

氏名	たちばな かずひろ 立花 和宏
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年3月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和62年3月 山形大学大学院工学研究科応用化学専攻修了
学位論文題目	リチウムイオン二次電池用の正極集電体アルミニウムについて
論文審査委員	主査 東北大学教授 内田 勇      東北大学教授 板谷 謹悟 東北大学教授 星野 仁

## 論文内容要旨

本研究は、リチウムイオン二次電池の性能向上を目的とし、正極集電体として使われるアルミニウムが、電池の充電時におけるアノード分極下でどのようにして耐食性を獲得し、電解液の安定化に寄与しているか、さらには、その表面に生成する不働態皮膜と電池材料の接触抵抗が電池性能にどのように影響するかについて明らかにした。

本論文は以上の成果をまとめたもので全編6章からなる。

### 第1章 序論

序論では、アルミニウムがリチウムイオン二次電池の正極集電体として採用された経緯および現在の研究状況、そして本論文の目的について述べた。

電気エネルギーの貯蔵デバイスとしての新型二次電池が相次いで開発されてきた。その中でリチウムイオン二次電池は、最も卑な金属であるリチウムを負極活物質とすることでエネルギー密度の大きい電池が期待できる。一方、リチウムイオン二次電池は有機電解液を使用する必要があり、その構成部材の劣化機構などが十分解明されているとはいえず、電極構造と電流特性の関係が十分解明されているとはいえない。電池活物質や有機電解液に関する報告は見られるが、電池のエネルギーを外部へ取り出す必須の構成部材である集電体に関する基礎的知見はほとんどない。

そこで本論文では、リチウムイオン二次電池の集電体に使われるアルミニウムが、酸素供給源のない有機電解液中でどのように不働態化して耐食性を獲得しているか、また電池のサイクル特性におよぼす集電体金属の耐食性や電解液の耐酸化性を向上させる因子は何か、表面に絶縁性の不働態皮膜を有するアルミニウム集電体と正極活物質の接触抵抗を低減し、電流特性を改善する電極構造とはどのようなものか、について議論した。

### 第2章 実験方法について

本章では、実験方法の概略を示した。実験方法は、理論的取り扱いおよび実験的取り

扱いについて述べているが、研究全般に共通した基本概念にとどめ、詳細については以後の各章に記述した。

### 第3章 不働態皮膜の生成機構

本章では、リチウムイオン二次電池に用いられる有機電解液中でのアルミニウム表面の不働態皮膜生成機構について明らかにした。中性の水溶液中でアルミニウムをアノード酸化すると、溶媒である水中の水酸化物イオンを酸素の供給源として酸化物からなる緻密なバリア型の不働態皮膜を生成する。これに対して、リチウムイオン二次電池に用いられる有機電解液中には酸素の供給源となる水が含まれていないため、生成する不働態皮膜は水溶液中のものとは全く異なるものであろう。

フッ素を有する  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  などのアニオンを含む有機電解液中でアルミニウムを定電流法にてアノード分極すると、電位が直線的に上昇し、その電位上昇速度は、有機電解液中でも電流密度にほぼ比例した。また、交流インピーダンス法による静電容量の測定より、化成電位に比例して不働態皮膜の膜厚が増加することがわかった。これらの結果より、有機電解液中でもバリア型の不働態皮膜を生成しているが、電位上昇速度は水溶液系でアルミニウムをアノード分極した場合より大きく、その電位上昇速度と電流密度の比例係数は水溶液系よりも大きいため、明らかに酸化物とは異なる物質の不働態皮膜が生成するといえる。また、クロノアンペロメトリーによる皮膜の絶縁性評価においては、水溶液系と比較すると、残余電流は大きく、皮膜の耐電圧も約 1 桁低いものであり、絶縁性に劣っていることがわかった。

SEM、XPS などの表面分析により、有機電解液中で生成するアルミニウムの不働態皮膜はフッ化アルミニウムであることがわかった。すなわち、水溶液系と異なり、有機電解液中でアルミニウムは溶質であるアニオンと結合して不働態化する。断面 TEM 写真の観察により、皮膜は緻密なバリア皮膜であることの直接的な証拠を得た。有機電解液中で生成するアルミニウムの不働態皮膜の生成機構は、水溶液系の不働態皮膜の生成機構として知られる高電場機構によるアプローチが可能であることを明らかにし、有機電解液中における高電場機構の速度論的パラメータを求めた。その結果、速度式の頻度項にあたる  $A=1.75 \times 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、ホッピングの活性化エネルギーにあたる  $B=4.7 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$  であり、水溶液系の皮膜よりも密度が低く、活性化エネルギーが低いものであった。

高電場機構は指数関数的モデルで記述される皮膜内部の電場強度と電流密度の関係を与える。このモデルによれば皮膜耐圧と皮膜厚みはほぼ比例し、水溶液中ではそれが  $1.4 \text{ nm/V}$  であるのに対して、有機電解液中では  $1.75 \text{ nm/V}$  であった。すなわち、リチウム電池のアルミニウム集電体上には、数 nm の不働態皮膜が生成している。

