

氏名	Lee Seo Jae 李 栖 宰		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成11年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻		
学位論文題目	リチウム2次電池用負極材料の薄膜化調製とその電気化学的評価		
指導教官	東北大学教授 内田 勇		
論文審査委員	主査 東北大学教授 内田 勇	東北大学教授 奥脇 昭嗣	
	東北大学教授 板谷 謹悟		

論文内容要旨

近年、携帯用電子機器用の電源として注目を浴びているリチウム2次電池の更なる高容量・高性能化のためには電極材料(活物質)の研究が不可欠である。電極材料は粉末状で得られることが多いため、活物質の電気化学的特性の評価には活物質とバインダーなどの添加物を混練したものを集電体に塗布し、シート状にしたコンポジット電極が使われている。この場合、電気化学測定から得られる情報の中には活物質だけではなく、添加物による影響も混ざっている恐れがあるため、活物質そのものの特性を正確に捉えることが困難である。これに対し、活物質そのものの薄膜電極は、電極特性に直接影響するシート状電極作製のための経験的要素が入らないこと、バインダーなどの影響が無視できるため活物質そのものの特性比較が可能なこと、電極の厚さが薄いため固相内拡散が速やかに完結し、測定時間を短縮できることなどの大きなメリットを持っている。このように、電池電極材料の研究において電極材料そのものの薄膜電極は、材料の正確かつ迅速な評価が可能であるため極めて有効であるが、リチウム2次電池用負極材料、とくにカーボンの薄膜電極を用いた研究報告は非常に少ない。

本論文は、リチウム2次電池用負極材料であるカーボンあるいはスズ酸化物系薄膜電極を作製し、その薄膜電極の電気化学的リチウム脱挿入挙動を検討した結果である。薄膜電極の作製には、前駆体溶液中に集電体となる基板を浸漬した後、それを乾燥・熱処理して薄膜電極を作製する浸漬法と、新規薄膜作製法として最近注目されている静電噴霧(ESD, Electrostatic Spray Deposition)法を用いた。図1にESDの概略図を示す。本法では、送液された前駆体と基板との間に高い直流電圧を印加することにより帯電した霧とし、基板上に静電的に堆積させる。

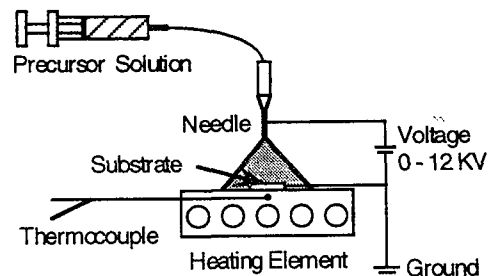


図1. ESD装置の概略図

第1章 序論

本研究の背景、意義および目的を記述した。リチウム2次電池の原理、負極材料としてのカーボン材料の分類及び電気化学的リチウム脱挿入挙動の特徴、新規負極材料として期待されているスズ酸化物系材料の特徴、さらには電極活物質研究における薄膜電極のメリットなどについて述べた。

第2章 ハードカーボン薄膜電極の作製と電気化学的リチウム脱挿入挙動

高温で熱処理しても黒鉛化が進みにくいハードカーボンを、フェノール樹脂とポリアクリロニトリルを溶解した有機溶媒を前駆体とし、浸漬法によりニッケル基板上に薄膜化した。得られた薄膜電極の電気化学的リチウム

脱挿入挙動に及ぼす熱処理温度(700~1000°C)と出発物質の影響について検討を行った。その結果から、浸漬法はカーボン薄膜電極作製に有用な手法であり、これによりカーボン材料の電気化学的リチウム脱挿入挙動を簡単に評価可能であることがわかった。

