

## 【学位論文審査の要旨】

リチウム二次電池は、従来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が、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、更なるエネルギー密度の向上が強く求められている。しかし、リチウムイオン電池のエネルギー密度は既に限界に達しており、本質的な高エネルギー化のためには、技術の大きなブレークスルーが必要である。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開発し、更にリチウム金属電池の実用化に必要な技術を見出し、リチウム二次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する研究である。

高エネルギー密度を持つ電池を設計する場合、高容量の正極・負極活物質を使用する。二次電池は、各極がセパレータを介して対向した構造であり、また正負極の適切な容量バランス（負極と正極の容量比で 1.1~2.0）が存在する。つまり各極の単位面積当りの容量比は、ほぼ同じか多くても 2 倍程度以内である。負極活物質を従来使用されている黒鉛の約 10 倍の容量を持つ  $\text{Li}(3860\text{mA h g}^{-1})$  にする場合、正極活物質は、容量が最大でも  $\text{Li}$  の 1/20 程度 ( $200\text{mA h g}^{-1}$ ) なので、負極を薄くするか、正極を厚くするしかない。薄い電極は、同じ電池容量を得る時に構成枚数が増加し、蓄電に係らない集電体やセパレータの体積が増加するので、エネルギー密度的には不利になる。本研究では、厚形正極の研究を実施している。

通常正極は Al 箔集電体にスラリーを塗工して作製される（塗工法）。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る。また、集電体との距離が大きくなり抵抗が増大するので正常に動作しない。これらを解決する手段として集電体に多孔質 Al 集電体を用い、スラリーを充填した電極製法の検討が必要である。最初に電位による酸化劣化を避けるため、作動電位が比較的低いリン酸鉄リチウム(LFP)で厚形電極を作製している。単位面積当りの容量が塗工電極の約 4.4 倍の正極が得られている。この電極は、従来の薄い塗工電極と遜色ない充放電と寿命特性を示している。インピーダンス測定により、電極厚みで規格化した抵抗は、推定される抵抗よりも十分に小さいことを明確にしている。これは三次元構造を有する多孔質 Al 集電体を使用したことで、集電体までの距離短縮と電極表裏からの電解液供給などの利点が生じたことによる。更なる高エネルギー化のために活物質として作動電位の高いニッケル・コバルト・マンガン酸化物を用いた厚形正極も検討している。単位面積当りの容量を最大で塗工電極の 5.2 倍とした厚形電極を評価し、LFP と同様の結果を得ているが、対極の塗工黒鉛負極の厚みによる影響が観られ、原因の一つとして、電解液の供給不足が推定されている。

リチウム金属電池の実用化に最も必要な技術は、Li デンドライト成長の抑制である。充電時には電解液中のリチウムイオンが金属に還元される。リチウム金属を均一に析出させるためには、反応サイトを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、電解液注液時に反応して、体積変

化によるクラックを生成する。この状態で初充電を行なうと、クラック部の非常に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。この皮膜を放電から通電を開始（初放電）することで除去すれば、可逆性の良いリチウム金属が得られると推定される。しかし、リチウムイオン電池用の正極活物質はリチウムがインターカレーションされた放電状態であり、放電できない。そこで、一次電池用の  $\text{MnO}_2$  を主活物質に添加し初放電を可能にすることを検討している。この正極でリチウム金属電池を構成したところ、2 サイクル以降の放電終止電圧を制御した場合に寿命性能の向上が確認されている。初放電後の負極表面は  $\text{MnO}_2$  添加量（初放電量）が多くなるほど、活性な表面が多くなることが観察されている。更なる特性向上は、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析出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、規則正しい細孔構造を有するセパレータの適用や、充電条件（電流密度や温度等）、電解液組成の適正化が必要である。

得られた成果を組合せることで、高エネルギー密度のリチウム二次電池の実現性を高めることが期待される。

以上、本論文の内容は、博士（工学）に値する内容を十分に含んでいるものと判断される。