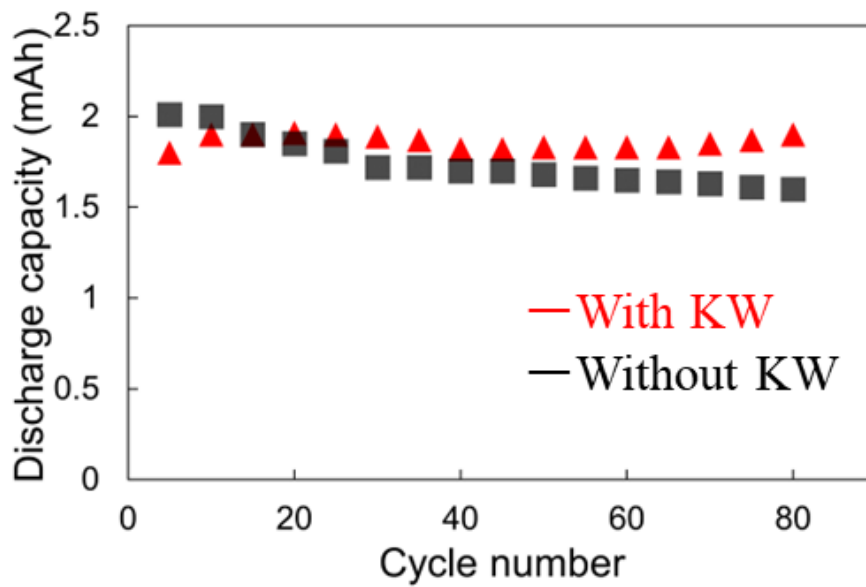


Fig3.3.2 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / NCM の放電容量のサイクル依存性 (5 mA/cm²)

3-4 インピーダンス測定

Table2.5.1 の測定条件でインピーダンス測定を行った。Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / NCM で充放電前と、10 サイクル後のインピーダンスグラフを Fig3.4.1 に示す。また、同様に Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / KW / Li の結果を Fig3.4.2 に示す。充放電を繰り返すことで抵抗が減少する事を確認した。KW 上にリチウムが析出し、リチウムとの複合電極になる事で安定かつスムーズな充放電が行えるからだと考えられる。

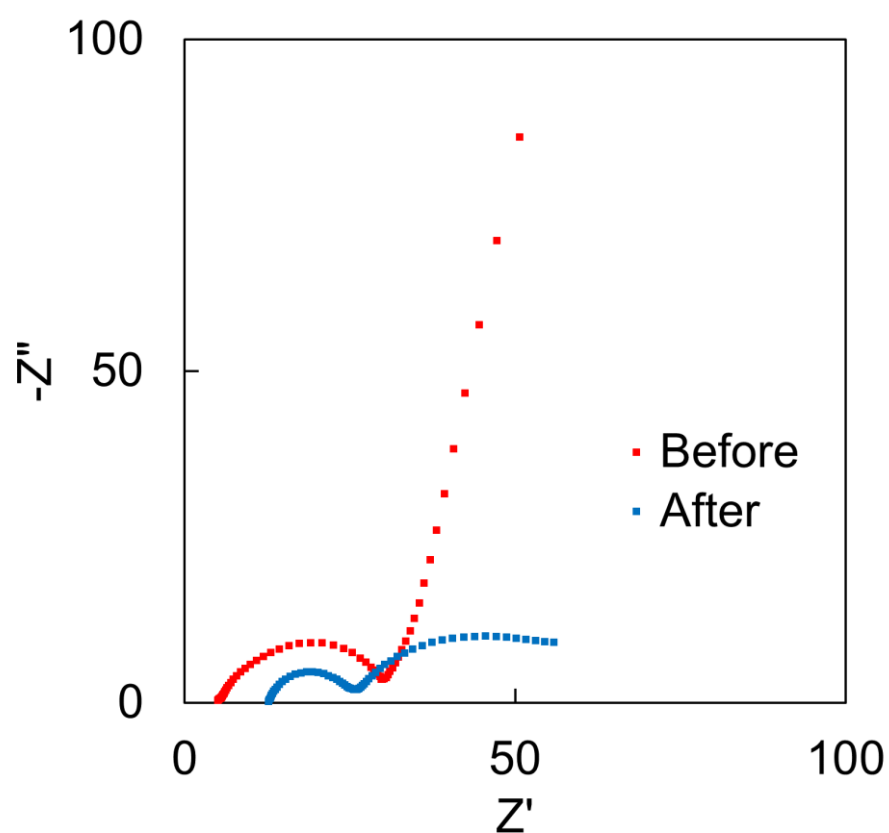


Fig3.4.1 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / NCM のサイクル前と 10 サイクル後のインピーダンス

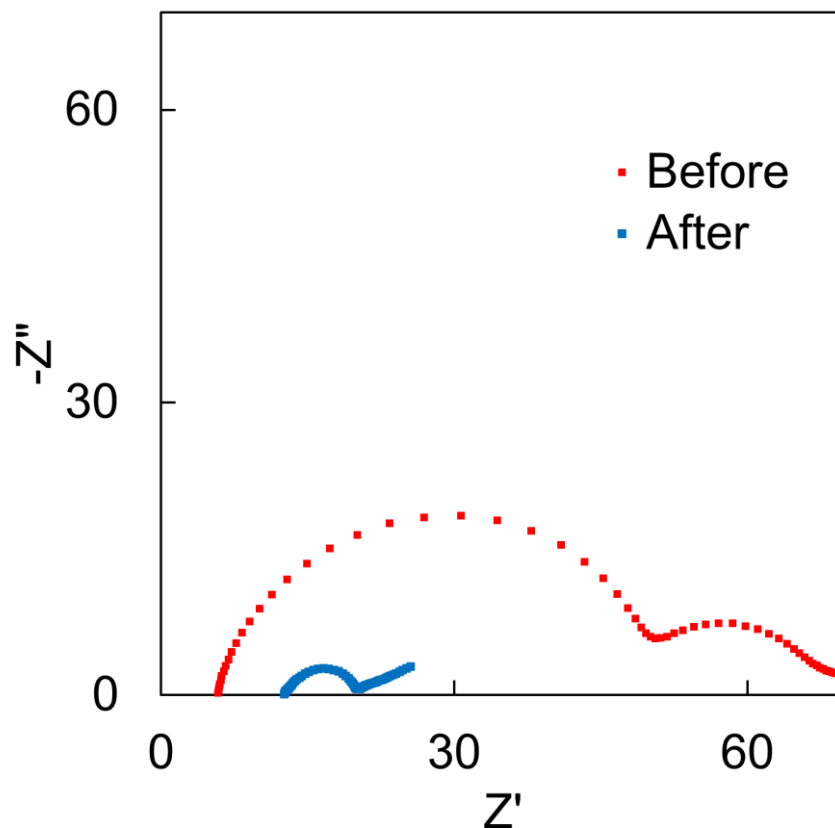


Fig3.4.2 Li / KW / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / KW / CG / Li のサイクル前と
10 サイクル後のインピーダンス

3-5 SEM 観察

3-1 で使用したセルを解体し、SEM で表面を撮影した。解体はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、DME で電解質塩を洗い流したのち、サイドボックスで1時間真空乾燥を行った。また不活性下で金スパッタリングを行い、試料を作成した。撮影した SEM 画像を Fig3.5.1 に示す。充放電前の KW は、空隙が多く、三次元構造をとっていることを確認した。対して、充放電後のキムワイプは、リチウムらしきもので満たされていた。

