

称号及び氏名 博士（工学） 新蔵 翔太

学位授与の日付 令和4年3月31日

論文名 「Development of New Negative Electrode Current Collectors
for Use in All-Solid-State Li Metal Battery
(全固体型金属リチウム電池用新規負極集電体の開発)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 林 晃敏

副査 松岡 雅也

論文要旨

世界の人口増加、経済発展により、エネルギー需要は増大しているなか、エネルギー資源は化石燃料に依存している。また環境問題への意識の高まりから、二酸化炭素などの温室効果ガスの排出削減が望まれている。二酸化炭素の削減には化石燃料から自然エネルギーへの転換が必要である。また、自動車のエンジンのような内燃機関を用いた移動体についても電動化へ移行する必要がある。現状、これらの目的達成に適合する唯一のエネルギーデバイスにはリチウムイオン電池のみであるが、そのエネルギー密度、安全性、寿命といった電池特性は十分ではない。全固体電池とは、電解質にイオン伝導性無機固体物質を用いた次世代電池であり、従来のリチウムイオン電池の課題を克服するだけでなく、使用が困難とされてきた金属リチウム負極等の高容量電極の使用が可能となる。従って、無機固体電解質と金属リチウム負極を組み合わせた全固体型金属リチウム電池は、従来のリチウムイオン電池の倍以上のエネルギー密度が達成可能であるとして注目されている。

しかし、全固体型金属リチウム電池の実用化を妨げている大きな問題として、金属リチウム負極のデンドライト成長が挙げられる。デンドライト成長とは、負極/固体電解質界面に金属リチウムが析出するときにデンドライト状の金属リチウムが固体電解質を突き破り、正極方向へ成長する現象のことである。この原因は、金属リチウムが固体電解質の粒子界面等の微小空間に析出したとき、金属リチウムの体積膨張により大きな応力が発生し、固体電解質を破壊することによる。先行研究では、この現象を防ぐために負極/固体電解質間に様々

な中間層を導入し、負極/中間層界面での均一なりチウム析出反応を促進させることで微小空間内でのリチウム析出を抑制することが検討されてきた。しかし、全固体電池には空間的な余裕がないため、大容量のリチウムを析出する場合には最終的にデンドライト成長する。この制限を克服するためにはリチウム析出用の空間を導入することが不可欠である。しかし、空間の導入によるデンドライト抑制を検討した研究報告は少なく、デンドライト析出抑制効果も未知であった。

本論文の目的は、マイクロサイズのリチウム析出用空間を持つ新規負極用多孔質集電体を開発し、デンドライト成長抑制効果を評価することである。金属リチウムは固体電解質上で析出溶解サイクルを繰り返す過程で平板状から粒子状となり、局所的な電流集中を引き起こすことが知られている。多孔質集電体の孔サイズをマイクロサイズにすることで、緻密な電子伝導ネットワークが形成され、電流集中の防止が期待される。このような考えのもとに異なる孔構造をもつ多孔質集電体を新規に開発し、それらのデンドライト成長抑制効果について、臨界電流密度（内部短絡を起こさない最大の電流密度）、平均クーロン効率を評価し、従来の平板状集電体と比較することにより明らかにした。

本論文は5章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、まず、孔の量が制限された簡易的な多孔質集電体を用いて、孔内部において金属リチウムが析出溶解可能であるかを調べた。多孔質集電体は、市販のメンブレンフィルターの表面に金をコーティングし、電子伝導性を付与したものを使用した。用いたメンブレンフィルターには直径 $8\mu\text{m}$ の微小な孔がフィルター面に対して垂直に開いており、開孔率は5%程度であった。この多孔質集電体を装着した全固体セルを用いて、定電流法で金属リチウムの析出および溶解を行い、走査型電子顕微鏡法により析出および溶解後の金属リチウムを観察した。その結果、多孔質集電体の孔内部への金属リチウム析出には、固体電解質表面から金属リチウムが孔に押し出されるような析出と孔の側面からの析出の二種類存在することを見出した。孔の側面からの析出はニッケルをコーティングしたメンブレンフィルター上では観察されなかったことから、このような析出はメンブレンフィルター表面にコーティングされた金内部を拡散したリチウムによることが明らかになった。また、金コーティングにより、より緻密な孔への金属リチウム析出が可能であることも分かった。金属リチウムの溶解後には孔内部のリチウムが消失していたことから、多孔質集電体のマイクロサイズの孔内部において金属リチウムは可逆的に析出溶解可能であると結論づけた。さらに、定電流法による金属リチウムの析出溶解サイクル試験では、従来の平板状集電体を用いた場合よりも良いサイクル特性を示した。またコーティング材料の比較では、ニッケルよりも金の方が良いサイクル特性を示した。これらの結果から、多孔質集電体の孔内部に金属リチウムを効率的に析出させることによりデンドライト成長は抑制可能であると結論づけた。

