

論文内容要旨 (和文)

氏名 本棒 英利



論文題目 リチウム二次電池におけるリチウム金属および黒鉛負極の応用研究

リチウム二次電池は、鉛蓄電池やニッケル水素電池の2~3倍のエネルギー密度が得られるため、ポータブル機器などの民生用途で広く利用されている。最近では電気自動車への本格応用が期待され、更なる高エネルギー密度化が求められている。本研究では、究極の負極材料として応用が期待される金属リチウムと、実用性の優れた黒鉛負極を研究の対象として、高容量化、長寿命化などリチウム二次電池の諸特性の向上を目的し、第2章から第6章において、以下に示す検討を行った。

第2章では、金属リチウム負極の有機電解液における現象解明を目的とし、種々の有機電解液中においてリチウムを析出・溶解を行いその際の析出形態と可逆性について検討した。析出・溶解反応に表面被膜が影響を及ぼしているため、その性状に関してX線光電子分光法(XPS)等によって解析した。Liの析出形状は電解液のイオン伝導度に大きく依存し、概ね 10 mS cm^{-1} より大きい場合は粒状、小さい場合はデンドライト状となった。これは、イオン伝導度が小さい電解液系では電位勾配の影響が強く現われ、凸部に電流が集中しデンドライトが成長するためと考えられる。また、Li析出溶解反応の可逆性には、Li析出形態のみならず表面被膜(SEI: Solid Electrolyte Interface)の性状が影響を及ぼした。本研究では、Li析出形態が粒状、かつ、SEI抵抗が小さいEC+DME系電解液が優れた可逆性を示した。XPSによりSEIを解析した結果、LiFを外殻、 Li_2O を内殻とする二重構造で構成され、この構造が有機溶媒との反応を抑制し、Liの析出溶解反応に対して安定な保護膜として機能することを明らかにした。

第3章では、黒鉛負極を用いた高エネルギー密度のリチウム二次電池を実現するため、黒鉛の結晶性と充放電特性との関連を詳細に調べた。黒鉛の結晶性と充放電容量には相関があり、結晶性が高いほど充放電容量が大きくなった。しかし、従来黒鉛には、Li吸蔵放出反応の可逆性が劣る菱面体晶構造が含まれることが示された。高温加熱処理を行うことで、可逆性が優れる六方晶構造の割合が増加し、充放電容量が15%増加することが明らかとなった。

第4章では、黒鉛負極の長寿命化を図るため、黒鉛粉末に微粒子の金属を担持した負極材料を作製し集電性低下の抑制を検討した。湿式還元法により直径約100 nmのAgを黒鉛表面に高分散に担持する手法を見出し、10 wt% Ag担持黒鉛負極は、1500 サイクルに及ぶ長期寿命試験で容量低下が12%と、極めて優れたサイクル特性を示した。

第5章および第6章では、リチウム二次電池の安全性向上に関わる、黒鉛負極へのLi析出および熱安定性について検討した。過充電状態では負極へのリチウム析出が避けられないため、第5章では、先ず黒鉛負極上へのデンドライト状Liの析出抑制について検討した。種々の黒鉛を用い、過充電におけるLiの析出形態を調べた結果、結晶性が低い黒鉛表面ほどデンドライト状Liが減少し、粒状Liに変化することが明らかとなった。デンドライト状Liの生成を抑制し、かつ、高容量化を図るため、黒鉛のバルクの高結晶性を維持し、極表面のみを非晶質化する摩擦処理法を開発した。摩擦処理黒鉛の表面には、Li析出の基点となる析出核が増加し、Liの析出形態がデンドライト状から粒状に変化したと推測している。

第6章では、種々の充電黒鉛負極を用いてその熱分解挙動を調べ、特に、比表面積と熱安定性の関係を検討した。Liを吸蔵した黒鉛負極が熱分解する際、 130°C 、 270°C 、および 300°C 付近に3本の発熱ピークが現われ、 130°C の発熱はSEIの熱的変質、 $270\sim 300^\circ\text{C}$ の発熱は Li_xC_6 と電解液との反応によるものと考えられる。黒鉛の比表面積の増加に伴い、 130°C のSEIの熱的変質による発熱量が増加、 $270\sim 300^\circ\text{C}$ の Li_xC_6 と電解液との反応温度が低下した。このことから、黒鉛負極の熱安定性を向上させるには、その比表面積低減が必要であることが判った。

論文内容要旨 (英文)

氏名 本棒 英利



論文題目 Applied Study on Lithium metal and Graphite as Anode Materials for
Lithium Secondary Batteries

Lithium secondary batteries have widely been used as the electrical power sources of portable appliances due to their high energy densities, which are more than twice that of lead acid batteries or nickel hydrate batteries. Recently, the full-blown applications of lithium secondary batteries to electrical vehicles have been expected to decrease the amount of CO₂ emission and protect the environment. In this study, the charge/discharge reactions of Li metal and graphite as anode materials for lithium secondary batteries were investigated to enhance their properties such as the capacity and the cycle reversibility from the second to the sixth chapter.

Firstly, Li deposition/dissolution reactions in the organic electrolyte solutions being accompanied by side reactions between lithium and electrolyte were studied because lithium metal is the most desirable anode material from the viewpoint of the capacity density in the second chapter. The dendritic deposition of Li and the passivation films so called SEI (Solid Electrolyte Interface) formed on Li surface degrade the coulombic efficiencies between charge and discharge. The SEI is supposed to be composed of more than two layers, where the outer one is LiF and the inner one is Li₂O, by using XPS analysis.

In the third and fourth chapter, the attempts to improve the capacity and the cyclability of graphite anode were done by using the high temperature (2700 °C) heat treatment of general graphite or the deposition technique of Ag fine particle with a diameter of about 100 nm on graphite powder. The capacity of heat-treated graphite increased by 15% (357 mAh g⁻¹) because the proportion of the hexagonal structure in graphite, which has superior reversibility of the Li intercalation and deintercalation, also increased after heat treatment. On the other hand, Ag-deposited graphite had an excellent cyclability sustaining more than 88% of the initial capacity even after 1500 cycles. Deposited Ag was supposed to form the preferable SEI to reduce the resistance of the charge/discharge reactions.

In the fifth and sixth chapter, the overcharge behavior and the thermal stability of graphite anodes concerning the safety of lithium secondary batteries was focused. It was found that the formation of dendritic Li during overcharge, which would be highly reactive and cause internal short, was suppressed when the graphite was ground to create the amorphous layer on its surface by using SEM and Raman spectroscopy. The defects on the amorphous surface would act as the deposition nuclei and lead to the uniform deposition of Li. Furthermore, the thermal stability of Li-intercalated graphite was supposed to be enhanced due to the decrease of the specific surface area of graphite.