

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

宮川 里咲

2023年3月

目次

第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 自動車業界の展望
- 1.3 リチウムイオン二次電池の現状性能と課題
- 1.4 リチウム金属負極の研究動向
- 1.5 本研究の目的

第2章 3DOM セパレーターの口径サイズ最適化によるサイクル特性の向上

- 2.1 目的
- 2.2 実験方法
- 2.3 結果と考察
- 2.4 まとめ

第3章 3DOM セパレーターの空隙の最適化によるサイクル特性の向上

- 3.1 目的
- 3.2 実験方法
- 3.3 結果と考察
- 3.4 まとめ

第4章 電解液の最適化によるリチウム溶解析出の安定化

- 4.1 目的
- 4.2 実験方法
- 4.3 結果と考察
- 4.4 まとめ

第5章 総括

参考文献

発表論文リスト

謝辞

第1章 序論

1.1 はじめに

産業革命以降、森林破壊や砂漠化、温室効果ガスの増加による地球温暖化など、人類の活動による地球の気候変動が深刻化しており、地球温暖化などの気候変動に対して、世界が一致団結して取り組む必要がある。そのような認識から、1992年に国連で気候変動枠組条約（UNFCCC）が採択されている。1995年から「国連気候変動枠組条約締約国会議（COP）」はほぼ毎年開催され、温室効果ガス削減のために、各国は低炭素社会作りのための取り組みを加速させている。

1997年の第3回目の気候変動枠組条約締約国会議（COP3）は京都で開催され、このときに京都議定書が制定されている。京都議定書は、先進国の温室効果ガス排出量について、法的拘束力のある数値目標を各国毎に設定しており、この合意で初めて削減行動が義務付けられ、国際的な温暖化対策としてようやく1歩前進した。また、各国が目標を達成できるように、排出量取引やクリーン開発メカニズムなどの仕組みの導入も行われている。一方で、途上国に対しての数値目標は義務化されず、急速に排出量を増加させていた中国等には制約が課せられていなかったことから、公平性が疑問視されるようになり、不満を持ったアメリカやカナダは京都議定書を離脱し国際社会の足並みは揃わない状況であった。

これを受け、2015年にパリで開催された第21回締約国会議（COP21）では、先進国だけでなく、途上国を含む全ての参加国に対して削減目標を策定することが重要視された^[1]^[2]。COP21においても先進国と途上国の間の溝は大きく、交渉は難航したが、2015年12月に2020年以降の新しい枠組みとなる「パリ協定」が全会一致で採択された。パリ協定では、世界全体の長期目標として、「世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて2°Cより十分低く保つ（2°C目標）とともに、1.5°Cに抑える努力を追求する（1.5°C目標）」ことが示された。また、具体的な削減目標は、各国自らが「国が決定する貢献（NDC）」として設定し、必要な対策を講じる仕組みとなっている。すべての国において、削減目標の5年毎の提出と更新を行いながら、より踏み込んだ排出削減の取り組みをしていくことが求められている。先進国だけでなく、気候変動枠組条約に加盟している196カ国すべてが温室効果ガスを削減するために行動すべきであると定められたパリ協定は、地球温暖化や気候変動の対策における歴史的な転換点となっている。日本は2012年までに6%削減の目標であったものの、期間内に達成ができず、排出権の購入に1600億円もの費用がかかっている。

また、国際気候変動に関する政府間パネル（IPCC）において、2018年の「IPCC1.5°C特別報告書」の中で「産業革命以前から続く世界の気温上昇を1.5°C以内に抑えるためには、二酸化炭素（CO₂）の排出量を2050年前後には正味ゼロ（カーボンニュートラル）に達する必要がある」と示唆し、日本を含め世界各国はカーボンニュートラルへの目標を表明している。

そして、2021年8月、COP26の開催を目前に控えた時期に国連の組織より発表された「IPCC（気候変動に関する政府間パネル）」第6次報告書が、大きな反響を呼んだ(Fig. 1.1)。この報告では、人間活動による地球温暖化は「疑う余地がない」として、その関連を初めて断定している [3]。

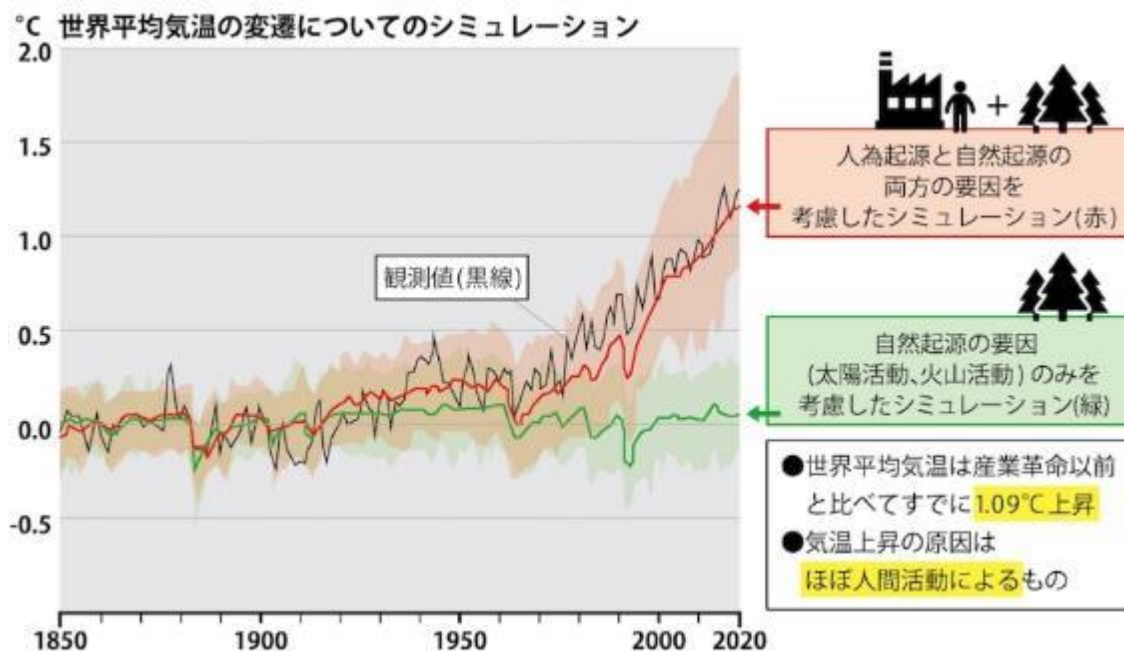


Fig.1.1 世界平均気温のシミュレーション
(引用：IPCC 第6次評価報告書 第1作業部会報告書)

2021年10月に英国において、国連気候変動枠組条約第26回締約国会合（COP26）が開催され、今後の気候変動対策について議論が交わされ、さまざまな宣言が発表された [4] [5]。

日本の温室効果ガスの削減率は、2030年に2013年比46%の削減を目標として進めるとともに、50%の削減も目指すと宣言した。その中で、再生可能エネルギーの導入とともに、アジア全体における火力発電のゼロエミッション化の推進をけん引すると説明している。

カーボンニュートラルを宣言した日本の温室効果ガス排出量（2021年4月環境省発表：確報値）のうち、91%を二酸化炭素（CO₂）が占めている(Fig.1.2)。そのうちエネルギー起源の排出量は93%（全体の約85%）となっており、エネルギー起源のCO₂排出量の削減が課題となる [6]。

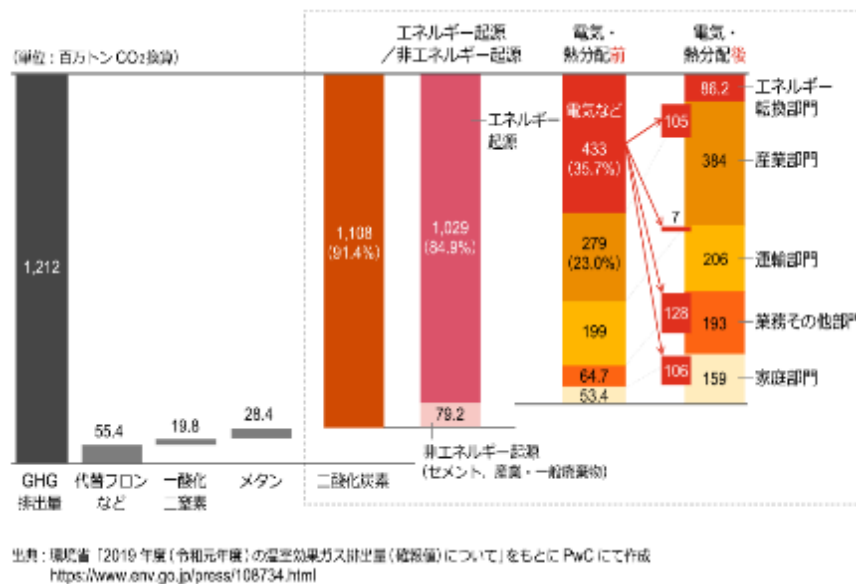


Fig.1.2 温室ガス効果排出量 (2019 年度)

2013 年度の CO₂ 排出量に対して、2019 年時点で排出量は 15.9%削減されている。その他の温室効果ガスを含めても約 14%の削減を達成はしているものの、ゴールがカーボンニュートラルである限り、エネルギーの脱炭素化なくして日本の脱炭素化はあり得ないということになる。その中でも、最も大きな割合を占めるのが電力（エネルギー転換部門）であり、日本では、水力とその他の再生可能エネルギーを合わせた電力比率は 2019 年度の時点で 18%（水力 7.7%、その他再生可能エネルギー 10.3%）となっており、原子力の 6.2%を入れてもカーボンフリーのエネルギーは 25%弱にとどまっている。産業部門で活用される重油、軽油、および産業ガス、また運輸部門で使われるガソリンや軽油、業務部門や家庭部門で使われる都市ガスやプロパンガスなどの燃料もまたエネルギー源として脱炭素エネルギーへと切り替えを行っていく必要がある。

こうした脱炭素社会へのカギを握る 1 つに、エネルギーを蓄える「蓄電池（2 次電池）」が挙げられる。太陽光発電や風力発電などの CO₂ を排出しない再生可能エネルギーの安定供給には蓄電池システムを併せて導入することが必要であり、蓄電池を搭載した電気自動車(EV)等の開発が期待される [7]。

1.2 自動車業界の展望

自動車に期待される新たな可能性の1つが、地球規模の気候変動対策への積極貢献である。新興国を中心に世界の自動車の販売台数は引き続き増加すると見られているが(Fig.1.3)、都市化の進展に伴い、大気汚染やエネルギーセキュリティ上の課題が一層顕在化することが想定されている。こうした中で、世界規模で、自動車の燃費規制の強化等を通じた環境性能の向上がこれまで以上に求められている [8]。

国・地域における自動車販売台数の推移予測

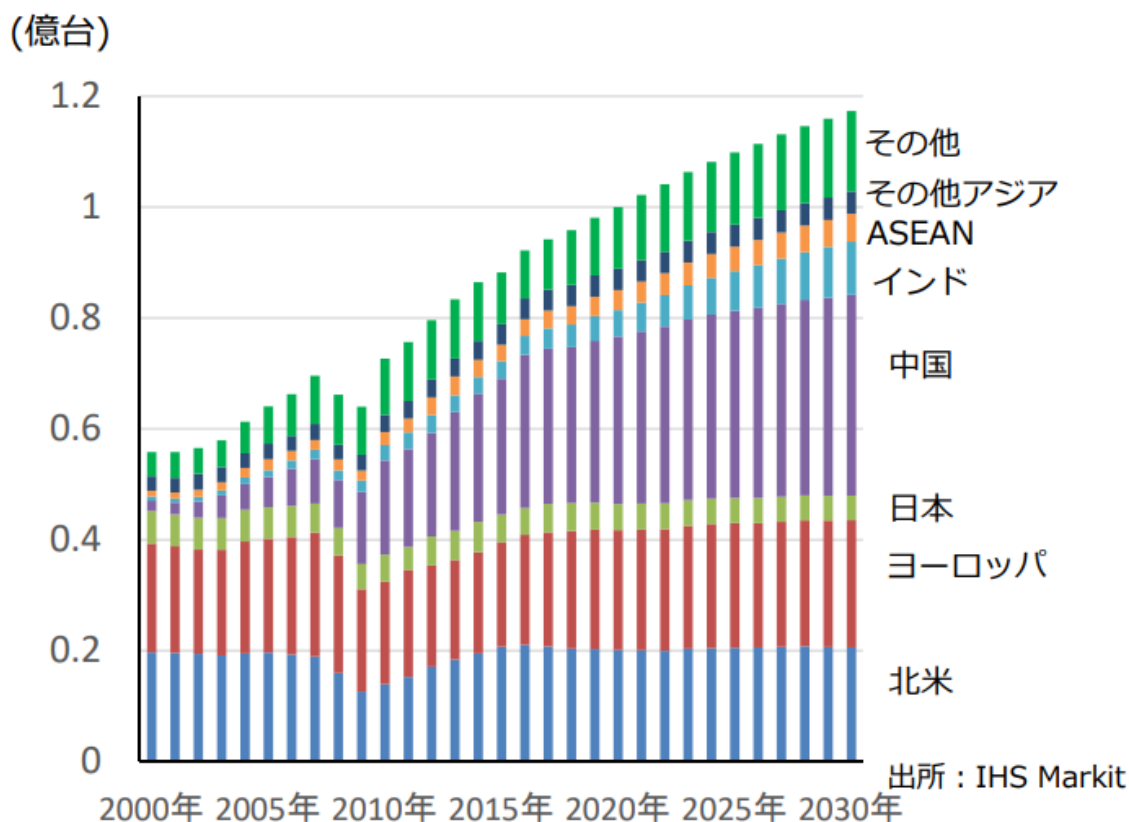


Fig.1.3 国・地域における自動車販売台数の推移予測

(引用：自動車新時代戦略会議 中間整理 (METI/経済産業省))

Fig.1.4 のとおり、2020 年度における日本の二酸化炭素排出量 (10 億 4,400 万 トン) のうち、運輸部門からの排出量 (1 億 8,500 万 トン) は 17.7%を占めている。自動車全体では運輸部門の 87.6% (日本全体の 15.5%)、うち、旅客自動車は運輸部門の 48.4% (日本全体の 8.6%)、貨物自動車は運輸部門の 39.2% (日本全体の 6.9%) を排出している [9]。

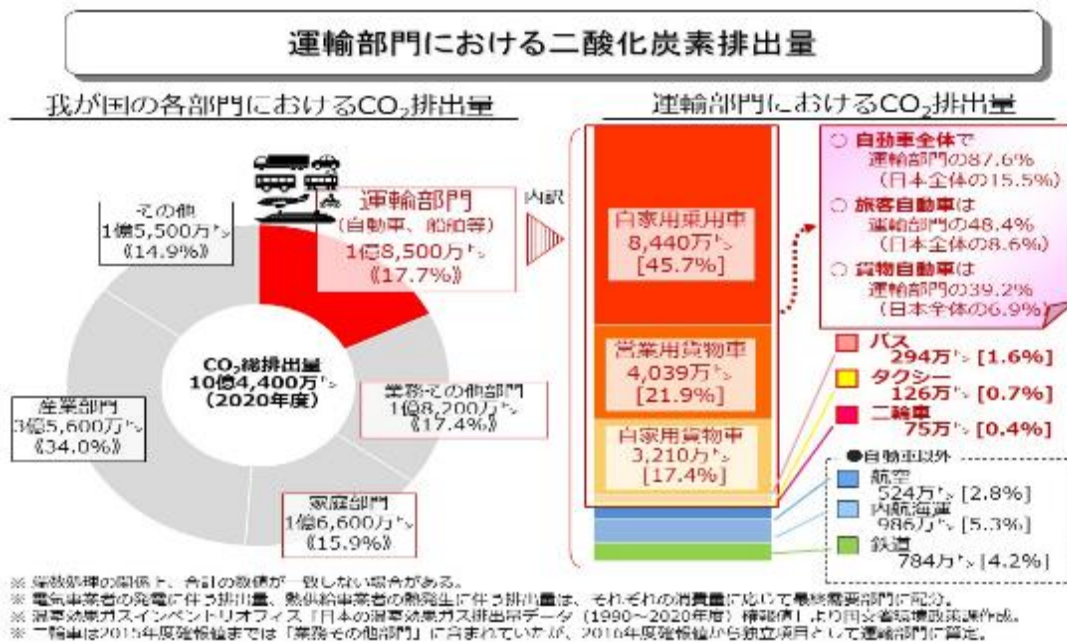


Fig.1.4 運輸部門における二酸化炭素排出量

(引用：環境：運輸部門における二酸化炭素排出量 - 国土交通省)

また、Fig.1.5 に示す通り、1990 年度から 1996 年度までの間に、運輸部門における二酸化炭素の排出量は 22.7%増加したが、その後、1997 年度から 2001 年度にかけてほぼ横ばいとなり、2001 年度以降は減少傾向に転じている。2020 年度の排出量は、自動車の燃費改善等や新型コロナウイルス感染症の感染拡大の影響による輸送量の減少により、2013 年度比で減少しており、前年度比も 8 年連続の排出量減少となっている。

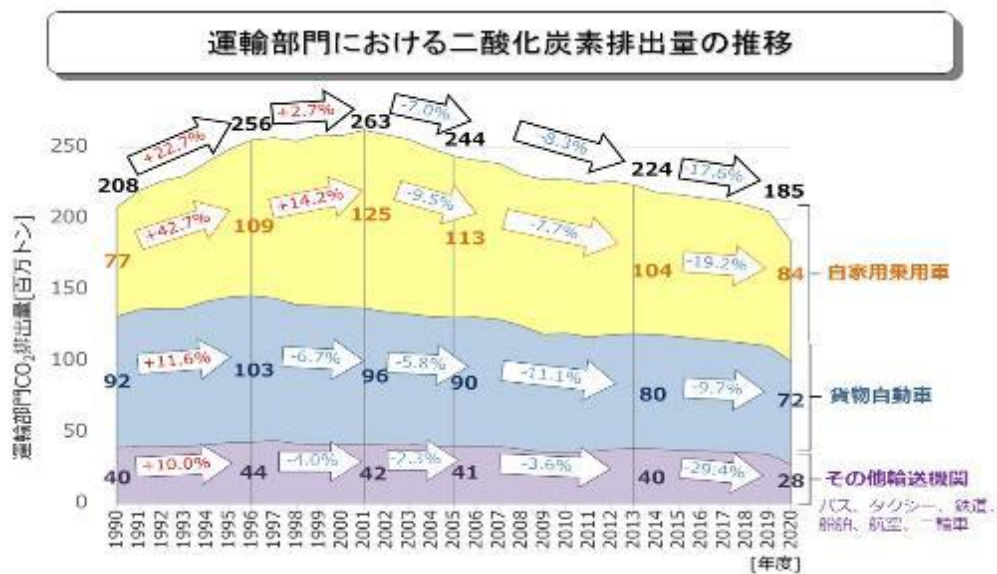
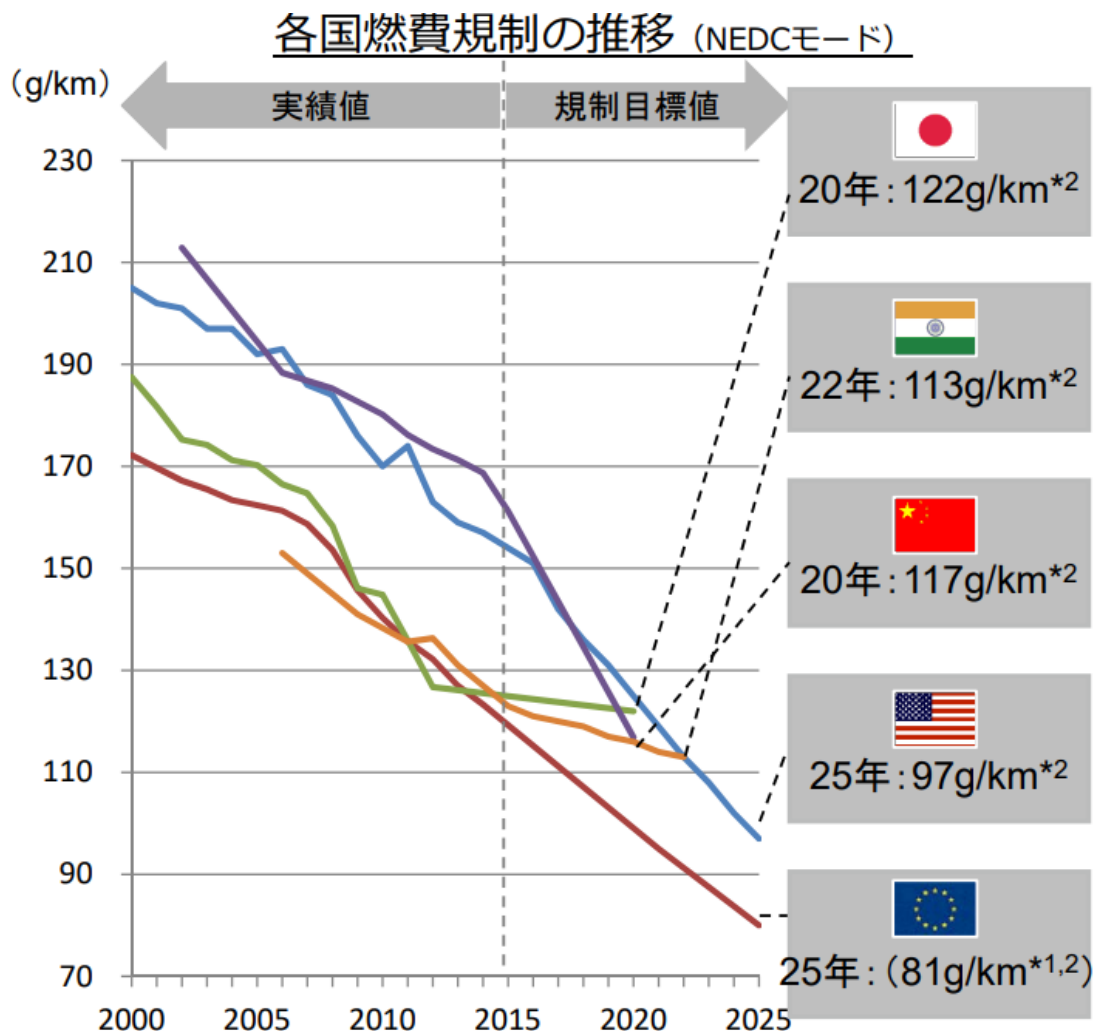


Fig.1.5 運輸部門における二酸化炭素排出量の推移



*1: 草案段階である21年比(95g/km)15%削減から算出
 *2: 日米は2014年まで実績値、インド・中東は2015年まで実績値。数値はNEDCモードでの値。
 出所: The International Council On Clean Transportation 「CO2 emissions from new passenger cars in the EU: Car manufacturers' performance in 2016」に基づき経産省作成