第3章では、第2章で使用したメンブレンフィルターよりも大きな空間容積を有する多孔質素材を使用して、デンドライト抑制効果を評価した。そのために高い開孔率を有する市

販のニッケル製電鍍ふるいを新たな多孔質集電体として使用した。電鍍ふるいには、一辺が $14\ \mu\text{m}$ の正方形の孔がシート面に対して規則的かつ垂直に貫通しており、その開孔率は 47% であった。この新規多孔質集電体を用いた全固体セルに対して電流密度を徐々に増大させながら金属リチウムの析出溶解サイクルを行ったとき平板状集電体を用いた全固体セルよりも 2 倍以上の臨界電流密度 ($1.2\ \text{mA cm}^{-2}$) を示すことが分かった。さらに、多孔質集電体の表面に金をコーティングすると臨界電流密度はさらに増大し、 $6\ \text{mA cm}^{-2}$ に達成することを明らかにした。また、長期の定電流サイクル試験では、 300 サイクル以上もの間、 98.7% という高い平均クーロン効率で金属リチウムの析出溶解が進むことを明らかにした。以上の結果から、高开孔率の多孔質集電体はデンドライト抑制効果を大幅に向上させることができる結論づけた。さらに、サイクル初期に低かったクーロン効率が真空下で定電流サイクル試験を行うと改善されたことから、金属リチウムとセル内部に微量に存在する窒素や酸素との反応がサイクル初期における低いクーロン効率の原因となっていることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で使用した高価な電鍍ふるいの代わりとなる新たな多孔質集電体の簡便な作製法の開発について検討した。マイクロサイズのニッケル球状粒子と孔のテンプレートとなるポリメタクリル酸メチルの球状粒子を混合したものを $1000\ ^\circ\text{C}$ で焼結することにより、マイクロサイズの孔が三次元的にランダムに存在する新規多孔質集電体の作製に成功した。第 3 章で使用した電鍍ふるいをベースとした多孔質集電体と臨界電流密度を比較した結果、この新規多孔質集電体が電鍍ふるいに匹敵する特性を示すことを明らかにした。この結果から、三次元的にランダムに存在するマイクロ孔をもつ新規多孔質集電体は、垂直な貫通孔をもつ電鍍ふるいと同等のデンドライト成長抑制効果を有すると結論づけた。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

以上、本論文では、全固体型金属リチウム電池における金属リチウム負極のデンドライト成長抑制のために新規多孔質集電体を開発し、それらが従来の平板状集電体よりもデンドライト成長を大幅に抑制することを明らかにした。また、多孔質集電体表面に金をコーティングすることにより、リチウムが金内部を拡散して孔側面からの析出も起こるため、金属リチウムがより優先的に孔へ析出し、多孔質集電体のデンドライト抑制効果が高まることを明らかにした。さらにこの技術を開孔率な多孔質集電体に適用することにより他に類を見ないほどのデンドライト抑制効果が得られることを見出した。

審査結果の要旨

本論文は、全固体型金属リチウム電池における金属リチウム負極のデンドライト成長抑制のための新規多孔質集電体の開発に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 直径 $8\ \mu\text{m}$ の微小な孔がフィルター面に対して垂直に開いているメンブレンフィルターの表面に金コーティングして作製した多孔質集電体の孔内部への金属 Li 析出には、固体電解質表面から金属 Li が孔に押し出されるような析出と孔の側面からの析出の 2 種類存在し、後者は金内部を拡散した Li によることを見出した。また、金属 Li の溶解後には孔内部の Li が消失していたことに基づき、金属 Li が多孔質集電体の孔内部に可逆的に析出溶解可能であることを明らかにした。さらに、定電流法による金属 Li の析出溶解サイクル試験において、多孔質集電体を用いた方が従来の平板状集電体に比べてサイクル特性が向上することを見出した。

(2) 一辺が $14\ \mu\text{m}$ の正方形の貫通孔が規則的に配列している Ni 製電鍍ふるいを多孔質集電体として用いた全固体セルでは、デンドライト成長抑制の指標である臨界電流密度が平板状集電体を用いたセルの 2.4 倍になり、さらに電鍍ふるいの表面を金コーティングすると 12 倍まで増大することを見出した。また、この多孔質集電体を用いたセルの定電流サイクル試験において、300 サイクル以上に渡って 98.7% の高い平均クーロン効率で金属 Li の析出溶解が進むことを見出した。さらに、真空下で定電流サイクル試験を行うことによりサイクル初期の低いクーロン効率が大幅に改善されることを明らかにした。

(3) マイクロサイズのニッケル球状粒子と孔のテンプレートとなるポリメタクリル酸メチル球状粒子を混合した後、 $1000\ ^\circ\text{C}$ で焼結することによりマイクロサイズの孔が三次元的にランダムに存在する新規多孔質集電体の作製に成功した。この多孔質集電体を用いた全固体セルは電鍍ふるいを用いたセルに匹敵する臨界電流密度を示すことを見出した。

以上の研究成果は、全固体型金属リチウム電池における金属リチウム負極のデンドライト成長抑制に関する研究にきわめて有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。