

審査の結果の要旨

氏 名 越川 裕幸

高い還元力と大きな容量を有する金属リチウム(Li)は、二次電池の高エネルギー密度化に向けた有望な負極材料の一つである。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や、樹状 Li 結晶の成長による電池短絡などの課題を克服する必要がある。これらの課題を解決するため、これまでに以下の二つの方策が検討されている。第一は、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被膜を負極界面に形成することである。Li 空気電池のような開放系では、水や二酸化炭素などの大気成分が被膜特性に予期せぬ影響を及ぼすが、実電池設計に資する定量的知見は不足している。第二は、金属 Li に対して安定な固体電解質を利用することである。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のそれとは大きく異なるため、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得られていない。

こうした背景より、本論文は、Li 析出溶解反応に伴う固液界面・固固界面の動的变化に対する理解を深め、これらの界面の制御指針を得ることを目的としている。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動条件を想定し、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検証を行っている。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することにより、Li 析出溶解反応に伴う界面抵抗の動的变化を追跡している。

第 1 章は本論文の序論であり、研究の背景や目的について述べている。

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を検証した結果を述べている。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中において、混入水濃度と Li 析出-溶解反応クーロン効率の関連を調べた結果、水分濃度が 1000 ppm 付近においてクーロン効率は約 80%の極大値を示すことを見出している。各種分析法により Li 析出物表面被膜の化学組成および Li 析出物の形態を調べたところ、水分濃度 1000 ppm 以下では水分濃度増加に伴い Li_2O 成分が増大することを明らかとし、 Li_2O の有する弾性の高さがクーロン効率上昇の一因であると考察している。一方、水分濃度が 1000 ppm 以上では水分濃度増加に伴い LiOH 成分が増大し、また局所的に凝集した Li 析出物が存在することを確認している。絶縁性の LiOH の存在により電極への均一な Li 輸送

が妨げられ、Li の局所析出による被膜崩壊とそれによる金属 Li と電解液との副反応が生じることにより、クーロン効率が低下したと結論している。

第 3 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を調べた結果を述べている。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は、金属 Li 電池への搭載が期待される有望な固体電解質材料であるが、実用化へは電池内部抵抗の低減の方策が必要である。本研究では、三極系 AC インピーダンス法を採用することにより、Li 析出および溶解それぞれの過程におけるリチウム／固体電解質界面抵抗の動的变化を調べている。界面抵抗は Li の溶解時に増加し、析出時に減少することが確認され、サイクル数の増加に伴い溶解時の抵抗増大が顕著になることを明らかにしている。こうした挙動は、Li 溶解／析出時に固固界面において空隙が成長／収縮することに起因すると考察している。

第 4 章ではリチウム／固体電解質界面への緩衝層導入がもたらす効果について検証している。Li 溶解時の固固界面での空隙成長抑制を意図して、スパッタ法により金属層を導入したところ、溶解反応時の界面抵抗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。その他得られた実験結果を総合的に検討することにより、界面への金属層導入による界面抵抗低減は、①Li-Au 固溶体の形成、②電極作製に伴う電極/電解質接触面積の増大、の二つが起源となって起きたものと結論している。

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ている。

以上、本論文では、金属 Li 電極を用いる二次電池において、固液界面では適切な濃度の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、固固界面では、Li 溶解時の空隙成長に起因する界面抵抗増加の抑制が重要であり、界面への緩衝層導入がその抑制に有効であることを明らかにしている。これらの成果は、金属 Li 電極二次電池特性の向上および安定化の制御指針を明確に示すとともに、異物質界面での電気化学反応の解明に重要な知見を与えるものであり、固体電気化学、材料物性科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。