



HOKKAIDO UNIVERSITY

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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 亀水 豪

審査担当者 主査 准教授 松島 永佳
副査 教授 上田 幹人
副査 教授 菊地 竜也
副査 西川 慶 (国立研究開発法人物質・材料研究機構)

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)

脱炭素社会に向けた化石燃料の代替として、再生可能エネルギーの導入が世界的に加速している。再生可能エネルギー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。加えて、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。特に、自動車産業のエネルギー源が内燃機関から電気駆動へと移行する中、蓄電池の性能向上は産業競争力の維持・強化において極めて重要な技術課題となっている。また、再生可能エネルギーの大規模導入に向けては、日単位から季節単位までの様々な時間スケールでの電力貯蔵が必要とされており、低コストかつ大容量の蓄電システムの実現が急務である。

金属リチウムは、次世代二次電池の負極材料として理想的な特性を有している。その最も低い密度 (0.53 g cm^{-3})、標準電極電位 (-3.04 V vs. SHE)、理論容量 ($3,860 \text{ mAh g}^{-1}$) は、既存のグラファイト負極と比較して約 10 倍の容量向上を可能とする。また、その高い還元力は、硫黄やフッ素といった新規正極材料との組み合わせを可能とし、革新的な電池系の実現に寄与するものである。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が深刻な課題となっている。このデンドライト成長を抑制するためには、電極近傍での物質移動現象の精密な理解と、それに基づく析出形態の制御が不可欠である。

本研究では、電極近傍でのリチウムイオン拡散現象に着目し、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。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、非接触・非破壊で測定することを可能にした。低エネルギーのレーザー光とデジタルホログラフィー技術を適用して、高時間分解能 (0.1 秒) での濃度分布の観察と定量的評価を実現した。

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。電極表面での SEI(Solid Electrolyte Interface) 皮膜形成が形態制御に重要な役割を果たすことを見出し、

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明らかにした。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示した。

第3章では、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、この非対称性が電解液の粘度に起因することを明らかにした。

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で検証し、測定の妥当性を示した。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。さらに、電流反転時に形成される特徴的な濃度分布が析出形態に及ぼす影響を明らかにした。

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。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、その濃度依存性を定量的に評価した。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定量的に比較し、希釈による拡散性の向上を実証した。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、本研究で得られた成果を総括した。

これを要するに、著者はその場観察手法を通じ電極近傍における物質移動現象を解明することで、電池特性の飛躍的な向上に寄与する電極界面制御方法を発展させた。本成果は、電気化学のエネルギー分野における工学的及び学術的な進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。