

氏名	にし かわ けい 西 川 慶
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 141 号
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Mass Transfer of Li ⁺ Ion Accompanied by Charging and Discharging Reaction of Li Battery Electrode (リチウム二次電池の充放電に伴う Li ⁺ イオンの物質移動現象)
論文調査委員	(主査) 教授 尾形 幸生 教授 八尾 健 教授 福中 康博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代リチウム二次電池の負極材料として期待される金属リチウムの実現の可能性を探る基盤研究として、有機溶媒中のイオンの物質移動現象をホログラフィック干渉計測により捉えることにより、金属リチウムの溶解・析出現象の解明を試みた研究の成果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は序論で、近い将来におけるエネルギーの逼迫と環境問題を展望し、電気自動車が果たすべき役割と将来展望を紹介した後、電池系として最も大きな期待が寄せられているリチウムイオン二次電池の特徴、応用、および問題点を述べ、金属リチウム負極の導入の利点と実現に向けて克服すべき事項を論じている。さらに、本論文の構成を示している。

第2章では、LiClO₄-プロピレンカーボネート系における溶質の拡散係数をモアレパターン法により測定し、濃度依存性を検討した。また、温度依存性についても検討し、活性化エネルギーについても言及している。これらを理論解析結果と比較することにより、本電解液系の基本的性質と特徴を把握している。

第3章では、LiClO₄-プロピレンカーボネート電解液中に鉛直に配置した金属リチウム電極上にリチウムを電析させ、ホログラフィック干渉法によって自然対流の様子や濃度境界層の発達を測定した。非水溶液系においても境界層理論から予測される結果と測定結果がよく一致することを確認した。さらに、電流密度が小さい場合においては、電析初期において、還元反応が進行しているにもかかわらず、干渉縞の偏倚が現れない誘導期間を観測し、電流密度が低いほどこの現象が顕著であることを見だしている。微量残留する水分がリチウムと反応して生成する表面皮膜の存在が、誘導期間が現れる一因となっていると考察している。

第4章では、放電反応に対応する、金属リチウムの溶解反応時における干渉縞の変化を測定した。電析時に観察された誘導期間が、溶解時にも現れることを確認している。一方、電析時にはデンドライト生成のために困難であった正確な電極表面濃度の測定に成功している。さらに、電極の配置により自然対流の影響を被る様子を、拡散方程式に基づく理論解析でよく再現できることを確認している。

第5章では、電解質をLiPF₆に変えて、電析時の干渉縞測定を行っている。LiPF₆-プロピレンカーボネート系ではLiClO₄-プロピレンカーボネート系と屈折率の濃度依存性が逆であり、電析に伴い生じるデンドライト近傍での干渉縞の偏倚が詳細に観察でき、大きな濃度勾配が生じていることを確認した。さらに、LiPF₆が自身の分解、水分子との反応、さらには金属リチウムとの反応などで、電極表面近傍において複雑な屈折率変化が起こっている可能性を指摘している。

第6章においては、金属リチウム負極との比較を行うために、実際に用いられているリチウムイオン電池に近い構造を持ち、また金属リチウムの析出が生じない系として、ニッケル-スズ合金負極を採用している。充電時のリチウムイオンの濃度変化をホログラフィック干渉法で測定し、この系においては、初期誘導期間が見られず、さらに濃度変化が単純な一次元拡散方程式に基づく解析結果とよく一致することを確認した。また、充放電反応に伴うニッケル-スズ合金電極の形状変化を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、その場観察することに成功し、放電時においては活物質の収縮により電極に亀裂が生

じること確認した。

第7章では、さらに、リチウム電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウムにおいて、充放電時における濃度変化測定を行い、再び、誘導期間などの異常現象がほとんど見られないことを確認している。この結果、初期誘導期間の発現は金属リチウム上の皮膜形成に関わるものであり、金属リチウム負極に固有の現象であると結論している。

第8章は結言で、各章の内容を要約した後、本研究で検討した有機溶媒中での物質移動現象解析法の意義と、この解析による金属リチウム負極の充放電時における形態変化とその制御への応用の可能性を述べ、次世代リチウム二次電池の実現への期待を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代リチウム二次電池の負極材料として期待される金属リチウムの実現の可能性を探る基盤研究として、有機溶媒中のイオンの物質移動現象をホログラフィック干渉法により捉えることにより、金属リチウムの溶解・析出現象の解明を試みた研究の成果をまとめている。得られたおもな成果は次のとおりである。

1) リチウム電池において一般的に用いられる LiClO_4 —プロピレンカーボネート溶液系における金属リチウムの析出・溶解に伴うリチウムイオンの濃度分布をホログラフィック干渉法などの光学的手法により測定する技術を確認した。得られた結果が境界層理論に基づく解析結果と一致することを確認するとともに、低電流密度で顕著に現れる初期誘導期間の成因を表面皮膜生成に関連付けて解析している。また、溶解時におけるリチウムイオンの正確な表面濃度測定に成功し、電極配置の影響を解析している。

2) 電解質の種類の違いによる影響を検討し、 LiPF_6 系においては上記挙動を得た LiClO_4 とは異なる屈折率の濃度依存性を持ち、デンドライト近傍での詳細な濃度変化を観察できることを見だし、 LiPF_6 と水の間で起こる複雑な反応が起こっていることを予測している。

3) 本測定法を従来型に近いリチウム電池系構成要素である、ニッケル—スズ合金負極とコバルト酸リチウム正極に適用し、誘導期間の存在が金属リチウム負極に特異な現象であることを明らかにしている。

これらの研究で得られた知見は、金属リチウムの析出機構解明に役立ち、充放電サイクルの長寿命化の障害となるデンドライト生成防止の手がかりを与えることによって、高密度化が期待される金属リチウム負極の実現に役立つものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（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18年8月23日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。