

報告番号	甲 第 13111 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Cu 集電体の結晶方位が金属 Li 負極のサイクル特性に及ぼす影響**  
(Effect of the crystal orientation of Cu current collector on cycling stability of Li metal anodes)

氏 名 石川 晃平

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Li系2次電池の高エネルギー密度化に不可欠である金属Li負極に焦点を当て、現在問題となっている充放電に伴う不均一析出を結晶成長の観点から研究し、負極集電体の結晶方位がその析出形状とサイクル特性に及ぼす影響をまとめたものであり、全6章で構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べる。以下ではその概要を示す。近年、特に電気自動車の電源を目的として、二次電池には高いエネルギー密度が要求されるようになってきている。しかしながら、現在用いられているLiイオン電池のエネルギー密度は理論的な限界に近づいており、新しい電極材料の開発が急務となっている。このような背景を受け、Liイオン電池が発明される以前から存在する金属Li負極に再び注目が集まっている。金属Li負極は、電池の活物質であるLiそのものであり、Li系2次電池の負極材料として最高の電極容量を有している。しかしながら、充放電に伴い負極の形状が不均一となり、充放電容量の低下や短絡を引き起こすという問題が存在する。そこで、電解液の組成最適化や添加物、表面保護膜の作製など様々な対策が考案されているが、いまだ実用化には至っていない。また、金属Li負極の実用例として、金属Liを充電時に負極集電体上にその場で生成させるAnode-Free Lithium Batteries (AFLBs)が提唱されている。AFLBsの場合、電解液に加えて、金属Liが形成する基板となる負極集電体が重要な要素となる。そのため、近年では負極集電体の種類や構造が金属Li負極のサイクル特性に及ぼす影響が盛んに研究されており、負極集電体の3次元構造化や、合金を形成する金属による被覆な

どが行われている。このように様々な研究が行われている一方で、集電体表面の結晶方位に関してはこれまでにほとんど注目されてこなかった。しかしながら、結晶成長の観点から考えれば、金属 Li 負極の析出形状は負極集電体の結晶方位の影響を大きく受けるはずである。それだけでなく、負極集電体が直接電解液に触れる AFLBs では、電解液の還元により生じる SEI の生成過程も集電体の方位の影響を受けることが予想される。そこで本論文では、金属 Li 負極の集電体として広く用いられている Cu に着目し、その最も基礎的な特徴である結晶方位が金属 Li 負極の析出形状とサイクル特性に及ぼす影響について調査した。

第 2 章では、多結晶 Cu 集電体の結晶方位が金属 Li 負極の析出形状に及ぼす影響について調査した。電子線後方散乱回折法(EBSD)によってあらかじめ全面の方位を取得した Cu 集電体を用い、その上に析出した金属 Li の位置と方位分布の対応を取ることで、析出形状が方位によってどのように変化するかを横断的に調べた。その結果、金属 Li 負極の析出形状は Cu の結晶粒の方位によって大きく変化し、Cu(111), Cu(101), Cu(001)のような低指数では均一、高指数面では不均一となることが明らかとなった。これは、金属 Li 負極の析出形状と負極集電体の結晶方位の関係を示した初めての結果である。また、低指数面の中でも、特に Cu(111)に配向した多結晶粒で最も均一な析出形状が観察された。この結果より、(111)面のみを有する Cu 集電体は不均一析出の抑制に効果的であることが予想される。また、このような方位依存性は充電量を  $0.1 \text{ mAh/cm}^2$  から  $1.0 \text{ mAh/cm}^2$  まで増加させても維持されることも明らかとなった。以上の結果は、金属 Li 負極の析出形状を議論する場合、負極集電体の結晶方位も考慮する必要があることを示している。

第 3 章では、結晶成長理論に基づく核形成・成長の数値計算により、第 2 章で得られた析出形状の方位依存性の再現を試みた。定電圧電解時の過渡電流を用いた核形成・成長過程の解析は一般的に行われているが、定電流充電では核形成の駆動力に対応する電圧が変化するために解析的な取り扱いが難しいという問題がある。そこで本研究では、定電流条件における過電圧の時間変化を表す微分方程式を立て、過電圧の関数である核形成頻度と核の成長速度と同時に解くことにより、核形成・成長に伴う過電圧の時間変化と、結晶核の生成・成長を数値計算によって求めた。また、集電体の結晶方位を代表するパラメータとして、集電体上における吸着リチウム原子の平衡濃度  $Z_0$  を用いた。ここで、吸着リチウム原子の平衡濃度は、リチウムと基板との結合力と結合の数によって決まり、結合手の数が少ないほど平衡濃度は小さくなる。今回の場合、もっとも平衡濃度が低い面は FCC 構造の最稠密面である(111)、多い面は高指数面であることが予想される。数値計算を行った結果、形成した Li の結晶核のサイズ分布は吸着 Li 原子の平衡濃度  $Z_0$  によって異なり、 $Z_0$  の値が小さいほど均一で小さい結晶核が生じることがわかった。すなわち、先に示した平衡濃度の方位依存性から考えれば、Cu(111)で最も均一な、高指数面で最も不均一な析出形状となることが予想される。この結果は、第 2 章で得られた結果を定性的に再現しており、数値解析により定電流充電の初期における金属 Li の核形成過程がシミュレーションできることを示している。