Fig.1.6 各国の燃費規制

日本では、Fig.1.6 のとおり乗用車の燃費基準は、2020 年度で $122 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ 、2020-2030 年 $114 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ 、2030 年度以降において $91.5 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ を目標と定めている。自動車による気候変動対策への積極貢献のカギは電動化による環境性能向上である。電動化のカギとなる蓄電池は、過去数年の間に急激に技術革新が進み価格の低下が進展している。電気自動車 (EV) が内燃機関の自動車と同等の価格・スペックを実現するまでにはさらなる技術革新が求められるものの、ブレイクスルーの可能性が見えてきている。

(参考) 次世代自動車戦略2010 <2010年4月次世代自動車研究会> における普及目標

	2017年(実績)	2030年
従来車	63.6% (279.1万台)	30~50%
次世代自動車	36.4% (159.5万台)	50~70%
ハイブリッド自動車	31.6% (138.5万台)	30~40%
電気自動車 プラグイン・ハイブリッド自動車	0.41% (1.8万台) 0.82% (3.6万台)	20~30%
燃料電池自動車	0.02% (849台)	~3%
クリーンディーゼル自動車	3.5% (15.5万台)	5~10%

《参考》 新車乗用車販売台数： 計438.6万台 (2017年実績)

Table1. 次世代自動車 普及目標

(引用：未来投資戦略2018「2018年6月未来投資会議」*次世代自動車戦略2010「2010年4月次世代自動車研究会」における普及目標)

Table 1 では次世代自動車の普及率を示した。日本は国内において 2030 年までに乗用車の新車販売に占める次世代自動車の割合を 5~7 割とすることを目指すこととしている。その実現は、長期ゴールの実現に向けた重要なマイルストーンであり、引き続き、消費者が電動車を購入することに対してメリットやステータスを感じられるよう、電動車そのものの技術進歩はもちろん、環境整備に何が必要かを検討する等、2030 年目標の実現に向けて取組を加速していく必要がある。

また日本は、自動車の環境性能向上について、世界トップレベルの技術力や経験等を有する立場として、温暖化対策の節目である 2050 年に向けて、日本国内における排出削減だけでなく、日本車の環境性能向上を通じた長期ゴールを世界に掲げ、積極的に世界をリードしていく。こうした観点から、長期ゴールとしては、「2050 年までに世界で供給する日本車について世界最高水準の環境性能を実現する」ことを目指すこととする。その水準としては、2℃のシナリオを前提とした環境性能水準として 2050 年までに自動車 1 台、1km あたりの温室効果ガス排出量を 2010 年比で 8 割程度削減（乗用車については 9 割程度削減）することを目指す。この水準が達成される場合、様々な前提によるが、乗用車の電動車(xEV)率は 100%に達することが想定される。なお、こうした世界の実現には、戦略的な対応を加速し、電池等の技術革新、インフラや制度面での環境整備が進み、電動車の性能や消費者にとっての魅力をも十分に高めていくことが重要である。

1.3 リチウムイオン二次電池の現状性能と課題

リチウムイオン二次電池は、小型・軽量、高電圧かつ充電可能な電池であり、1991年に工業製品として日本で実用化され、モバイル機器を中心に、リチウムイオン電池の使用量は毎年増大し、使用用途は急速に拡大した。そして、パソコンやスマートフォン等のモバイル機器をはじめとする様々な用途で使用されるようになり、私たちの身の回りで多く使われており、生活に欠かせないものとなっている。自動車の電動化（電気自動車、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車、燃料電池車）でキーパーツとなるリチウムイオン電池の進化は世界レベルでの脱炭素化に向けた取り組みになってきており、性能向上や低コスト化が課題となっている。

リチウムイオン電池は、選択される材料（正極、負極、電解質、セパレータなど）の組み合わせにより、化学・電気的反応が異なる。基本的には、正極にあらかじめリチウムを含ませた金属化合物を使用し、負極にはそのリチウムを貯めておけるカーボンを使用し、Fig.1.7に示すとおり、放電時にはリチウムイオンが負極から正極へ移動し、充電時はリチウムイオンが正極から負極へ移動する。両極活物質はリチウムイオンの挿入脱離が可能な層間を有する層状化合物であり、放電時には炭素負極からリチウムイオンが放出され正極に挿入される^[10]。

リチウムイオン電池の基本的な構成要素は、正極、負極、セパレーター、電解液であり、セパレーターは正極と負極の分離、電解液はリチウムイオンを移動させるために使用している。

正極の代表的な材料は、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどが使用されている。リチウムイオン電池の容量特性に直結する正極材料は、用途によって、材料を使い分けている。コバルト酸リチウムは、容量は少ないが、安価である点からモバイル用途など幅広く普及している。マンガン酸リチウムは、安全性が高く、急速充放電に適している。ニッケル酸リチウムは、高容量を有することからエネルギー密度を必要とする車載用として有望な材料であるが、安全性の面などで課題がある。現在は、種々の正極材料を複合して使用している。車載用途としては、コバルト、ニッケル、マンガンの3種類(NCM 3元型)の材料を使用し、エネルギー密度向上を目的にコバルトの使用量を下げ、ニッケルの割合が高いものが検討されている。

負極材料には、グラファイト(黒鉛)、ハードカーボン、ソフトカーボン、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、合金系などが検討されている。現在の負極材料市場の約9割はグラファイト系材料で構成され、モバイル機器の他、車載や定置用などのほぼ全ての用途で使用されているが、電池用途の多様化に伴い、様々な負極材料が開発されている。正極材料同様、負極材料は、電池のエネルギー密度と出力特性、サイクル特性の他、温度特性や安全性などの電池性能に対して大きな影響を及ぼす。天然黒鉛は、充電時に電解液が分解されやすいため、電池の不可逆容量が大きくなる。そのため、天然黒鉛の表面に耐分解性に優れた人造黒鉛を

被覆造粒して対策がなされている。一方、グラファイトは、エネルギー密度、サイクル特性、出力特性などのバランスに優れた材料ではあるが、低温環境や高温環境では、安定した動作がしにくいという欠点があるため、電池の温度管理が重要になる。

電解液にはエチレンカーボネート (EC) などの環状カーボネートとジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネートを混合した有機溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) などを溶解したものをを用いている。

材料選定は、電気自動車や発電装置など、電池適用用途が変わると電池に要求される特性が変わるため、要求性能に応じて使用する正極・負極活物質 (材料) を変えて用いている。

また、使われている材料以外には電池の形状よる分類が用いられ、円筒型/角型/ラミネート型などがある。電池を搭載するスペースなどに応じて、適切な形状のものが選択される。

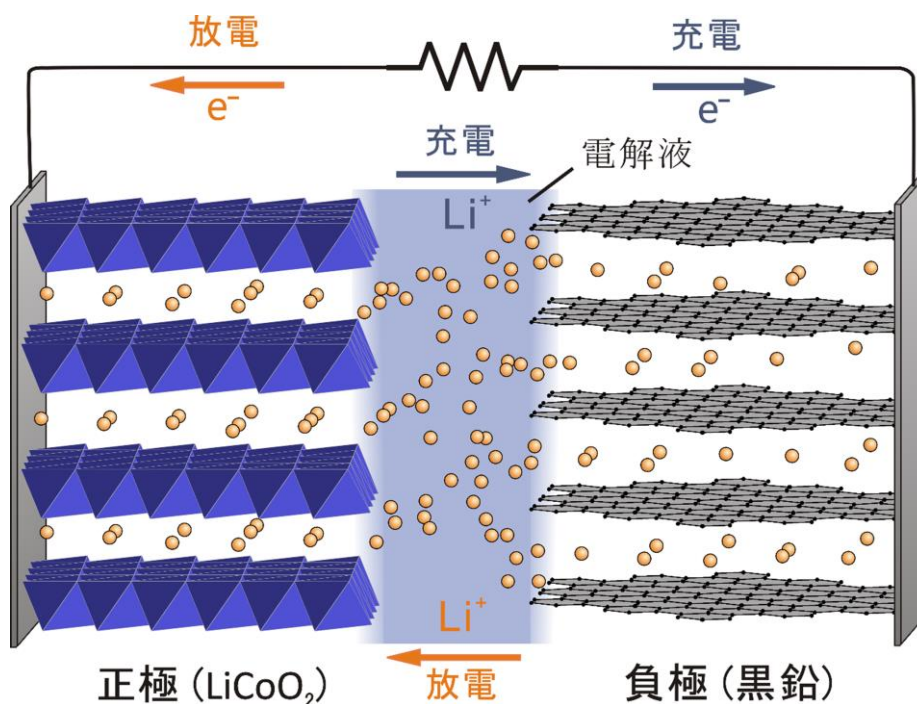


Fig.1.7 リチウムイオン電池の動作原理模式図 [10]

(2) 自動車用二次電池ロードマップ

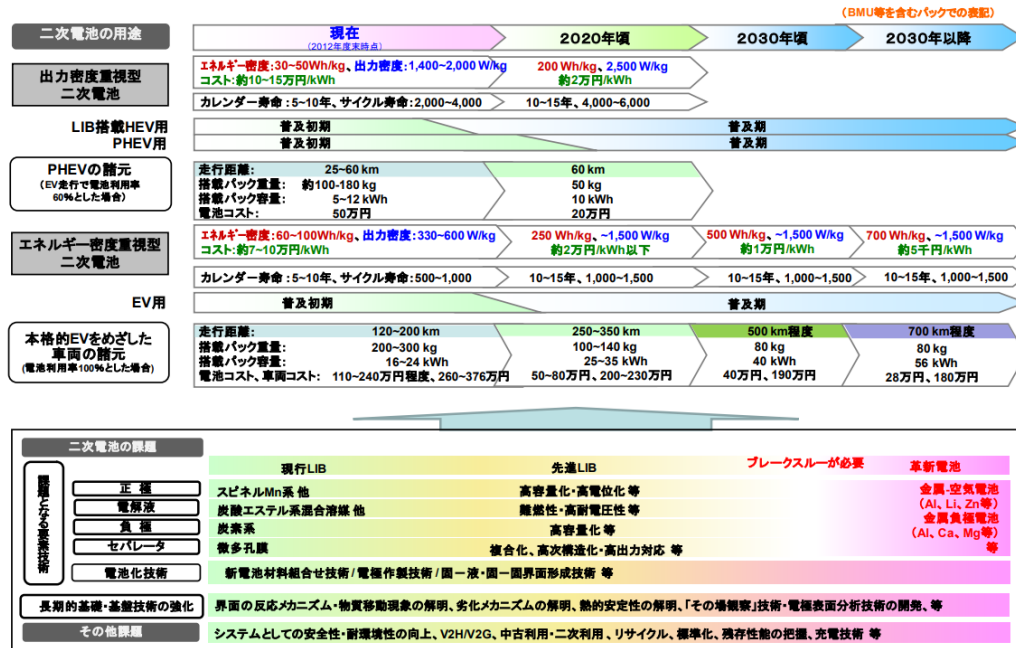


Fig.1.8 自動車用二次電池ロードマップ

(引用：NEDO 二次電池開発 Road Map2013)

Fig.1.8 に日本の自動車用二次電池のロードマップを示した。日本の新エネルギー産業技術開発機構 (NEDO) は、2030 年における EV および電池パックの性能目標を、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 $500 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ と定めた^[11]。自動車用二次電池ロードマップは、重量あたりのエネルギー密度及び出力密度、コスト、寿命を指標として技術開発の方向性を示している。また、ロードマップでは寿命目標も設定し、自動車用二次電池も自動車用部品であるため、一般に求められる「5 年、10 万 km」の性能保証が必要と想定し、カレンダー寿命とサイクル寿命を想定している。

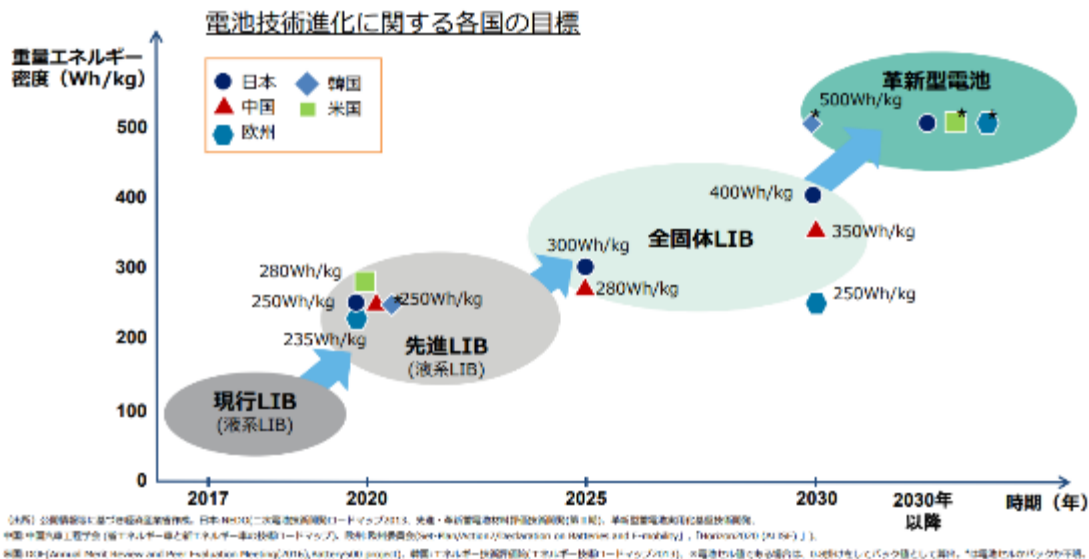


Fig.1.9 次世代電池技術に関する各国の目標

(引用：自動車新時代戦略会議 (第1回資料) (2018))

Fig.1.9 には、次世代電池技術に関する各国の開発目標を示した。電池の技術が急速に進化しており、日本がリードしてきた車の電動化は世界的に拡大し加速している。また、更なる技術革新が進めば、将来的にはガソリン車を上回るコストパフォーマンスも期待される。電池の技術開発と量産化を巡りグローバルな競争が激化している。

1.4 リチウム金属電池の研究動向

1.4.1 リチウムイオン電池の現状と負極材料

現在のリチウムイオン電池に用いられている黒鉛は理論容量が $370\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、実際はこの値より小さい値で電池を設計すると、 $350\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 付近が実際の負極活物質の容量となり、限界が見えてきている (Fig.1.10)。これに対して、Li 金属は理論容量が $3860\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ と 10 倍近い容量を持つため、高容量化が期待される。

また、Li の標準電極電位は -3.04V であり、黒鉛との反応後の LiC_6 よりも電位が 0.1V ほど低いため、作動電圧が高く、エネルギー密度をより高められる。

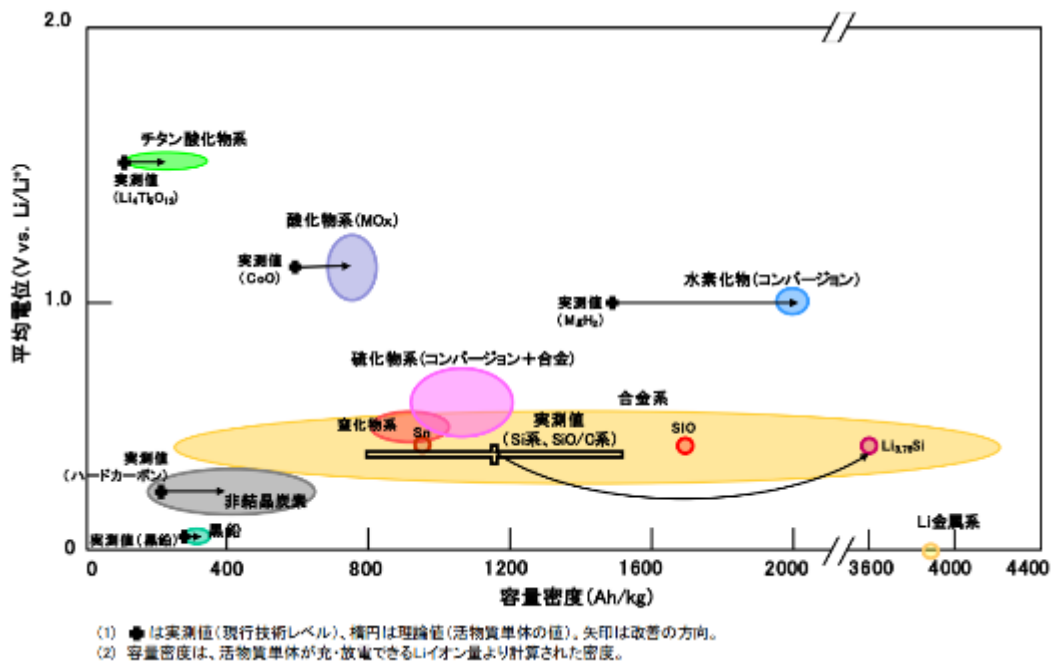


Fig.1.10 リチウムイオン電池の負極材料 [11]

1.4.2 リチウム金属電池の特徴と課題

リチウムイオン電池は、自動車業界においてカーボンニュートラル実現に向けて大きな役割を担うが、EVの本格的な普及に必要な走行距離の拡大に対して、エネルギー密度の面で限界に近付いている。そこで、次世代電池として、負極活物質として黒鉛電極の代わりにリチウム金属を用いるリチウム金属電池(LMB)は、理論容量が約 10 倍と極めて大きく、研究開発が進められている。

LMBの実用化に向けてよく知られている課題は、充放電サイクルに従って負極にリチウム金属がデンドライトに析出して成長し、セパレーターを貫通して内部短絡を生じ、最悪発火に至ることがある (Fig.1.11)。



Fig.1.11 リチウム金属のデンドライド発生図 [13]

これは電極表面の形状及び固体電解質界面（Solid Electrolyte Interphase：SEI）の不均一性に影響された局所的な析出反応に起因する。充放電に伴う有機電解質の枯渇や容量の劣化、内部短絡という課題が引き起こされる。したがって、LMB を実用化するためには、リチウムデンドライトを抑制することが最も重要である。

1.4.3 リチウム金属電池の開発動向

リチウムデンドライトを抑制する研究は様々行われている。例えば、この課題を解決するために、様々な先行研究がなされている。例えば、電解液に添加剤を加えることでリチウム金属表面を改質してサイクル特性を向上させる報告がなされている^{[14][15]}。ただし、添加剤は添加量に制限があるため、新しく形成された表面被膜は安定せず、サイクル特性の改善には限りがある。

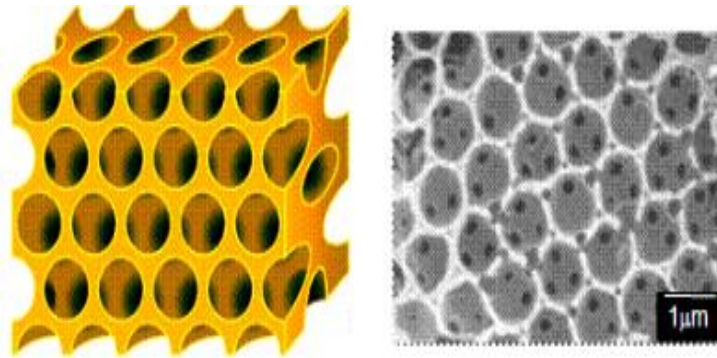
また、リチウム金属電極の耐久性向上のため、高比表面積、高空孔率、高炭素純度に加え、リチウム親和性の高いシングル単層カーボンナノチューブ（SGCNT）シートを、リチウム金属とセパレーターの間に挿入した電極構造を構築し、充放電サイクルを行ったところ、連続 200 時間経過しても安定した過電圧を維持し、充放電を行えることが確認されている。ただし、SGCNT を用いることでリチウム金属以外の重量が加算され、エネルギー密度は低下することになる^[13]。

その他、サブミクロンサイズの多孔質な窒化ケイ素（SiN）ワイヤから構成されるメンブレンを作成して、金属リチウム二次電池のセルに装入し 3000 時間稼働させたところ、デンドライトの成長は見られなかったという報告例がある^[16]。

また、先行研究において、高濃度（3–5 mol·dm⁻³）電解液を適用することで、酸化安定性や熱安定性の向上が報告されている。^{[17] - [29]} 例えば、高濃度のリチウムビス（フルオロスルホン）イミド（LiFSI）をエチレンカーボネート（EC）へ溶解した高濃電解液を LMB へ適用することで、サイクル性能向上が確認されている^[16]。高濃度電解液において、塩として使用している LiFSI はリチウム上に F リッチな界面層を形成し、リチウムデンドライト形成を抑制する効果がある。^{[31][32]} 最近の研究では、LiFSI：EC = 1：2.0（モル比）の混合比で最もサイクル特性は向上することが確認されている^[30]。

1.5 本研究の目的

東京都立大学 金村研究室にて開発された三次元スリダム構造のセパレーター（3DOM PI セパレーター）は耐熱性の高いポリイミド樹脂を基材とし、3 次元かつ規則的に連結した球状の空孔構造をもつため、電流分布が均一となり、負極表面の電流集中が起りにくく、サイクル充放電時のリチウムデンドライト生成を低減し、その結果サイクル特性が向上することが分かっている（Fig.1.12）^[19]。



- Three Dimensionally Ordered Macroporous structure
- High porosity (about 70%)
- Various materials are available



The uniform current distribution may inhibit the growth of lithium dendrite and realize a lithium metal anode for rechargeable batteries.

