



Title	その場観察技術を活用した拡散現象の解明によるリチウム電析機構の包括的研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	亀水, 豪
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16339号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94934
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KAMESUI_Go_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 亀水 豪

学 位 論 文 題 名

その場観察技術を活用した拡散現象の解明によるリチウム電析機構の包括的研究
(Comprehensive Study of Lithium Electrodeposition Mechanisms by Elucidating Diffusion
Phenomena Using In-Situ Observation Techniques)

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、再生可能エネルギー (RE) の導入が世界的に加速している。RE は天候や季節による出力変動が大きく、電力の安定供給のためには大規模な蓄電システムの整備が不可欠である。また、電気自動車の普及に伴い、高エネルギー密度かつ急速充電可能な次世代型蓄電池の開発が強く求められている。

金属リチウムは、最も低い密度 (0.53 g cm^{-3}) と標準電極電位 (-3.04 V vs. SHE) を有し、最も高い理論容量 ($3,860 \text{ mAh g}^{-1}$) を示すことから、次世代二次電池の負極材料として理想的である。しかし、充電過程におけるリチウムの電気化学的析出では、デンドライト成長による短絡やサイクル特性の劣化などが引き起こされ、電池の安全性と信頼性を著しく低下させる。これらの課題を解決するためには、電極近傍での物質移動現象を理解し、析出形態を制御する方法論の確立が不可欠である。

本研究では、電極近傍での金属イオンの拡散現象に着目し、レーザー干渉法によるその場観察を用いて、リチウム電析メカニズムの解明を目的とした。本手法により、試料への影響を最小限に抑え、高時間分解能 (0.1 秒) での濃度分布の非破壊観察を行い、従来の電気化学的手法では困難であった電極近傍での局所的な濃度変化を評価した。本研究は全 7 章から構成される。得られた成果は以下の通りである。

第 1 章では、再生可能エネルギー導入における蓄電池の重要性と、リチウム金属負極の課題について述べた。また、電解液中の物質移動現象について、対流・拡散・泳動の観点から理論的背景を説明した。特に、電気化学反応に伴う拡散層の形成メカニズムと、その数学的な記述について詳細に論じた。

第 2 章では、高濃度電解液中でのリチウム電析・溶解時における物質移動現象を調査した。電析形態は電流密度に強く依存し、電極表面での SEI 皮膜形成が形態制御に重要な役割を果たすことを明らかにした。電極近傍の濃度変化と析出形態の相関を詳細に解析し、局所的な濃度勾配がデンドライト成長を促進することを見出した。また、高電流密度での溶解反応では、電極表面での過飽和状態が電位の発散を引き起こすことを明らかにした。

第 3 章では、リチウム塩とテトラグライムから成る溶媒和イオン液体中での濃度勾配の形成・緩和過程を観察した。アノード側とカソード側で拡散係数が異なり、これが濃度分布の非対称性を引き起こすことを明らかにした。この非対称性は電解液の粘度に起因することを示した。

第 4 章では、電流反転時の物質移動現象を解析した。干渉計測で得られた濃度分布を、有限差分法によるシミュレーションと比較し、測定の妥当性を検証した。また、ラマン分光法により、リチウムイオンの溶媒和構造と輸率の相関を解明した。電流反転時には、電極近傍に特徴的な濃度分布が形成され、これが析出形態に大きな影響を与えることを発見した。

第5章では、電解液濃度とリチウム析出形態の相関を調査した。光学顕微鏡観察により、塩-溶媒のモル比が析出層の厚さに大きく影響することを見出した。低濃度では繰り返し反応により析出層が厚くなるのに対し、高濃度では薄くなることを明らかにした。さらに、析出物の微細構造解析から、電解液濃度に依存した3つの析出成長モデルを提案した。

第6章では、低誘電性溶媒による希釈が高濃度電解液中での物質移動とリチウム電析に与える影響を調査した。高濃度電解液と局所高濃度電解液中でのリチウムイオンの見かけの拡散係数を比較し、希釈による拡散性の向上を定量的に評価した。希釈により電解液の粘度が低下し、これが析出物表面での副反応を抑制することで、より均一な析出形態が実現できることを明らかにした。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。