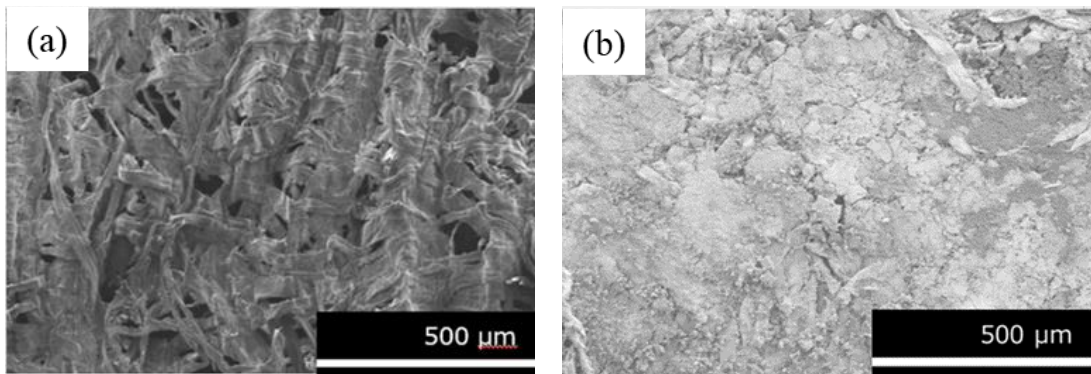


Fig3.5.1 充放電前後の KW の SEM 画像（表面） (a) 充放電前 (b) 充放電後

Table2.4.4 で示すように、電流密度 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電時間を変化させたセルを上記同様に解体し、SEM で断面を撮影した。撮影した SEM 画像を Fig3.5.2 に示す。赤字が KW の膜厚を表している。放電容量が 0.3 mAh で $50 \mu\text{m}$, 5 mAh で $90 \mu\text{m}$, 10 mAh で $110 \mu\text{m}$, 46.7 mAh で $230 \mu\text{m}$ という結果が得られた。析出容量が増加するに伴って KW が膨潤し、膜厚も増加する事を確認した。従って、KW の三次元構造が効果的に働いていると考えられる。

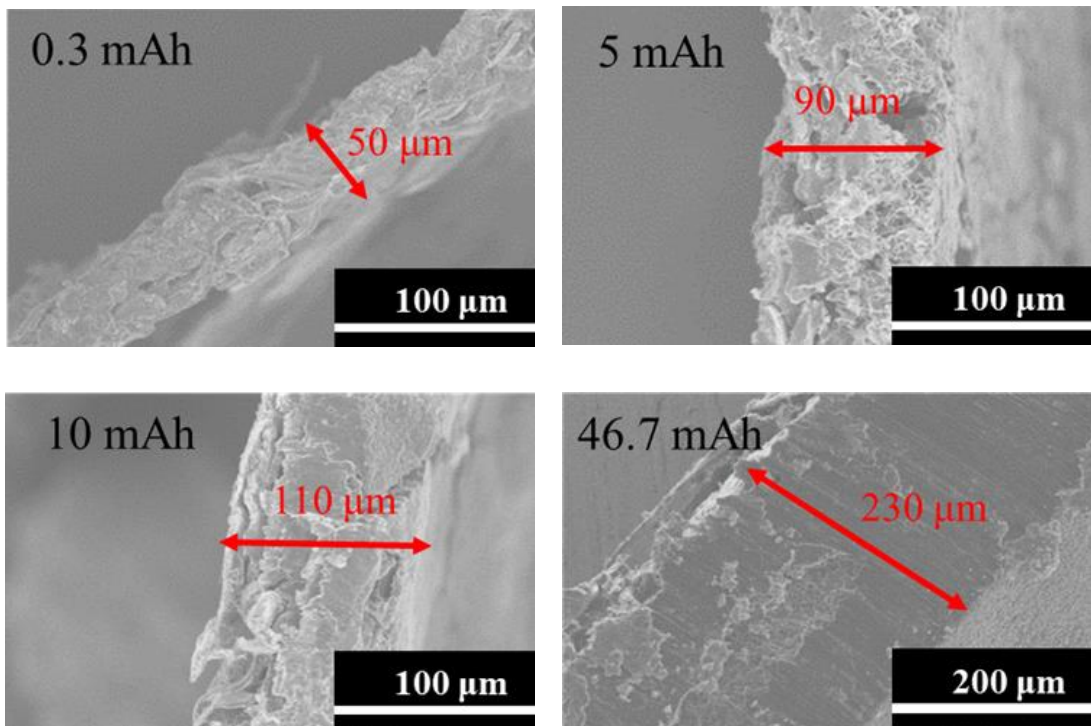


Fig3.5.2 放電時間を変化させた KW の SEM 画像（断面）

更に、放電容量と KW の膜厚の関係を Fig3.5.3 に示す。グラフから、析出容量と膜厚が比例関係にある事を確認した。また、リチウム析出時の模式図を Fig3.5.4 に示す [24]。KW の導入によるリチウムの析出機構は、初めに電極表面上にリチウムが析出し、その後 KW の繊維上に沿って析出すると同時に横方向に広がり三次元構造になることで、リチウムデンドライトが抑制されていると考えられる。