Fig.1.12 3DOM セパレーター

また、上述したように、高濃度電解液を LMB へ適用することで、サイクル性能向上や熱安定性の向上が報告されている。[17] - [29]

従来の研究では、3DOM セパレーターを適用したリチウム金属負極とのハーフセルに関する報告例はあるが [16]、3DOM セパレーターと高濃度電解液を適用し、正極に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (以下 NCM523) を、負極にリチウム金属を使用したフルセルに関する研究報告はほとんど存在しない。3DOM セパレーターが有する電流集中が起こりにくい特性を活かし、かつ電解液中にリチウムイオンが多く存在する高濃度電解液を併せて用いることで、相乗効果として負極での電流集中が低減し、充放電サイクル時のリチウムデンドライド生成を抑制されることが期待される。

そこで本研究では、LMB の課題となる充放電サイクルにおけるリチウムデンドライド生成を抑制し、サイクル特性の向上を図ることを目的に、高濃度電解液 LiFSI/EC と 3DOM セパレーターを組み合わせる LMB のラミネート型フルセルを作製してサイクル性能への効果を調べるとともに、口径サイズの最適化を検討した。第 2 章では、口径サイズの異なる 3DOM PI セパレーターにおけるサイクル特性への影響を調べ、サイクル特性に対する最適化を調べた。第 3 章では、空隙量を変えた 3DOM セパレーターを用いて、LMB のラミネート型フルセルを作製してサイクル評価を比較した。第 4 章では、電解液を変えた場合のサイクル特性を比較した。

第2章 3DOM セパレーター口径サイズ最適化によるサイクル特性の向上

2.1 目的

電流集中の抑制に期待される高濃度電解液 LiFSI/EC と 3DOM セパレーターを組み合わせ、LMB のラミネート型フルセルを作製し、充放電サイクル時のリチウムデンドライド生成の抑制してサイクル特性の向上を図る。

また、口径サイズの異なる 3DOM PI セパレーターを用いて充放電サイクル試験を行い、口径サイズの最適値を見出しサイクル特性の向上を図る。

2.2 実験方法

2.2.1 3DOM PI セパレーターの作製

3DOM PI セパレーターは、コロイド結晶テンプレートを使用して作成した。^{[20]-[23]} ポリアミック酸 (JFE ケミカルコーポレーション) 9 g と、9 g に測り取った各粒子サイズ (100 nm、300 nm、1000 nm、2500 nm) の球状シリカ(日本触媒)は、スラリーとなるように適量を加えた N、N-ジメチルアセトアミド溶媒とともに約 10 分混合攪拌した。得られたスラリーは、ドクターブレードを使用して PET フィルムへコーティングし、60°C で乾燥して PET フィルムから剥がした後、320°C にて 2 時間焼成して PI のポリアミック酸前駆体を得た。その後、10wt%-HF 水溶液に 5 時間浸漬してシリカテンプレート粒子を除去して、水で充分洗浄し、風乾後、約 30 μm 厚みの口径サイズの異なる 3DOM PI セパレーターを得た。

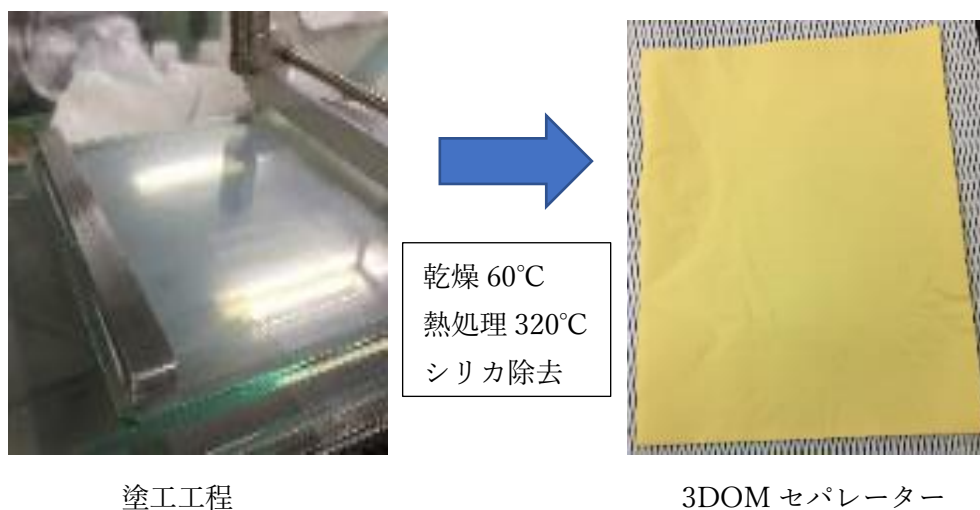


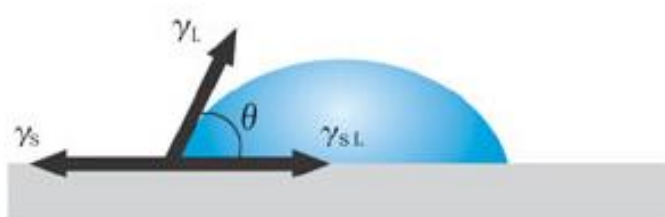
Fig.2.1 3DOM セパレーター作製工程

2.2.2 3 DOM PI セパレーターの物性測定

合成したセパレーターの濡れ性評価は、LiFSI : EC(1:2 モル比)に FEC を 3wt%した電解液を用いて接触角（協和界面科学株式会社製 DMS-400）にて測定した(Fig.2.2,3)。接触角は、固体表面と液体の濡れ性を評価する指標として、固体上面に液体を一定量滴下し、液滴に光を当て、その反対側からカメラで液滴の画像を捉え、画像解析で接触角を算出した。

透気度はガス透過性試験の差圧法を用いて測定した(Fig.2.4)。差圧法とは、試験セルにセパレーターを装着し、一方を試験ガスで加圧、もう一方を減圧させることでセパレーターに差圧を与え、その差圧差を推進力とすることでセパレーターに試験ガスを透過させ、圧力センサーにて検知する方法である。

また、セパレーター表面の口径サイズは、帯電を防ぐために金を薄く蒸着した後、走査型電子顕微鏡 (JSM-6490A、日本電子株式会社、以下 SEM と略す) を用いて走査電圧 15 kV、倍率×500～×20000 にて撮影した。



γ_s … 固体の表面張力
 γ_L … 液体の表面張力
 γ_{sL} … 固体と液体の界面張力
$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{sL}$$

Fig.2.2 接触角 θ 測定原理



Fig.2.3 接触角測定装置(DMS-400)

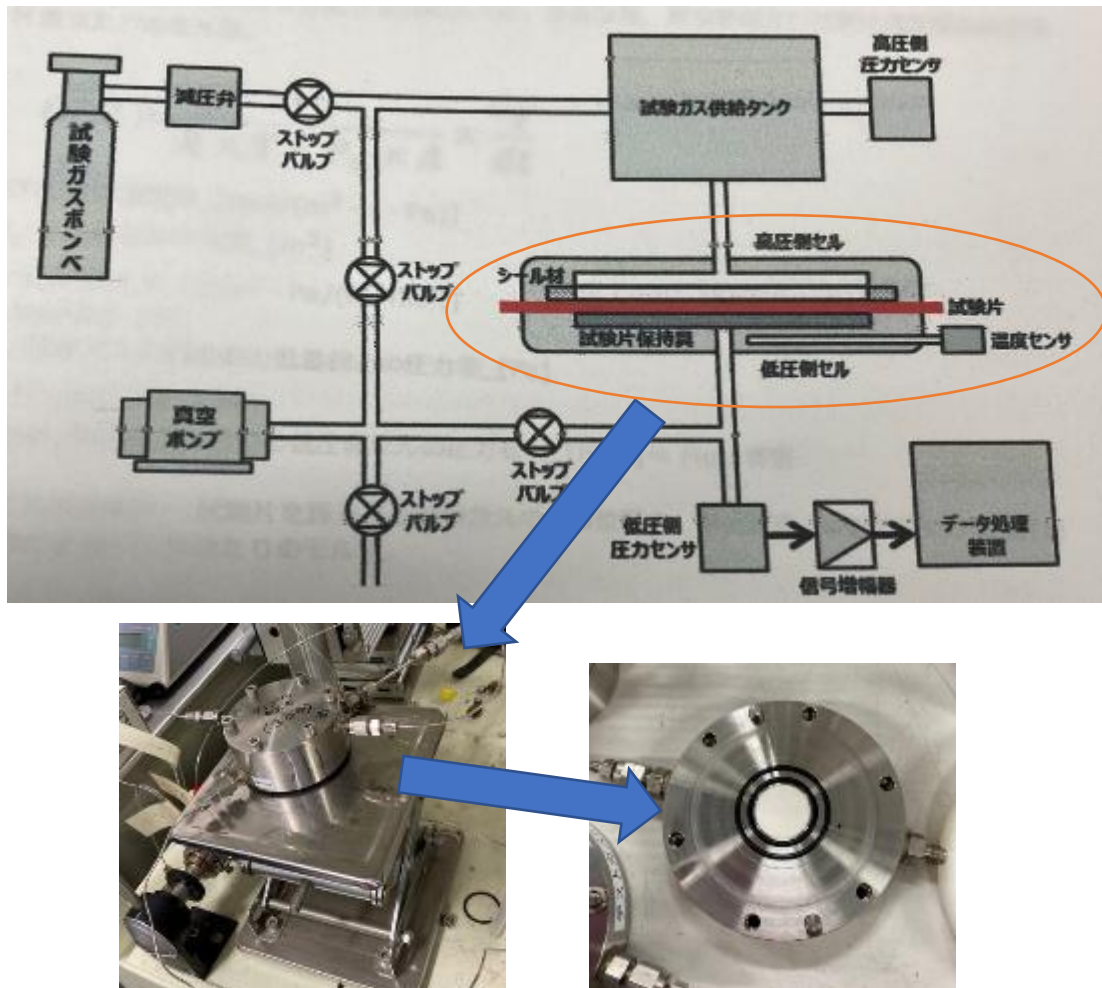


Fig.2.4 ガス透過性試験 差圧法

2.2.3 電解液の調合

エチレンカーボネート (EC) 溶媒 (東京化成工業株式会社製) にリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド LiFSI (東京化成工業株式会社製) をモル比 1:2 の割合で測り取って、一晩混合攪拌した。混合して得られた高濃度電解液は、フルオロエチレンカーボネート FEC (東京化成工業株式会社製) を 3wt% 添加して使用した。調合は、露点 -75°C 以下のドライ雰囲気中で行った。

2.2.4 ラミネートセル作製

ラミネートセルは、正極に $20\ \mu\text{m}$ 厚みのアルミ箔に塗布した $2.75\ \text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (以下 NCM523 と記す) を使用し、負極に $10\ \mu\text{m}$ の銅箔に貼りつけた厚み $30\ \mu\text{m}$ のリチウム箔を (本城金属株式会社) 使用し、セパレーターには口径の異なる 3DOM PI を使用した。また、比較として PP+PE セパレーター (UBE 株式会社製) を用い

てセルを作製した。正極、負極、セパレーターは、Fig.2.5 のサイズに切り出し、正極とセパレーターは、120°Cにて12時間真空中にて乾燥した。

正極にはアルミタブを、負極にはNiタブを溶接した後、Fig.2.5のように、正極/セパレーター/リチウム金属負極の順で積層し、ラミネートへ封入して電解液を注液して-70 kPaにて15分間真空含侵を行い、その後ラミネートを真空融着した。ラミネートセルの作製は露点-50°C以下のドライ雰囲気中で作製した。

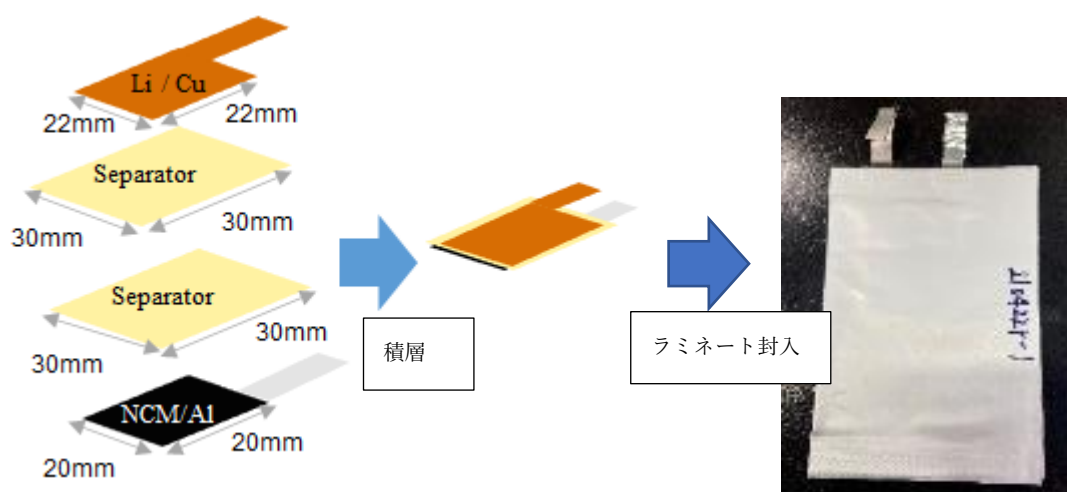


Fig.2.5 ラミネートセル構成

2.2.5 電気化学測定

充放電サイクル試験は、充放電装置（東洋システム株式会社、TOSCAT-3000U）を使用し、温度 30°Cの条件下にて測定を行った。電圧は 4.2 V に到達するまで定電流で充電し、その後電流が 1/10 に減少するまで電圧を保持した後、定電流にて 2.5 V まで放電した。充電放電ともに電流は 0.1 C の条件において 50 サイクル行った。

2.2.6 充放電サイクル後の劣化解析

サイクル試験後のセル内におけるリチウムの析出形態を確認するため、露点-50°C以下のドライ雰囲気中にてラミネートセルを解体し、構成材料を炭酸ジメチルで洗浄し真空乾燥後、トランスファーベッセルを用いて空気中に露出しないように移動して、走査型電子顕微鏡にて（JSM-6490A、日本電子株式会社）、正極及び負極、セパレーター表面を観察した。

2.3 結果と考察

2.3.1 高濃度電解液と 3DOM PI セパレーター組み合わせによるサイクル特性への効果

高濃度電解液 LiFSI : EC(1:2 モル比)+FEC3wt%を用いて、3DOM PI セパレーターを使用したラミネートセルと、リチウムイオン二次電池に汎用されている PP+PE セパレーターを使用したラミネートセルのサイクル試験結果を比較した(Fig.2.6)。Fig. 2.6 より、3DOM PI セパレーターを使用したラミネートセルは 50 サイクル後において初期容量を保持していることがわかった。一方、PP+PE セパレーターを用いたラミネートセルでは、10 サイクル目頃から容量は低下し始め、50 サイクルにおいて初期容量と比べ約半分の容量に低下した。

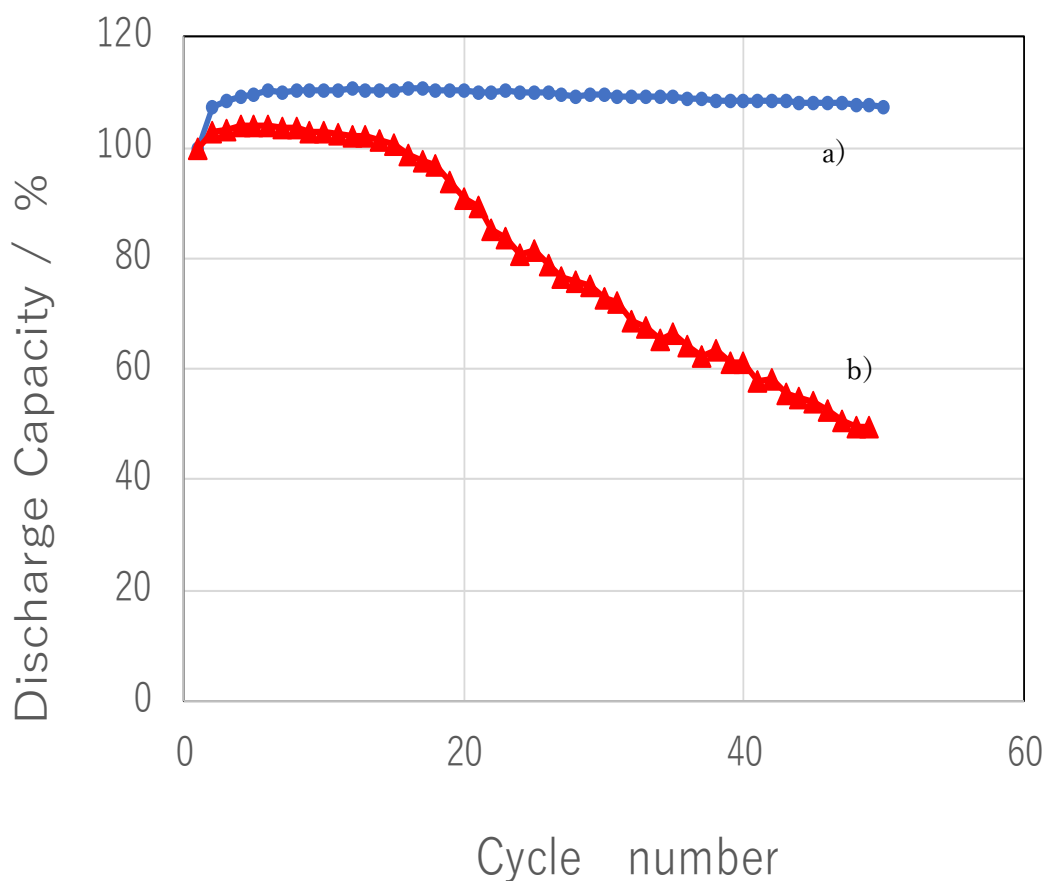


Fig.2.6 ラミネートのセルサイクル特性

a)3DOM PI セパレーター(300 nm), b) PP+PE セパレーター

サイクル特性に違いが生じた理由を調べるため、PP+PE セパレーターと 3DOM PI セパレーターについて、ガス透気度と接触角を測定して比較を行った。PP+PE セパレーターの透気度は、 $531 \text{ sec} \cdot 100\text{cm}^{-3}$ 、3DOM PI セパレーターの透気度は $445 \text{ sec} \cdot 100\text{cm}^{-3}$ となり、

PP+PE セパレーターの透気度は、3DOM PI セパレーターと比べ約 1.2 倍増加した。セパレーターの透気度が大きいということは、セパレーター中をガスが透過しにくく、透過するまでに時間を要することを示す。透気度が大きくなる理由には、セパレーター中においてガスが透過する経路が屈曲していることが要因となる。つまり、3DOM PI セパレーターは、PP+PE セパレーターと比べ、電解液の移動を高速化する細孔構造を有していると考えられる。今回のように粘度の高い高濃度電解液を使用する場合、充放電サイクルにおいて物質輸送速度がより重要な要素になると考えられる。

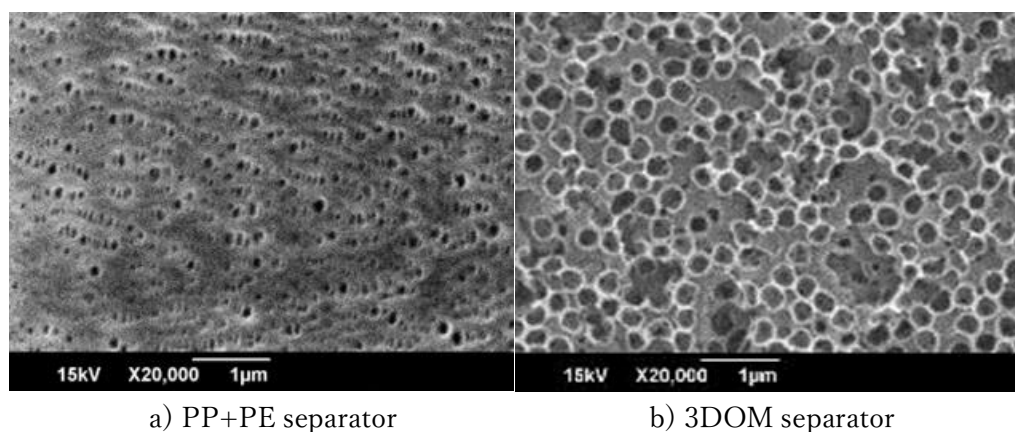


Fig. 2.7 セパレーター表面の SEM 写真

Fig.2.7 は、PP+PE セパレーターと 3DOM PI セパレーター（シリカ粒子サイズ 300 nm 使用品）の表面 SEM 写真を示す。PP+PE セパレーターのガス透過が遅いのは、細孔数が少ないためと考えられる。高粘度電解液の場合、細孔数の少ない PP+PE セパレーターでは充放電サイクルにおいて、局所的にリチウムイオンの輸送が追従できず、サイクル容量が低減していると考えられる。ガス透過性の速い 3DOM PI セパレーターの場合、この問題は発生しにくくなる。

また、Fig.2.8 の結果より、300 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターの接触角は、PP+PE セパレーターと比べ約 1/4 となり、3DOM PI セパレーターは PP+PE セパレーターと比べ高濃度電解液に対する濡れ性が高いことが確認された。特に、今回使用している高濃度系電解液は通常リチウムイオン電池に使用される電解液と比べて粘度が 77 倍と高いため、セパレーターへの濡れ性が低く含浸されにくい(Table2)。そのため、仮にセパレーター中の電解液が何らかの理由で減った場合、PP+PE セパレーターは十分に電解液が浸み込まず、液枯れの状態となり充放電できない部分が生じやすと考えられる。このような理由により、サイクル充放電によって容量減少に差異が現れた可能性が考えられる。

Table 2. Physicochemical properties of LiFSI/EC at ambient temperature.

