

論文の内容の要旨

論文題目 Study on control of electrode / electrolyte interfaces in Li-metal secondary batteries
(金属リチウム二次電池における電極 - 電解質界面制御に関する研究)

氏 名 越川 裕幸

高エネルギー密度を有する二次電池の開発は、電気自動車に代表される次世代自動車の普及や、再生可能エネルギーの利用促進を図る上で重要である。高い還元力と大きな容量を有する金属リチウム(Li)は、次世代二次電池の有望な負極候補材料の一つである。しかしその実用化に向けては、電解液との副反応による充放電効率の低下、充放電に伴う電極/電解質界面抵抗の増加、樹状 Li 結晶の成長による電池短絡などの課題を克服しなければならない。Li 負極に係るこれらの課題を解決する試みとして、現在、以下の二つの方策が主に検討されている。第一の方策は、Li 伝導性に優れ、絶縁性で、適度な弾性を有する良質な固体状皮膜 (Solid Electrolyte Interface : SEI) を負極界面に形成することである。これまで、電解液や添加物の種類が SEI 層の物性に及ぼす影響について様々な検討がなされてきたが、充放電効率や稼働電流密度・容量などの点で実用の目処が立っていないのが現状である。さらに、Li 空気電池のような開放系においては、水や二酸化炭素などの大気成分が電極反応の素過程や SEI 層の組成などに予期せぬ影響を及ぼすと予想されるが、その定量的な知見は決定的に不足している。もう一つの方策は、従来の非水系電解質に代わり、金属 Li に対して安定な固体電解質の利用を図るものである。しかし、固固界面の機械的柔軟性や物質拡散挙動は固液界面とは大きく異なり、固固界面での Li の析出溶解反応 (充放電反応) に対する体系的理解は未だ得られていない。

こうした背景を踏まえ、本研究では、固液界面および固固界面における Li 析出溶解反応の理解を深め、これらの界面の制御指針を得ることを目的とした。固液界面については、Li 空気電池のような開放系での実電池稼働条件を想定し、混入水分が負極および正極界面反応に及ぼす影響について定量的に調べた (第 2 章)。固固界面については、電気化学インピーダンス法を用いて固体間に埋もれた界面を非破壊的に解析し、Li 析出溶解反応に伴う界面電荷移動抵抗の動的变化を追跡した (第 3・4 章)。

第 1 章では、本論文の序章として、研究背景や目的について述べた。

第 2 章では、混入水がリチウム析出溶解反応のクーロン効率に及ぼす影響について検証した。Li 空気電池において、大気開放された正極から混入する水分は、正極反応特性に様々な影響をもたらすことが知られている。一方で、Li 負極においては、関連する定量的知見

は限られている。そこで本章では、Li 空気電池における代表的な溶媒であるテトラグライム(TEGDME)中において、混入水が Li 析出-溶解反応クーロン効率(CE)に及ぼす影響を検証した。電気化学測定には、ニッケル箔、Li 箔をそれぞれ作用極、対極に用いたコインセルを用いた。ニッケル基板に 0.1 mA/cm^2 で 20 h Li を析出させ、その後 Li の溶解・析出を 0.1 mA/cm^2 で各々 2 h 行った。金属 Li 溶解時の電圧が 1 V (vs. Li/Li⁺)に達した時点でサイクル試験を終了し、その時点までのサイクル数から CE を算出した。電解液には、1 M LiFSI-TEGDME を用いた。またこれらに予め一定量の水分を加えることで、水分含有電解液を調製した。電解液中水分濃度($C_{\text{H}_2\text{O}}$)はカールフィッシャー滴定法により算出した。まず 1 M LiFSI-TEGDME について CE の $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性を調べた。 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ が 30 ppm 以下の場合に 40~60%の範囲にあった CE は、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ を 1000 ppm 付近まで増やすと約 80%まで増加した。それ以上の $C_{\text{H}_2\text{O}}$ では CE は急激に減少し、サイクル初期段階で Li 析出過電圧の急激な増大や短絡が高確率で見られるようになった。次に上述の CE 変化の原因を明らかにするために、XPS により析出 Li 表面 (SEI 層) の化学組成を調べた。SEI 層の構成元素は Li (50~70%)と酸素(20~40%)が大部分を占めていたが、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加に伴い酸素比率が高いことが確認された。 $C_{\text{H}_2\text{O}} < 1000 \text{ ppm}$ では $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 増加に伴い Li₂O 成分が増大し、Li₂O の有する弾性の高さが CE 上昇の一因となったと考えられる。 $C_{\text{H}_2\text{O}} > 1000 \text{ ppm}$ では $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 増加に伴い LiOH 成分が増大し、また局所的に凝集した Li 析出物が確認された。これは、 $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2$ の反応により生成した絶縁性の LiOH により、電極への均一かつ円滑な Li 輸送が妨げられ Li の局所析出が起きたことを示している。このような局所的な体積変化により被膜崩壊が起き、電解液との副反応による金属 Li の更なる消費が生じたために、CE が低下したと考えられる。以上の検討より、テトラグライム電解液中では、1000 ppm 程度を上限とし、混入水により CE が増加することが明らかになった。