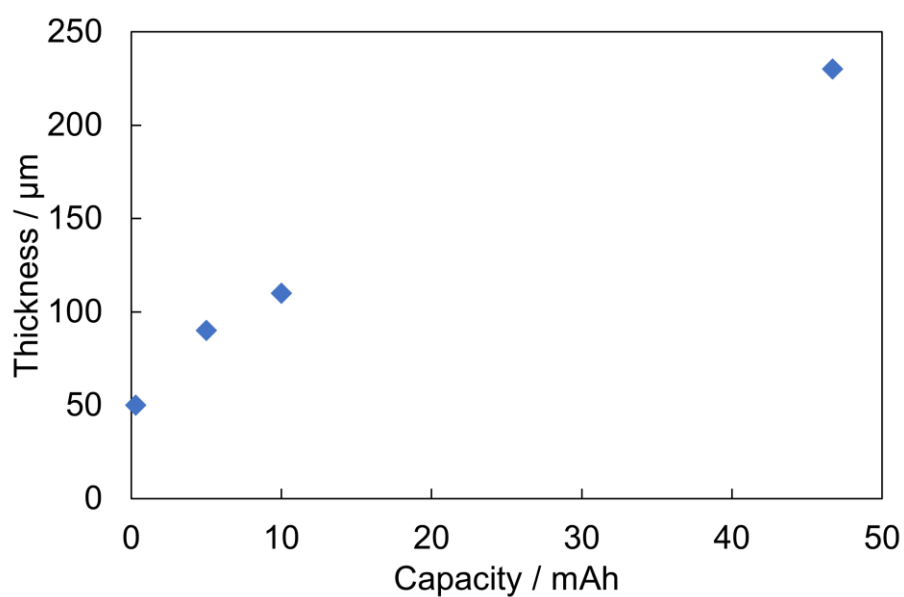


Fig3.5.3 放電容量と KW の膜厚の関係

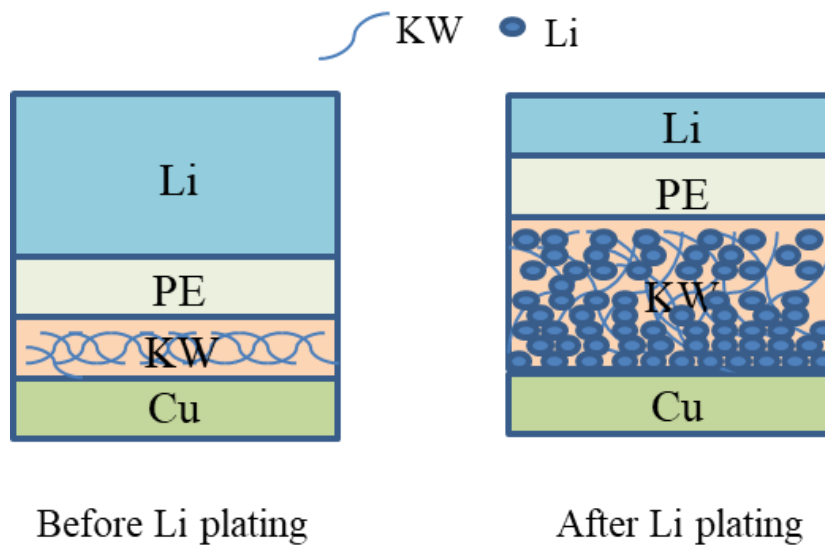


Fig3.5.4 KW を用いた際のリチウム析出の模式図 [23]

3-6 EDX 測定

3-5 の SEM 撮影と同時に、EDX 測定も行った。KW と KW に析出したリチウムの元素分析を行った。測定した元素は、KW に含まれる元素と電解液に含まれる元素である、炭素、酸素、フッ素を対象とした。また、見やすくする為に金スパッタリングを行った為、金も測定対象とした。その結果を Fig3.6 に示す。

緑色のプロットがその元素の存在を表している。炭素、酸素、フッ素、金、全てが満遍なく同じ個所に存在している事がわかる。炭素は KW の成分であるセルロース由来だと思われるため、KW の繊維上に均一にリチウムが析出していると考えられる。

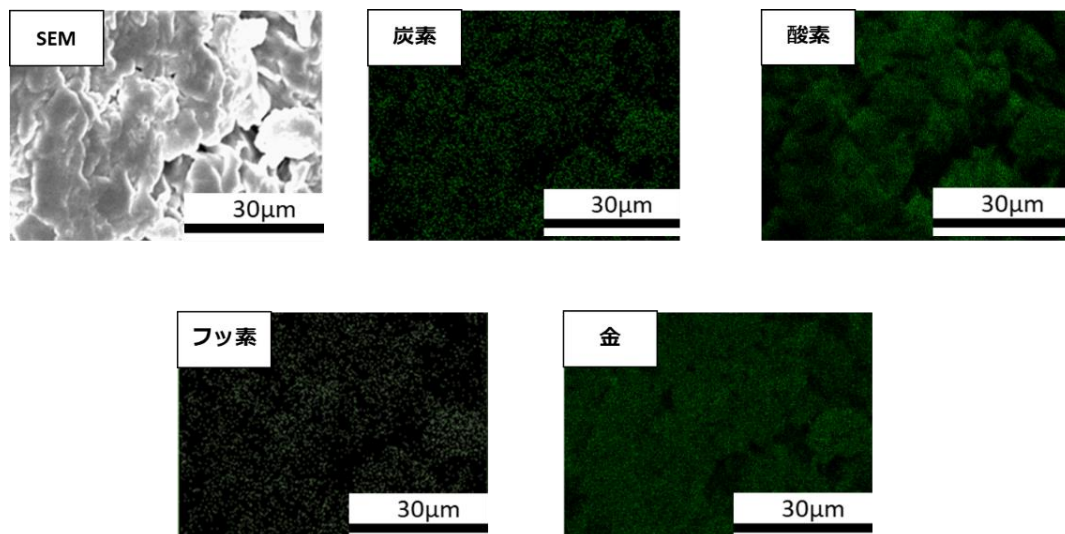
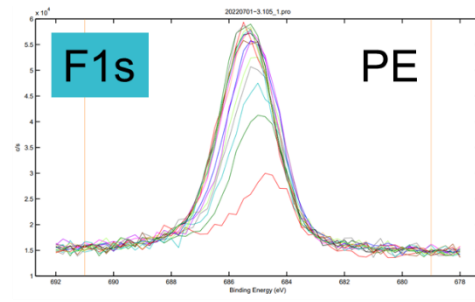
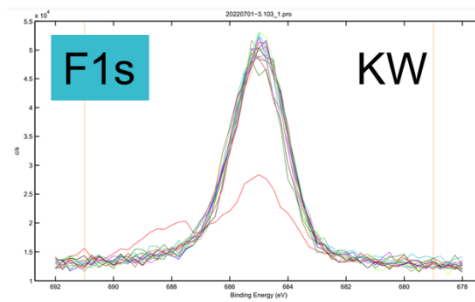
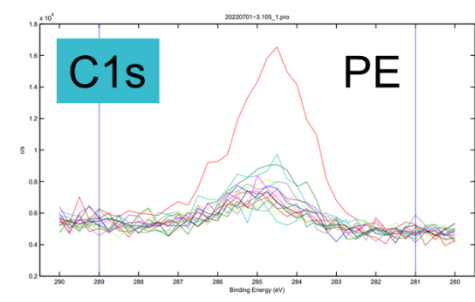
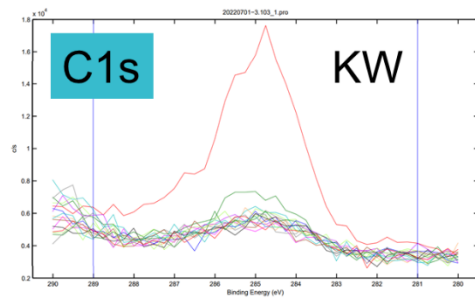
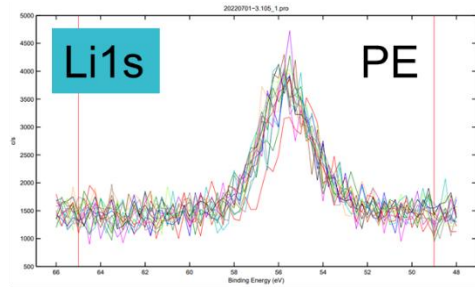
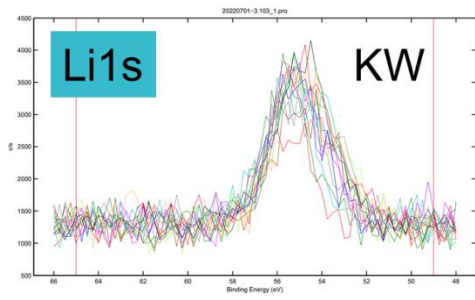
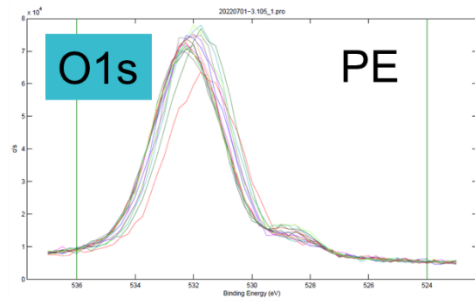
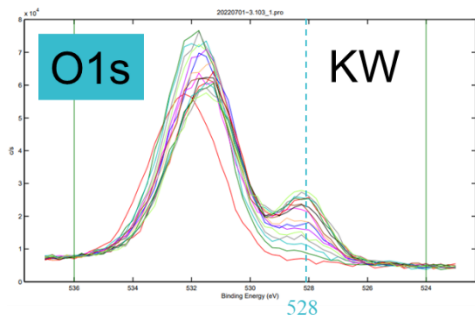


