

氏名	おかもと あつし 岡本 篤志		
授与学位	博士(工学)		
学位記番号	理工博甲第628号		
学位授与年月日	平成26年3月17日		
学位授与の要件	学位規則第4条1項		
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)物質工学系専攻		
学位論文題目	電析によるアルミニウム箔作製技術の開発とリチウムイオン電池集電体への適用に関する研究		
論文審査委員	主査	山口大学 教授	森田 昌行
		山口大学 教授	今村 速夫
		山口大学 教授	堤 宏守
		山口大学 教授	中山 雅晴
		山口大学 准教授	吉本 信子

【学位論文内容の要旨】

近年、モバイル機器用途のみならず、定置型電力貯蔵用途や車載用途などの幅広い分野において、蓄電デバイスの需要やニーズが急速かつ膨大な規模で拡大している。その中でも、特にリチウムイオン電池 (LIB) は、高エネルギー密度で高効率・長寿命である等の特長を有することから、大型用途での利用が期待されている。しかしながら、現在用いられている LIB ではその需要・ニーズを満足することはできず、さらなる高性能化が求められている。LIB に使用される部材の中で、活物質や電解質、負極集電体については、これまで、高容量化や高エネルギー密度化を狙って、新規材料の適用や加工・作製方法の改善が検討されてきた。しかし、正極集電体として用いられるアルミニウム (Al) 箔については、LIB 中における電気化学特性に関する報告はあるものの、その製造方法や形状・組成最適化など、LIB の特性改善に向けた具体的検討はほとんど行われていない。それは、Al が Li や Mg と同様に、活性が高く標準水素電極電位が水よりも卑である (-1.66V vs. RHE) ため、負極集電体の銅箔のように水溶液から電気化学的手法によって還元・析出させることが困難であること、軟質で加工しにくいといった特性を持つこと、LIB 正極は高電位に分極されるため、用いることが可能な材料が限られることが理由である。そこで本研究では、まず、ジメチルスルホンを溶媒に用いた非水系の Al 電解液を用い、電析による Al 箔 (電解 Al 箔) 作製技術の開発を試みた。さらに、作製した箔の物性評価と LIB 正極集電体への適用性について検討し、LIB の電池特性に及ぼす電解 Al 箔の影響について検討した。

ジメチルスルホン (DMSO₂) は融点が 110°C の植物由来の有機化合物である。これを 110°C で液状とし、溶質として塩化 Al (AlCl₃) を溶解させることで、Al 電析が可能な Al 電解液が得られることが報告されている。本研究では、電析に及ぼす電解液組成の影響について検討し、AlCl₃ の溶解量に応じて Al 電解液の融点に変化すること、DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8~4.2 (モル比) において融点が室温以下となることを明らかにした。また、この時の Al の効率ほぼ 100% であり、得られた Al 膜の純度は約 98wt% で、不純物として含まれる Al 電解液成分由来の炭素 (C)、硫黄 (S)、塩素 (Cl) は僅かであることがわかった。さらに、添加剤としてトリメチルアミン塩酸塩を用いると、これら不純物の含有量が抑制され Al 純度が 99wt% 以上に向上し、さらに可撓性も発現して、その結果、Al 膜を電析基板から引き剥がすことで Al 箔を得ることが可能であることを見出した。

このようにして作製した電解 Al 箔について種々の物性評価を行い、従来の圧延箔との比較を行った。電解 Al 箔は、その製法の都合上、圧延箔に比べて 10 μm 以下の薄膜化が容易であることはもちろん、箔強度が圧延箔よりも高強度で、230 MPa 以上を示すことが明らかとなった。さらに箔強

度は 500 °C に加熱した後も低下することなく一定であり、表面性状は濡れ性に優れて比表面積が圧延箔よりも約 10 % 大きいなど、特異な性質を有することを確認した。

これら電解 Al 箔の持つ性質は、LIB のエネルギー密度向上や生産性向上だけでなく、正極特性にも影響を及ぼすと考えられることから、電解 Al 箔を集電体として用いた場合の LIB 正極特性について評価・検討した。その結果、電解 Al 箔に含まれる C や S、Cl の影響のため、LIB 電解液との反応により Al 表面に形成される AlF_3 の絶縁膜厚が薄いことや、比表面積が大きいことで正極活物質との密着性が向上することがわかり、圧延箔を用いた場合よりも LIB 正極の内部抵抗を低減させる効果があることが明らかとなった。このことは、LIB 正極の放電容量維持率や電極インピーダンスから確認した。これらの検討結果は、LIB の特性改善には、集電体の物性や表面性状もまた重要な要因となることを示している。また、大型用途での LIB 利用を想定し、安全性に優れる点で注目されているリン酸鉄リチウムとの組み合わせについても検証したところ、上記のような箔物性の影響によって、充放電のレート特性にも優れることを確認した。

