

氏 名	もり がき けん いち 森 垣 健 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3554 号
学位授与の日付	平 成 12 年 11 月 24 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	Studies on Interfacial Reactions of Negative Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries (リチウム二次電池の負極界面反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

リチウム二次電池は優れた特性を示すことから、携帯電話などのポータブル電子機器の電源として注目され、急速に普及している。リチウム二次電池の高容量化、高信頼性化、安全性のさらなる向上が求められ、金属リチウムを用いる次世代のリチウム二次電池の研究開発も進められている。

本論文は、電池諸特性に大きな影響を及ぼす一つの要因である負極/電解液界面反応について、銅基板電極、球状黒鉛(MCMB)電極、金属リチウム電極のそれぞれの電極表面上における電解液の還元反応をフーリエ変換赤外分光法(FTIR)を用いて、電極上の生成物、表面被膜、黒鉛へのリチウム挿入初期反応、リチウムの析出反応を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて調べた研究成果をまとめたものであり、序論と6章から構成されている。

第1章では、平滑不活性金属電極にリチウム二次電池の負極集電体として使用されている銅を用い、銅電極上の電解液(LiPF₆/エチレンカーボネート(EC)+ジメチルカーボネート(DMC), EC+ジエチルカーボネート(DEC))の還元反応を通常の高感度反射赤外分光法(IRAS)と表面選択性が高い“その場”二重変調偏光フーリエ変換赤外分光法(DMFTIR)を用いて測定し、共溶媒のDMCとDECの還元反応への影響を明らかにしている。また、銅電極上での還元生成物の堆積状態の差異をAFM測定により明らかにしている。

第2章では、銅電極上にリチウム析出反応を行った場合の析出状態を“その場”AFMにより観察し、析出初期の形態、析出位置、電解液溶媒の影響を明らかにしている。また析出前後のIRASとDMFTIRスペクトル測定から、析出リチウムによる電解液還元反応および表面生成物の差異を明らかにしている。

第3章では、リチウム二次電池の負極活物質であるメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を用いたペースト式電極を作製し、黒鉛電極のリチウムイオン挿入に伴う黒鉛粒子の膨張変化、電解液の分解反応についてFTIRとAFMにより解析し、電気化学的に測定された還元反応ピーク電位より貴な電位から、黒鉛粒子の膨張と電解液の還元が始まることを明らかにしている。また、最初の黒鉛の膨張変化は理論的变化より大きくかつ不可逆であることを示し、これが溶媒和したリチウムイオンの黒鉛層間への侵入による3成分系黒鉛層間化合物の生成と脱溶媒和時の溶媒の分解に起因すると推論した。

第4章では、支持塩を変えた各種電解液(EC+DMC)中での、MCMB電極のリチウムイオンの挿入反応をAFMにより観察し、上の黒鉛の膨張変化に対してアニオン種が著しい影響を与えることを見いだしている。また、PF₆⁻系においてアニオンと溶媒の特異的相互作用が存在することを見だし、電解液還元反応に対するアニオン種の影響について明らかにしている。

第5章では、金属リチウム表面の変化をAFMにより詳細に観察し、粒界に囲まれた粒子内にライン状の隆起部と平坦部からなることを明らかにしている。X線光電子分光とオージェ顕微鏡の測定から、粒界部とライン状隆起部にはLi₂O、Li₂CO₃が存在するのに対して、平坦部はほぼリチウムのみから構成されていることを見いだしている。さらに電解液(LiClO₄/PC)中へリチウム金属を浸漬することにより、ライン部がさらに隆起し、粒界とライン部にはアニオンの侵入と分解によりLiClが形成されることを見いだした。リチウムの初期の析出はこの隆起部上又は近傍に位置することを明らかにしている。

かとしている。

第6章では、金属リチウムの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 中での挙動について AFM と FTIR の測定を行い、浸漬約15時間で表面・界面に変化が生じることを見だしている。また、AFM の force-distance 曲線測定からリチウム上の保護被膜の厚み、界面状態変化を検討し、リチウム表面皮膜の厚みは 5 nm 以下と見積もった。リチウム表面は電解液浸漬により、ライン状・粒子状の隆起部が形成されることおよび初期のリチウム析出はこの隆起部に生じることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文はリチウム二次電池の負極表面で生じる電解液の各種電極上での還元反応、充電時のリチウムイオン挿入反応に伴う黒鉛粒子の形状変化、リチウム金属の析出反応等の界面反応について、原子間力顕微鏡、フーリエ変換赤外分光分析等を用いて調べた研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 有機電解液中の負極界面反応について原子間力顕微鏡観察法と二重変調偏光フーリエ変換赤外分光分析法を用いた“その場”解析を行った。その結果、負極表面被膜および電解液の還元分解反応について、黒鉛負極端部で局部的反応が生じることを見だし、また溶媒・溶質の影響として LiPF_6 塩を用いた場合、アニオンと溶媒の特異的な相互作用に関する新たな知見が得られた。
2. リチウム二次電池負極用人造球状黒鉛へのリチウムイオンの挿入反応について、リチウムイオン挿入の初期段階では溶媒和したリチウムイオンの黒鉛への挿入反応が生じ、その後、溶媒の分解反応に伴う黒鉛の膨張反応および脱溶媒和が生じることを“その場”解析法により明らかとした。また、溶質アニオン種により、三元黒鉛層間化合物の生成と溶媒分解反応に大きな差異があることを明らかにした。
3. 原子間力顕微鏡を用いてリチウム金属表面の微細構造とリチウム析出反応との相関性及びリチウム金属析出成長メカニズムを調べた。その結果、リチウム金属表面の凸状ライン部には主に炭酸リチウム、酸化リチウムの蓄積があることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、リチウム二次電池の諸特性に大きく影響する負極界面反応に関する知見を与えるものであり、その成果は学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年10月18日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。