Fig3.6 充放電後の KW の EDX 画像

3-7 XPS 測定

前項で示したように、KW の導入がリチウム析出に効果的である事を確認した。次に、KW の有無による SEI の変化を確認する為に XPS 測定を行った。Table2.6.3 に示すように、5 mA /cm² で 50 サイクル充放電したセルを前項同様に解体し、リチウム金属表面の分析を行った。測定データのグラフを Fig3.7 に示す。今回、表面だけでなく内部の組成も測定する為、10 nm エッチングを行った。

測定する元素の電子は、構成部材に使用されているリチウムの 1s 軌道、酸素の 1s 軌道、フッ素の 1s 軌道、炭素の 1s 軌道、窒素の 1s 軌道、硫黄の 2p 軌道を選定した。フッ素に関しては、685 eV の LiF のピークを確認した。リチウムに関しては、55 eV の Li のピークを確認した。硫黄に関しては、160 eV の Li₂S のピークを確認した。窒素と炭素に関してはピークが重なっている為、判断できなかった。総じて、酸素以外の元素は KW の有無による結合エネルギーの変化は見られなかった。酸素に関しては、528 eV のピーク強度が KW 導入により微増する事を確認した。このピークは検討中ではあるが、Li₂O と想定している。前述した通り、大きな結合エネルギーの変化は見られなかったので、KW 導入は Li 金属表面の SEI に大きな影響を及ぼさないと考えられる。



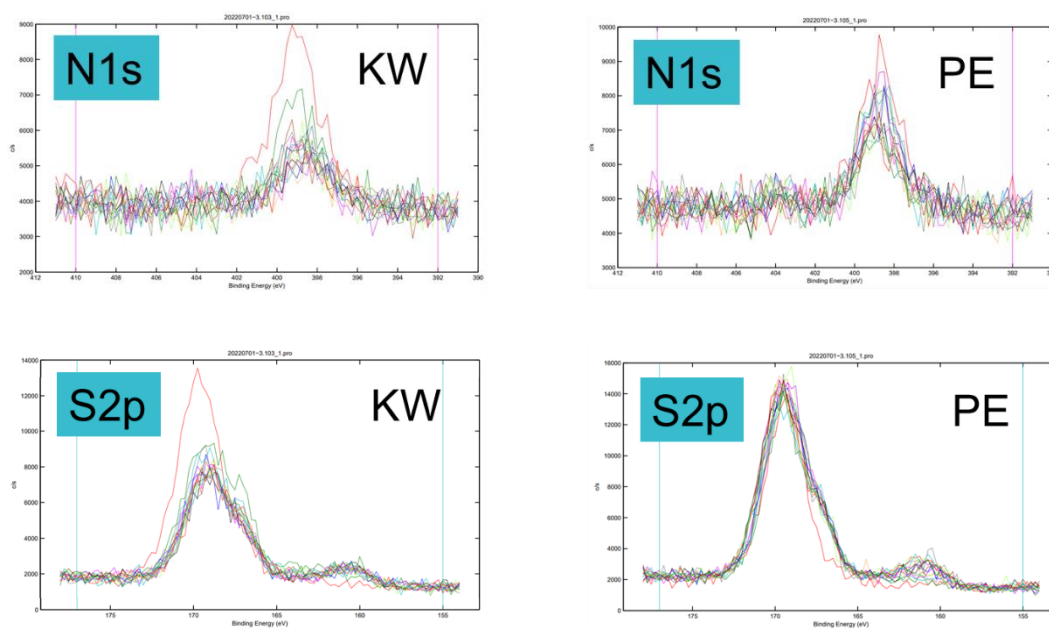


Fig3.7 各元素の結合エネルギーピーク

3-6 リチウム溶解析出の CE 効率

CE はリチウム二次電池の寿命を推定する重要な指針である。特に、リチウム極の CE が電池の寿命を支配する。CE 測定として最も一般的なセル構成である、Li / M (M=Cu, Ni, Ti) セルで CE 測定を行い、対極金属の影響について検討した。Table2.4.6 で示すように、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$, 1 h 充放電した結果を、Fig3.6.1 - Fig3.6.8 に示す。

Li / Cu の結果を Fig3.6.1 - Fig3.6.2 に示す。平均 CE は 69.8% だった。CE の算出にあたり、初回サイクルは SEI の形成によって CE が極端に低くなるので、初回サイクルは除き平均値を算出した。要因としては、二つあると考えており、銅電極と析出した銅とリチウムの合金生成と Fig. 1.4.1 で示した Dead Li の生成である [25]。

また、同様のセルで電流密度 $0.25 \text{ mA} / \text{cm}^2$, 2.5 h 充放電した結果を Fig3.6.3 - Fig3.6.4 に示す。電流密度を下げる事で CE は 98.2% と向上したが、CE として参考になる値とは言えない。式(2.3)を用いると、CE 98.2% では 100 サイクル充放電すると、残容量 1/5 で大部分の電解質が消費されると推測される。しかし、実際には 100 サイクル以上充放電出来る事を確認しているため、この算出方法が不十分であると考えられる。

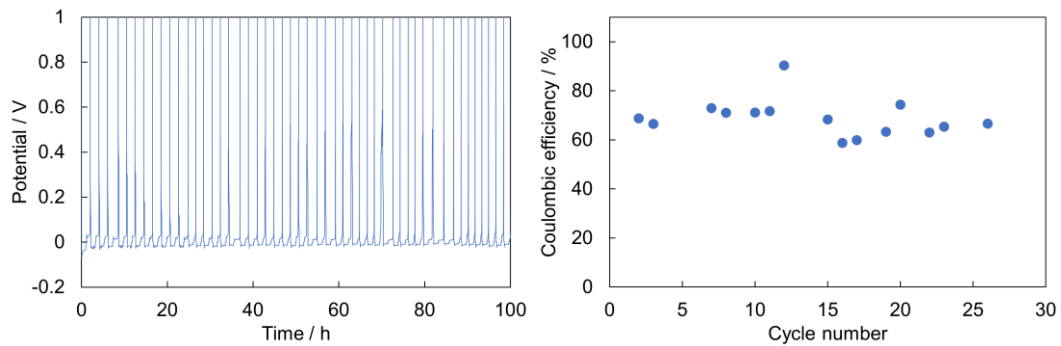


Fig3.6.1 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Cu の充放電サイクル特性
(1 mA / cm²)

Fig3.6.2 サイクル数と CE の関係

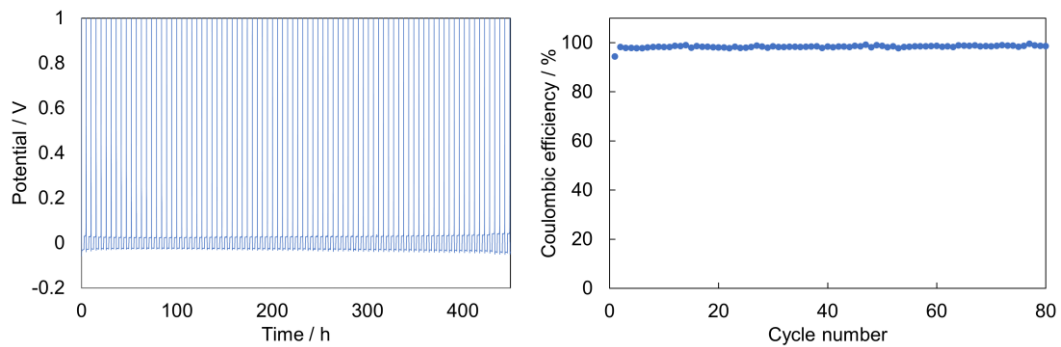


Fig3.6.3 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Cu の充放電サイクル特性
(0.25 mA / cm², 2.5h)