第4章では、サイクリックボルタンメトリーを用いた充放電により、金属 Li のサイクル特性と Cu 集電体の結晶方位の関係を調べた。この実験では、単一の方位がサイクル特性に及ぼす影響を調べるため、Cu (111), (101), (001)単結晶および多結晶 Cu を集電体として用いた。実験の結果、Cu (111), (001)は Cu (101), 多結晶 Cu と比較して充放電効率が高いことが明らかとなった。さらに、充放電サイクルに伴う界面抵抗の変化を電気化学インピーダンス測定で計測したところ、その値は Cu(111) < Cu (001) < 多結晶 Cu < Cu (101) となることが明らかとなった。インピーダンス測定では界面における電荷移動反応  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  の抵抗を測定しており、金属 Li 負極の場合は、表面に存在する SEI の抵抗が対応することが知られている。よって、以上の結果より、Cu 集電体の結晶方位によって、その表面に生じた SEI の抵抗率が異なることが示されたといえる。さらに、それぞれの集電体上に生じた SEI の性質を調べるために、X線光電子分光法(XPS)およびオージェ電子分光法(AES)による観察を行った。XPS による解析の結果、単結晶 Cu 上の SEI は  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  で構成され、その化学組成には大きな方位依存性はないことがわかった。一方、Cu (111) 単結晶からは、集電体の Cu に由来する光電子ピークが強く観察された。この結果は、Cu(111)上に生じた SEI の膜厚が、光電子の脱出深さ(<10 nm)よりも薄いことを示している。さらに、AES を用いて多結晶 Cu 上の SEI の元素組成を結晶粒ごとに分析した結果、同様に(111)に配向した結晶粒上で Cu からの強いオージェ電子ピークが観察された。また、多結晶の場合は(001)面からも Cu のピークがわずかに観察され、(101)面からは全く Cu のピークは観察されなかった。以上の結果は電気化学測定によって得られた知見と対応しており、Cu (111)および(001)では、SEI の膜厚が薄かったために界面抵抗が小さく、また、SEI の生成に費やされる電流が少なかったために充放電効率が高くなったと解釈できる。また、SEI 膜厚の方位依存性 (111) < (001) < (101)が Cu の表面エネルギーの方位依存性と一致していることは注目に値する。この事実より、SEI の生成の結晶方位依存性は表面の化学的な活性度に由来することが示唆される。また、DFT を用いた先行研究では、電解液中のエチレンカーボネートの分解反応は Si 系合金電極の表面構造に敏感であり、その方位によって反応経路が異なることが示されている。よって、今回の実験においても、Cu の方位によって電解液の反応経路が異なっている可能性がある。この結果は、負極集電体の結晶方位が SEI の生成に影響を及ぼすことを示した初めての実験結果であり、金属 Li 負極の析出形状を議論する場合は、電解液や添加物の種類だけでなく、負極集電体の結晶方位を考慮する必要があることを示している。

第5章では、定電流充放電を用いた充放電により、金属 Li のサイクル特性と Cu 集電体の結晶方位の関係を調べた。この実験では Cu (111), (101), (001)単結晶を集電体として用いた。定電流充電後の単結晶 Cu 集電体上の金属 Li の析出形状を観察した結果、その形状には多結晶 Cu の場合と同様の方位依存性が観察された。また、多結晶 Cu とは異なり結晶粒が存在しないために、集電体全体で均一に金属 Li が析出している様子が観察された。0.5, 1.0, 2.0 mA/cm<sup>2</sup> の定電流条件でそれぞれ 0.1 mAh/cm<sup>2</sup> の充放電実験を行った結果、充放電

時の過電圧に大きな方位依存性が観察され、Cu(101)で最も過電圧が高く、Cu(111)で最も低くなることが明らかとなった。この結果より、第4章で示された界面抵抗の方位依存性は、定電流充放電時にも存在することが明らかとなった。

第6章では、第1章から第5章までで得られた知見を整理した。第2章では金属Li負極の析出形状の方位依存性を、第3章では析出形状変化のメカニズム解明を、第4章および第5章ではサイクル充放電に伴う金属Li負極の界面抵抗の変化とその原因の調査を行った。本研究を総括すると、界面抵抗が低く均一な析出形状を有するCu(111)単結晶が金属Li負極の負極集電体として最も有望であると考えられる。

本研究の特色は、金属Li負極の性能向上に向けた様々な研究で対象とされてきた負極集電体に対して、結晶方位という新しい視点を提供している点にある。例えば、電解液よりも優先的に分解されSEIを生成するような添加物は、より単純で安定なSEIを生じさせるために広く用いられている。この場合、電解液が還元されづらく、添加物が還元されやすいような集電体の結晶面が存在すれば、添加物の効果をより高めることが期待できる。このように、本研究で得られた結果は、これまでに金属Li負極の不均一析出抑制に向けて行われてきた様々な研究に、負極集電体の結晶方位という新しいアプローチを提供している。