

氏名	白 石 壮 志
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第7号
学位授与の日付	平成11年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	The Study of Surface Condition Control of Lithium Metal Anode for Rechargeable Lithium Batteries (リチウム二次電池用リチウム金属負極の表面制御に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤靖彦 教授 八尾 健 教授 尾形幸生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高エネルギー密度型リチウム二次電池用リチウム金属負極の特性と寿命の改善を目的とした、電極表面制御に関する研究成果をまとめたものである。

緒言では、リチウム金属負極の特徴とその問題点を述べ、リチウム金属負極に関する国内外の研究状況に関して解説している。また、本論文の概略についても記述している。

第1章では、種々の非水電解液中に浸漬したリチウム金属の表面を電気化学インピーダンス法、X線光電子分光法、その場赤外吸収分光法により分析している。その結果、リチウム金属表面上の皮膜は、電解液中の主成分である溶媒や支持塩だけでなく、電解液中の微量成分にも大きな影響を受けることが明らかになった。特に、微量(70 ppm程度)のフッ化水素(HF)が電解液中に含まれる場合、HFがリチウム金属表面にLiFの皮膜を生成させることが分かった。この反応は、電解液に浸漬する前からリチウム金属箔上に存在する既存皮膜(炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムで構成される100 nm程度の皮膜)とHFとの酸塩基反応で説明される。また、リチウム金属箔の表面状態とリチウム金属箔上に析出させたリチウム金属の形態との相関について調べた。その結果、リチウムの析出形態は析出基板であるリチウム金属箔の表面状態に影響されることが示され、また、HFによるリチウム金属表面の改質が可能であることが示唆された。

第2章では、HFによるリチウム金属箔の表面改質を行った結果について述べている。微量のフッ化水素酸を非水溶媒に添加し、その溶液にリチウム金属箔を浸漬することで表面改質を行った。表面改質によってリチウム金属箔はLiFとLi₂Oの二層とで構成される50 nm程度の皮膜に覆われることが確認された。また、表面改質後のリチウム金属箔上にリチウムを析出させれば、リチウム金属負極の充放電効率低下の原因となるリチウムの樹枝状析出が抑制されることが示唆された。

第3章では、析出基板にニッケルを用い、ニッケル基板上に析出させたリチウム金属の表面状態と析出形態とを比較した。析出基板にニッケルを用いたのは、既存皮膜の影響を排除するためである。その結果、樹枝状にリチウムが析出する場合は、リチウム金属の表面は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムなどで構成される20 nm以上の厚い皮膜に覆われていた。一方、微量のHFを含む電解液を用いた場合は、リチウムは平滑に析出し、またその表面は数ナノメートルの厚みのLiFで構成される安定な皮膜に覆われていることが分かった。さらに、この皮膜は電解液中のHFと電解液の還元分解物である塩基性リチウム化合物との酸塩基反応によって生成することが明らかになった。これらの結果は、HFを微量(数 mmol dm⁻³)を含む電解液を用いることで、リチウム金属の析出形態を制御できることを表している。

第4章では、微量のフッ化水素酸を非水電解液に添加することにより皮膜の状態と析出形態のHF濃度および電析速度依存性を調べた。その結果、リチウム金属表面上の皮膜の不均一な部分あるいはクラックから樹枝状リチウムが特異的に成長することが明らかになった。従って、電解液中のHFは、皮膜上の局所的な不均一な部分を改質・修復し、リチウム金属界面の電流分布を均一化する機能を持つことが示唆された。

第5章では、HFを含有する種々のカーボネート系非水電解液中におけるリチウム金属の析出形態ならびに表面皮膜の状態について調べた。その結果、HFが微量に含まれるカーボネート系非水電解液の場合、リチウム金属の析出形態は全て平滑

となった。また、皮膜の組成は溶媒、支持塩に依存しないことが明らかになった。さらに X 線光電子分光法を用いた詳細な表面分析より、上記の平滑リチウム金属の表面はわずか数ナノメートル程度の LiF と Li₂O の二層構造を持つ緻密な皮膜に覆われていることが分かった。

