

学位論文題名

Deposition and Dissolution Processes of Lithium
on Gold Electrode

-A Scanning Tunneling Microscopy Study-

(走査型トンネル顕微鏡による金電極上での
リチウム析出・溶解過程に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、ノートパソコン、携帯電話などの携帯電子機器の普及に伴い、よりエネルギー密度の高い、軽くて小さなバッテリーの需要が飛躍的に増大している。このため、二次電池、特にリチウム二次電池に関する研究が活発に行われている。現在、リチウム二次電池の陽極としてはリチウムイオンのインターカレーションを利用したグラファイト電極が用いられているが、より一層の軽量化を目的として金属リチウム電極に関連する研究が数多くなされている。金属リチウムを陽極に用いた場合、その析出・溶解反応の可逆性が低く、実用化には到っていない。反応の可逆性が低い大きな理由として、リチウム/電解質溶液界面における、主としてリチウムと溶媒の反応生成物からなる表面皮膜の存在が指摘されている。この膜の性質や電極反応に伴う挙動が、リチウムの析出・溶解過程に非常に大きな影響を与えることが分かっており、リチウムの析出・溶解反応の可逆性を高めるためには、表面皮膜を含む電極/電解質溶液界面の構造を明らかにし、制御することが必要不可欠である。

本研究では金単結晶(111)面を基板として用いる事によって、これまで報告例が殆ど無い、nm オーダーでのリチウムの析出・溶解に伴う電極表面の構造変化を明らかにした。具体的には、電気化学走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、電極表面に形成される表面皮膜の構造およびその電位依存性を検討した。また、界面、特に表面皮膜の挙動を制御するために、各種エーテル類の添加効果を検討した。

本論文は5章より構成されている。

第1章では本研究の背景とリチウムの析出・溶解に関わる研究例について概観した。ま

た、本研究に用いた STM の原理についても述べた。第二章では、本研究に用いた試料・装置・実験方法について述べた。

第3章では、金単結晶電極をモデル電極として、非水溶媒中の、ファラデー電流の流れない電位領域での電極界面の構造について検討した。その結果、金電極表面では吸着層の存在が確認され、さらにその構造が電位によって変化することが確かめられた。吸着層を構成するのは溶媒である炭酸プロピレンであると考えられ、金電極の表面電荷の変化に応じて吸着構造が変化することが示唆された。

第4章ではリチウムの析出・溶解にともなう電極表面の構造変化を検討した。電極電位が負側に掃引されるにしたがって、均一な厚さの表面皮膜が形成され、リチウムのアンダーポテンシャル析出(UPD)にともない、さらなる皮膜の形成がみられた。皮膜の多数の穴がリチウムの溶解後みられたが、再度電位を負側に掃引すると消失した。これらの穴はリチウム溶解時に表面皮膜が破られることによって形成され、電位を再度負にすると、溶媒の還元が穴の部分で選択的に起こり、修復されたものと考えられる。これらの結果は、サブモノレイヤー量のリチウムの析出・溶解であっても、表面皮膜の構造に大きな影響を与えることを示している。

第5章では、リチウム析出・溶解の可逆性向上を目的として、添加物の効果を検討した。特に、リチウムイオンと強く相互作用する事が知られているクラウンエーテルに着目した。クラウンエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル類の添加によって流動性のある皮膜が形成され、第4章でみられたような穴の形成が抑制された。添加物の存在により皮膜を構成する化学種が変化した結果、皮膜の流動性が向上したものと考えられる。また、クラウンエーテルの種類の違いによってリチウムの UPD に帰属される電気量に違いがみられ、皮膜に取りこまれたクラウンエーテルが、リチウムイオンの伝導路として機能していることを示唆している。このことから、表面皮膜のリチウムイオン輸送特性が、クラウンエーテルの種類と量によって制御可能であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 助 教 授 叶 深

(大学院地球環境科学研究科、(触媒科学研究センター))

学位論文題名

Deposition and Dissolution Processes of Lithium on Gold Electrode -A Scanning Tunneling Microscopy Study-

(走査型トンネル顕微鏡による金電極上での
リチウム析出・溶解過程に関する研究)

近年、エネルギー密度の高い、軽くて小さなバッテリーの需要が飛躍的に増大し、リチウム二次電池に関する研究が活発に行われている。現在、リチウム二次電池の負極としてはリチウムイオンのインターカレーションを利用したグラファイト電極が用いられているが、より一層の軽量化を目的として金属リチウム電極に関連する研究が数多くなされている。しかし、金属リチウムの析出・溶解反応の可逆性が低く、金属リチウムを負極とする電池は実用化されていない。反応の可逆性が低い重要な原因の 1 つとして、リチウム/電解質溶液界面における、主としてリチウムと溶媒の反応生成物からなる表面皮膜の存在が指摘されている。

申請者は表面皮膜を含む電極/電解質溶液系面の構造を nm のスケール分解能で明らかにし、制御することを目的として本研究を実施した。nm スケールでの研究を実施する上で、リチウム電極の表面が非常に粗いこと、また表面構造を測定可能な手法の開発という大きな課題が存在したが、申請者は原子レベルで平滑な金単結晶電極をモデル電極とし、グロ

一ボックス中で走査型トンネル顕微鏡を用いて測定を行うことによってこれらの問題点を克服し、原子レベルでの分解能を達成した。

まずファラデー電流の流れない電位領域での測定の結果、金電極表面に吸着層の存在が確認され、さらにその構造が電位によって変化することが確かめられた。吸着層を構成するのは溶媒である炭酸プロピレンであると考えられ、金電極の表面電荷の変化に応じて吸着構造が変化することを示した。

次にリチウムの析出・溶解にともなう電極表面の構造変化を検討し、電極電位が負側に掃引されるにしたがって均一な厚さの表面皮膜が形成され、リチウムのアンダーポテンシャル析出(UPD)にともないさらなる皮膜の形成がみられること、また、皮膜の多数の穴がリチウムの溶解後みられるが、再度電位を負側に掃引すると消失することを見いだした。これらの結果は、サブモノレイヤー量のリチウムの析出・溶解であっても、表面皮膜の構造に大きな影響を与えることを示している。

さらに、リチウム析出・溶解の可逆性向上を目的として、リチウムイオンと強く相互作用する事が知られているクラウンエーテルの添加効果を検討している。これの添加によって流動性のある皮膜が形成され、第4章でみられたような穴の形成が抑制された。これは、添加物の存在により皮膜を構成する化学種が変化した結果、皮膜の流動性が向上した結果であると考えている。さらに、クラウンエーテルの種類の違いによってリチウムのUPDに帰属される電気量に違いがみられることから、皮膜に取りこまれたクラウンエーテルがリチウムイオンの伝導路として機能していることを示唆している。

本研究は反応性が非常に高く、研究が非常に困難なリチウム電極反応について、皮膜形成に着目し、nmレベルでその場測定を行い、先導的な成果をあげている。関連原著論文は3編あり、いずれも英文で国際誌に掲載もしくは掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。