

氏 名	茂 木 亮 ^{りょう}
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2127 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 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	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Surface Reactions on Lithium Metal Negative Electrode in Nonaqueous Solutions (非水電解液中におけるリチウム金属負極の表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 江 口 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はリチウム二次電池の負極材料として応用が期待されているリチウム金属負極の非水電解液中における表面反応に関する基礎的研究成果をまとめたもので、序論及び2部5章で構成されている。

序論では、リチウム金属の電析反応、特に電析形態及び表面皮膜に関して概説するとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1部(第1～3章)では、主に“その場”原子間力顕微鏡(AFM)を用いてリチウムの析出過程、電解液の還元分解による皮膜の生成過程を観察し、その形態に対する温度と添加剤の影響を明らかにしている。

第1章では、リチウムビス(パーフルオロスルフォニル)イミドをプロピレンカーボネート(PC)に溶解させた電解液を用いて加温状態でリチウム析出溶解過程について調べ、60℃以上の温度でサイクル効率が改善されることを見出している。種々の温度で析出させたリチウムの表面を“その場”AFMで観察し、室温と40℃では析出が不均一で大きな塊状に析出するのに対し、60℃と80℃では100から200ナノメートルの微細粒子からなる析出物で基板全体が均一に覆われていることを見出している。これらの結果から、60℃以上の温度では表面皮膜の生成速度が速いために均一な皮膜が生成すること、また皮膜が破壊された際の自己修復が速いことがサイクル効率向上の原因であることを明らかにしている。

第2章では、ニッケル基板上での電解液の還元分解及び皮膜生成過程について詳細に検討している。サイクリックボルタンメトリー測定(CV)において、温度の上昇に伴い還元電流が大きくなり、また一部の還元ピークが貴な電位にシフトすることから、加温状態では分解反応が促進されていることを明らかにしている。また“その場”AFM及び交流インピーダンス測定から、80℃では室温に比べて厚い皮膜が均一に生成していることを見出している。さらに皮膜生成過程における表面形態ならびにインピーダンス挙動の変化とサイクリックボルタモグラムに現れるそれぞれのピークとの対応を明らかにしている。

第3章では、リチウムの析出溶解過程に対する添加剤の効果について検討し、過塩素酸リチウムをPCに溶解させた電解液に5重量パーセントのフルオロエチレンカーボネート(FEC)を添加すると、100から150ナノメートルの微細粒子からなる析出物で表面全体が均一に覆われて、サイクル効率が向上することを見出している。一方、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイトを添加した場合には効率が低下することを明らかにしている。“その場”AFM、CV、交流インピーダンス測定の結果から各電解液中で生成する皮膜の特性を比較し、リチウムの析出溶解の効率を向上させるためには表面皮膜が均一で、析出溶解時の体積変化に耐えうる弾性を持ち、可能な限り低抵抗であることが望ましいことを明らかにしている。

第2部(第4～5章)では、リチウム金属上に生成する表面皮膜を、熱分解ーガスクロマトグラフィーー質量分析法を用いて分析し、表面皮膜の組成及び電解液の還元分解機構に関する知見を得ている。

第4章では、過塩素酸リチウムをエチレンカーボネート(EC)に溶解させた電解液中でリチウム金属上に生成した皮膜を分析している。その結果、皮膜の主成分は簡単に加水分解を受けてエチレングリコールを与えること、また熱分解によっ

てエチレンオキシド、アセトアルデヒド、1,4-ジオキサンを生成することなどから、 $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ ($-\text{OR}$, $-\text{OR}'$ は $-\text{OCO}_2\text{Li}$ あるいは $-\text{OLi}$) の構造式を持つリチウムアルキルカーボネート、あるいはリチウムアルコキシドであることを明らかにしている。さらにエタノールが検出されることから、EC の分解過程ではまず一電子還元を受けてメチレン炭素と酸素の間の結合が切れて開環することを見出している。

第5章では、溶媒をPCに変えて実験を行ない、ECとPCはよく似た分解挙動を示すことを明らかにしている。さらに5重量パーセントのFECを添加した系でも詳細に検討を行なっている。その結果、FECが還元分解されて生成する活性種により、PCの分解反応が促進され、これにより皮膜生成速度が速くな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材料として応用が期待されているリチウム金属負極の非水電解液中における表面反応に関する基礎的研究成果をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. リチウム金属の析出溶解に対する温度の影響を調べ、 60°C 以上の温度でサイクル効率が向上することを見出した。
析出リチウムの“その場”原子間力顕微鏡観察より、 60°C 以上の温度では微細粒子からなる表面皮膜が均一に生成することを明らかにした。
2. ニッケル基板上における電解液の還元分解及び皮膜生成過程を“その場”原子間力顕微鏡観察、サイクリックボルタンメトリー、交流インピーダンス測定を用いて調べ、加温状態では電解液の分解及び皮膜の生成が促進され、厚い皮膜が速やかに且つ均一に生成することを明らかにした。
3. リチウム金属の析出溶解過程に対する添加剤の影響を調べ、サイクル効率を向上させるためには表面皮膜が均一で、析出溶解時の体積変化に耐えうる弾性を持ち、可能な限り低抵抗であることが望ましいことを明らかにした。
4. アルキルカーボネート系電解液中でリチウム金属表面に生成した皮膜を熱分解—ガスクロマトグラフィー—質量分析法を用いて分析し、皮膜の主成分がリチウムアルキルカーボネートあるいはリチウムアルコキシドであることを明らかにした。また電解液の還元分解機構として、一電子還元による開環反応が進行していること、分解過程で生成する活性種が関与していることを見出した。

以上要するに本論文は、リチウム金属負極の非水電解液中における表面反応に関して、特に皮膜と電析形態との関係や電解液の還元分解機構の基礎的解明を行なったものであり、学術上、実際上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14年1月29日、論文内容とそれに関した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。