Electrolyte	Viscosity mPa s	Conductivity mS cm ⁻¹
LiFSI : EC = 1 : 2.0	297	1.59
1 M LiPF ₆ /EC + DEC (1 : 2 in volume ratio)	3.83	10.6

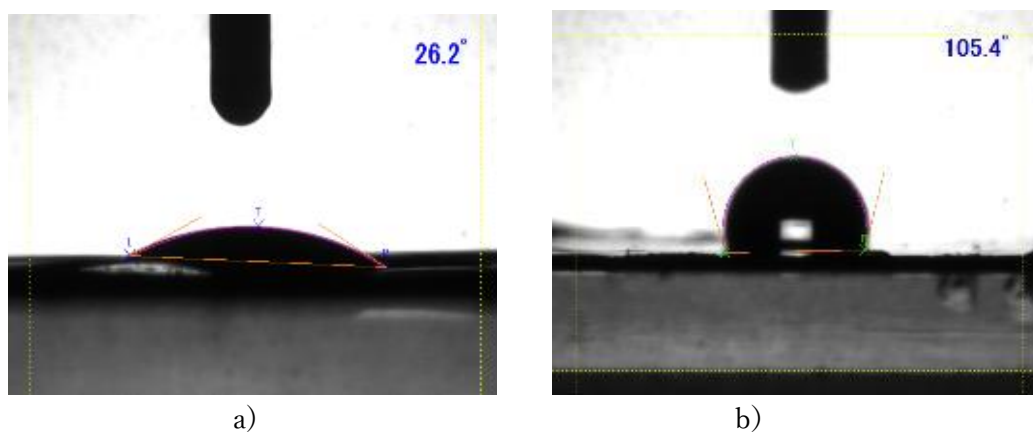


Fig.2.8 各セパレーターの接触角

a) 3DOM PI(300 nm), b) PP+PE

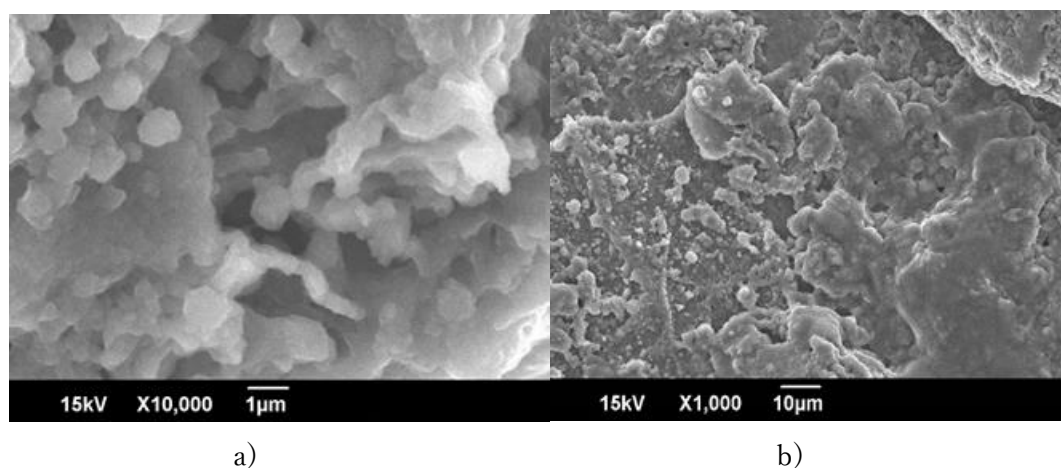


Fig.2.9 PP+PE セパレーターのサイクル試験後のリチウム金属負極表面の SEM
a) ×10000, b) ×1000

Fig.2.9 は、50 サイクル試験後の負極リチウム金属の表面の SEM 写真を示している。柱状の析出物が表面に観察された。今回のような柱状のデンドライドが形成した理由は、Fig.2.7(b)の 3DOM セパレーターと比べて、PP+PE セパレーターは高濃度電解液の濡れ性が低く、電極界面におけるイオン分布の均一性が低くなり、一部に電流集中が起こったことで、デンドライド形成が促進されたと考えられる。

2.3.2 口径サイズによるサイクル特性への影響

球状シリカの粒子サイズを 100 nm、300 nm、1000 nm、2500 nm と変えて作成した 3DOM PI セパレーターの表面 SEM 写真を Fig.2.10 に示す。

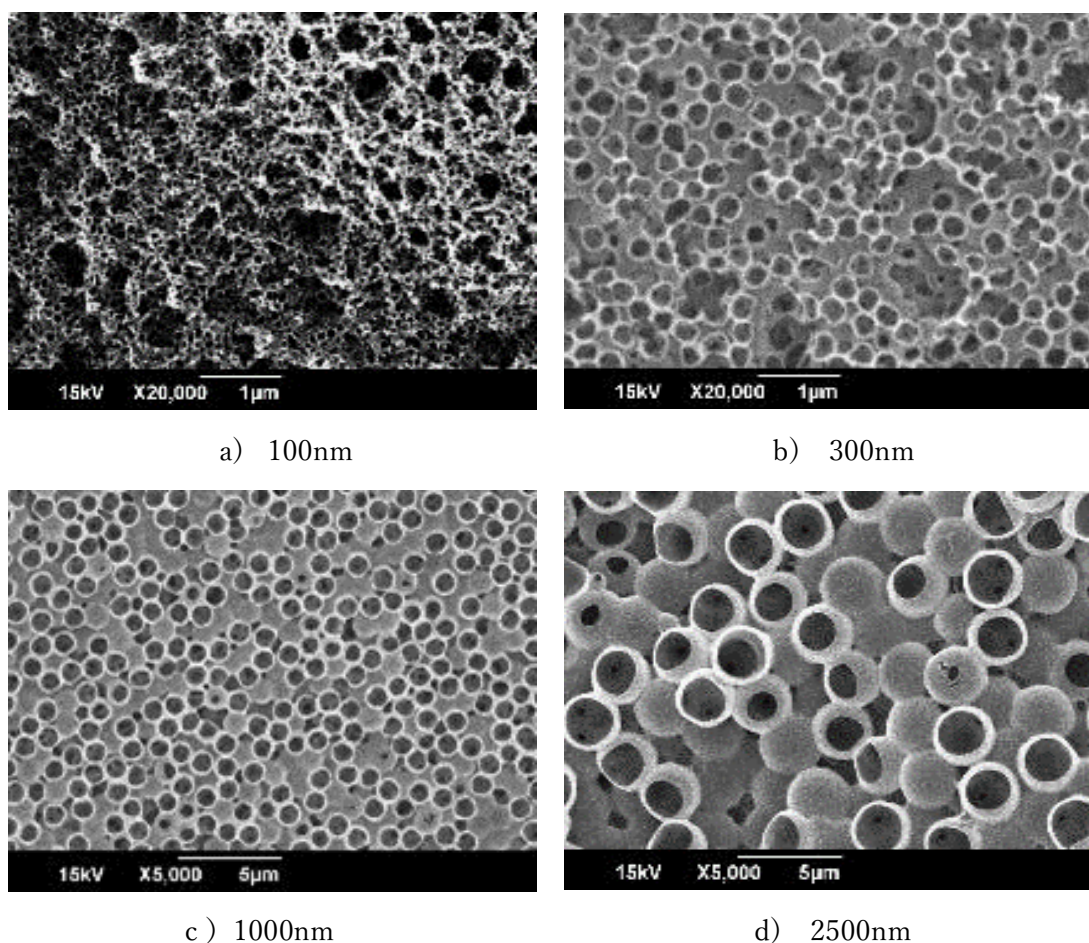


Fig.2.10 各種口径のセパレーター表面 SEM 写真

Fig.2.10 よりシリカ粒子のサイズを変えることで異なる口径の 3DOM PI セパレーターを作成できることが確認され、穴のサイズはほぼ一定なものが得られていた。次に、口径サイズの効果を特徴付けるため、これらセパレーターの接触角(Fig.2.11)とガス透気度(Fig.2.12)を測定した。

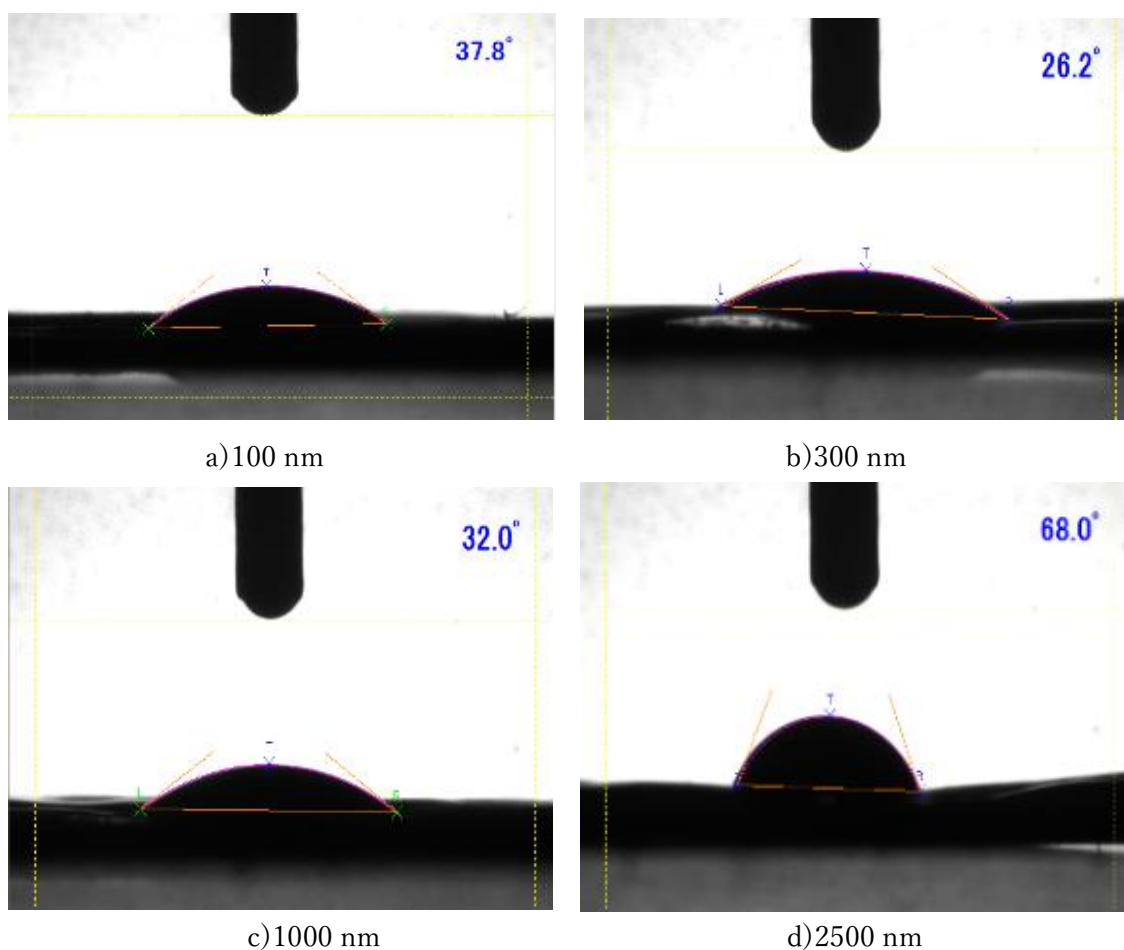


Fig.2.11 各口径サイズの 3DOM PI セパレーターの接触角

セパレーターに対する電解液の接触角を測定した結果、細孔径が 100 nm と 1000 nm の間で角度に大きな差は見られなかった。一方、2500 nm 細孔サイズのセパレーターの接触角は、約 68° と他の細孔径のセパレーターと比べ高い数値を示した。2500 nm の 3DOM PI セパレーター表面には、Fig.2.10 (d) に示すように表面には大きな穴が多く存在して凹凸がある。これにより、接触界面の安定化エネルギーは低下して接触角は大きくなる。また、このセパレーターには大きな穴はあるが、局所的に電解液の充填量が変わり、電極反応が不均一に進行する可能性がある。

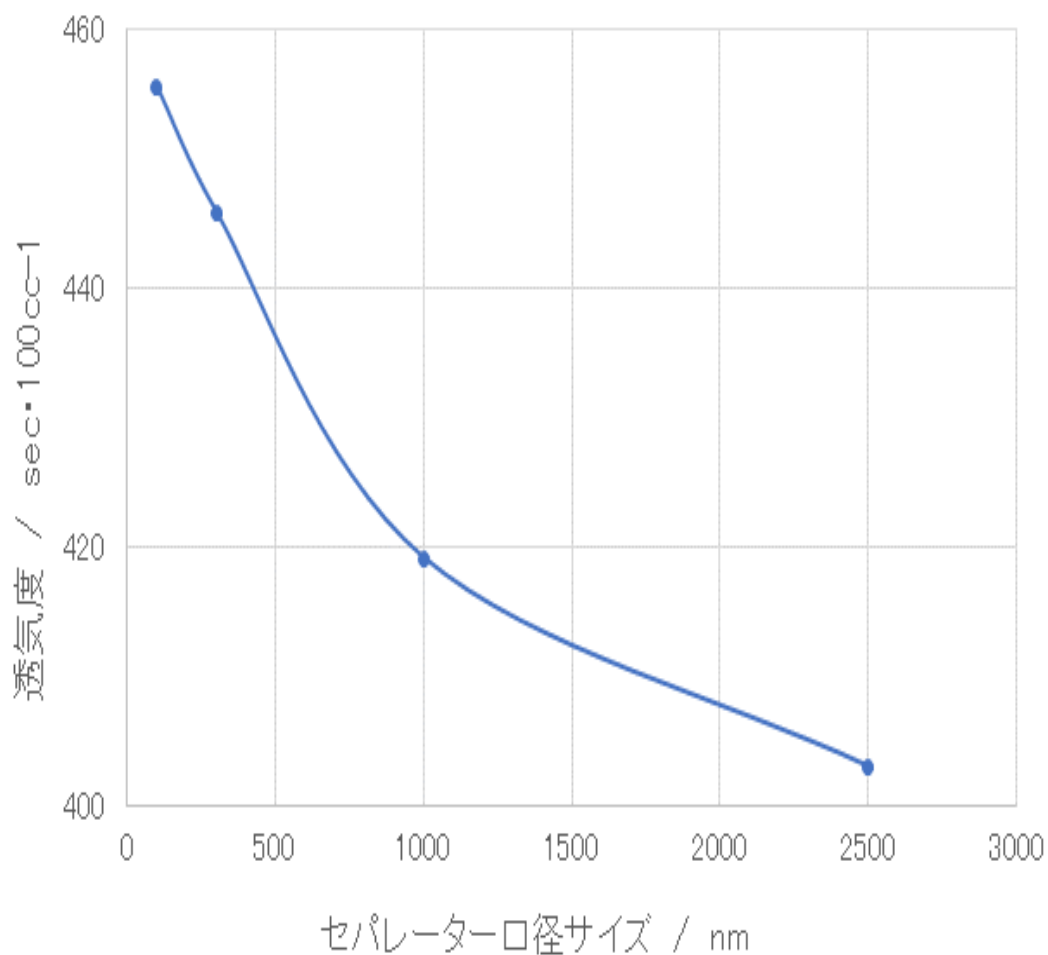


Fig.2.12 各口径サイズの 3DOM PI セパレーター透気度

透気度は、セパレーターの口径が小さくなるほど緩やかに増加した。この結果は、すべての球状の細孔がセパレーターの内部で相互接続されていることを示唆している。電解液は口径の大きい 2500 nm セパレーターの方が移動は容易と考えられるが、2500 nm の場合は濡れ性の影響も考慮する必要がある。

続いて、各口径サイズの 3DOM PI セパレーター毎にラミネートセルを作成し、サイクル充放電を行った。充放電曲線の結果を Fig.2.13 に示した。

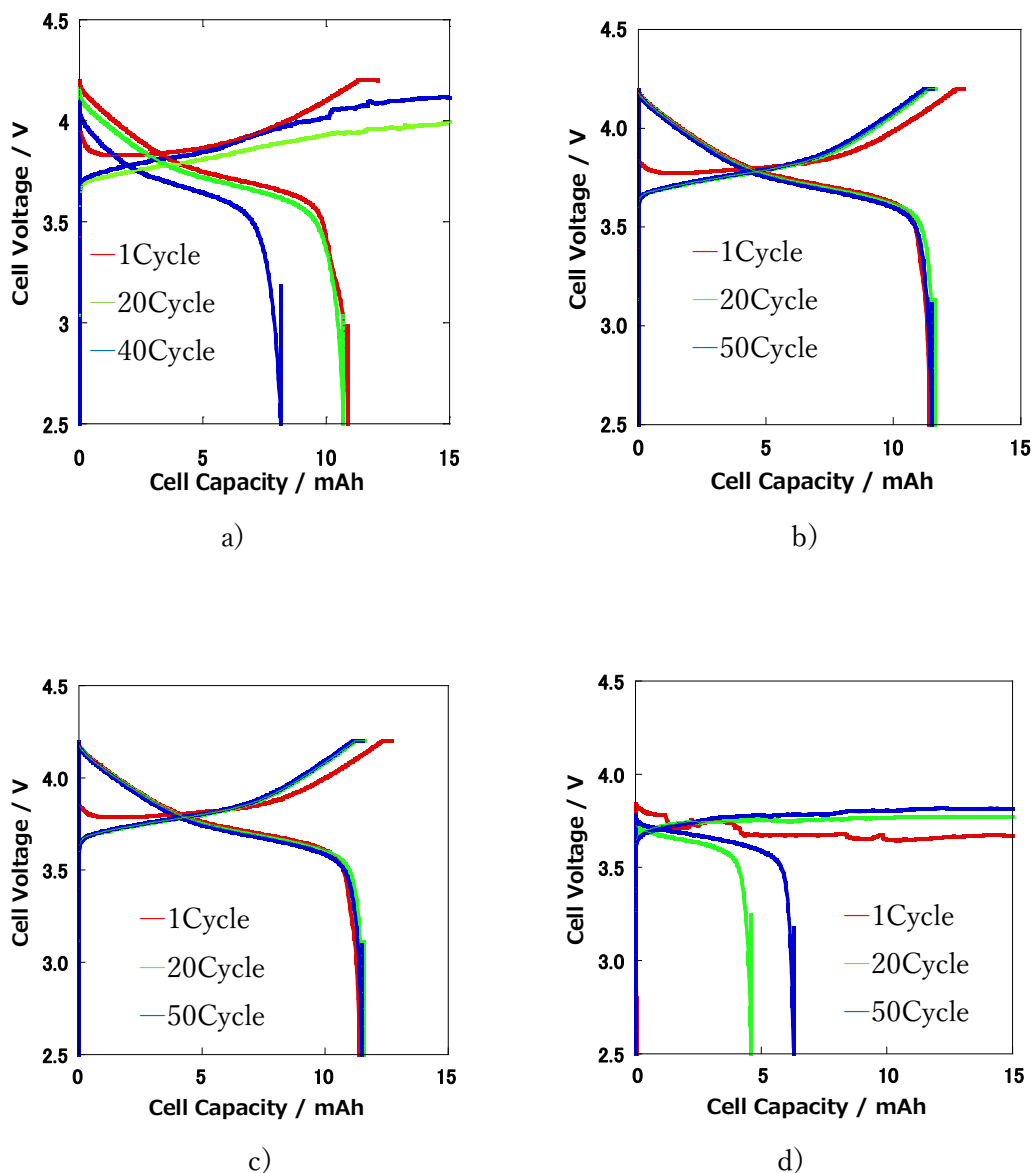


Fig.2.13 各口径の 3DOM PI セパレーターを用いたサイクル充放電曲線
 a) 100 nm 口径セパレーター, b) 300 nm 口径セパレーター,
 c) 1000 nm 口径セパレーター, d) 2500 nm 口径セパレーター

口径サイズ 300 nm および 1000 nm の 3DOM PI セパレーターを用いたラミネートセルは、50 サイクル試験後において容量低下はほとんど見られなかった。一方、口径の大きい 2500 nm のセパレーターを用いたセルでは、1 回目の充電電圧は 3.7 V 付近ではほぼ一定であり、充電終了時まで電圧はほとんど上昇しなかった。これはサイクルを繰り返した後も、同じの挙動が観察された。初回の放電容量はほぼゼロで、その後の容量は若干増加したが、

理論値（約11mAh）よりもはるかに小さくなった。

また、最も小さい口径の 100 nm DOMPI セパレーターでは、初回充電時の分極が非常に高く、充電容量は低くなった。充電側の分極はサイクルを重ねるごとに徐々に減少したが、充電終了時に見られる急激な電圧上昇は見られず、副反応の存在が示唆された。放電容量は、1 回目の放電において理論容量を示したが、20 サイクル前後から減少し始め、40 サイクルでほぼ半減した。100 nm および 2500 nm 孔のセパレーターでは、充電が適切に進まなかったことが放電挙動に影響したと考えられる。

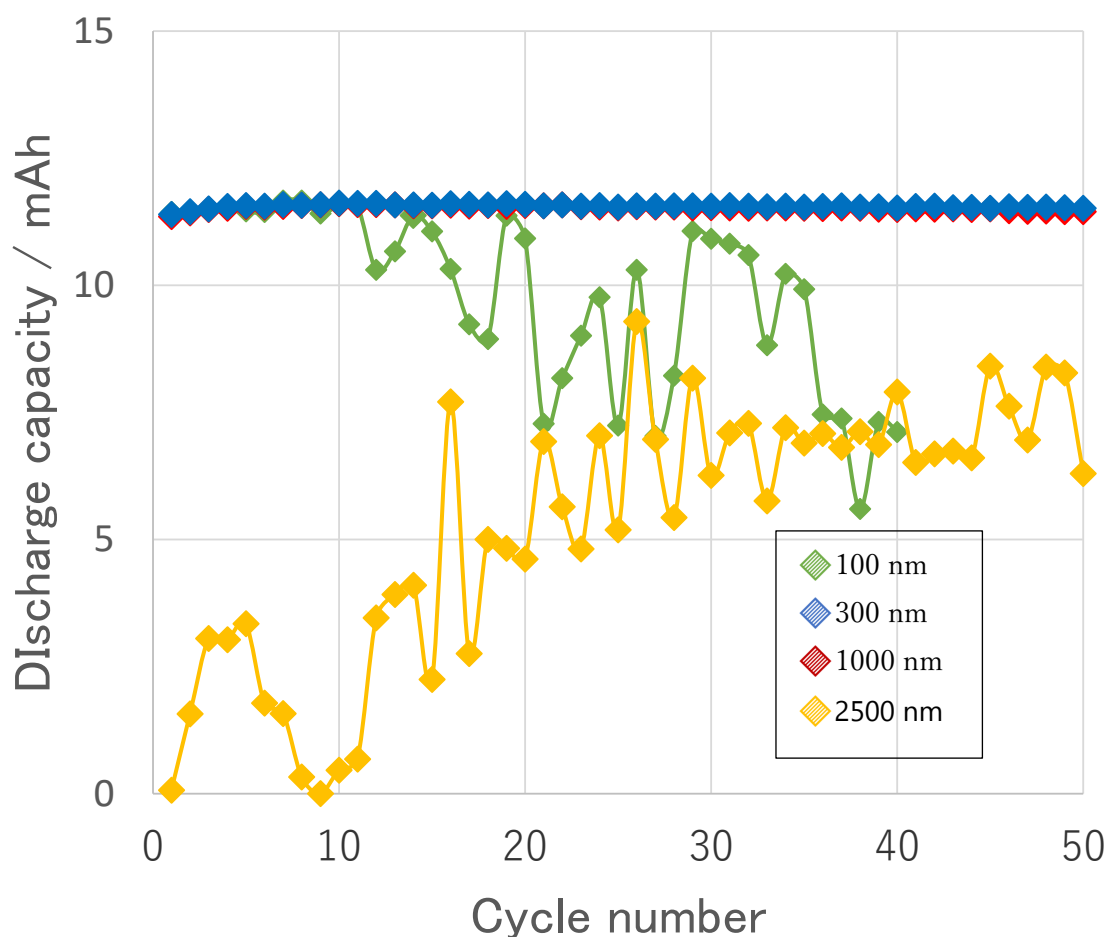


Fig.2.14 サイクル放電容量変化

Fig.2.14 にサイクル試験による放電容量変化を示した。300 nm,1000 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターでは 50 サイクル後においても初期容量と容量はほぼ変化はなかった。一方、2500 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターでは、初期から徐々に容量が上がっているが不安定な挙動を示した。また、100 nm 口径 3DOM PI セパレーターでは 10 サイクルから容量低下がみられ、40 サイクルでは初期容量の約半分まで低下した。この結果

