

学位論文の要旨

専攻名	材料科学 専攻	ふりがな 氏名	くわた ひろこ 桑田 紘子 ㊟
学位論文題目 Electrochemical Properties and Stability of Surface Layer on Lithium and Magnesium Metal Anodes (和訳 リチウムおよびマグネシウム金属負極の電気化学特性と表面被膜安定性に関する研究)			
<p>近年の地球環境問題への対策として、世界各国にて自動車の電動化を推進する動きが活発となっている。電気自動車の普及に向けた技術的な課題として、1回の充電あたりの航続距離が挙げられる。電気自動車で内燃機関を用いた自動車と同等の航続距離を得るには、既存のリチウムイオン電池を超える高いエネルギー密度を持つ二次電池が必要であると考えられている。二次電池の高エネルギー化に向けたアプローチとして、理論容量の高い金属負極の利用が挙げられる。</p> <p>リチウム金属は、金属負極の中で標準電極電位が最も低く、高い体積容量密度を示すため、古くから理想的な負極活物質と考えられてきた。しかし、充電過程において、デンドライトと呼ばれる樹枝状の析出物が容易に生成し、電池の内部短絡の原因となるため、電池の安全上の懸念が残り、実用化が困難であるとされている。このデンドライト状リチウム析出は、リチウムの高い還元力により生成する Solid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれる被膜が不均一に生成し、局所的な電流の集中が起こる事によると考えられる。そのため、デンドライトの析出を抑制するために、SEI 被膜を制御する試みがなされてきた。</p> <p>一方、マグネシウム金属は析出時にデンドライト状の析出が起こらないことが知られており、より実用的な負極であると考えられる。さらにマグネシウム金属は、その体積容量密度がリチウム金属の 1.9 倍と高いことから、マグネシウム二次電池は、リチウムイオン電池に代わる革新的な二次電池として期待されている。このマグネシウム金属負極の課題は、可逆な溶解・析出反応を示す電解液の選択肢が限られている点である。一般的な有機溶媒にマグネシウム塩を溶解した、イオン性の電解液を用いた場合、電解液の還元分解によって、マグネシウム金属表面に不動態皮膜を形成する。この不動態皮膜はリチウム金属表面に生成する SEI 被膜と異なり、イオン伝導性を示さないため、電気化学的に不活性となる。</p> <p>そこで本研究では、リチウムおよびマグネシウム金属表面に生成する被膜の物性と電気化学特性との関係を明らかにし、次世代二次電池用負極として利用するための指針を得ることを目的としている。被膜の分析手法として、<i>in situ</i> FTIR による被膜の生成挙動解析、および XPS による被膜の分析を行った。さらに、金属負極の表面分析により得られた知見を合金系負極に展開し、サイクル性に優れた負極/電解液界面の材料設計指針の提案を目指した。</p> <p>本論文は、以下の 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、序論として、本研究の背景、目的、および論文の構成について述べた。</p> <p>第 2 章では、リチウムイオン電池に一般的に用いられる電解液および添加剤から、リチウム金属上に生成する SEI 被膜とデンドライト形成の関係について検討した。リチウムイオン電池に用いられるグラファイト負極は、電解液に添加剤を加えることにより、安定な SEI 被膜を形成し、充放電サイクル特性が向上することが知られている。そこで、安定な SEI 被膜を形成する添加剤を用いて、リチウム金属の電析を</p>			

ふりがな
氏名くわた ひろこ
桑田 紘子 ㊟

行い、表面形態への影響について調査した。添加剤として Fluoroethylenecarbonate (FEC)を添加した電解液中では、デンドライト状の析出が起こりにくいことが確認された。さらに、光電子分光法(XPS)による表面分析より、FEC を添加した場合の SEI 被膜には、電解液の分解生成物である LiF の形成が起こりにくいことがわかった。したがって、デンドライト抑制には、LiPF₆ アニオンの分解を抑え、SEI 被膜生成を抑制する必要があるという知見を得た。また、表面被膜の新たな分析手段として *in situ* FTIR による電極/電解液界面の分析技術を構築した。

第 3 章では、マグネシウム金属の溶解析出反応における、被膜の影響について調査を行った。電解液には、マグネシウムの析出がスムーズに起こる有機ハロアルミニート系電解液とマグネシウム析出が起こりにくい Mg(TFSA)₂ を塩として用いた電解液を使用し、その電気化学特性と析出するマグネシウムの表面形態および表面被膜との関係について議論を行った。各電解液の電極/電解液界面について *in situ* FTIR 分析を行った結果、Mg(TFSA)₂ 電解液中では、マグネシウム金属の析出電位より貴な電位において、TFSA アニオンの分解が起こる事が確認された。また、マグネシウム箔を上記の電解液に浸漬させて表面に生成する被膜を XPS 分析したところ、Mg(TFSA)₂ の系では TFSA アニオンの分解による被膜の生成が確認された。この結果より、スムーズなマグネシウムの溶解析出を実現するには、電解液の還元分解による、被膜の生成を抑制する必要があることが明らかとなった。

第 4 章では、リチウム金属間化合物負極/電解液界面において、被膜形成による充放電サイクル特性への影響について調査した。第 2 章で得た知見から、SEI 被膜の生成を防ぐには、アニオンの分解を抑制する必要がある。本検討では還元安定性の高い LiBH₄ を使用した。*In situ* FTIR 分析の結果、2 M LiBH₄ の THF 溶液中では SEI 被膜形成が起こりにくいことがわかった。この電解液を用いて、合金化・脱合金化反応における SEI 被膜の影響について調査を行った。活物質として、0.8 V vs. Li に平衡電位を持つビスマス (Bi)を用いて、対極にリチウム金属箔を使用したハーフセルを作製し、充放電特性を評価した結果、LiPF₆ を用いた電解液では、急激な容量劣化が観測され、50 サイクル後の可逆容量が 10 mAh g⁻¹ まで減少することがわかった。一方で、LiBH₄ を用いた電解液では、50 サイクル後もほぼ理論容量となる 384 mAh g⁻¹ を維持した。つまり、金属間化合物系負極で良好なサイクル特性を維持するためには、体積の膨張収縮による新たな SEI 被膜の形成を抑える必要があることを明らかにした。

第 5 章では、マグネシウム金属間化合物である、マグネシウムビスマス(Mg₃Bi₂)とマグネシウムアンチモン(Mg₃Sb₂)を用い、金属間化合物/電解液界面における、被膜の影響とバルク内のマグネシウムイオン拡散の影響について検討した。電気化学測定結果より、Mg₃Bi₂ は高いクーロン効率でマグネシウムイオンの挿入脱離が起こる一方で、Mg₃Bi₂ と同様の結晶構造を持つ Mg₃Sb₂ では、マグネシウムイオンの挿入脱離がほとんど起こらないことを確認した。各材料の大気中における表面安定性について XRD により評価した結果、Mg₃Bi₂ は大気中で表面が不安定であることがわかったが、Mg₃Sb₂ は表面が安定であることがわかった。また Rietveld 解析結果から、Mg₃Bi₂ はバルク内のマグネシウムイオンの拡散が起こりやすい電子密度分布であったことから、Mg₃Bi₂ は表面被膜とバルクの両面からの寄与が大きいことがわかった。

第 6 章では、各章で得られた知見をもとに結論を述べ、今後の課題について言及した。