第3章 メソフェーズピッチカーボン薄膜電極の作製と電気化学的リチウム脱挿入挙動 - 熱処理温度の効果

高温で熱処理を行うことによって黒鉛化が進みやすいカーボン材料であるソフトカーボン薄膜電極の電気化学的リチウム脱挿入挙動に与える熱処理温度(700~1000°C)の効果について述べた。ソフトカーボンの薄膜電極は、典型的なソフトカーボン材料であるメソフェーズピッチカーボン(MPC)のキノリン可溶成分を前駆体溶液とし、浸漬法とESD法の2つの方法で調製した。

浸漬法で作製したMPC薄膜電極のリチウム脱挿入挙動を検討した結果、図2に示すように、0.3 V vs. Li/Li⁺以下で3つの酸化ピークが

観測されたが、そのピーク電位が黒鉛のステージ構造による酸化ピーク電位とよく一致することから、カーボンの黒鉛化された部分からのリチウム脱離に起因することが確認できた。これは1000°C以下の低温で熱処理したカーボンでは初めてであり、これによってカーボン層間とそれ以外のサイトからのリチウム脱離反応とを明確に分離して議論できた。カーボン層間以外の反応は残存水素によるものと思われる、そのリチウム脱挿入反応速度はカーボン層間の反応速度より遅いことが示唆された。

次に、ESD法で作製したMPC薄膜電極は浸漬法で作製した電極と大きく異なるリチウム脱挿入挙動を示すことから、生成されるカーボンの特性はカーボンの原料だけではなく、薄膜の調製条件によっても大きく変わることがわかった。

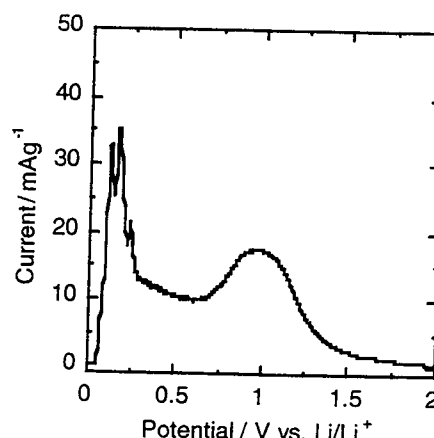


図2. ポテンシャルスイープ法によるカーボンからのリチウム脱離曲線
熱処理温度; 700°C, 掃引速度; 0.01 mV/sec

第4章 メソフェーズピッチカーボン薄膜電極の作製と電気化学的リチウム脱挿入挙動

- 異種元素添加の効果

カーボン負極材料の高容量化法の1つとしてカーボン中に異種元素を添加することが考えられる。本章では第3章で記述したメソフェーズピッチカーボンのキノリン可溶成分溶液中に異種元素の原料となる化合物を溶解し、浸漬法で調製した薄膜電極についてカーボン薄膜の電気化学的リチウム脱挿入挙動の異種元素効果を検討した。

異種元素の添加により、700°C程度の低い温度で熱処理したカーボンでは、容量増加は観測されないもののリチウムの脱挿入速度は速くなった。珪素を添加して1000°Cで熱処理したカーボン材料では、初期放電容量は大きく増加したが、サイクル特性は劣化した。この結果は、添加物の粒子サイズが大きかったため、リチウム脱挿入に伴う添加物の体積変化が激しく、添加物の微粉化が起こるためと考えられる。以上の結果から、浸漬法で作製した薄膜電極は異種元素添加の研究にも有用であることがわかった。

第5章 スズ酸化物系薄膜電極の作製と電気化学的リチウム脱挿入挙動

スズ酸化物系材料は非常に大きな容量を持っているため、現在リチウム2次電池用負極材料として実用化されているカーボンの代替材料として期待が高まっている。また、非晶質の方が結晶質より優れた性能を持っていることが報告されている。

本研究では、ESD法を用いることによって非晶質のSnO₂薄膜作製に初めて成功した。その非晶質のSnO₂薄膜電極の定電流充放電測定の結果、既存の反応機構に基づいた計算値を上回る放電容量が得られ、今まで非可逆反