は、高濃度の電解質と 3DOM セパレーターを組み合わせた場合に最適な口径サイズがあることを明確に示している。

その原因を調べるために、サイクル後のラミネートセルを解体し、セル中の負極およびセパレーター、正極の表面を SEM にて観察を行った。

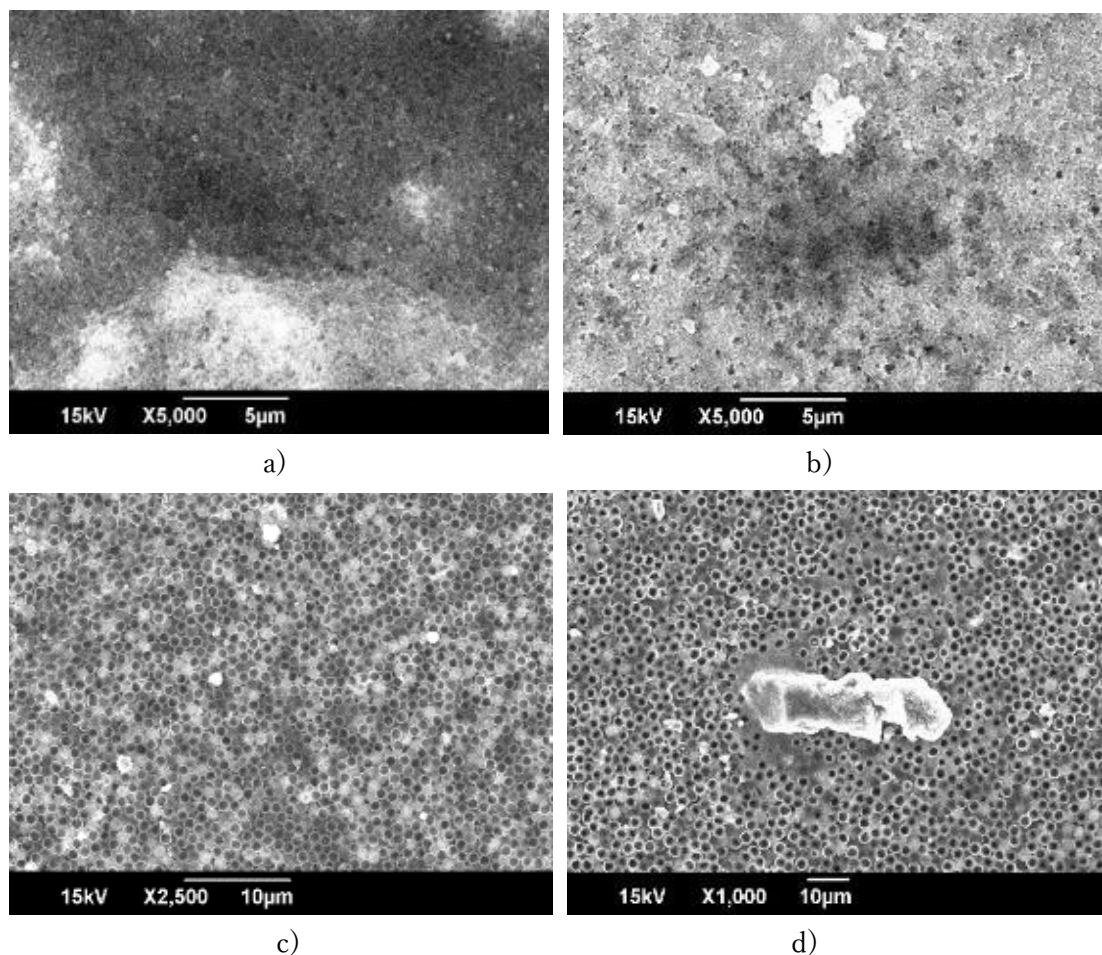
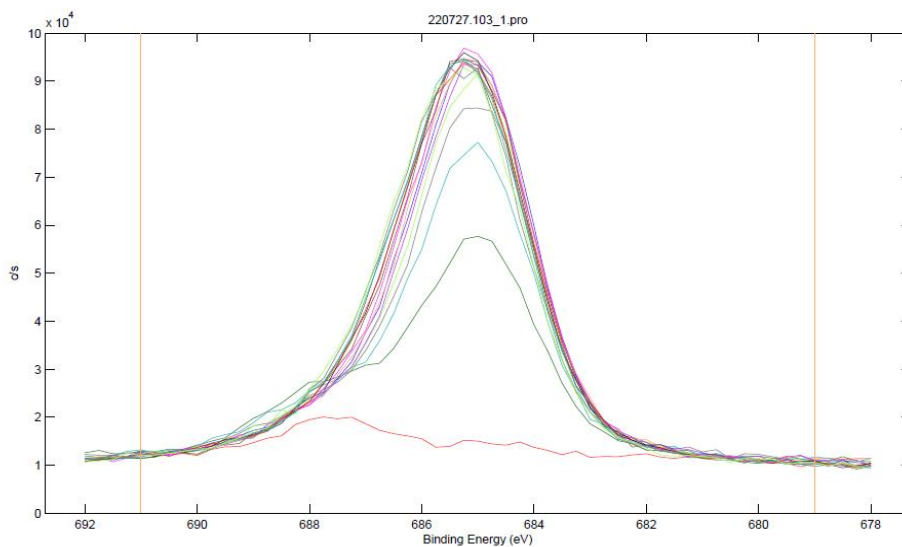


Fig.2.15 サイクル充放電後の正極側セパレーター表面 SEM 写真

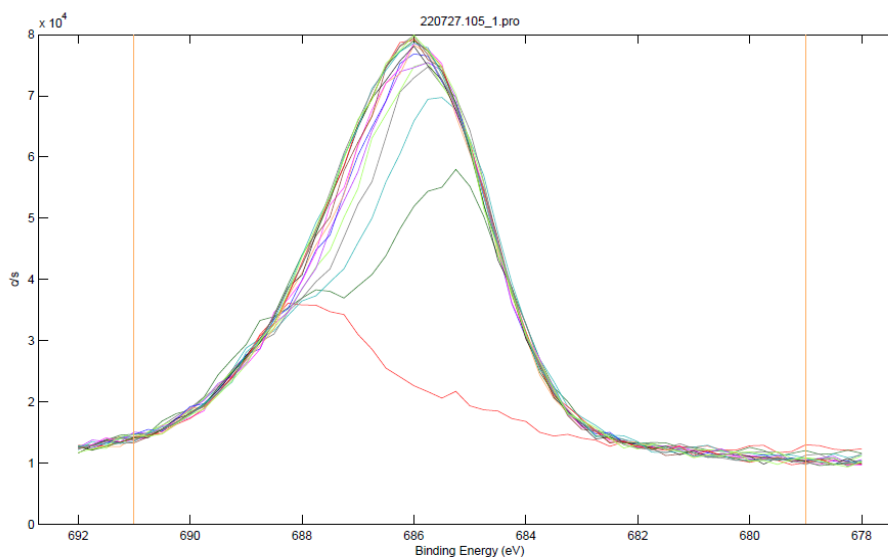
a)100 nm, b)300 nm, c)1000 nm, d)2500 nm

2500 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターの正極側 (Fig.2.15 d) 箇所参照) では、リチウムデンドライドと思われる棒状の析出物が見られた。100 nm、300 nm、1000 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターではそのような析出物は見られなかった。また、2500 nm セパレーターを用いた正極表面には付着物のようなものが全面を覆っていることが確認され、セパレーターは乾いていた。2500 nm セパレーターを用いた場合、リチウムデンドライドによる局所短絡が発生し、充電電圧は上がらなかったと考えられる。短絡後も充電電流は流れ続け、電解質の分解生成物や正極に到達した Li 由来の被膜が覆っている可能性があると考えられる。

そこで、各口径サイズの 3DOM セパレーターを用いて 50 サイクル試験を行った後の正極表面の付着物について、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて深さ方向における生成物の分析を行った (Fig.2.16-1,2)。いずれの口径サイズの 3DOM セパレーターにおいても、 Li_{1s} では 55 eV に Li 由来のピークが検出され、 F_{1s} の 684.8 eV では Li-F に帰属するピークが検出された。特に 2500 nm 口径サイズの 3DOM セパレーターでは、Li-F は表面からより深くまで被覆されていることが確認された。

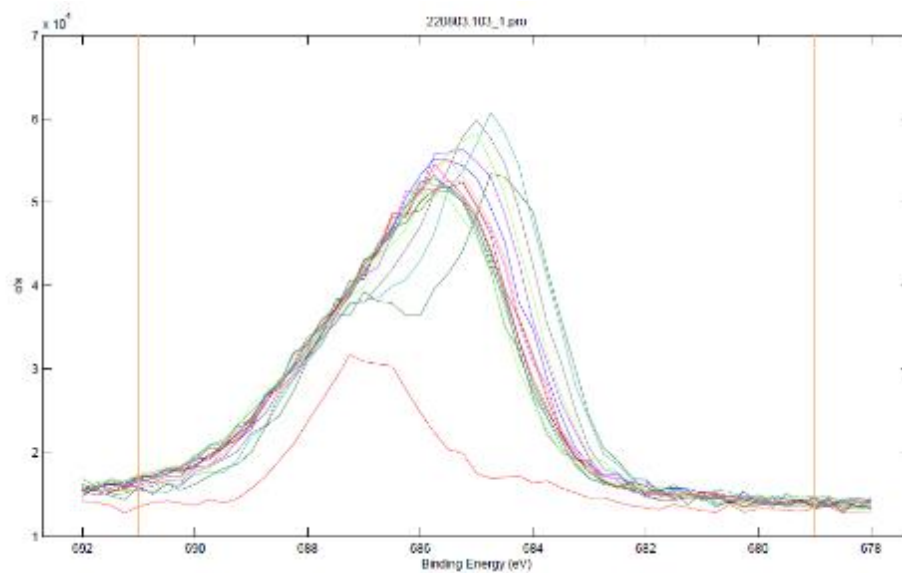


a)

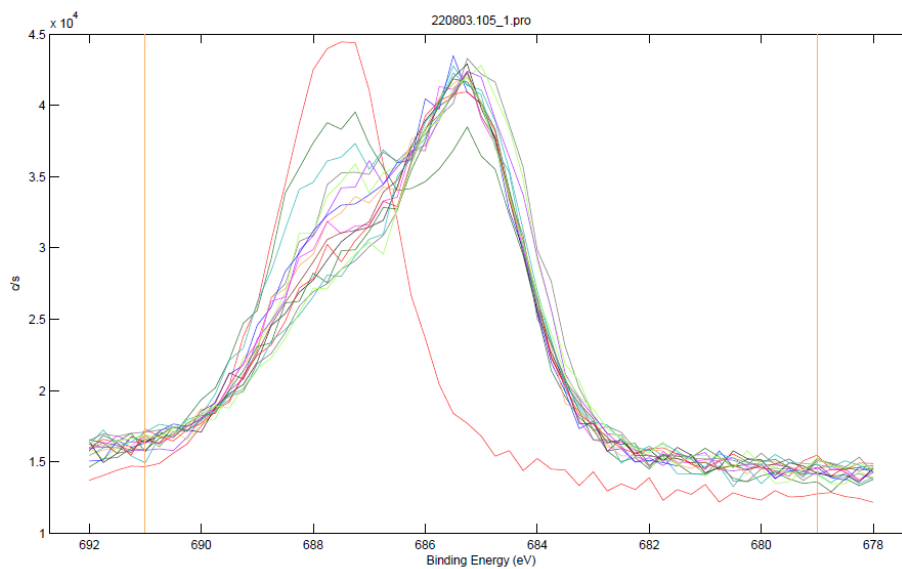


b)

Fig.2.16-1 サイクル後の正極表面 XPS F_{1s} スペクトル
a)100 nm, b)300 nm



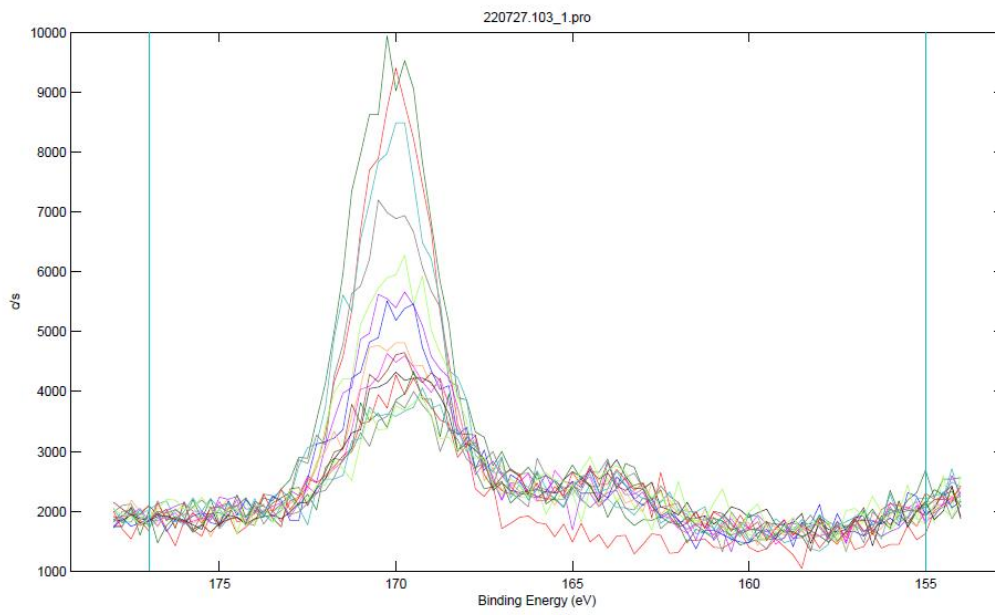
c)



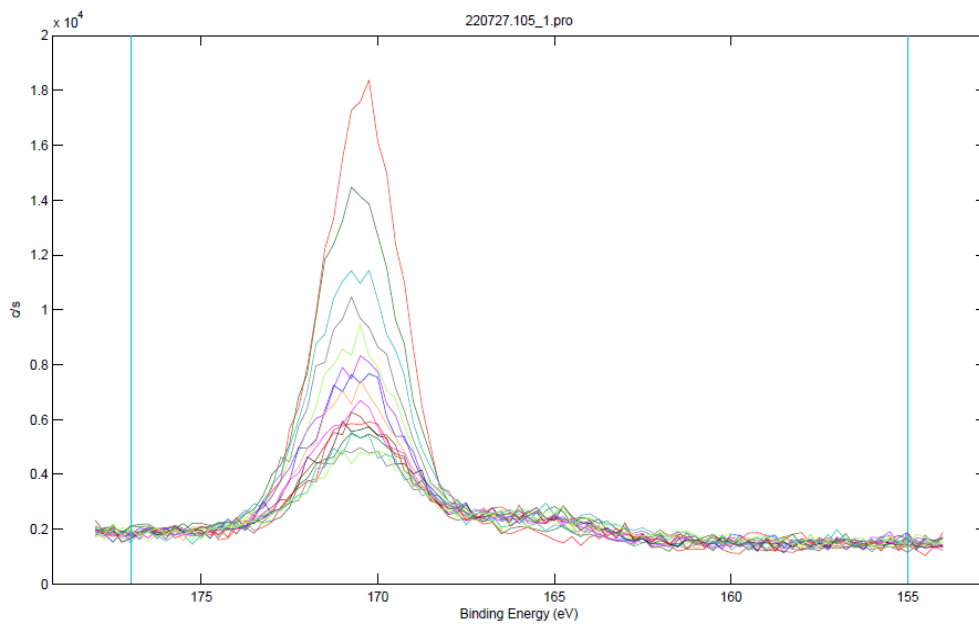
d)

Fig.2.16-2 サイクル後の正極表面 XPS F_{1s} スペクトル
c) 1000 nm, d) 2500 nm

また、 S_{2p} より LiFSI 由来と思われる 169 eV の SO_x ピークが検出され、LiFSI の分解生成物による被膜が正極上に形成されていることが確認された(Fig.2.17-1,2)。さらに、 SO_x が還元された電子状態の 163 eV ピークも確認された [38] [39] [40]。今回、詳しいところまでは考察できなかったが、いずれの口径サイズの 3DOM セパレーターにおいても LiFSI 由来の分解による被膜が正極側を覆っていることが確認された。

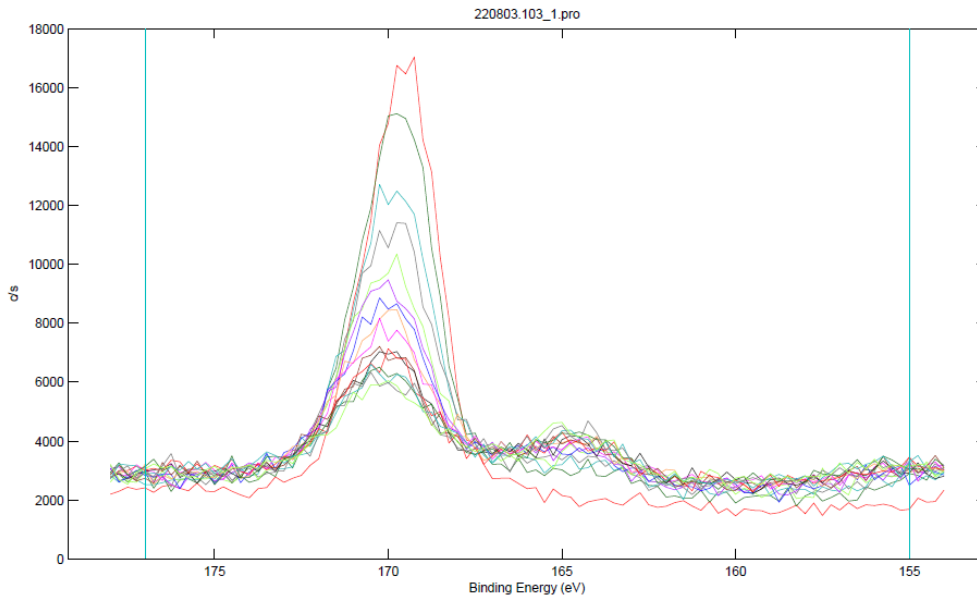


a)

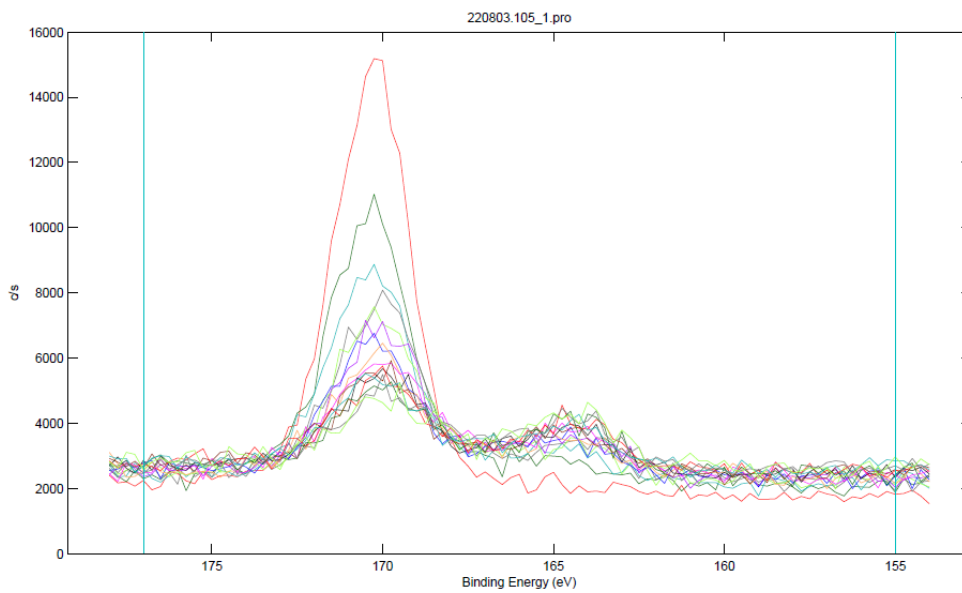


b)

Fig.2.17-1 サイクル後の正極表面 XPS S2p スペクトル
a)100 nm, b)300 nm



c)

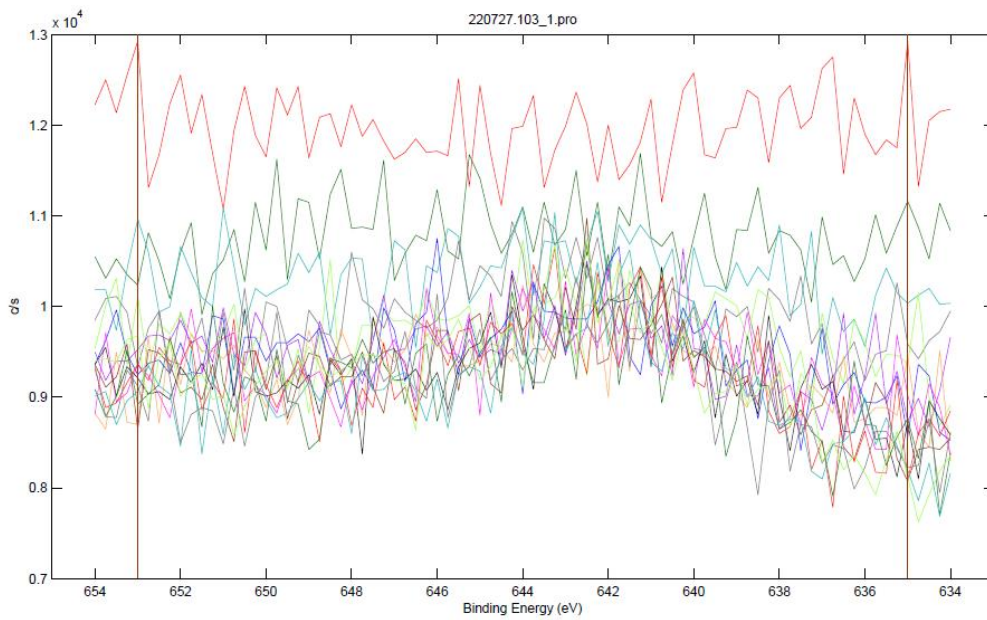


d)

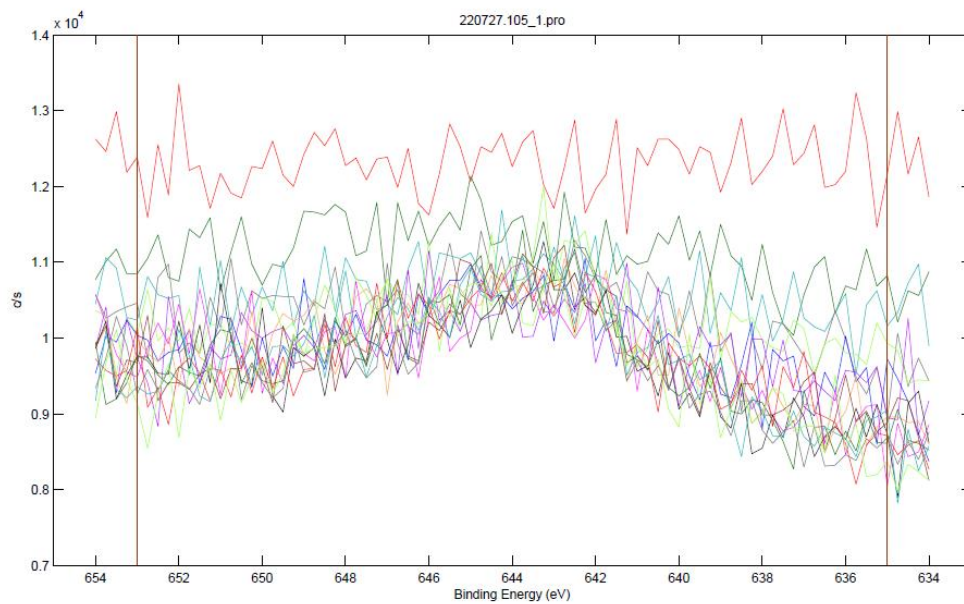
Fig.2.17-2 サイクル後の正極表面 XPS S_{2p} スペクトル

c) 1000 nm, d)2500 nm

Mn_{2p}、Ni_{2p}より、酸化マンガンに由来する 642 eV ピークや酸化ニッケルに由来する 857 eV ピークは、エッチングによりピークが大きくなることから、表面に被膜が堆積していることが分かる (Fig.2.18-1,2、2-19-1,2)。