Fig3.6.4 サイクル数と CE の関係

Li/Ni の結果を Fig3.6.5 - Fig3.6.6 に示す。平均 CE は 97.6% だった。銅箔と比較すると高い CE を示した。

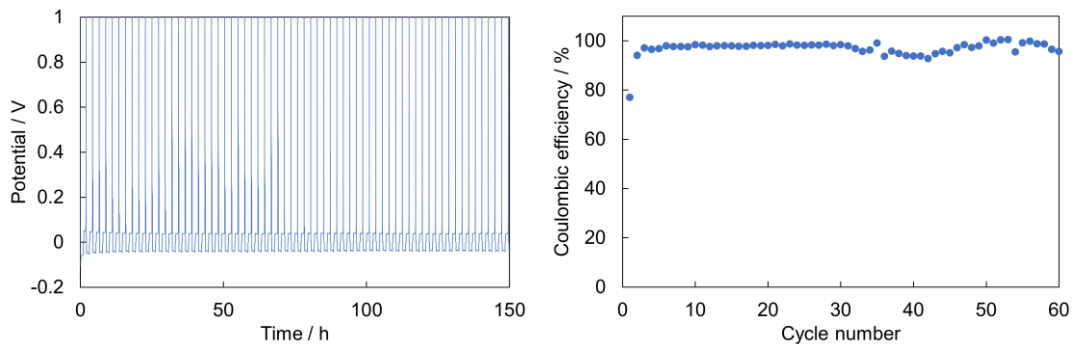


Fig3.6.5 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Ni の充放電サイクル特性
(1 mA / cm²)

Fig3.6.6 サイクル数と CE の関係

Li / Ti の結果を Fig3.6.7 - Fig3.6.8 に示す。平均 CE は 98.4 % だった。銅箔やニッケル箔と比較すると高い CE を示した。また、Yang からも Li / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / Stainless セルで 0.25 mA / cm² において 98 % の CE を報告している [17]。

上記三種類の金属箔のデータから鑑みるに、金属箔での CE 測定は金属の種類に影響を受ける、且つ正確な CE を反映していないと考えた。

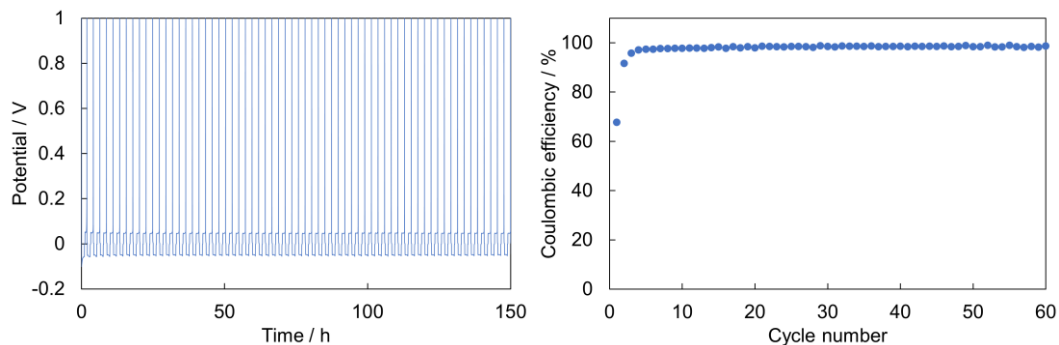


Fig3.6.7 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Ti の充放電サイクル特性
(1 mA / cm²)

Fig3.6.8 サイクル数と CE の関係

更に、NCM(5:2:3)を用いたフルセルでも CE 測定を行った。Table2.4.5 で示すように、電流密度 1 mA / cm² で充放電した結果を、Fig3.6.9 - Fig3.6.10 に示す。平均 CE は 99.5 % と非常に高い値を示した。しかし、正極材料の劣化による容量劣化が顕著であり、リチウム金属負極の CE を評価しているとは言い難い。

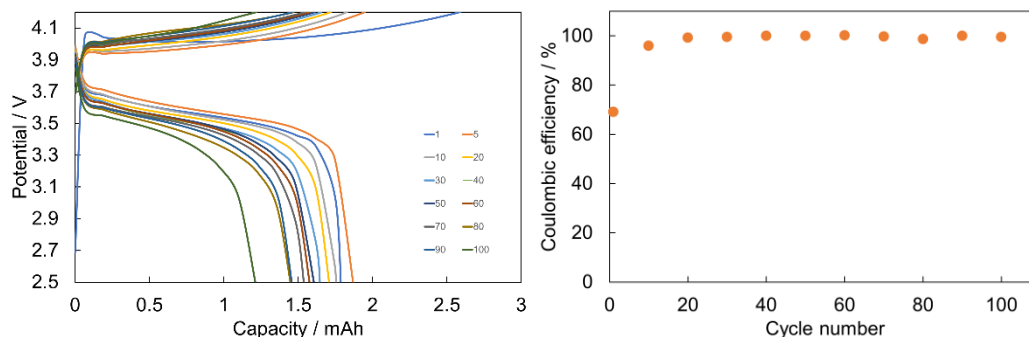


Fig3.6.9 Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / NCM の充放電サイクル特性
(1 mA / cm²)

Fig3.6.10 サイクル数と CE の関係

銅電極とリチウム電極でのリチウム析出形態の違いを観察する為に、3-5 と同様に SEM 撮影を試みた。Table2.4.6 で示すように、Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Cu と Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li セルを用いて、電流密度 1 mA / cm² で 50 回充放電した後、解体した銅電極とリチウム電極を SEM で撮影した。SEM 画像を Fig3.6.11 に示す。銅電極はリチウム電極に比べ、デンドライト状のリチウムが多く、デッドリチウムが多いことを確認した。

