

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

Investigation on Coupling Phenomena between Morphological Variations and Mass Transfer Rate on Lithium Metal Negative Electrode for Rechargeable Batteries with High Performance and Safety

(安全な高性能二次電池のためのリチウム金属負極における形態変化と物質移動速度の連結現象に関する研究)

申請者 西田 哲郎 (にしだ てつお)

最終学歴 令和 5 年 3 月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 野平 俊之

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	西田 哲郎
論文題目	Investigation on Coupling Phenomena between Morphological Variations and Mass Transfer Rate on Lithium Metal Negative Electrode for Rechargeable Batteries with High Performance and Safety (安全な高性能二次電池のためのリチウム金属負極における形態変化と物質移動速度の連結現象に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、次世代高性能二次電池として期待される Li 金属電池の開発に向け、Li 電析に伴うデンドライト成長現象の解明および新規難燃性電解液の開発に関する検討結果をまとめたもので、9章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論で、地球温暖化問題の解決および持続可能社会の実現に向け、再生可能エネルギーの導入や電気自動車の普及の必要性をまとめており、高エネルギー密度かつ高安全な次世代二次電池の開発が喫緊の課題であることを述べている。また、そのような次世代二次電池の有力候補であるリチウム金属電池(LMB)について、これまでの研究開発の状況をまとめており、リチウム金属負極におけるデンドライト抑制が実用化の鍵であることを述べている。さらに、リチウム金属負極における形態変化と物質移動速度の連結現象に着目する必要性を述べ、本研究の目的および各章の内容について述べている。</p> <p>第 2 章では、1M LiTFSI/PC を電解液として、Ni 線上において $0.04\sim 60\text{ mA cm}^{-2}$ の定電流条件で Li 電析を行い、100 mC cm^{-2} までの初期過程における析出形態への電流密度の影響を明らかにした。低電流密度ではフィラメント状と粒状の析出物が、高電流密度では均一なメゾスコピックサイズのロッド状析出物が得られた。こうした析出形態の遷移は、4 mA cm^{-2} 付近を境界に生じ、SEI(solid electrolyte interphase)被膜の形成挙動にも電流密度依存性があることが示唆された。</p> <p>第 3 章では、第 2 章と同様に LiTFSI/PC 電解液中において、電流密度を $0.2\sim 60\text{ mA cm}^{-2}$ に変化させて 8000 mC cm^{-2} まで定電流電解を行い、光学顕微鏡でその析出挙動を観察した。低電流密度では、初期 (1800 mC cm^{-2}) よりデンドライトの発生が確認され、基板や SEI 被膜の影響を強く受けた不均一な析出に伴う局所的な電流密度分布が析出物の成長に影響することが示唆された。一方、高電流密度では平滑な析出形態が見られたが、一定時間が経過すると急激にデンドライトが発達し、電極電位や析出形態が電極表面濃度の影響を強く受けていた。垂直 Ni 陰極に沿った Li 電解に伴う限界電流密度は、水溶液中の金属電析に伴う連結現象研究で確立されてきた回帰式を用いると 44 mA cm^{-2} と計算され、LSV 測定の結果とよく一致した。</p> <p>第 4 章では、第 2 章よりもさらに遡って 10 mC cm^{-2} までの区間に焦点を当て、SEI 被膜下における Li 核発生成長挙動を明らかにした。SEM 像を画像解析した結果、10 mC cm^{-2} における析出物の個数は電流密度とともに $2\sim 4.5 \times 10^{10}$ 個 cm^{-2} へと増加し、また平均粒子径は約 19 nm から約 15 nm へとやや小さくなっていた。析出物の近接距離の解析より、高電流密度では</p>			

Poisson 分布からの乖離が見られ、隣り合う析出物同士の凝集による影響が推察された。4 mA cm⁻² 以上の高電流密度では、電位変化挙動の解析により求めた核発生数は 1.2~4.5 x 10¹⁰ 個 cm⁻² となり、SEM 画像の解析結果と比較的良好一致が見られた。

第 5 章では、1M LiTFSI/PC 中、Ni 線上で印加電位を 0~-1000 mV として 8000 mC cm⁻² までの定電位電析を行い、Li 析出挙動を光学顕微鏡で観察した。また、定電位ダブルパルス法により核発生成長挙動と析出形態との関連性についても調べた。印加電位が-100 mV よりも負の場合には極めて局所的な析出物の発達が見られ、それ以下の負な電位では均一で平滑な析出へと遷移した。さらに、電流-時間変化の解析結果より、SEI 被膜中の Li⁺ の拡散係数を 3.3 x 10⁻¹⁰ cm² s⁻¹ と求めた。

以上、第 2 章から第 5 章では、SEI 被膜下における Li 核発生成長に関わる 10 mC cm⁻² までの区間、SEI 被膜から電解液中に突き出てメソ構造体の形成が見られる 100 mC cm⁻² までの区間、さらにデンドライトの発達が見られる、負極容量として適当な 8000 mC cm⁻² までの区間に分けて検討することによって Li 電析過程を俯瞰できることを明らかにした。また、得られた連結現象に関する知見やモデルは、Li 析出形態制御のための有用なツールになることを示した。