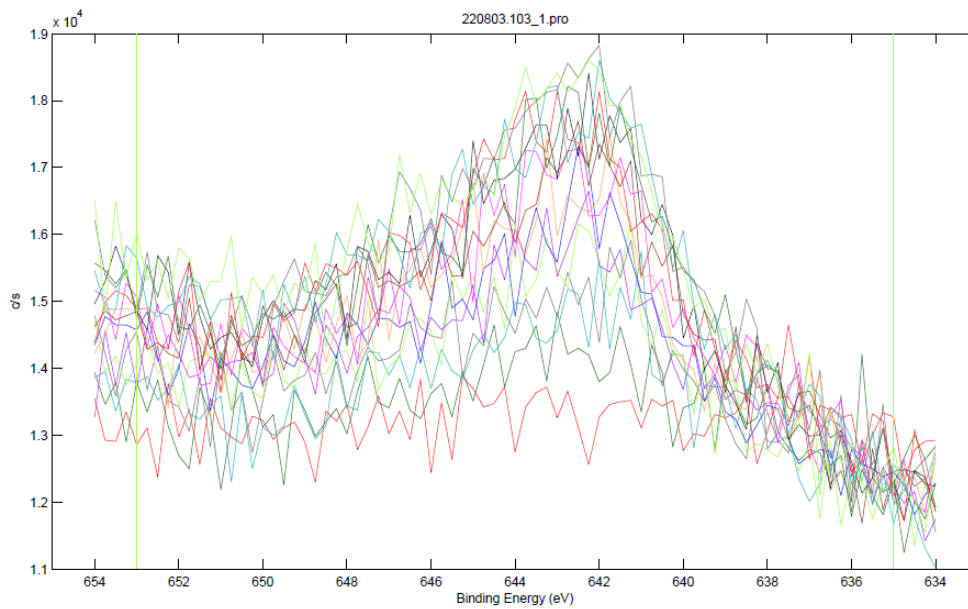


a)

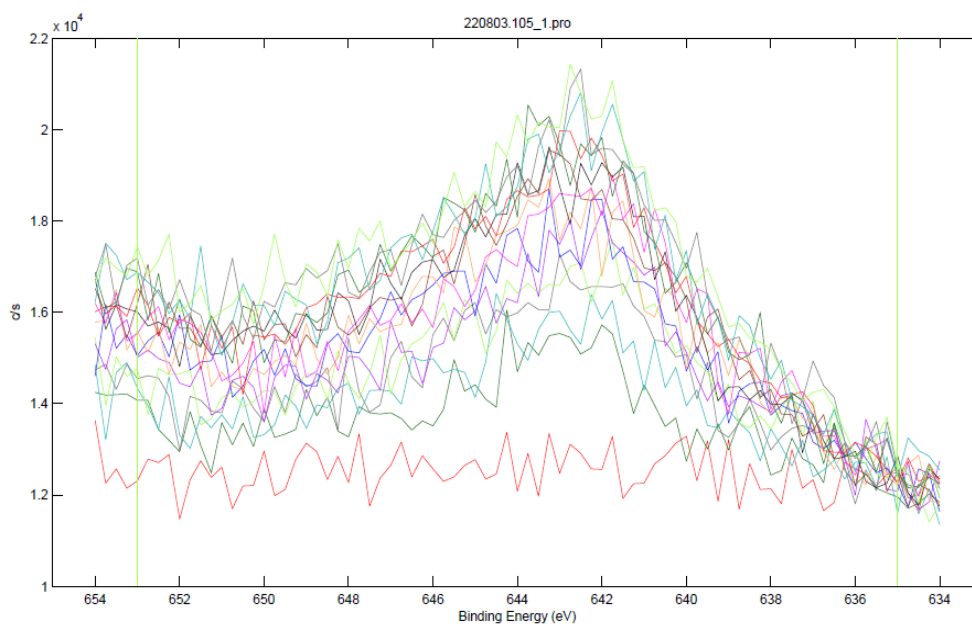


b)

Fig.2.18-1 サイクル後の正極表面 XPS Mn2p スペクトル
a)100 nm, b)300 nm

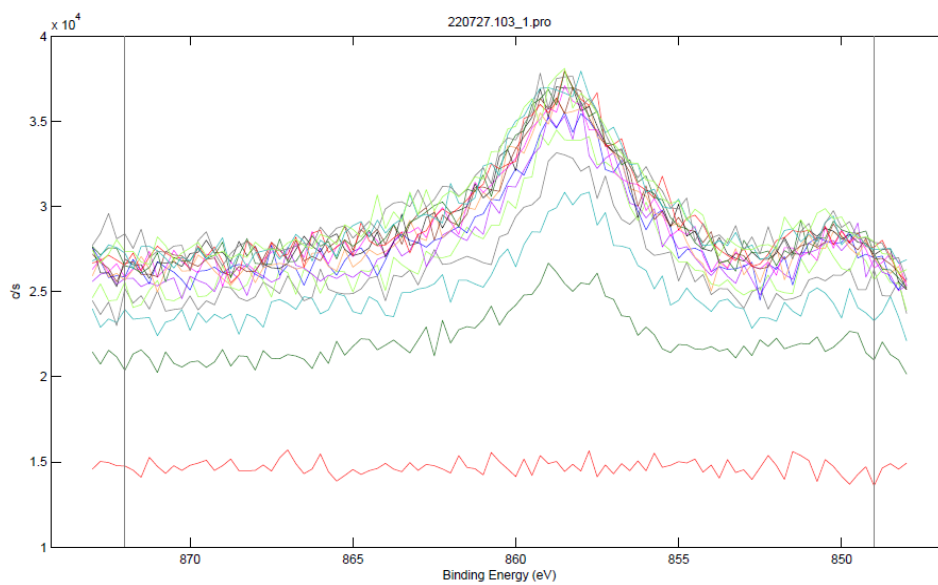


c)

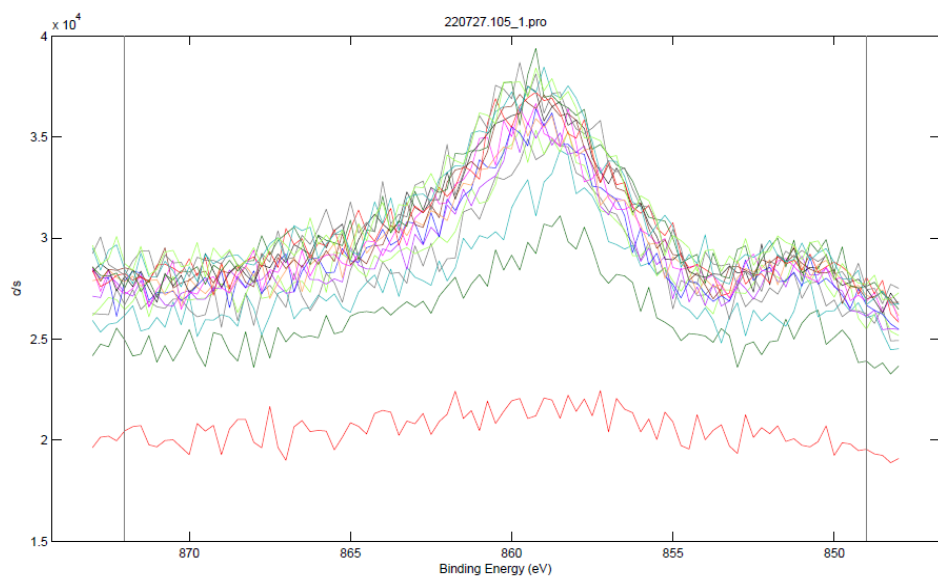


d)

Fig.2.18-2 サイクル後の正極表面 XPS Mn_{2p} スペクトル
c) 1000 nm, d)2500 nm

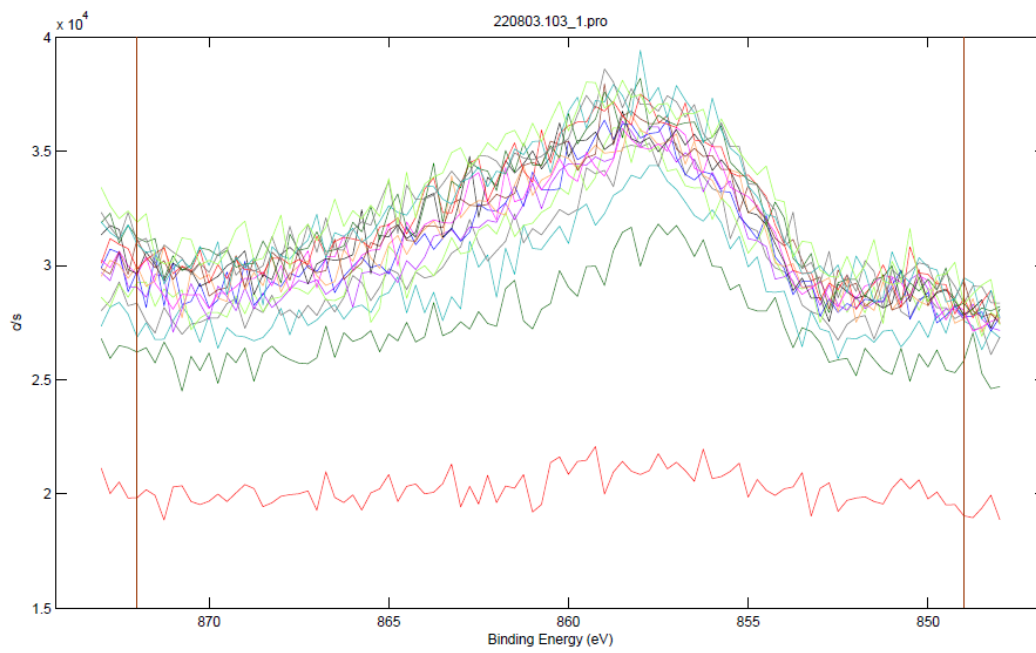


a)

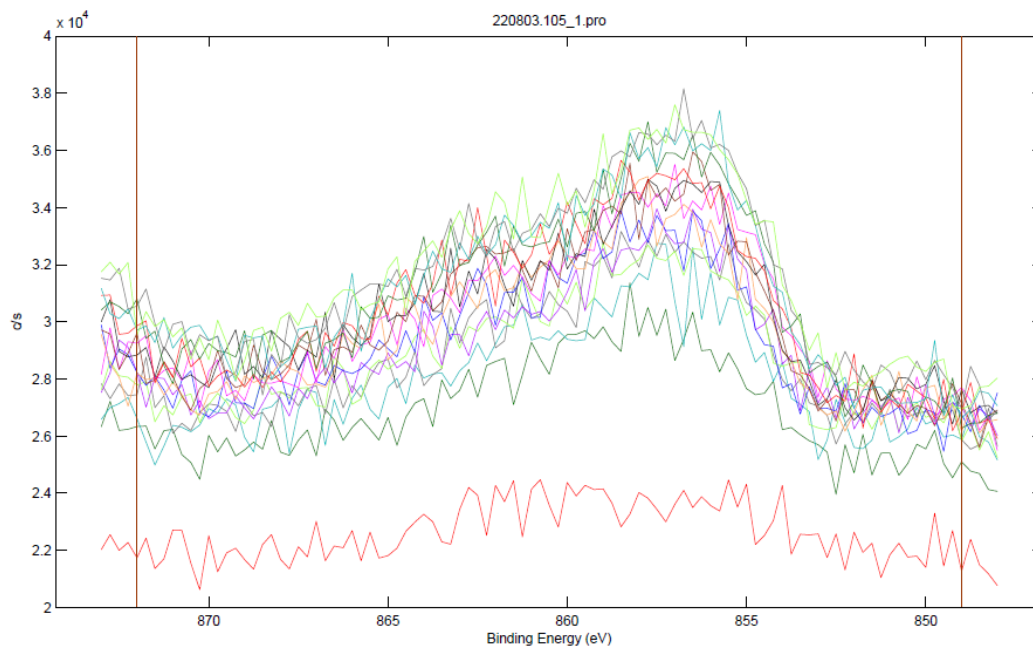


b)

Fig.2.19-1 サイクル後の正極表面 XPS Ni2p スペクトル
a)100 nm, b)300 nm



c)



d)

Fig.2.19-2 サイクル後の正極表面 XPS Ni_{2p} スペクトル
c) 1000 nm, d)2500 nm

Fig.2.20 に、負極リチウム表面の SEM 写真を示す。負極リチウムの表面は、300 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターを用いたラミネートセルにおいて最も均一にリチウムが存在し、サイクル特性が良好であった結果と合致した。

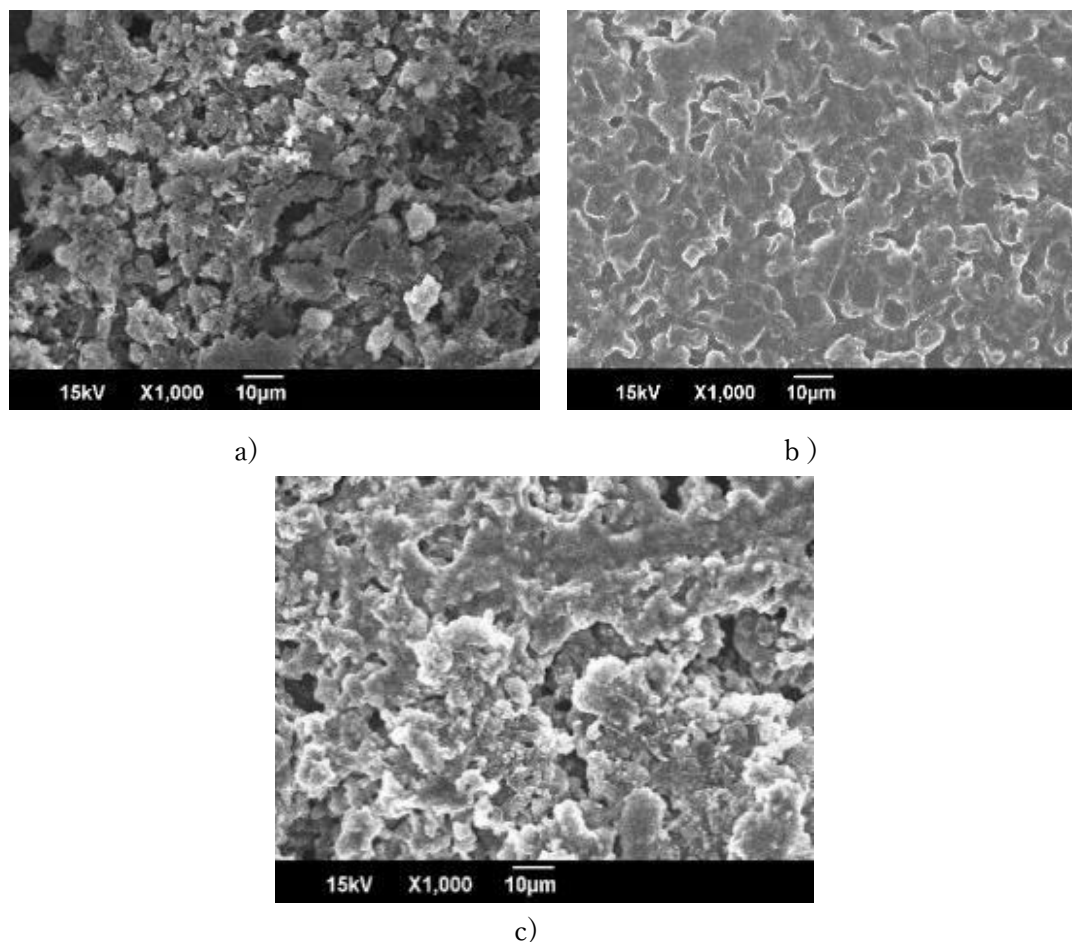


Fig.2.20 サイクル充放電後のリチウム負極表面の SEM 写真
a)100 nm, b) 300 nm, c)2500 nm

以上の結果より、300 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターが良好である理由を考察した。2500 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターは口径が大きく、セパレーターの厚みに対して、大きな孔が連なっているような状態であり、他の口径サイズのセパレーターと比べ、縦方向の反対面までの連結した孔の数は少なく、他の小さい口径サイズのセパレーターと比べ、孔を通してリチウムデンドライドが正極側へ到達しやすい。2500 nm と大きな口径サイズの 3DOM PI セパレーターでは、この大きな孔の間をリチウムデンドライドが成長して正極へ到達し、正負間で内部短絡を起こして充電ができないといった挙動が起こったと考えられる。また、Fig.2.11、Fig2.12 で述べたように、電解液の濡れ性が低いため、電極との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低くなる。この状

況は、リチウム析出の平滑性を損ない、今回のようなデンドライトの形成を促進すると考えられる。

一方、300 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターでは、2500 nm と比べて厚さ方向に小さな孔が無数に連なっている状態であることから、リチウムデンドライトは多くの小さな孔を潜り抜けないと正極側に辿り着けず、短絡は起こりにくいと考えられる (Fig.2.21)。

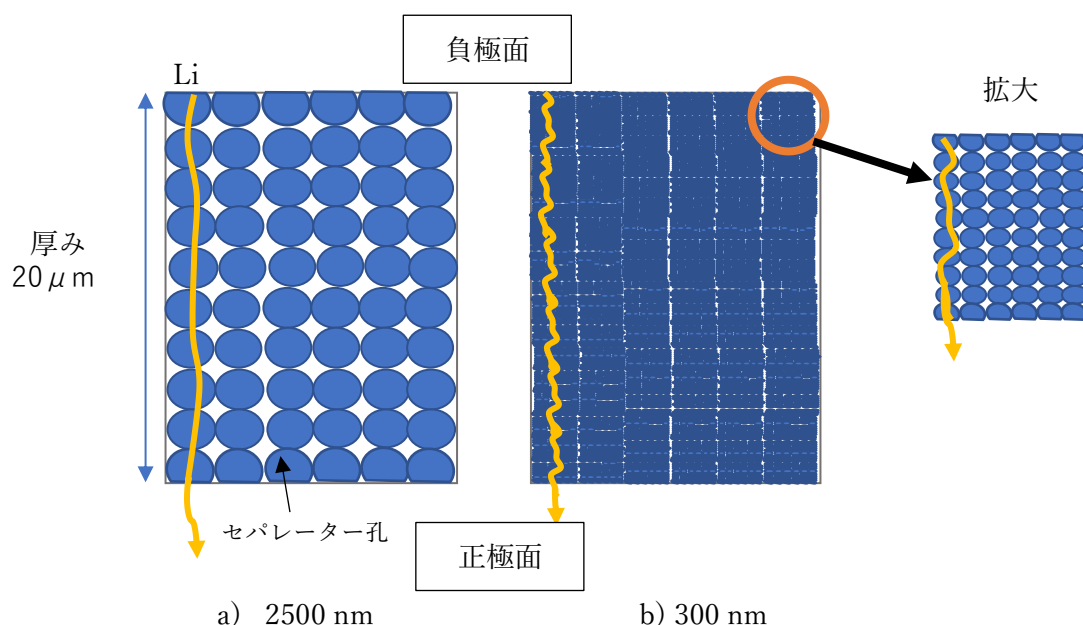


Fig.2.21 セパレーターの断面におけるリチウムデンドライトの成長モデル

また、前記のとおり、今回使用している高濃度電解液は粘度が高く、300 nm と比べて口径サイズの小さい 100 nm の 3DOM PI セパレーターでは、接触角や透気度の結果からもわかるとおりセパレーター内部に電解液が浸透しにくい。そして、リチウムイオンの移動が遅いため、このセパレーターを使用するセルは、高電流率での充放電が本質的に困難である。これは、Fig2.13 (a) に示されている観測された充電反応の大きな分極とよく一致している。この大きな分極が電解液の分解を促進し、正極表面だけでなくセパレーターの細孔にも析出物が蓄積したと考えられる。細孔の目詰まりは、リチウムイオンの輸送をさらに遅らせ、サイクルを重ねるごとに容量が減少したものと考えられる。この結果より、細孔径が小さすぎるのも不十分であることを示している。

2.4 まとめ

サイクル安定性が期待される高濃度電解液 LiFSI/EC と 3DOM セパレーターを組み合わせ、LMB ラミネート型フルセルを作製し、リチウムイオン電池で汎用されている PP+PE セパレーターを用いたフルセルとサイクル特性を比較した。その結果、PP+PE セパレーターを用いたラミネートセルでは 50 サイクル後において初期容量の半分まで容量は低下したが、3DOM PI セパレーターを使用したラミネートセルは 50 サイクル後において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。これは、粘度が高い高濃度電解液を適用しても 3DOM セパレーターの場合においてイオン分布は均一となり、リチウム金属負極の性能が向上したためと考えられる。

また、口径サイズの異なる 3DOM PI セパレーターにおける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。口径サイズ 300 nm および 1000 nm のセパレーターは、安定した効率的な電池性能を示した。しかし、口径サイズが小さいまたは大きいセパレーターは電池性能が低下した。口径サイズ 2500 nm の場合、樹状状突起の短絡が性能低下の直接的な原因であり、樹状突起を物理的にブロックするために小さな穴が必要であることが確認された。このような大きな穴の場合、均一な穴径を有する 3DOM の特徴とするイオン分布を均一にする効果が十分に発揮されない可能性があり、化学的な観点から注意が必要である。一方、口径サイズ 100 nm の場合、細孔が小さすぎて十分なイオンを輸送できない場合がある。この問題は、特に粘度の高い電解液の場合に発生すると考えられる。3DOM セパレーターは、実用条件に近いラミネートセルを用いた今回の検討により、高濃度電解液を用いた場合に安定したセルサイクルを実現するセパレーターであることが確認された。さらに、ポアサイズは安定したセル操作のための重要なパラメーターであり、300 ~ 1000 nm が適切であることが分かった。フルセルの安定した動作には、カソードとアノードの両方の優れた特性が必要であり、セパレーターの細孔サイズが要件を達成するための重要な要素であることが明らかになった。

以上の結果より、口径サイズの最適化により高濃度電解液と 3DOM セパレーターの組み合わせで LMB フルセルの更なるサイクル特性向上が図られることが確認できた。

第3章 3DOM セパレーター空隙の最適化によるサイクル特性の向上

3.1 目的

更なるサイクル特性向上を目的に、空隙量を変えるためシリカ混合量を変えて 3DOM セパレーターを作製し、作製セパレーターと高濃度電解液 LiFSI/EC+FEC3wt%との組み合わせの LMB ラミネート型フルセルを作製して、サイクル性能を評価して最適値を調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 シリカ混合量を変えた 3DOM PI セパレーターの作製