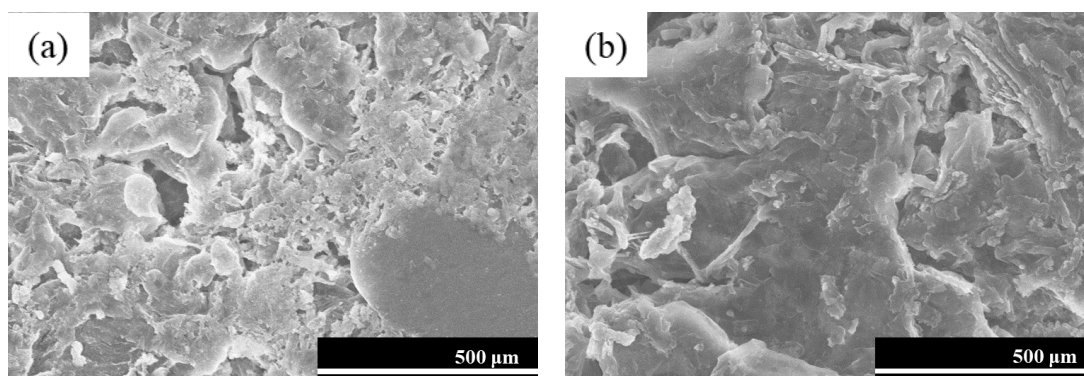


Fig3.6.11 充放電後の電極表面の SEM 画像 (a) 銅電極表面のリチウム析出 (b) リチウム電極表面のリチウム析出

Faiらは、電池の電解液として広く一般的に使用されているカーボネート系電解液の代表例の一つである 1 M LiPF₆ in EC-DMC を用いて、CE 測定を行ったと報告をしている [21]。Li / 1 M LiPF₆ in EC-DMC / Cu セルでは 84 %、Li / 1 M LiPF₆ in EC-DMC / LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2} (NCM622) セルでは 99.3 %を報告している。我々の研究と同様に、カーボネート系電解液も、銅電極を使用すると CE は低くなり、NCM 正極等を使用すると高くなるという事が確認されている。

3-7 薄膜リチウムによる CE 測定

実験項 2-7 に示す通り、新たな CE 測定を行う為に、充放電前後のリチウム金属を秤量した。Table 2.7.1 の条件下で充放電した Li / Li セルを前項同様に解体し、解体及び測定時の様子を Fig 3.7.1 に示す。正極缶側と負極缶側のリチウム金属を秤量し、増加率を算出した。KW を入れていないセルで 5 mA, 1 h 放電した際のリチウム電極重量は、リチウムが溶解する正極缶側は 42.2 %減少、リチウムが析出する負極缶側は 168.2 %増加した。しかし、正極缶側は目視ではリチウムはほぼ全て溶解しており、秤量による計算値とは大きな乖離があった。

原因としては、薄膜リチウム金属が極めて軽い為、正確なリチウムの増減が測定できていないからだと考えられる。リチウム金属単体で 1.73 mg、塗布基盤の銅込みだと 15.68 mg である。他の条件でも、リチウム金属量と秤量値に乖離が生じた。総じて、この手法での CE 測定は困難という結果に至った。

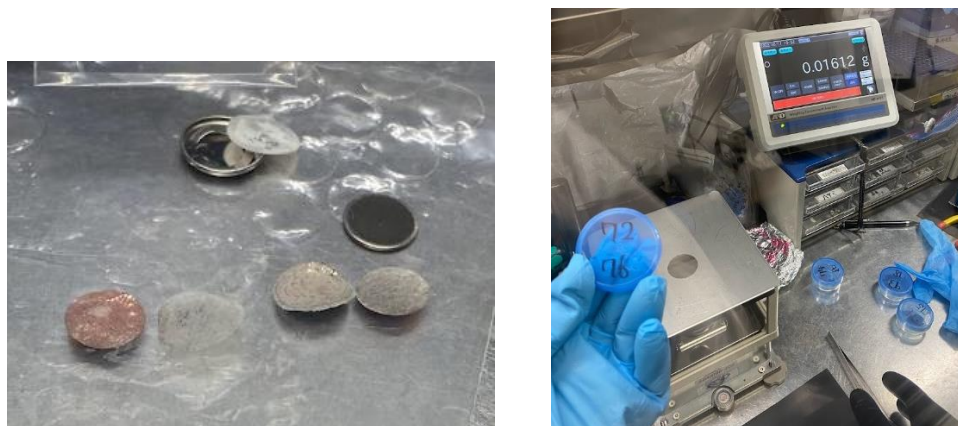


Fig3.7.1 解体および測定時の様子

次に、Table2.7.1 で示すように Φ 12 mm / 20 μ m の薄膜リチウム金属を使用し、充放電試験を行った結果を Fig3.7.2 に示す。350 時間を超えた辺りから、過電圧が上昇し 470 時間後に短絡した。350 時間以降、電極からリチウム金属が消失したと考えられる。使用したリチウム金属量から求めた電気量は 4.6 mAh であり、通電した電気量は 455 mAh である。後述する式 3.3 を用いると、CE 99 % 以上であった。

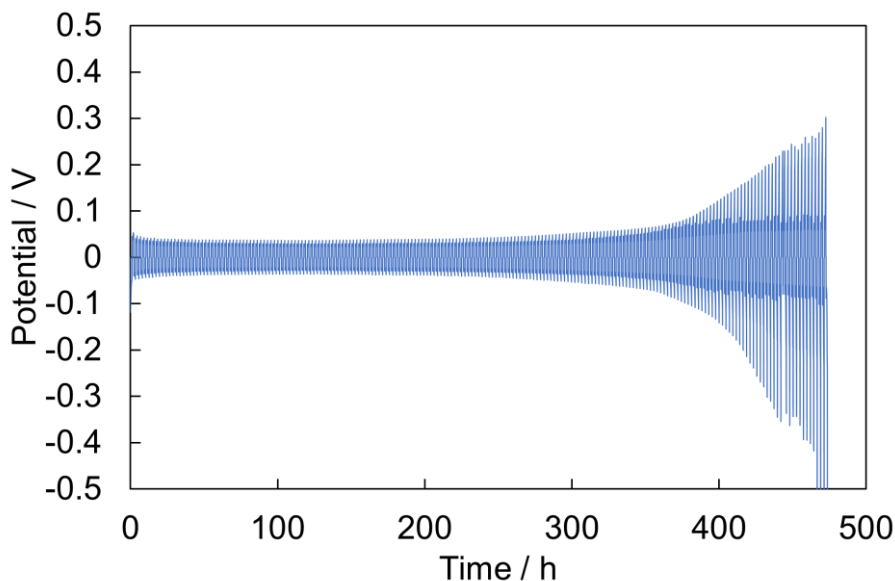


Fig3.7.2 Li (Φ 12 mm / 20 μ m) / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li
(Φ 12 mm / 20 μ m)の充放電サイクル特性 (1 mA / cm²)

3-8 電解液残量による CE 測定

前項の結果を踏まえ、電解液とサイクル数から CE の測定を試みた。実験項で説明した通り、有機電解液がリチウム金属との反応により分解される為、電解液量に注目して以下の式 (3.1) を提案する。 V_c は使用した電解液量、 V_m は最低電解液量、 n はサイクル回数を表す。Table2.7.2 の条件で電解液量を 10 μ l - 50 μ l まで変化させ、充放電試験を行った結果を Fig3.8.1 に示す。

$$V_m / V_c = (CE)^n \quad (3.1)$$

今回使用した、Li / CG / 1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) / CG / Li セルでは、電解液量が 10 μ l 以下で作動しない事を確認した。これは、リチウムイオンが移動する際の抵抗が非常に大きい事を示している。従って、上記セルの最低電解液量は 10 μ l であり、電解液が分解され 10 μ l 以下になるとセルが終了すると仮定できる。

11 μ l では、30 サイクル辺りまで安定的に充放電を繰り返しているが、そこから徐々に過電圧が増加している事を確認した。その後、急激に電位が減少しているのは、リチウムデンドライトが成長しているからだと考えている。また、どの電解液量でも同じような挙動が見られた。