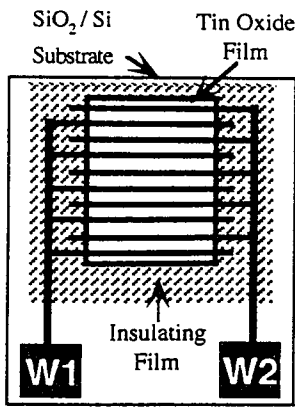


図3。IDA電極：電極幅、電極間隔とも50 μ m

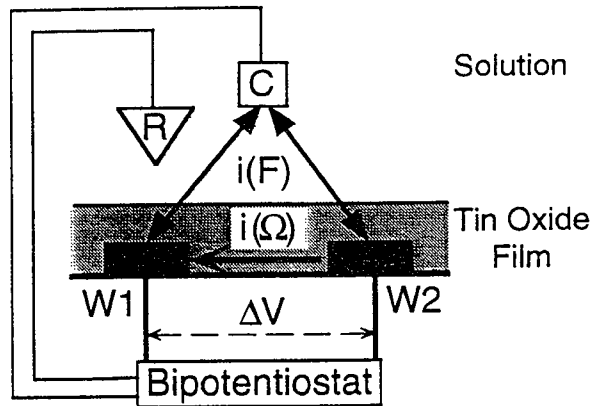


図4。伝導率その場測定原理

応とされたSnO₂の還元反応が部分的には可逆であることが示唆された。このことはサイクリックボルタメトリー(CV)からも確認された。

サイクル寿命はカットオフ電位に大きく依存するが、その理由の1つとしてリチウム脱挿入による伝導率変化が挙げられる。即ち、良い伝導率を示す範囲で充放電を行った方が伝導率変化の大きい電位範囲での充放電より良いサイクル特性が期待できる。本研究では、図3に示す交互型マイクロアレイ(IDA)電極上にESD法でSnO₂薄膜を作製することにより、初めてリチウム脱挿入に伴うSnO₂薄膜の伝導率変化の測定が可能になった。その測定原理を図4に示す。2つの作用極間に一定の電位差 ΔV をかけて電位を規制すると、 ΔV により膜内を流れる電流から伝導率が求められる。測定結果を図5に示す。サイクル前後に3桁程度の伝導率変化が存在するが、これはSnO₂が還元され、その半導体特性が失われたためであると思われる。2ndサイクルでは伝導率が可逆的に変化するが、リチウムの脱挿入に伴い3桁程度の伝導率変化を示す。これはスズ酸化物のナノコンジット化(スズ酸化物 \leftrightarrow 金属スズ+Li₂O \leftrightarrow Sn(Li)合金+Li₂O)に対応しているものと考えている。