第 3・4 章では、リチウム析出溶解反応に伴うリチウム/固体電解質界面の電荷移動抵抗の観測と制御を行った。イオン伝導度と還元耐性に優れる Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ)は、金属 Li 電池の固体電解質として有望なものの一つである。しかし、Li/LLZ 界面の電荷移動抵抗(R_{int})は数百~数千 $\Omega \text{ cm}^2$ と非常に高く、これまでに R_{int} の低減に向けて電解質粒径制御や界面への緩衝層導入など様々な検討がなされてきた。固液界面における値(~数十 $\Omega \text{ cm}^2$)に匹敵する事例も報告されているが、実電池として機能可能な水準に近づくには、Li の析出溶解サイクル中の R_{int} の動的変化の理解に基づいた方策が不可欠である。しかしながら、固固界面では電極 - 電解質が物理的に強く接着していることに起因して界面の直接観察が困難であり、このことが有効な方策を立てる上での妨げとなっている。近年になり、Li/LLZ/Li 対称二極セルにおいて AC インピーダンス法を用いて R_{int} の動的変化を追跡した報告がなされるようになってきたが、この方法では両極で同時に進行する Li の析出・溶解過程におけるインピーダンス成分が不可分であり、 R_{int} の動的変化が Li 析出・溶解のどちらに由来するものかの判別が不可能である。そこで第 3 章では、三極系 AC インピーダンス法を採用し、Li 析出および溶解それぞれの過程における R_{int} の動的変化を切り分けて調べた。さらに第 4 章

では、実電池への適用を見据え、析出溶解サイクル中の R_{int} 値の増加抑制を目指し、Li/LLZ 界面への緩衝層導入がもたらす効果について検証した。固相法により合成した LLZ 粉末を 1200 °C で 24 h 焼結させ、LLZ 電解質ペレットを得た。ペレットに Li 箔（作用極・対極・参照極）を貼り合わせ三極セルを組んだ。その後、Li/LLZ 界面の密着度を高めるために 100 °C で 4 h セルを保持した。Li/LLZ 界面への緩衝層の導入は、セルを組む前に LLZ 表面にスパッタ法により金を成膜することで行った。サイクル試験は 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で行い、インピーダンス測定は、サイクル試験の間に一定時間間隔で行った。50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 1 時間周期の Li 析出溶解サイクルを行ったところ、Li の溶解（Li が Li 電極から LLZ に移動）時に R_{int} が増大し、それに続く析出（Li が LLZ から Li 電極に移動）時に減少した。こうした挙動は、Li 溶解時に固固界面に空隙が形成し、後続の析出反応時にその空隙が埋まったことに起因すると考えられる。しかし、4 時間周期に延長しサイクル試験を行うと、溶解時の R_{int} 増大が顕著になり、後続の析出時に樹状 Li 結晶の成長による電池短絡が生じた。上記検討により、金属 Li 負極に対して固体電解質を用いるためには、Li 溶解時の固固界面での空隙成長を抑制する方が必要であることが明らかになった。次に Li 溶解時の固固界面での空隙成長抑制を企図して、界面へ成膜により金層を導入した。貼り合わされた Li 箔中へと金が拡散することで R_{int} が低下していくことが分かった。定常状態に達した後に 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 1 時間周期の Li 析出溶解サイクルを行ったところ、溶解反応時の R_{int} 増加がおよそ半減し、溶解に伴う空隙成長抑制が示唆された。その他、セル圧や成膜金属種が R_{int} のサイクル中変化に及ぼす影響の検証結果より、界面へ成膜法により金層導入を行った際の R_{int} 低減は、①Li-Au 固溶体の形成による物性変化（電極 - LLZ 間の濡れ性向上など）、②成膜法による電極作製に伴う電極/LLZ 接触面積の増大、の二つが起源となって起きたものと考えられる。

第 5 章では、本論文の総括および今後の展望について述べた。本研究では、有望な負極候補材料である金属 Li の次世代二次電池への搭載を見据え、固液界面および固固界面における Li 析出溶解反応の制御指針を得ることを目的に研究を実施した。Li 空気電池を想定した固液界面の研究（第 2 章）においては、1000 ppm 程度を上限とし、混入水の存在により Li 析出溶解反応のクーロン効率が上昇することを見出した。本結果は、開放系における負極反応制御に対する大気混入成分の有効活用や、セパレーターなどの水分混入制御部材への要求性能緩和などの可能性を示しており、実用 Li 空気電池の設計指針の確立に大きく寄与するものである。一方、固固界面の研究（第 3・4 章）においては、Li 溶解時の空隙成長に起因する界面電荷移動抵抗の抑制が重要であることを明らかにした。また、Li/LLZ 界面への成膜法による金緩衝層導入が、空隙成長に伴う界面抵抗増大の抑制に有効な方策であることを示した。界面物性・界面接触面積の双方からの寄与を切り分けて充放電中の動的挙動を捉え、界面制御方策を選定することで、全固体 Li 金属電池、さらには固体状の負極保護層を有する Li 空気電池の実用化が大きく加速されることが期待される。