15 μ l では、86 サイクル以降徐々に過電圧が上昇し、150 サイクルで過電圧が最大になった。

25 μ l では、171 サイクル以降徐々に過電圧が上昇し、205 サイクルで過電圧が最大になった。

50 μ l では、260 サイクル以降徐々に過電圧が上昇し、300 サイクルで過電圧が最大になった。

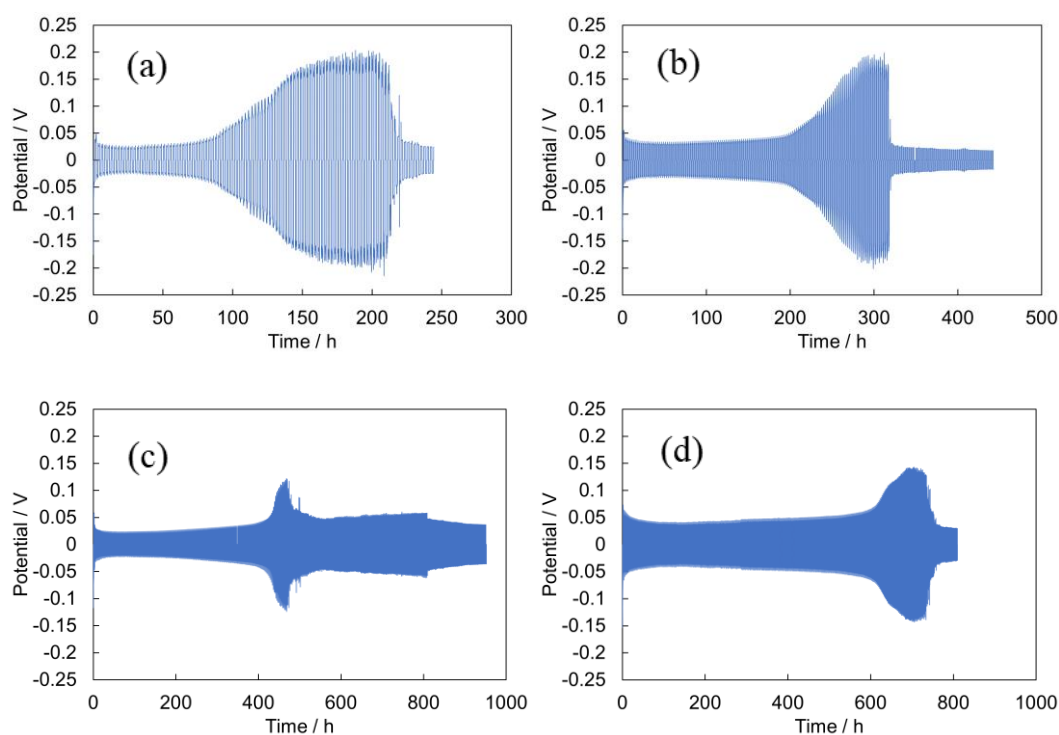


Fig3.8.1 電解液量を変えた際の充放電サイクル特性 (a) 11 μ l (b) 15 μ l (c) 25 μ l (d) 50 μ l

そこで、安定しているサイクル数を N_s 、過電圧が最大値になるまでのサイクル数を N_m 、そして式(3.1)より算出した CE をそれぞれ CE_s 、 CE_m とする。

また、Aurbach らはカーボネート系電解液を使用した際、リチウム金属と電解液が一電子反応し、炭酸リチウム等が生成することを報告している [26]、本研究でも同様に消費した電解質量から求めた電気量と通電した電気量より CE を求めた。前項で説明した通り、CE とは充放電で流れた電子に対する、リチウムイオン輸送で使用した電子の総量を表したものである。本研究では、電解液の分解による副反応以外は Li イオン輸送によるものと仮定する。従って、以下の式(3.2)を提案する。 C_1 はリチウム金属と反応した電解液量から求めた電気量、 C_p は通電した電気量を表す。式(3.2)を用いた N_s, N_m の ${}_sCE$ をそれぞれ ${}_sCE_s, {}_sCE_m$ として Table3.6.1 に示す。計算の際、1 M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v) の密度は 1.2 g/cm^3 を使用した。

$${}_sCE = (C_p - C_1) / C_p \quad (3.2)$$

Table3.8.1 電解液量と CE の関係

Volume of electrolyte	N_s (cycle)	CE_s (%)	${}_sCE_s$ (%)	N_m (cycle)	CE_m (%)	${}_sCE_m$ (%)
11 μl	31	99.7	99.9	43	99.8	99.9
15 μl	86	99.5	99.7	150	99.8	99.9
25 μl	171	99.5	99.6	205	99.6	99.6
50 μl	260	99.3	99.3	300	99.3	99.4

Table3.8.1 より、CE は 99.3–99.9% である事を確認した。前項で示した銅電極の 98.2% より高く、NCM 正極を使用した 99.5% と同程度の値を示した。

上記より、我々が新しく提案した式は、以前より正確なりチウム金属負極のクーロン効率測定を可能にした。

4.総括

4-1 KW を導入したセルの電気化学的評価

本研究では、セルロース系セパレーターである KW を用いる事で電池性能の向上を試みた。特に、リチウムデンドライトの抑制に注目した。

初めに、KW 導入セルと、KW を導入していないセルを作製し、同条件下で比較した。Li / Li セルでの結果は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の低電流密度下では KW 導入セルと、KW を導入していないセルで差が見られなかった。対して、 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上の高電流密度下では、KW 導入セルが KW を導入していないセルに比べ、大幅に電池性能が向上する事を確認した。具体的には、過電圧の減少と、サイクル性能の向上である。KW セパレーターの有効性の理由として、リチウムの析出が KW 繊維のマトリックス中に三次元的に広がるからだと考えられる。三次元化する事でリチウム極の表面積が増大し、実際の電流密度が減少する事でリチウムデンドライトが生成しにくく、短絡を遅延する事が出来る。

電解液は、 $1 \text{ M LiFSI in DX-DME (1:2 v/v)}$ 、 1 M LiFSI in DME 、 $1 \text{ M LiPF}_6 \text{ in EC-DEC (1:1 v/v)}$ の三種類を使用し、同条件下で電気化学測定を行った。 1 M LiFSI in DME 電解液下では、KW 導入セルは 500 時間充放電し、KW を導入していないセルは 50 時間で短絡した。従って、KW 導入によるリチウムデンドライト抑制が示唆された。 $1 \text{ M LiPF}_6 \text{ in EC-DEC}$ 電解液下では、KW 導入セルは 80 時間で短絡し、KW を導入していないセルは 150 時間で短絡した。従って、カーボネート系電解液下では KW 導入による効果は無く、KW はエーテル系電解液下と相性が良いと考えられる。

正極に NCM (5:2:3)を用いたフルセル電池でも実験を行った。結果は、KW を導入していないセルはサイクルを重ねる毎に容量が顕著に劣化したのに対し、KW 導入セルは容量劣化が抑えられる事を確認した。

4-2 KW の形態観察

SEM、EDX を用いてリチウム析出の様子を観察した。充放電前の KW 表面は、空隙が多い三次元構造を有しており、充放電後はリチウムで満たされていることを確認した。同様に KW の断面も観察した。析出時間を変化させて観察した結果、析出容量が増加するに伴って KW が膨潤し、膜厚も増加する事を確認した。従って、KW の三次元構造が効果的に働いていると考えられる。また、結果項で示したように KW を導入した際のリチウム析出メカニズムの模式図を提案した。初めに電極表面上にリチウムが析出し、その後 KW の繊維上に沿って析出すると同時に横方向に広がっていくことで、リチウムデンドライトが抑制されていると考えている。