以上のように、本研究では、電析による Al 箔作製技術を新規に開発すると同時に、集電体の物性・電気化学特性が LIB 性能に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、近年の LIB に対する要求（安全性向上・高効率化・高容量化）を満足させる部材として、電解 Al 箔が有用な部材の一つとなりうることを示した。

【論文審査結果の要旨】

二次電池、特にリチウムイオン電池 (LIB) の高性能化への要求はますます高くなっている。これまで、活物質や電解質、負極集電体については、高容量化や高エネルギー密度化を目指して、新規材料の適用や加工・作製方法の改善が検討されてきた。しかしながら、正極集電体のアルミニウム (Al) 箔については、LIB 中における電気化学特性に関する報告はあるものの、その製造方法や形状・組成最適化など、LIB の特性改善に向けた具体的検討はほとんど行われていない。本研究では、ジメチルスルホンを溶媒に用いた Al 電解液の特性解析を行い、電析による Al 箔 (電解 Al 箔) 作製技術の開発を試みた。さらに、作製した箔の物性評価と LIB 正極集電体への適用性を検討し、LIB の電池特性に及ぼす集電体の影響と電解 Al 箔の有用性について提唱することを目的としている。本論文は、Al 電析に用いる Al 電解液と、それを用いて作製した電解 Al 箔の物性について検討し、さらに電解 Al 箔の LIB 集電体としての有用性について、インピーダンスや充放電、レート特性評価など多角的に検証した結果をまとめたものである。

第 1 章では、研究の背景と課題の重要性を記述し、これまでに報告されている関連研究の概要を紹介し、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、 DMSO_2 と溶質の塩化アルミニウム (AlCl_3) のモル比が 10 : 3.8~4.2 の時に融点が室温以下となることを明らかにした。さらに、添加剤としてトリメチルアミン塩酸塩を用いると、純度 99 wt% 以上の Al 箔が得られるばかりでなく、可撓性も発現し、Al 膜を電極基板から引き剥がすことで Al 箔を得ることが可能であることを見出した。

第 3 章では、作製した電解 Al 箔の物性評価を行い、現行の圧延箔に比べて 10 μm 以下の薄膜化が容易であることはもちろん、箔強度が圧延箔よりも高強度を示すことを明らかにした。さらに、箔強度は高温加熱した後も低下することなく一定であり、表面性状は濡れ性に優れて比表面積が圧延箔よりも約 10 % 大きいなど、特異な性質を有することを確認した。

第 4 章では、電解 Al 箔の持つ性質が LIB の正極特性に及ぼす影響について検討・評価した。電解 Al 箔では、LIB 電解液との反応により Al 表面に形成される AlF_3 の絶縁膜厚が薄いこと、比表面積が大きいことで正極活物質との密着性が向上することがわかり、圧延箔を用いた場合よりも LIB 正極の内部抵抗を低減させる効果があることを明らかにした。このことは、LIB 正極の放電容量維持率や充

放電レート特性の改善に寄与するものであることを見出した。

第5章では、電解 Al 箔の製法上の利点を応用し、活物質/集電体の接触抵抗低減を狙って Al 箔の表面抵抗が小さくなるよう設計した複合 Al 箔の作製と、それによる LIB の特性改善効果について検証した。複合 Al 箔を用いた LIB 正極では電解 Al 箔を用いた場合よりもさらに良好な放電容量維持率が得られ、設計指針通りに LIB 特性が改善されたことを確認した。市場ニーズに合致した LIB 性能発現に活物質/集電体の界面設計が重要であること、界面設計には Al 箔の表面性状が大きく寄与すること、適した表面性状を有する Al 箔の作製技術として DMSO₂を用いた Al 電解液からの電解製法が好適であることを示した。

第6章は、以上の結果を総括している。

本研究では、電解 Al 箔の観察・物性評価結果について考察し、LIB 特性については、電気化学特性評価ばかりでなく、SEM や TEM を用いて活物質/集電体界面を直接観察するなど、多角的に評価・考察したうえで結論を導いている。開発した技術は、実用化に向けた検討に移向し、スケールアップ、量産化が検討されている。

公聴会における主な質問内容は、Al 電解液の組成と Al 膜質との相関性、箔物性に及ぼす電解 Al 箔の結晶組織の影響、Al 組成と物性の相関性などに関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。