第 6 章では、LMB の安全化に向けた難燃性電解液開発の端緒としてイオン液体中における Li 電析に着手した。イオン液体としては、耐電圧性や粘性の観点より *N*-methoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を用い、LiTFSI を溶解したものを用いた。光学顕微鏡によって電析挙動を観察し、デンドライトの形態変化とその成長速度を調べ、電極表面近傍の Li⁺ 物質移動速度がデンドライト成長に影響を及ぼしていることを明らかにした。

第 7 章では、より実用的な観点からリン酸エステル溶媒を用いた難燃性電解液の開発を目的とし、ジフルオロリン酸リチウム(LiPO₂F₂)をリン酸トリエチル(TEP)に溶解した難燃性電解液中における Li 電析挙動とコインセルによる電池特性を調べた。LiPO₂F₂ を電解質に用いることで Li 析出溶解の可逆性が改善すること、LiTFSI や LiPF₆ を用いた場合は繊維状の析出形態となり可逆性が低下すること明らかにした。

第 8 章では、第 7 章で得られた結果をもとに、リン酸エステル系難燃性電解液のさらなる特性改善を行った。組成を最適化した 1/3M LiPF₆ + 1/3M LiPO₂F₂ + 1/3M LiNO₃/EC:TEP (2:8 v/v%) を電解液として用いた場合、充放電レートを 1C とし、500 サイクルまでのサイクルテストにおいて容量保持率は約 85%、クーロン効率は 99.5%と良好な値を示した。燃焼性試験の結果、今回開発した電解液は難着火性であることも確認した。

第 9 章では、最後に本研究で得られた結果を総括し、Li 電析過程について得られた知見と、LMB の安全化に向けた新規難燃性電解液についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、次世代二次電池として期待される Li 金属電池(LMB)の開発に向け、Li 電析に伴うデンドライト成長現象の解明および新規難燃性電解液の開発に関する検討結果をまとめたものであり、その内容は以下の通りである。なお、電解液として、2~5 章(以下の項目 1~4)は 1M LiTFSI/PC(TFSI: bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, PC: propylenecarbonate)、6 章(項目 5)はイオン液体、7~8 章(項目 6~7)はリン酸エステル系電解液を使用している。

1. Ni 線上で $0.04\sim 60\text{ mA cm}^{-2}$ の定電流条件で Li 電析を行い、 100 mC cm^{-2} までの初期過程での析出形態への電流密度の影響を調べた。低電流密度ではフィラメント状と粒状、高電流密度では均一なロッド状の析出物で、析出形態遷移は約 4 mA cm^{-2} を境界としていた。また、SEI(solid electrolyte interphase)被膜形成挙動の電流密度依存も明らかにした。
2. Ni 線上において $0.2\sim 60\text{ mA cm}^{-2}$ の定電流条件で Li 電析を行い、 8000 mC cm^{-2} までの析出形態を光学顕微鏡で観察した。低電流密度では初期よりデンドライト発生、高電流密度では平滑な析出形態が見られた。一定時間後に急激にデンドライトが発達するのは、電極近傍での Li^+ の枯渇が原因であること、また、その限界電流密度を明らかにした。
3. Ni 線上における定電流条件での Li 電析について、 10 mC cm^{-2} までの初期過程について調べ、SEI 被膜下における Li 核発生成長挙動を明らかにした。
4. Ni 線上において $0\sim -1000\text{ mV}$ の定電位条件で Li 電析を行い、 8000 mC cm^{-2} までの析出形態を光学顕微鏡で観察した。定電位ダブルパルス法により、析出形態の変化は、核発生挙動の違いによって説明できることを明らかにした。
5. 難燃性電解液として、LiTFSI を溶解させた *N*-methoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide イオン液体中における Li 電析について調べ、 Li^+ の物質移動速度がデンドライト成長に影響を及ぼしていることを明らかにした。
6. 難燃性電解液として、 LiPO_2F_2 をリン酸トリエチル(TEP)に溶解した電解液を開発した。LiTFSI や LiPF_6 を溶解させた電解液と比較して、Li 析出溶解の可逆性が改善することを明らかにした。
7. 電解質として LiPO_2F_2 、 LiNO_3 、 LiPF_6 を混合させて、EC-TEP(EC: ethylenecarbonate)溶媒に溶解させることにより、コインセル試験において、500 サイクルまでの容量保持率は約 85%、クーロン効率は 99.5%を達成した。燃焼性試験の結果、従来の電解液は易着火性、今回開発した電解液は難着火性であることを確認した。

本論文で得られた知見は、LMB の実用化を目指す上で有用であり、特に、Li 金属負極における形態変化と物質移動速度の連結現象に関する知見は、電気化学および材料科学分野において学術的にも重要である。以上のように、本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 2 月 20 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降