### 第4章 皮膜生成条件が不働態皮膜の特性に与える影響の評価

本章では、リチウムイオン二次電池用の集電体の耐食性および電解液の安定性について明らかにした。従来、リチウムイオン二次電池用の集電体については、単にそれがアノード分極によって腐食溶解するかどうかについて検討されてきたが、本章ではリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させる集電体表面の不働態皮膜に要求される特

性は何かという新しいアプローチを導入し、電解質の種類、電解液への添加剤、集電体に使う母材、集電体の表面処理条件などをパラメータとして検討した。

リチウムイオン二次電池の充放電試験を行ったところ、正極集電体にアルミニウムおよび有機電解液に  $\text{LiClO}_4$  を用いたときに極端にサイクル特性が劣化した。そこで高電場機構を適用して  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  の各有機電解液中のアルミニウムのボルタモグラムを解析し、皮膜生成電流、ブレークダウン電位、残余電流を整理した。 $\text{LiClO}_4$  の有機電解液中では、アルミニウムが不働態皮膜生成と同時にわずかずつ腐食することを、孔食機構を適用したシミュレーションにより明らかにした。すなわち、腐食により溶出したアルミニウムイオンは、活物質上の反応活性点を被毒し、電池反応を阻害する。

次に、アルミニウムと同様に水溶液中で緻密なバリア皮膜を生成するバルブメタル(タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム)について、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  の有機電解液中の耐食性を調べた。不働態化がアニオンの種類に依存する有機電解液中では、これらの金属の耐食性もアニオンの種類に依存した。フッ素を含むアニオンを有する  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  系において不働態化したのは、フッ化皮膜を生成するアルミニウムとハフニウムであった。 $\text{LiClO}_4$  系で不働態化したのは、酸化皮膜を生成するタンタルとニオブであった。チタンとジルコニウムは  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  の有機電解液中で耐食性を示すが、電解液を酸化分解するため、集電体としては適さない。以上より、リチウム電池用正極集電体としてはアルミニウムが最適であると結論した。なお、これらの成果は、水溶液中ではエッチングが難しいバルブメタルが、有機電解液中ではエッチング可能であることを示した新発見であり、生体用金属材料の新規エッチング技術としての応用展開できる工業的に意義の大きい成果であり、特願 2001-261247 として基本特許出願している。

以上の結果から、検討対象をアルミニウムに絞り、さらなる高耐食化を検討した。 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  などの有機電解液中でのアルミニウムの残余電流は、電解液溶媒の酸化分解電流に対応する。電解液の分解は電池にとって有害であり、抑止しなければならない。そこで、アルミニウム中に含まれる微量金属元素、アルミニウムへの表面処理、有機電解液への添加剤をパラメータとして、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  中のアルミニウムの残余電流との関係を調べた。その結果、i) 電解液中への水分や硝酸イオンの添加、ii) アルミニウム中への 100ppm 程度の Cu 添加、iii) アルミニウムの熱処理による強固な初期酸化皮膜の生成、がアルミニウム不働態皮膜の絶縁性を増し、残余電流を低減できることを明らかにした。これは、リチウム電池の長寿命化に向けた有用な知見である。

## 第5章 不働態皮膜を含む電極構造と電流特性

本章では、リチウム電池駆動電解液中におけるアルミニウム表面の不働態皮膜と正極合材の接触抵抗について検討した。現在のリチウムイオン二次電池は、水溶液系の電解液を用いた既存の電池に比べて電流特性は優れているとはいえない。従来この問題に対して、活物質固体内でのリチウムイオンの拡散や電解液の導電率について検討されてきたが、本研究では集電体/正極合材界面の接触抵抗と電極構造の関係という新しいアプローチを導入した。

リチウムイオン二次電池において導電助材の材料自体を変えて充放電試験をすると、炭素や金は導電助材として動作するが、アルミニウム粉末は導電助材として動作しない

ことがわかった。これは、アルミニウム表面に生成する  $\text{AlF}_3$  主体の不働態皮膜が、電子的には絶縁性なためである。

しかし、有機電解液中に炭素コロイドを分散させたり、アルミニウムの不働態皮膜に炭素を塗布すると、不働態皮膜の点欠陥部に炭素が接触することで絶縁性が失われることを明らかにした。電池正極活物質である  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とアルミニウムの接触抵抗は、炭素とアルミニウムの接触抵抗より非常に大きかった。不働態皮膜を生成しない金と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の接触抵抗は、アルミニウムと  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の接触抵抗より小さかった。この結果から、集電体／正極合材界面の接触点に電流が集中するというモデルを提案し、その理論的シミュレーション結果から、集電体／正極合材界面の接触抵抗を小さくすることにより、高速充放電が可能であることを見出した。