三次元スリード構造のセパレーター(3DOM PI セパレーター)は、第 2 章と同じく、コロイド結晶テンプレートを使用して作成した。^{[20] - [23]} ポリアミック酸 (JFE ケミカルコーポレーション) 9 g と、粒子サイズ 300nm の球状シリカ(日本触媒)をそれぞれ 5 g、9 g、11 g、13 g と秤量して、スラリーとなるように適量を加えた N、N-ジメチルアセトアミド溶媒とともに約 10 分混合攪拌した。得られたスラリーは、ドクターブレードを使用して PET フィルムへコーティングし、60°C で乾燥して PET フィルムから剥がした後、320°C にて 2 時間焼成して PI のポリアミック酸前駆体を得た。その後、10wt%-HF 水溶液に 5 時間浸漬してシリカテンプレート粒子を除去して、水で充分洗浄し、風乾後、約 30 μ m 厚みの空隙量の異なる 3DOM PI セパレーターを得た。その後 2 章と同様に物性の確認を行った。

また、粒子サイズ 300 nm のシリカ 9 g とともに、100 nm 粒子サイズのシリカをそれぞれ 1 g、2 g 混合した 3DOM PI セパレーターの作製も同様に行い、物性の確認を行った。

3.2.2 ラミネートセル作製および電気化学測定

ラミネートセル作製、電気化学測定は第 2 章の実験方法と同様に行った。

3.3 結果と考察

3.2.1 シリカ混合量を変えて作製した 3DOM セパレーターのサイクル特性への影響

Fig.3.1 にシリカ混合量を変えて DOM セパレーターを作製した SEM 写真を示す。

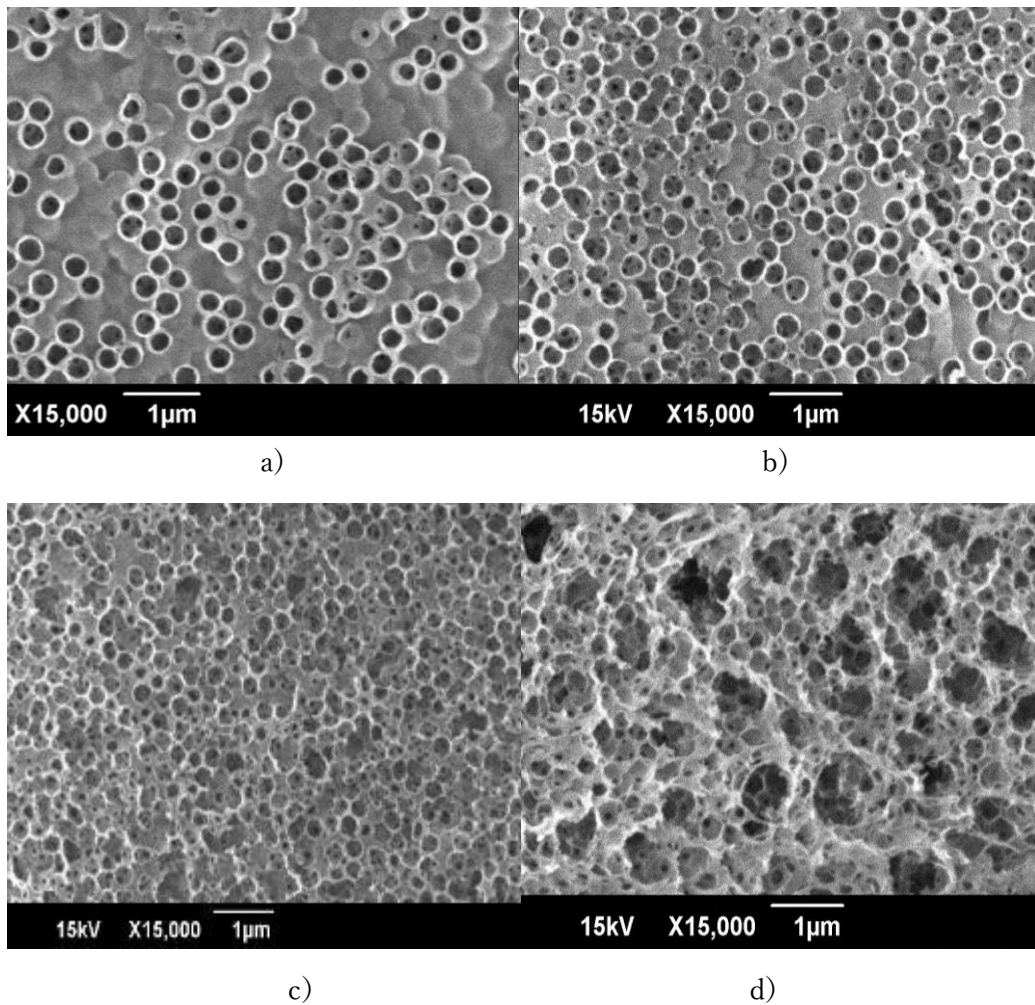


Fig3.1 シリカ混合量を変えて作製した3DOMセパレーターの表面SEM写真
 a) シリカ量 5 g, b) 9 g, c) 11 g, d) 13 g

シリカ混合量が 5 g と少ない場合は穴のない表面が多く存在するが、9 g とシリカ量が増えると表面のほとんどは孔が存在した。シリカの混合量が 11 g 以上になると、シリカの粒子サイズ約 300 nm 以上に大きな穴径の空隙が見られ、13 g 混合時には 1 μ m 程度の大きな孔が表面に多数存在することが確認された。これは 3DOM セパレーター作製時に表面がほとんどシリカで占有され、さらに内部へシリカが入り込んだことで空隙が多く出来上がった状態と考えられる。

これら作製したセパレーターについて、接触角測定とガス透過試験評価を行った(Fig3.2)。

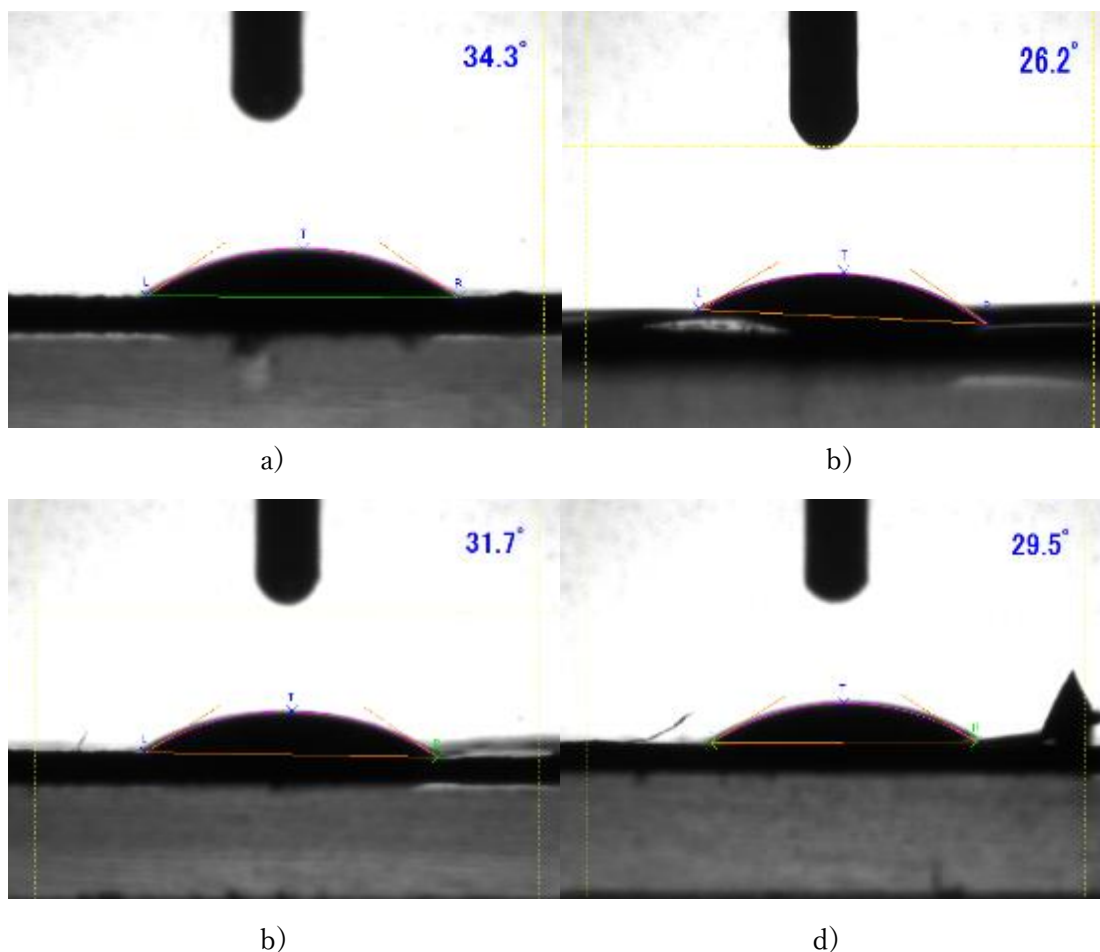


Fig.3.2 3DOM セパレーター接触角

a) シリカ量 5 g, b) 9 g, c) 11 g, d) 13 g

上記の結果より、シリカ混合量 5 g の場合において、他の混合量より若干接触角は大きく、シリカ混合量 9 g の場合に若干小さくはなったが、接触角はそれほど大きな違いが見られず、SEM 観察で見られる表面との関係性は認められなかった。

また、ガス透過試験においても、シリカ混合量 5 g の場合、 $445.8 \text{ sec} \cdot 100\text{cm}^{-3}$ 、13 g では $436.55 \text{ sec} \cdot 100\text{cm}^{-3}$ と大きな差はなかった。

次に、これらのセパレーターを用いて、ラミネートセルを作製し、サイクル充放電試験を行った結果を Fig3.3 に示した。

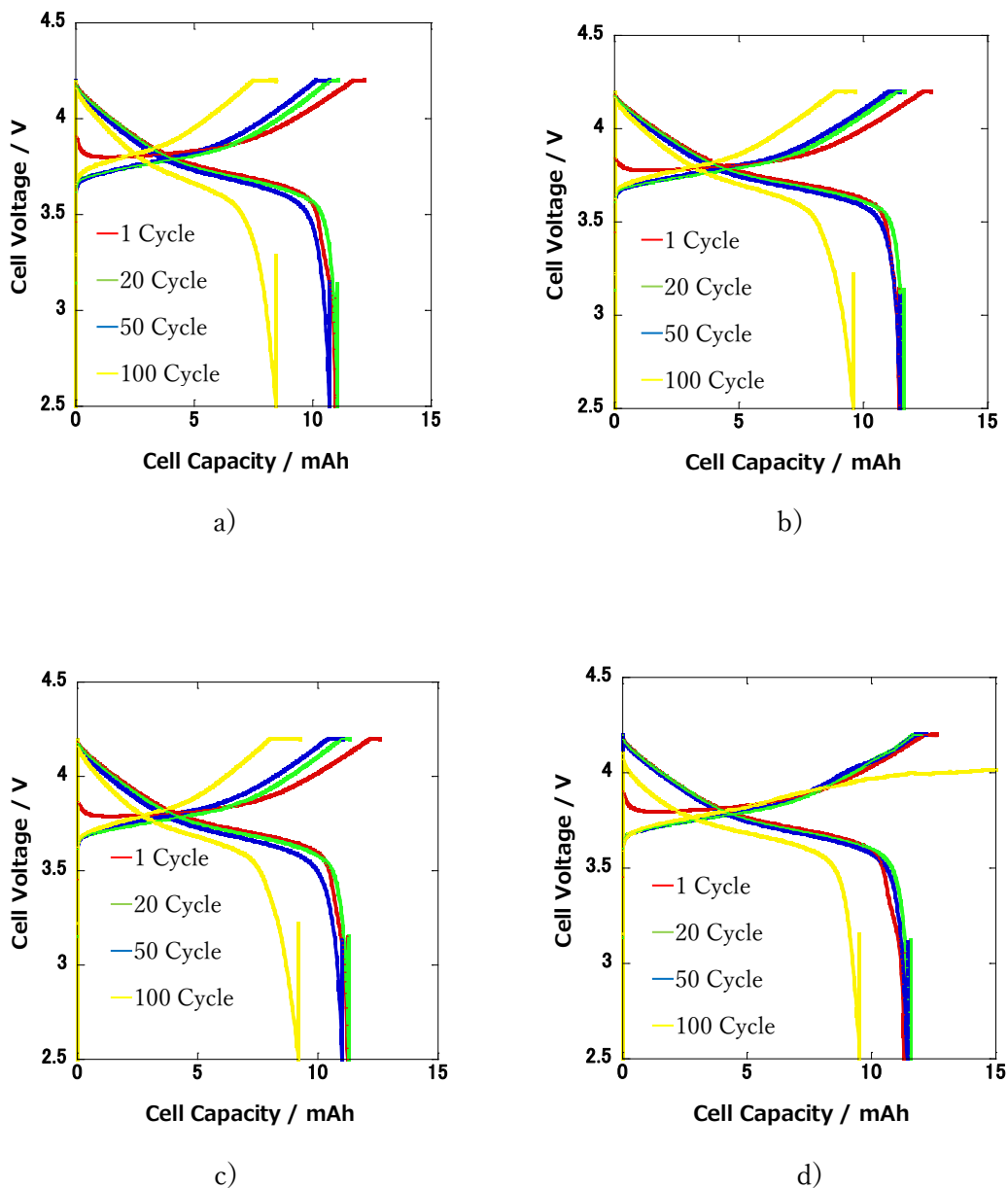


Fig.3.3 シリカ量を変えて作製した 3DOM セパレーターの充放電サイクル曲線
 a) シリカ量 5 g, b) 9 g, c) 11 g, d) 13 g

Fig.3.3 のサイクル試験結果より、全てのセルにおいて 100 サイクルにおいて容量は初期容量比で約 7 割程度に減少した。シリカ混合量の中では 9 g で作製した 3DOM セパレーターを用いたセルが最もサイクル容量を保持することが確認された。また、シリカ量 13 g の 3DOM セパレーターを用いたセルでは、100 サイクルの充電時において規定の電圧まで充電されない傾向が見られた。

3.2.2 小径サイズのシリカを添加した 3DOM セパレーターのサイクル特性への影響

Fig.3.4 に 300 nm 粒子サイズ 9 g へ 100 nm のシリカを添加した場合の SEM 写真を示す。

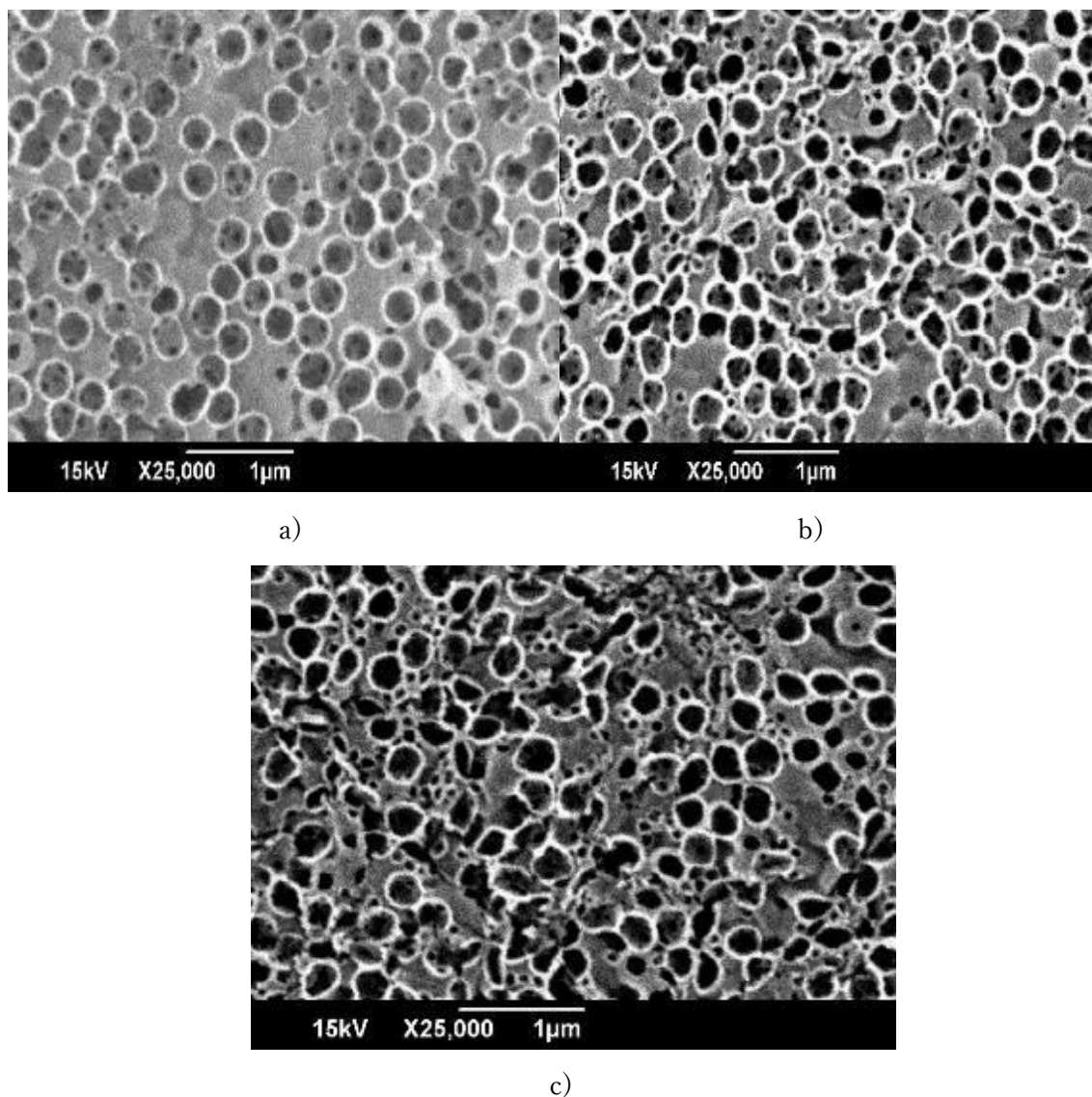


Fig.3.4 100 nm シリカを添加した 3DOM セパレーターの表面 SEM 写真

a) 100 nm シリカ量 0 g, b) 1 g, c) 2 g

100 nm 粒子サイズのシリカを添加すると、表面上に 300 nm 粒子で形成された孔以外に 100 nm シリカで形成されたと思われる小さい孔が確認され、小さい孔は 100 nm 粒子サイズのシリカの添加量を増やすと増加した。また、100 nm シリカ添加なしと比べて、300 nm サイズの孔形状が球形ではなく変形していることが見てわかる。

次に、作製した 3DOM セパレーターの接触角を測定した (Fig.3.5)。接触角は、100 nm 粒子サイズのシリカ添加量に関係なく、ほぼ同等の数値であった。

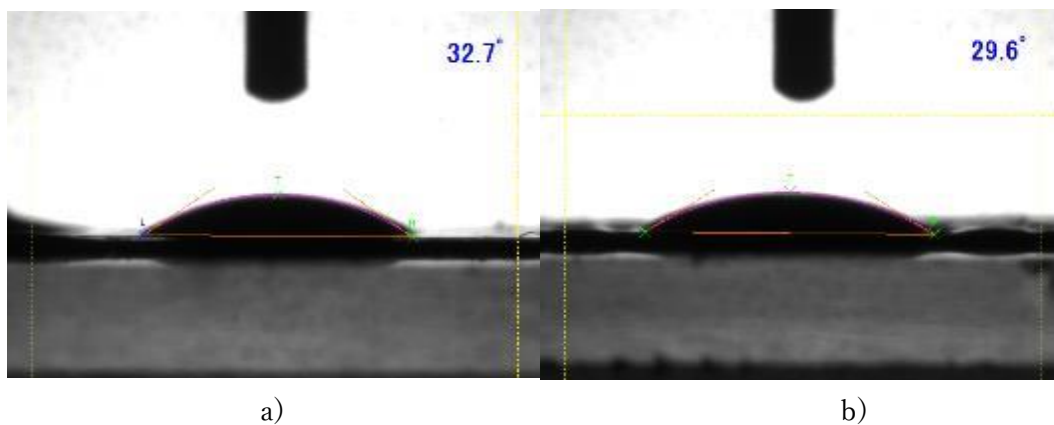


Fig.3.5 3DOM セパレーター接触角 a) 100 nm シリカ添加量 1 g, b) 2 g

上記の 3DOM セパレーターを用いてラミネートセルを作製し、充放電サイクル試験を行った結果を Fig.3.6 に示した。

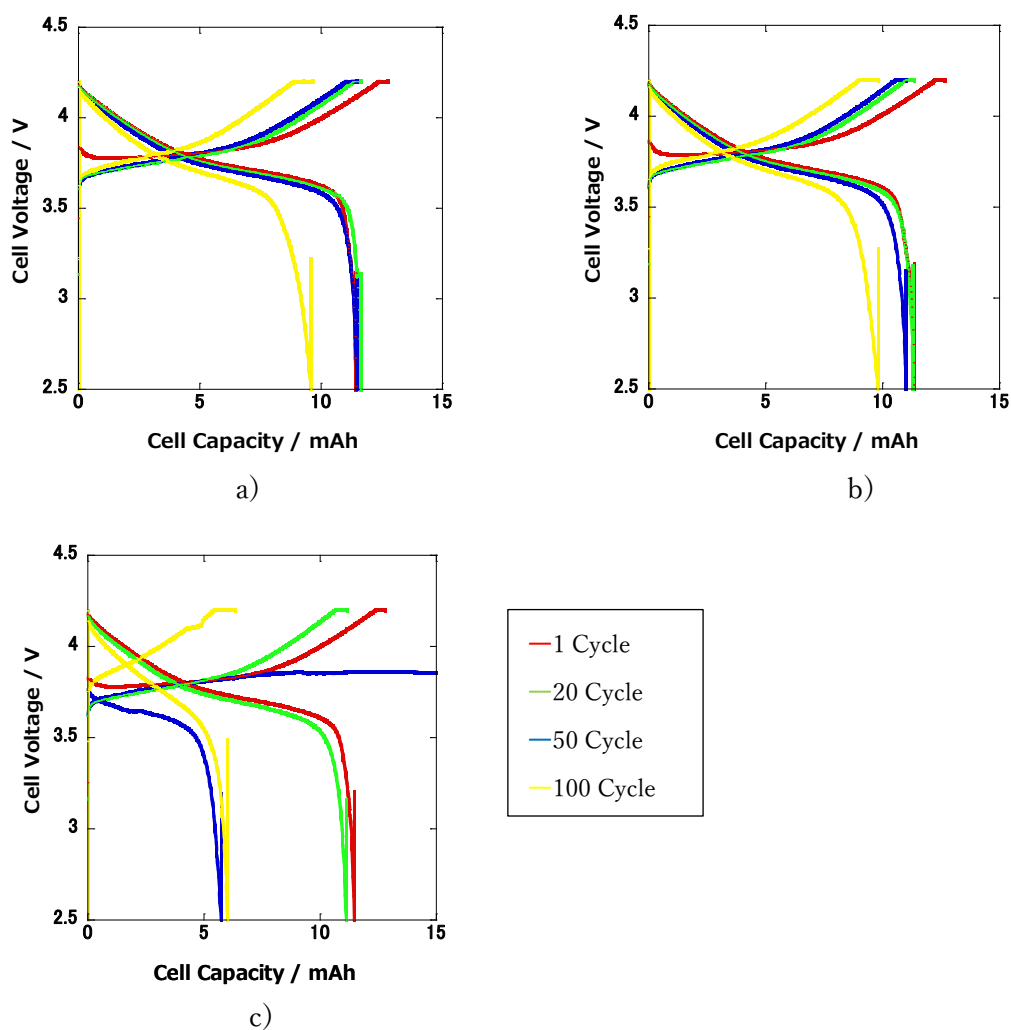


Fig.3.6 100 nm シリカを添加した 3DOM セパレーターの充放電サイクル曲線

a) 100 nm シリカ量 0 g, b) 1 g, c) 2 g

Fig3.6の結果より、100 nm 粒子サイズのシリカを 2 g 添加した 3DOM セパレーターでは、50 サイクルにおいて、初期容量と比べて約半分の容量となり、規定の電圧に充電されていないことが確認された。孔が多く空いていると孔同士が連結して大きな穴となり、その中にリチウムデンドライドが形成されて、正極側へ到達し、ショートする可能性も考えられることから、たとえ小さい孔であっても多ければいいというわけではないことが分かった。添加なしと比べると、1g 程度添加することでサイクル容量は初期容量を保持しやすくなることが確認された。

