

## 学 位 論 文 の 要 旨

専 攻 名	材料科学 専攻	ふ り が な 氏 名	みやがわ り さ 宮 川 里 咲 ㊞
学位論文題目 リチウム金属電池用リチウム金属負極の溶解析出に関する研究 (Study on dissolution and deposition of lithium metal anodes for lithium metal batteries)			
<p>近年、地球温暖化の原因となる運輸部門などの二酸化炭素排出量を大幅に削減することが求められる。日本では、2030 年に EV 等の環境自動車の電池パック性能目標を、1 回充電につき 500 km 走行、重量あたりのエネルギー密度を 500 Wh/kg を目標として、車載用電池の技術が急速に進化している。しかし現在の動力源であるリチウムイオン電池 (LIB) は、エネルギー密度の面で限界に近付いており、高エネルギー密度を有する次世代の電池開発が急務となっている。LIB の約 10 倍の理論容量を有するリチウム金属電池 (LMB) は、高エネルギー密度な次世代電池として非常に有望であるが、充放電サイクル時に負極上にリチウムデンドライドが成長して内部短絡を生じ、最悪発火に至ることから、この課題を解決する必要がある。</p> <p>本研究では、LMB のラミネート型フルセルについて、デンドライド形成を抑制するために、均一な電流分布を実現する 3 次元のかつ規則的に連結した球状の空孔構造の 3DOM PI セパレーター (3DOM) と LiFSI を混合した高濃度電解液 LiFSI/EC を用いた。これらの部材が、フルセルの充放電サイクルへ与える効果を調べ、更なるサイクル特性の向上を目指し最適化を検討した。</p> <p>第 1 章では、LIB の課題、現在研究段階にある LMB の現状と課題、金属リチウム負極の反応制御の重要性について概説し、本研究の意義、目的について記述している。</p> <p>第 2 章では、充放電反応のサイクル安定性向上が期待される高濃度電解液 LiFSI/EC と 3DOM を組み合わせて LMB ラミネート型フルセルを作製し、LIB で汎用されているポリプロピレン (PP) + ポリエチレン (PE) セパレーターと比較した。その結果、PP+PE セパレーターを用いたセルでは、50 サイクル後において初期容量の半分まで放電容量は低下したが、3DOM を使用したセルでは、50 サイクル後においても初期容量からほぼ変化がなく良好なサイクル特性を示した。また、口径サイズの異なる 3DOM のサイクル特性への影響を調べ、セパレーター口径サイズの最適化を検討した。2500 nm 口径サイズの 3DOM では、サイクル直後に容量低下がみられ、その後ほとんど放電容量を示さなくなったが、300 nm および 1000 nm 口径サイズの 3DOM では 50 サイクルにおいても初期容量を維持し、良好なサイクル特性を示した。高濃度電解液に対して濡れ性が高い口径 300 nm や 1000 nm のセパレーターは、界面におけるイオン分布の均一性が他のセパレーターに比べて高く、この状況がリチウム析出の平滑性を高め、デンドライトの形成を抑制していると考えられる。</p> <p>第 3 章では、更なるサイクル特性の向上を目的に、3DOM における空隙量の最適化を検討した。鋳型となるシリカ粒子量を変更して合成し、合成したセパレーターを用いてラミネートセルの充放電サイクル挙動を評価して特性を比較した。シリカ量を多くして作製したセパレーターでは、100 サイクル目の充電時において規定の電圧まで充電されない結果が得られた。</p>			

ふ り が な 氏 名	みやがわ り さ 宮 川 里 咲 ㊞
----------------	-----------------------

このことから、3DOM において空隙量の最適値があるということが分かった。また、大小二つの孔が存在するセパレーターを作製してサイクル特性への効果を確認した。大小のシリカ粒子を混合して 3DOM を作製し、物性評価およびサイクル特性、劣化解析を実施した。その結果、小さい孔を多く含んだ系では、50 サイクル目において初期容量と比べて約半分の放電容量となり、規定の電圧に充電されていないことを確認した。孔が多く空いていると、正極と負極のショートの可能性が考えられることから、たとえ小さい孔であっても多量の孔は電池動作に適さないことが分かった。一方、小径の孔を添加していないセパレーターと比べ、小さな孔径サイズを若干添加することでサイクルにおける放電容量は初期容量を保持しやすくなり、空隙量や異なる孔の存在によって、更なる特性改善も見込めることを見出した。

第 4 章では、3DOM との組み合わせとして電解液の検討を行った。リチウムイオン電池の電解液として使用されている  $1 \text{ mol/dm}^3\text{-LiPF}_6$  (EC:MEC=3:7) を用い、充放電サイクル試験における高濃度電解液とのサイクル特性を比較した。 $1 \text{ mol/dm}^3\text{-LiPF}_6$  (EC:MEC=3:7) 電解液を用いた場合、初期サイクルから理論容量は得られず、サイクルを繰り返すと容量はさらに減少し、50 サイクル後に理論容量の約 1/3 となった。一方、高濃度電解液 LFSI:EC(1:2)3wt%-FEC を用いたセルでは初期において理論容量を発現し、50 サイクル目も初期容量を保持した。このことから、3DOM と組み合わせる電解液種の最適化もサイクル特性改善に重要であることが分かった。次に、イオン液体 EMIFSI を用いて調合した LiFSI:EMIFSI (1:1.65) を用いて充放電試験を行った。この試験では、 $1.9 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$  の NCM523 の正極を使用した。EMIFSI を使用した系は、LiFSI:EC (1:2) +3wt%-FEC と比べて初期から 50 サイクル目まで放電容量劣化はなく良好なサイクル特性を示した。EMIFSI イオン液体は EC 溶媒と比べリチウム溶解析出に対し何らかの安定する因子を持っていると考えられる。

以上より、リチウム金属電池の充放電サイクル時におけるデンドライドの成長は、リチウム負極近傍のセパレーターの物性や電解液種に大きく影響を受けることを明らかにした。初期容量を長期サイクル維持するためには、均一な電流分布が起こる環境となるようなセパレーターと電解液の組み合わせが重要な鍵となる。以上の結果より、本研究では 3DOM および高濃度電解液の適用により、LMB の充放電サイクルの性能が向上し、高エネルギー密度を有する LMB の車載用に向けての可能性を見出した。