第 6 章では、平滑リチウム粒子の充放電挙動ならびに、充放電に伴う析出形態・表面皮膜の変化を調べた。HF 含有電解液を用いた場合、充放電効率の向上が認められた。しかし、長期間充放電サイクルを行うと、電極上に樹枝状リチウムの析出が生じ、効率が急激に低下した。これは、放電（溶出）過程において電極上に堆積する表面皮膜がリチウム金属界面への HF の供給を妨げるためである。従って、電極上に堆積する表面皮膜（残留皮膜）がリチウム金属の充放電効率低下の要因となることが明らかになった。

第 7 章では、HF を含有する非水電解液中で析出させたリチウム金属表面上の皮膜の均一性を確認するために、原子間力顕微鏡による複合測定を行った。その結果、HF を含有する電解液中では、リチウム金属の表面皮膜は極めて均一であり、一方、HF を含有しない電解液中では表面皮膜は不均一な構造を有することが明確になった。

第 8 章では、リチウム金属の析出・溶解過程を、その場電気化学水晶振動子マイクロバランス法、ならびにその場原子間力顕微鏡を用いて分析した。その結果、上記平滑リチウム金属粒子においても、放電（溶出）時に表面皮膜が激しく破損し電解液を不可逆に分解するため、充放電効率が低下することが明らかになった。

第 9 章では、フッ化水素酸に比べ、毒性・腐食性が低く、かつ水分を全く含まないという特徴を持つ HF-4 級アンモニウム錯体を添加剤として用いた場合の結果について述べている。この添加剤を用いてもフッ化水素酸と同様、粒子状の平滑リチウムが得られた。しかし、得られた効率は 85% 程度であり、また、析出・溶解を繰り返すと、徐々に樹枝状リチウムが析出した。この結果は、HF 含有電解液中の水分は効率のロスに関与せず、むしろ水分は皮膜を安定化し樹枝状リチウムの析出を抑制することを示している。一方、HF-4 級アンモニウム錯体をエーテル系電解液に添加した場合、90% を超える高い充放電効率を得られた。これは HF-4 級アルキルアンモニウム塩を用いることで、充放電に適した形態を持つリチウム金属が析出し、かつ安定な皮膜が生成するためである。これらの結果より、優れた充放電効率を有するリチウム金属二次電池が実現可能であることを示唆された。

結論では、本論文の成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高エネルギー密度型リチウム二次電池用リチウム金属負極の特性と寿命の改善を目的とした、電極表面制御に関する研究成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. リチウム金属負極においては、電析リチウム金属の樹枝状形態が特性劣化の原因となる。申請者は、リチウム金属表面上の酸化皮膜の状態が析出形態を決めるとの視点から、リチウム金属表面を種々の電気化学的な手法ならびに分光学的な手法で分析した。その結果、リチウム金属表面上の皮膜は、電解液中の溶媒や支持塩だけでなく、支持塩の加水分解から生じる微量の酸にも大きな影響を受けることを明らかにした。

2. 上記の結果を基に、電解液中にフッ化水素を最適量添加することで、樹枝状析出を抑制して極めて平滑なリチウム金属を析出させることに成功した。

3. 上記の平滑なリチウム金属は、フッ化リチウムを主成分とする数ナノメートルの緻密な皮膜に覆われていることを明らかにした。さらに、この皮膜は、電解液中のフッ化水素と電解液の還元分解物である塩基性リチウム化合物との酸塩基反応によって生成することを明らかにした。また、この皮膜がリチウム金属界面での電流分布を均一化するため、樹枝状析出が抑制され、高い充放電効率（約 80%）が得られることを示した。

4. 上記の平滑リチウム金属においても、放電時に電解液を不可逆に分解し、その分解生成物が電極上に堆積するため、充放電効率の低下が生じることを明らかにした。

5. フッ化水素の供給源として HF-4 級アルキルアンモニウム塩を用いることで、優れた充放電効率を有するリチウム金属二次電池が実現可能であることを示した。

以上、要するに本論文は、リチウム二次電池用非水電解液中に微量のフッ化水素を添加することでリチウム金属負極の表面制御を行ったもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 11 年 5 月 13 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。