3.4 まとめ

更なるサイクル特性の向上を目的に、シリカ混合量を変えて 3DOM セパレーターを作製し、作製したセパレーターを用いてラミネートセルを作製して、充放電サイクル特性を比較した。全てのセルにおいて、100 サイクル後の容量は初期容量比で約 7 割程度に減少した。更に、シリカ混合量 13 g の 3DOM セパレーターを用いたセルでは、100 サイクルの充電時において規定の電圧まで充電されないことが確認された。これは、穴を多く開けてしまうと表面から内部にかけて大きな孔が形成され(Fig.3.1 (d))、第 2 章で示した 2500 nm 口径サイズの 3DOM セパレーターを用いたセルと同様に、リチウムデンドライドがセパレーター中を通して正極側まで成長し、負極と内部短絡を起こしたことで電圧が充電されない挙動に至った可能性が考えられる。

また、粒子サイズ 300 nm のシリカ 9 g とともに、100 nm 粒子サイズのシリカをそれぞれ 1 g、2 g 混合した 3DOM セパレーターの作製し、ラミネートセルを作製して、充放電サイクルを行った。Fig3.6の結果より、100 nm 粒子サイズのシリカを 2 g 添加した 3DOM セパレーターでは、50 サイクルにおいて、規定の電圧に充電されず、放電容量は初期容量と比べて約半分の容量に減少した。先ほどのシリカ混合量 13 g の場合と同様、孔が多く空いているとリチウムデンドライドによる正極とショートの可能性も考えられ、たとえ小さい孔であっても多ければいいというわけではないことが確認された。添加なしと比べると、1 g 程度添加することでサイクル容量は初期容量を保持しやすくなった。このことから、シリカ添加量や異なるサイズのシリカを加えることによりセパレーター表面上の孔形状や大きさが変わり、サイクル特性へ影響を及ぼすことが確認された。

第4章 電解液の最適化によるリチウム溶解析出の安定化

4.1 目的

充放電サイクルにおけるリチウム溶解析出の安定化を図ることを目的に、3DOM セパレーターを用いた場合の最適な電解液を調べた。イオン液体 EMIFSI およびリチウムイオン電池に用いられている電解液として 1mol/l-LiPF₆ を使用した場合の充放電サイクル特性を高濃度電解液と比較した。

4.2 実験方法

4.2.1 電解液の調合

EC とエチルメチルカーボネート (EMC) を 3:7 モル比で混合した溶媒へ 1 mol/l のヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を加えた電解液 (東京化成工業株式会社製) へ 3wt%-FEC を添加し、一晩混合して使用した。

また、EC の代わりにイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド (EMIFSI) イオン液体を用い、LiFSI:EMIFSI (1:1.65) に混合した電解液についても検討した。LiFSI と EMIFSI は 1:1.65 モル比で測り取り、一晩混合した。調合は、露点-75°C以下のドライ雰囲気中で行った。

4.2.2 ラミネートセル作製と電気化学測定

ラミネートセル作製、電気化学測定は、第2章の実験方法と同様に行った。なお、セパレーターには、2章の実験方法にて記載した 3DOM PI セパレーター300 nm 口径品を使用した。また、EMIFSI 電解液の試験では、正極に 20 μm 厚みのアルミ箔に塗布した 1.9 mAh·cm⁻² の NCM523 使用し、比較で試験した LiFSI:EC (1:2) +3wt%-FEC 電解液についても同様の正極を使用した。

4.3 結果および考察

4.3.1 1mol/l-LiPF₆ 電解液の検討

リチウムイオン電池へ使われている電解液として 1mol/l-LiPF₆ を用いてラミネートセルを作製し充放電サイクル試験を行った結果を Fig.4.1 に示す。比較として、高濃度電解液 LiFSI:EC (1:2) へ 3wt%-FEC を混合した電解液を用いた結果も示す。

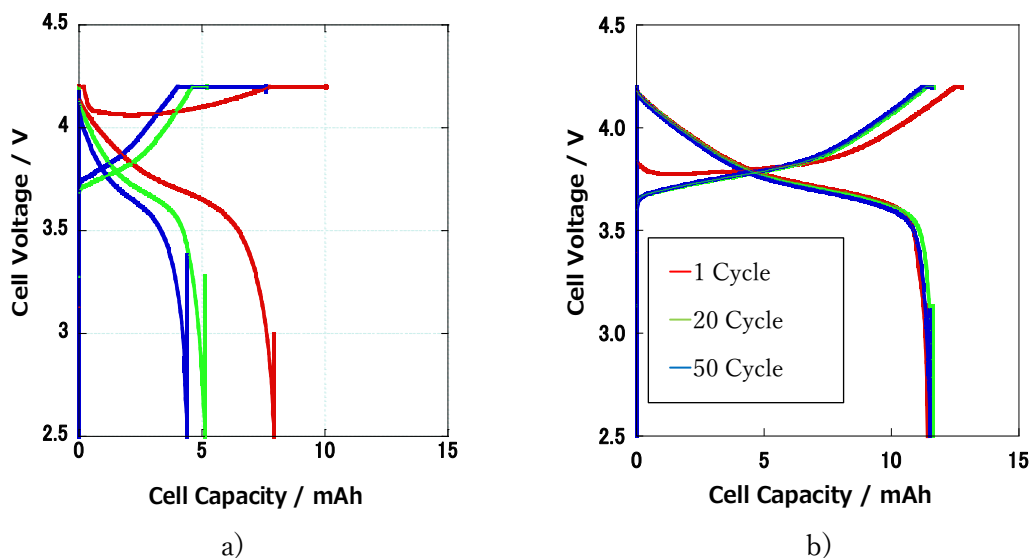


Fig4.1 充放電サイクル試験

a)1mol/l-LiPF₆ b)LiFSI:EC(1:2)+3wt%-FEC

Fig.4.1 に示す通り、1mol/l-LiPF₆を用いたラミネートセルでは、初期サイクルから理論値の放電容量が出ておらず、充電カーブも通常と異なる挙動を示した。サイクルを繰り返すと容量はさらに減少し 50 サイクルでは約 4mAh と理論容量の約 1/3 となった。一方、LiFSI:EC(1:2)+3wt%-FECを用いたラミネートセルでは初期に理論値の放電容量を示し、50 サイクルにおいても初期容量を保持した。このことから、通常用いられているリチウムイオン電池の電解液をそのまま LMB へ適用することは難しいと考えられる。

4.3.2 EMIFSI 電解液の検討

イオン液体 EMIFSI を適用した LiFSI:EMIFSI (1:1.65) を用いてラミネートセルを作製し充放電サイクル試験を行った結果を Fig.4.2 に示す。比較として、高濃度電解液 LiFSI:EC (1:2) +3wt%-FEC 用いたラミネートセルの結果を示す。

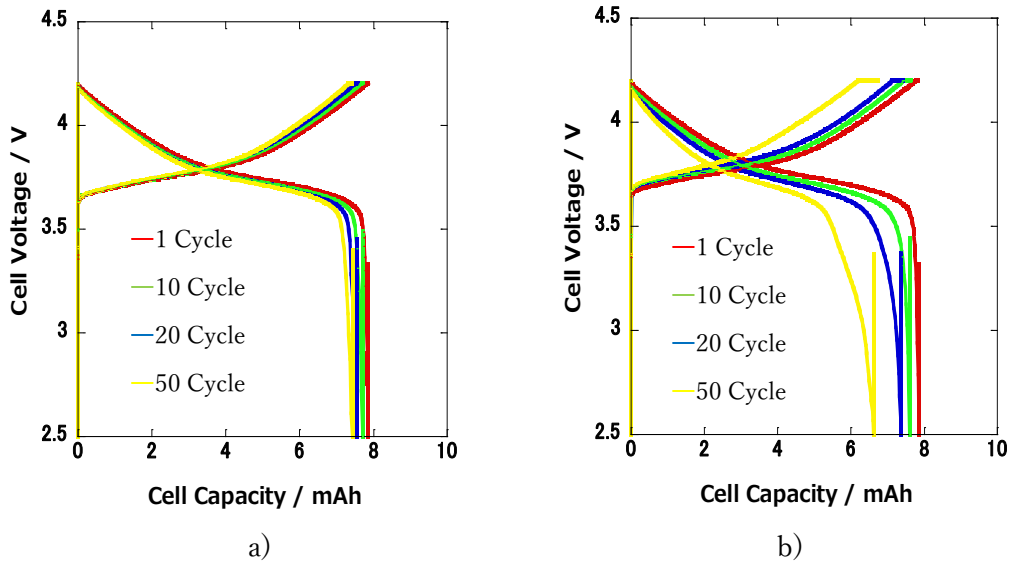


Fig.4.2 充放電サイクル試験

a) LiFSI:EMIFSI (1:1.65) b) LiFSI+EC(1:2)+3wt%-FEC

この結果より、EMIFSI イオン液体を使用した系は、LiFSI:EC (1:2) +3wt%-FEC と比べて初期から 50 サイクルまで容量劣化はなく良好なサイクル特性を示し、充電カーブも初期とほぼ変わりなく安定した挙動を示した。このことから、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、今後配合比を変えるなどの検討により更なるサイクル特性向上が期待される。

4.4 まとめ

リチウムイオン電池へ使われている電解液として 1mol/l-LiPF₆ を用いてラミネートセルを作製し充放電サイクル試験を行った。その結果、1mol/l-LiPF₆ を用いたラミネートセルでは、初期サイクルから容量が出ておらず、充電カーブも通常と異なる挙動を示した。サイクルを繰り返すと容量はさらに減少し 50 サイクルでは約 4 mAh と理論容量の約 1/3 となった。一方、EC:LIFSI(1:2)3wt%-FEC を用いたラミネートセルでは初期は理論容量を発現し、50 サイクルにおいても初期容量を保持した。このことから、通常用いられているリチウムイオン電池の電解液をそのまま LMB へ適用することは難しいと考えられる。

また、イオン液体 EMIFSI を用いて調合した LiFSI:EMIFSI (1:1.65) を用いてラミネートセルを作製し充放電サイクル試験を行った。EMIFSI イオン液体を使用した系は、LiFSI:EC (1:2) +3wt%-FEC と比べて初期から 50 サイクルまで容量劣化はなく良好なサイクル特性を示した。このことから、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、今後配合比を変えるなどの検討

により更なるサイクル特性向上が期待される。高濃度電解液が使用できる 3DOM セパレーターとの組み合わせで、近年新たに開発されている高濃度電解液を適用することで、更なる LMB のサイクル特性向上の可能性が開けた。

第5章 総括

産業革命以降、人類の繁栄のために行ってきた活動は、地球温暖化などの地球の気候変動へ影響を及ぼしてきた。次の世代により良い環境を取り戻すため、各国は低炭素社会づくりの取り組みを加速していかなければならない。日本は、2030年に2013年比46%の温室ガスの削減を目標としており、日本の二酸化炭素排出量が産業部門の次いで多い、運輸部門の排出量も大幅な削減が求められる。2030年までにはEVやハイブリッドカーの割合を5~7割とし、2050年には1 kmあたりの温室効果ガス排出量を2010年比で9割程度削減を目指しており、これを達成するためには電池の技術革新が必要となってくる。このため、2030年にEVおよび電池パックの性能目標を、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 $500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ を目標として、車載用電池の技術が急速に進化している。そして、更なるブレークスルーが、車の電動化のつまりは温室効果ガス低減のカギを握っている。

リチウムイオン電池は、現在、自動車業界においてカーボンニュートラル実現に向けて大きな役割を担っているが、EVの本格的な普及に必要な走行距離の拡大に対して、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。

リチウムイオン電池の約10倍の理論容量を有するリチウム金属電池(LMB)は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おいて、負極上にリチウムデンドライドが成長してセパレーターを貫通して内部短絡を生じ、最悪発火に至ることが知られており、実用化にはこの課題を解決する必要がある。

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。

第1章では、環境課題、環境自動車における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。

第2章では、サイクル安定性が期待される高濃度電解液LiFSI/ECと3DOMセパレーターを組み合わせるLMBラミネート型フルセルを作製し、リチウムイオン電池で汎用されているPP+PEセパレーターを用いたフルセルとサイクル特性を比較した。その結果、PP+PEセパレーターを用いたラミネートセルでは50サイクル後において初期容量の半分まで容量が低下したが、3DOM PIセパレーターを使用したラミネートセルは50サイクル後において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 PIセパレーターにおける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 PI セパレーターではサイクル直後に容量低下がみられ、ほとんど容量を示さなくなったが、300 nm、1000 nm 口径サイズの 3DOM PI セパレーターでは 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い。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すると考えられた。

第 3 章では、更なるサイクル特性の向上を目的に、シリカ混合量を変えて 3DOM セパレーターを作製し、ラミネートセルを作製し、充放電サイクルを評価して特性を比較した。全てのセルにおいて 100 サイクルにおいて容量は初期容量比で約 7 割程度に減少した。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。このことから、3DOM セパレーター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 セパレーターを作製し、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 サイクル後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、小径の粒子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、リチウムイオン電池へ使われている電解液として 1mol/l-LiPF₆ を用いてラミネートセルを作製し充放電サイクル試験を行った。その結果、1mol/l-LiPF₆ を用いたラミネートセルでは、初期サイクルから理論容量は得られず、充電カーブも通常と異なる挙動を示した。サイクルを繰り返すと容量はさらに減少し、50 サイクル後では理論容量の約 1/3 となった。一方、LiFSI+EC(1:2)3wt%-FEC を用いたラミネートセルでは初期は理論容量を発現し、50 サイクル後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。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、充放電サイクル時におけるリチウム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に大きく影響を受け、長期の充放電サイクルにおいて容量が維持されるためには、均一な電流分布が起こる環境をセパレーターによって整えることができる

かが重要になってくることが確認された。電解液の観点からも不均一な電流分布とならないためにセパレーターへの濡れ性や電気化学的安定性、被膜安定性などが求められることも確認できた。

また、セパレーターや電解液の最適化により負極近傍の電流分布を均一にすることは可能であり、3DOM セパレーター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向上が図られ、高エネルギー密度を有する LMB の車載適用に向けての可能性を見出した。

今回、電解液に関して、EMIFSI の充放電サイクルにおける容量保持が良好であった理由を考察するまでには至らなかったが、負極の被膜状態やセパレーターと負極間における電流分布どのような状態であることがサイクル性能向上につながるのか、以上の点を探求していくことで更なる LMB サイクル性能の向上につながるのではないかと、今後の研究に期待したい。

参考文献

- [1] [第 21 回締約国会議 \(COP21\) | JCCCA 全国地球温暖化防止活動推進センター](https://www.jccca.org/cop/cop21)
<https://www.jccca.org/cop/cop21>
- [2] [環境省_国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 \(COP21\) 及び京都議定書第 11 回締約国会合 \(COP/MOP11\) の結果について \(env.go.jp\)](https://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/)
<https://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/>
- [3] [気象庁 Japan Meteorological Agency \(jma.go.jp\)](https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar6/index.html)
<https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar6/index.html>
- [4] [国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議 \(COP26\)、京都議定書第 16 回締約国会合 \(CMP16\)、パリ協定第 3 回締約国会合 \(CMA3\) 等 | 外務省 \(mofa.go.jp\)](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page24_001540.html)
https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page24_001540.html
- [5] [国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議 \(COP26\)、京都議定書第 16 回締約国会合 \(CMP16\) 及びパリ協定第 3 回締約国会合 \(CMA3\) の結果について | 報道発表資料 | 環境省 \(env.go.jp\)](https://www.env.go.jp/press/110207.html) <https://www.env.go.jp/press/110207.html>
- [6] [温室効果ガス排出・吸収量算定結果 | 温室効果ガス排出・吸収量等の算定と報告 | 環境省 \(env.go.jp\)](https://www.env.go.jp/)

- <https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/index.html>
- [7] [\[調査報告書\] リチウムイオン電池の劣化挙動調査 | 提案書 | 低炭素社会戦略センター \(jst.go.jp\)](#) <https://www.jst.go.jp/lcs/proposals/fy2019-sr-01.html>
- [8] [自動車新時代戦略会議 中間整理 \(METI/経済産業省\) \(2018\)](#)
https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/jidosha_shinjidai/20180831_report.html
- [9] [環境：運輸部門における二酸化炭素排出量 - 国土交通省 \(mlit.go.jp\) \(2022\)](#)
https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
- [10] 物質構造科学研究所東京電機大学発表のプレスリリース ニュース (2015)
<https://www2.kek.jp/imss/news/2015/topics/0609Li-ion/>
- [11] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013
<https://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>
- [12] 自動車新時代戦略会議 (第1回資料) (2018)
https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/jidosha_shinjidai/pdf/001_01_00.pdf
- [13] [産総研：電流密度、寿命を飛躍的に改善し、大容量のリチウム金属電極を実現 \(2022\)](#)
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20220125/pr20220125.html
- [14] R. Mogi, M. Inaba, S. K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc., 149, A1578 (2002).
- [15] H. Wang, J. He, J. Liu, S. Qi, M. Wu, J. Wen, Y. Chen, Y. Feng, and J. Ma, Adv. Funct. Mater., 31, 2002578 (2021)
- [16] Article by Julie Stewart Illustration by Joy Smoker April 05, 2018
<https://www.udel.edu/udaily/2018/april/bingqing-wei-lithium-dendrites-batteries-nanoletters/>
- [17] S. K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, Electrochem. Solid-State Lett., 6, A13 (2003).

- [18] S. K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 175, 540 (2008).
- [19] Y. Yamada, Y. Takazawa, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, 114, 11680 (2010).
- [20] Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe, and A. Yamada, *Chem. Commun.*, 49, 11194 (2013).
- [21] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5039 (2014).
- [22] Y. Yamada, K. Usui, C. H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa, and A. Yamada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 10892 (2014).
- [23] S. K. Jeong, H. Y. Seo, D. H. Kim, H. K. Han, J. G. Kim, Y. B. Lee, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, 10, 635 (2008).
- [24] L. Suo, Y. S. Hu, H. Li, M. Armand, and L. Chen, *Nat. Commun.*, 4, 1481 (2013).
- [25] J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J. G. Zhang, *Nat. Commun.*, 6, 6362 (2015).
- [26] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, 350, 938 (2015).
- [27] Y. Yamada, C. H. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, and A. Yamada, *ChemElectroChem*, 2, 1687 (2015).
- [28] D. W. McOwen, D. M. Seo, O. Borodin, J. Vatamanu, P. D. Boyle, and W. A. Henderson, *Energy Environ. Sci.*, 7, 416 (2014).
- [29] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, E. Watanabe, K. Takada, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nat. Energy*, 3, 22 (2018).

- [30] J. Takeyoshi, N. Kobori, and K. Kanamura, *Electrochemistry*, 88, 540 (2020).
- [31] J. Alvarado, M. A. Schroeder, M. Zhang, O. Borodin, E. Gobrogge, M. Olguin, M. S. Ding, M. Gobet, S. Greenbaum, Y. S. Meng, and K. Xu, *Mater. Today*, 21, 341 (2018).
- [32] X. Fan, L. Chen, X. Ji, T. Deng, S. Hou, J. Chen, J. Zheng, F. Wang, J. Jiang, K. Xu, and C. Wang, *Chem*, 4, 174 (2018).
- [33] Y. Maeyoshi, H. Munakata, S. Miyamoto, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, 350, 103 (2017).
- [34] Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, 350, 103 (2017).
- [35] H. Munakata, D. Yamamoto, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, 178, 596 (2008).
- [36] Y. Shimizu and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, 166, A754 (2019).
- [37] M. Nagasaki and K. Kanamura, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 3896 (2019).
- [38] M. Olschewski, R. Gustus, O. Hofft, A. Lahiri, and F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 121, 2675 (2017).
- [39] X. Ren, S. Chen, H. Lee, D. Mei, M. H. Engelhard, S. D. Burton, W. Zhao, J. Zheng, Q. Li, M. S. Ding, M. Schroeder, J. Alvarado, K. Xu, Y. S. Meng, J. Liu, J. G. Zhang, and W. Xu, *Chem*, 4, 1877 (2018).
- [40] DOI: 10.18957/rr.5.2.214 SPring-8 利用研究成果集 Section B 214 2013A1296
https://www.jstage.jst.go.jp/article/springresrep/5/2/5_214/_pdf/-char/ja

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご指導ならびにご支援ご協力を頂いたこと、個々に深く感謝申し上げます。特に、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 エネルギー変換化学研究室 教授 今西誠之先生、准教授 森大輔先生、助教 田港聡先生に厚く御礼申し上げます。

また、実験データ取得などご協力頂きましたエネルギー変換化学研究室の皆様には深く感謝を申し上げます。中でも市川貴之先生には多くのサポートを頂き感謝申し上げます。

本研究の機会を与えてくださった東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 教授 金村聖志先生、助教 棟方裕一先生、実験データ取得にご協力頂いた武吉潤也様、須藤良太様、大賀 慎之輔様に深く感謝申し上げます。