

氏名	阿部 英俊 ^{あべ ひでとし}
所属	都市環境科学研究科都市環境科学専攻分子応用化学域
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	都市環境博 第209号
学位授与の日付	平成29年3月25日
課程・論文の別	学位規則第4条第1項該当
学位論文題名	Study on the Improvement of Energy Density for the Lithium Secondary Battery（リチウム二次電池のエネルギー密度向上に関する研究）
論文審査委員	主査 金村 聖志 教授 委員 梶原 浩一 准教授 委員 武井 孝 准教授

【論文の内容の要旨】

リチウム二次電池は、他の二次電池と比較して、高いエネルギー密度を有するため、様々な用途に用いられている。しかし、機器の多機能化による消費電力の増加や電気自動車では走行距離が十分ではない等の課題があるために、更なる高エネルギー密度化が強く要求されている。

現在のリチウムイオン電池は、正負極の活物質容量が十分ではなく、いわゆる構造的な「詰込み」方式で高エネルギー化を試みているが、既に限界に達している。本質的な高エネルギー化のためには、高容量正負極、および各種活物質の開発が必要である。負極活物質は現行の黒鉛と比較して10倍程度の容量を持つSiやLiの候補があるが、正極活物質は未だ飛躍的なエネルギー密度向上を期待できる候補がない。電池設計では負極と正極の適正な容量比が存在するので、高容量負極と組合せて高エネルギー密度電池を得る場合、正極の単位面積当りの容量を増加させる必要がある。

高容量負極活物質の候補であるSiは充放電時の大きな体積変化による短寿命、Liはデンドライト成長による内部短絡により、短寿命や安全性に問題があり実用化を妨げている。しかし、飛躍的なエネルギー密度の向上を期待するためには、物質中で最低電位（電池電圧高い）と最大容量（3860mAh g⁻¹）を持つLiは必要不可欠な活物質である。本研究は、将来の高容量負極活物質としてリチウム金属を想定した場合に使用可能な正極を見出し、更にリチウム金属電池の実用化に必要な技術を見出して、リチウム電池の高エネルギー密度化に資する技術の確立を目的とした。

現状では、正極の単位面積当りの容量を増大させるためには、電極厚みを大きくして容

量を増加させるしかない。しかし、通常の正極は Al 箔集電体にスラリーを塗工して作製される（塗工法）が、塗膜が厚くなると、乾燥時および充放電の体積変化時にクラックや剥離を生じ、また集電体と活物質間の距離が大きくなるので抵抗が増大するので、正常な作動が困難である。そこで集電体に多孔質 Al 集電体を用い、ここにスラリーを充填する電極製法を検討した。

最初に高電位による酸化劣化の影響を避けるため、活物質として作動電位が比較的低いリン酸鉄リチウム(LFP)を用いて厚形電極を検討した。作製法の適正化（スラリー組成、充填条件、密度等）の結果、単位面積当りの容量が塗工電極の約 4.4 倍の正極が得られた。電極性能は、厚いものにも係らず、薄い塗工電極と遜色ない充放電と寿命特性を示した。高性能の原因を EIS 測定で調査した結果、活物質質量や表面積を規格化して比較した抵抗は、厚みから推定される抵抗よりも小さいことが判明した。これは三次元構造を有する多孔質 Al 集電体により、活物質の強い保持、集電体までの距離が近いこと、および電極表裏から電解液が供給できることによると考えられる。

次に、高エネルギー化のために作動電位の高いニッケルコバルトマンガン酸化物(NCM)を活物質として、厚形正極を作製した。単位面積当りの容量は塗工電極の 5.2 倍である。同様に電極特性を評価し、LFP と同等の結果が得られた。また、フルセルとして塗工黒鉛負極を対極にした電池を評価し、負極の厚みが増加するに従って、電池特性が低下する傾向がみられた。原因の一つとして、電解液の供給不足等が考えられた。電極の単位面積当りの容量が増大すると、電極間を移動するリチウムイオン量も多く必要になることから、今後は気孔率の高い 3DOM セパレータや高濃度電解液の使用が必要になるので、今後の検討項目としたい。

リチウム金属電池の実用化に必要な技術として、最大の課題である Li デンドライト成長の抑制が必須である。リチウム金属は溶解析出反応であるので、充電時は電解液中のリチウムイオンが金属に還元される。この電析形態を局部的な大きなデンドライト状ではなく、均一に細かく析出させるためには、反応サイトを多く均一に形成する必要がある。リチウム金属は電池組立時には、表面に酸化物や炭酸塩から成る表面皮膜を有しており、電解液注液時に、含まれる HF 等と反応して、体積変化によるクラックや反応物粒子を生成する。この状態で初充電を行なうと、クラック部等の限られたサイトでのみ析出が起こるので、電析形態はデンドライト状になり易い。

我々は放電から通電を開始（初放電）することで、不動態膜や粒子を除去し、可逆性の良いリチウム金属負極が得られることを見出した。しかし、リチウムイオン電池用の正極活物質は既にリチウムがインターカレーションされ放電不可能であるので、リチウムを含まない一次電池用の MnO₂ を主活物質に添加することで初放電を可能にした。この正極でリチウム金属電池を構成し、評価したところ、寿命性能の向上がみられた。更なる特性向上には、初放電後の充電で、均一かつ円滑にリチウムイオンを供給して多数の反応サイトを形成することが重要であり、多量の電解液を保持し、規則正しいナノオーダーの孔を多数

有する3DOMセパレータの適用や、充電条件（電流密度や温度等）の適正化が必要である。

以上の技術の組合せ、および適正化により、高エネルギー密度で長寿命、かつ安全性が高いリチウム金属電池を得られると期待される。