第6章 総括

本研究で得られた重要な成果を総括した。

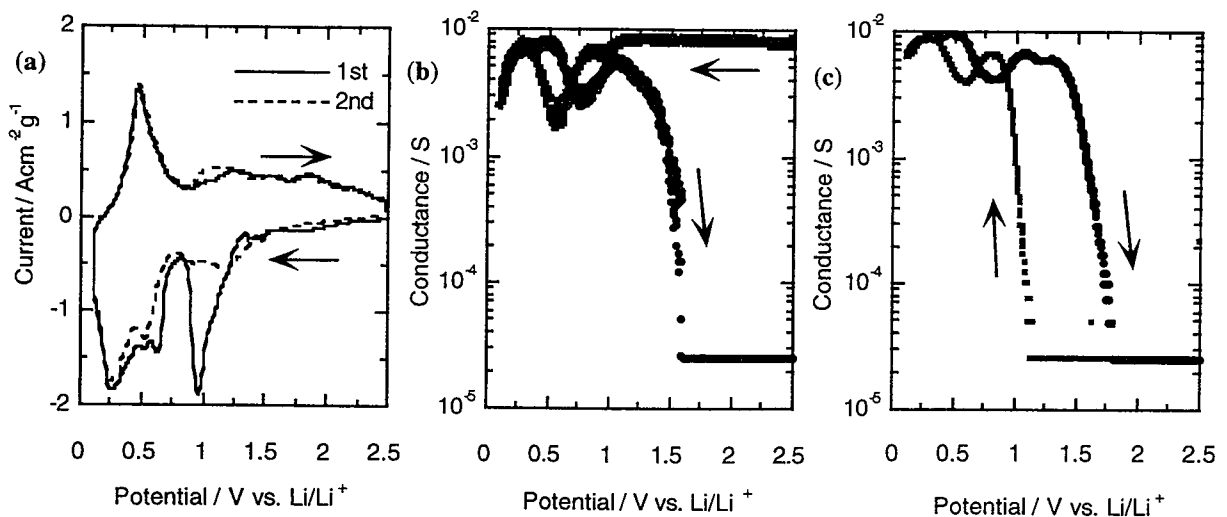


図5。その場測定によるSnO₂の(a)サイクリックボルタモグラム、(b)1stと(c)2ndサイクルの伝導率変化

審査結果の要旨

近年、携帯用電子機器の電源として注目されているリチウム2次電池の更なる高性能化のためには、電極活物質の研究が不可欠である。活物質研究において、活物質そのものの薄膜電極は、バインダーなどの添加物の影響がないこと、電極の厚さが薄いため固相内拡散が速やかに完結し測定時間が短縮可能であることなど大きなメリットを持っている。薄膜電極は活物質の正確かつ迅速な評価を可能にするため、活物質研究に優れた手法であるが、リチウム2次電池用負極材料への研究例は極めて少ない。本論文は、リチウム2次電池用負極材料であるカーボンとスズ酸化物の薄膜電極を作製し、その薄膜電極の電気化学的評価を行ったものであり、全文6章から成る。

第1章は、緒言であり、本研究の背景と目的、その意義を述べている。

第2章では、ポリアクリロニトリルおよびフェノール樹脂を溶解させた有機溶液中に発泡ニッケル体を浸漬して作製したハードカーボンの薄膜電極を用い、電気化学的リチウム脱挿入挙動に及ぼす熱処理温度効果(700~1000℃)について検討している。この結果より、上記のカーボン薄膜電極作製として提案した浸漬法が有用であることが確認された。

第3章では、典型的なソフトカーボン材料であるメソフェーズピッチカーボン薄膜を上記の浸漬法で作製し、電極のリチウム脱挿入挙動に与える熱処理温度(700~1000℃)依存性について述べている。薄膜電極の使用により、低温処理カーボンでは初めてカーボン中の黒鉛化された部分のステージ構造に起因する酸化ピークを観測し、カーボン層間とそれ以外のサイトからのリチウム脱離反応とを明確に分離して議論できるなど、興味ある成果を得ている。

第4章では、カーボンの電気化学的リチウム脱挿入挙動に及ぼす異種元素の影響について、浸漬法で薄膜作製時にメソフェーズピッチカーボン中にSn, Al, Siなどの異種元素を添加して検討し、興味ある知見を与えている。

第5章では、非晶質スズ酸化物(SnO_2)薄膜を静電噴霧法で作製し、 SnO_2 の還元によって生じるナノコンポジット(Sn 粒子 + Li_2O)中でのリチウム脱挿入機構を明らかにしている。また、 SnO_2 のリチウム脱挿入に伴う電子伝導率変化のその場測定を行い、サイクル寿命のカットオフ電位依存性や電池容量と伝導率変化との相関を解析するなど、新規な知見を得ている。

第6章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文は、リチウム2次電池の高性能化に不可欠な電極材料の研究において薄膜電極を用いることにより、負極材料の正確な電気化学的評価を展開したものであり、電気化学および応用化学の発展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)の学位論文として合格と認める。