また、KW の有無による SEI の変化を確認する為に XPS 測定を行った。結果は、両者のピークはほとんど変化が無く、SEI の変化は無いと考えられる。従って、KW の導入はリチウム析出形態には影響を及ぼすものの、SEI には影響を及ぼさないと考えられる。

4-3 CE 測定

充電容量と放電容量の比を百分率で表した指標である CE 測定を行った。初めに、従来通りの Li/Cu セルで CE 測定を行った。結果は、69.8 % で非常に低い値だった。また、Li/Ni セル、Li/Ti セルでも同様に行った結果、それぞれ 97.6 %、98.4 % だった。銅箔よりも高い値を示したものの、CE としては低い値である。銅電極の CE が低い要因としては、銅電極と析出した銅とリチウムの合金生成および Fig. 1.4.1 で示した Dead Li の生成が考えられる。

そこで、Li/Li セルを用いた新たな CE 測定を提案した。初めに、薄膜リチウムを使用し、充放電前後のリチウム金属を秤量する事で試みた。しかし、秤量した溶解リチウム金属量と析出リチウム金属量に大きな乖離があった。原因としては、解体の難しさ、リチウム金属電極の軽量さによるものと考えた。

その結果を踏まえ、電解液量とサイクル可能数から CE の測定を試みた。電解液量を変化させ充放電測定を行った。結果、電解液量が増えるに伴ってサイクル数も上昇する事確認した。また、10 μ l 以下では作動しない事を確認し、電解液が分解され 10 μ l 以下になるとセルが終了すると仮定した。本研究では、電解液の分解による副反応以外は Li イオン輸送によるものと仮定し、式(3.2)を提案した。

Table 3.6.1 より、CE は 99.9 % に近い値になる事を確認し、この方法はリチウム溶解析出の新しいクーロン効率測定として効果的であると結論付けた。

5.参考文献

引用文献

1. 環境省 脱炭素ポータル COP26.
https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/topics/20211224-topic-18.html.
2. 国立環境研究所 日本の温室効果ガスの排出量データ.
<https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/index.html>.
3. 経済産業省 第三回 自動車新時代戦略会議 (2019).
https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/jidosha_shinjidai/003.html.
4. NEDO 先進・革新蓄電池材料評価技術開発 第二期 .
https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100146.html.
5. エコノミスト Online EV 用電池の地産地消を目指す自動車大手.
<https://weekly-economist.mainichi.jp/articles/20220118/se1/00m/020/054000c>.
6. 電気化学会 電池技術委員会 編 , 電池ハンドブック, オーム社, 2010, p.51-60 p.523-550.
7. NEDO 二次電池技術開発ロードマップ (2013).
<https://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>.
8. Xin-Bing Cheng et al./ Chem. Rev. 2017, 117, 15, 10403-10473.
9. 三重大学 園木秀聡 修士論文.
10. Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 1997, 144, L208-L210.
11. Fei Ding, Wu Xu, Gordon L. Graff, Jian Zhang, Maria L. Sushko, Xilin Chen, Yuyan Shao, Mark H. Engelhard, Zimin Nie, Jie Xiao, Xingjiang Liu, Peter V. Sushko, Jun Liu, and Ji-Guang Zhang, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 4450-4456.
12. Norihiro Togasaki, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, Journal of Power Sources 307 (2016).
13. 三重大学 金森章吾 修士論文.

14. Y. Zhang, et al., A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode, *Nano Res.*, 2017, 10, 1356-1365, DOI: 10.1007/s12274-017-1461-2.
15. C.H. Chang, S.H.Chang, A. Manthiram, *Adv. Sustaibalbe Syst.*, 1 (2017)1600034.
16. 三重大学工学部 報告書 (2021).
17. Rongrong Miao, JunYang, ZhixinXu, JiulinWang, Yanna Nuli & Limin Sun, *Scientific Reports* 6,1-9 (2016).
18. 三重大学 林優仁 修士論文.
19. 東陽テクニカ. <https://www.toyo.co.jp/material/casestudy/detail/ele34.html>.
20. JAIMA. <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/>.
21. X. Fan, L. Chen, X. Ji, T. Deng, S. Hou, J. Chen. J. Zheng, F. Wang, J. Jiang, K. Xu, C. Wang, *Chem* 2018, 4, 174-185.
22. C.-P. Yang, Y.-X. Yin, S.-F. Zhan, N.-W. Li, Y.-G. Guo, *Nat, Communications*. 6 (2015) 8058) .
23. B.C. Yu, K. Park, J. H. Jang, J. B. Goodenough, *ACS Energy Letter*, 2016, 1, 633-637.
24. H. Minami, H. Izumi, T. Hasegawa, F. Bai, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Journal of Energy and Power Technology* 3 (2021) 037.
25. B. G. Adams, J. Zheng, X. Ren, W. Xu, J.-G. Zhang, *Adv. Energy Mater.* 2018, 8.
26. D. Aurboch, M. L. Daroux, P. W. Foguy, E. Yearger, *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134,.

6.謝辞

本研究を実施するにあたり、多くの方々にご指導、ご協力を頂きました。この場を借りて、深く感謝申し上げます。

名誉教授の山本治先生には3年間、大変お世話になりました。指導教官として研究の指針を示すとともに的確な指導をしていただきました。本研究実施の機会を与えて頂き、その遂行にあたって終始ご指導頂きました。また、学会参加の機会も与えていただき今後の自分の糧となる貴重な経験をさせていただきました。山本先生のご指導、ご鞭撻があったからこそ充実した研究生生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。

教授の今西誠之先生には、中間報告会を通して研究に対する指導や、普段得られない視点からのアドバイスを多く頂きました。心から感謝申し上げます。

准教授の森大輔先生には、研究室運営にあたっての学生の指導や機器のトラブルへの迅速な対応など多くの助力を頂き、円滑な研究生生活を送ることが出来ました。また、勉強会の参加等も快く引き受けてくれました。心から感謝申し上げます。

助教授の田港聡先生には、学生に近い距離から実験へのアドバイスや研究室生活における助言を頂き、過ごしやすい研究室生活を過ごすことが出来ました。心から感謝申し上げます。

名誉教授の武田保雄先生には、中間報告やゼミ発表会で固体化学における専門性の高いご指導をして頂き、多くの助けとなりました。心から感謝申し上げます。

技術職員の市川貴之先生には、多くの実験装置の扱い方を学ばせていただいたとともに実験機器の故障やメンテナンスにおける対応をして頂きました。心から感謝申し上げます。

事務職員の西川香代氏には研究室生活に関わる全般の事務を行っていただきました。研究に必要な物品等の手配に限らず、各種申請など多くの面でお世話になりました。円滑な研究生生活並びに研究活動を陰で支えていただきました。心から感謝申し上げます。

本研究は、スズキ株式会社の助成を受けて行われました。関係者各位に深く感謝申し上げます。

また、卒業された先輩方や共に過ごした同期、皆さんのおかげで充実した研究生生活を送ることができました。私がエネルギー変換化学研究室で過ごした3年間は一生忘れない良い思い出です。これからも何卒よろしくお願い致します。

最後に、家族には長きに亘る学生生活を支援し続けていただきました。意志を尊重し、継続的に支援をしていただいたことに、心より感謝します。

これらの皆様への恩に報いることができるよう、今後の生活へ学びを生かし、社会への貢献に邁進していく所存です。本当にお世話になりました。

令和5年3月