クエン酸錯体法による金集電体を用いた電極によって、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の活物質自体は理論容量を約 5 秒で高速充放電が可能であることを見出した。そこで、本研究で解析した結果を応用展開し、アルミニウム集電体／炭素導電助材の接触抵抗を小さくすることにより、合材電極でもストレスなく理論容量を約 30 秒という急速充放電が可能であることを実電池を作成して実証した。さらに、所望の充放電速度を達成するための電極合材の量とアルミニウム集電体／炭素導電助材の接触抵抗( $\sigma$ )の関係を、

$$m = \frac{\eta}{\sigma} \left( \frac{1}{QC} \right) \quad \dots(1)$$

という式で定式化することに成功した。ここで  $C$  は電池のレート特性、 $Q$  は電池の理論容量、 $\eta$  は電極の反応電位から電解液の分解電位までの間に許容できる過電圧( $\eta$ )、 $m$  は合材の塗布量である。この成果は、リチウムイオン二次電池の合理的設計を可能とするものである。

## 第 6 章 総括

本章は、本論文の総括である。リチウムイオン二次電池に用いられる正極集電体について、有機電解液中での不働態化というアプローチから集電体の耐食性の向上および電解液の酸化分解の抑制に新たな知見を示すとともに、絶縁性の不働態皮膜が介在する集電体／正極合材界面は、接触抵抗に注目することにより電池電流特性を向上させることが可能であることを実証し、電極構造に関する新たな知見を得ることができた。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	立花 和宏
論文題目	リチウムイオン二次電池用の正極集電体アルミニウムについて
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 内田 勇 教授 板谷 謹悟 教授 星野 仁
論文審査結果の要旨	
<p>本論文は、正極集電体に要求される耐食性、電解液の酸化分解からの保護、正極活物質への電流供給という機能に注目し、酸化物イオンや水分を含まない <math>\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DME}</math> や <math>\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{DME}</math> 有機電解液中での Al の不働態化皮膜生成と機構、電解質の種類や他の金属との比較、集電体から活物質に至る電流経路内での接触抵抗が電池性能に及ぼす影響に関して検討した。</p> <p>第1章では、リチウム電池の開発現状について述べ、その中で Al 集電体の位置付けを示した。リチウム電池の長寿命化と急速充放電の方策として、不働態皮膜の安定性と電池構成部材間の接触抵抗の解析が最大の重要課題であるとの認識に立ち、本研究における目的を明確にした。</p> <p>第2章では、本研究に使用した電気化学的測定手法や表面分析手法等について解説した。</p> <p>第3章では、Al は有機電解液中において <math>\text{AlF}_3</math> を主成分とする緻密で安定な絶縁性のバリア型不働態皮膜を数 nm の厚さで生成し、皮膜生成機構が高電場機構に従うことを明らかにした。</p> <p>第4章では、正極集電体の耐食性や電解液の酸化分解からの保護という観点から、他のバルブメタルと比較し、Al が最良の選択であることを示した。さらに改善するために、Al の熱処理、Al への微量の Cu の添加、電解液への <math>\text{LiNO}_3</math> の添加が有効であることを発見した。</p> <p>第5章では、集電体上の不働態皮膜と正極活物質、炭素導電助材との接触抵抗について検討し、不働態皮膜に存在する点欠陥と炭素導電助材との接触抵抗が電池特性に支配的な影響を与えることを明らかにし、これを考慮したコンポジット電極の試作により理論容量を1分以内で急速充放電できることを実証した。</p> <p>第6章では、本論文を総括し、金属材料のエッチング技術への応用展開についても言及した。</p> <p>以上本論文は、リチウム電池用有機電解液中における Al 集電体の不働態化機構の解明、及び電池構成部材間の接触抵抗の解析により、長寿命化と急速充放電に関する技術開発を明確にし、電気化学と電池工学の発展に寄与するところが少なくない。</p> <p>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。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>平成15年1月21日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は応用化学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを認識した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であると認めた。</p>	

## 論文審査結果の要旨

本論文は、正極集電体に要求される耐食性、電解液の酸化分解からの保護、正極活物質への電流供給という機能に注目し、酸化物イオンや水分を含まない  $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DME}$  や  $\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{DME}$  有機電解液中での Al の不働態化皮膜生成と機構、電解質の種類や他の金属との比較、集電体から活物質に至る電流経路内での接触抵抗が電池性能に及ぼす影響に関して検討した。

第 1 章では、リチウム電池の開発現状について述べ、その中で Al 集電体の位置付けを示した。リチウム電池の長寿命化と急速充放電の方策として、不働態皮膜の安定性と電池構成部材間の接触抵抗の解析が最大の重要課題であるとの認識に立ち、本研究における目的を明確にした。

第 2 章では、本研究に使用した電気化学的測定手法や表面分析手法等について解説した。

第 3 章では、Al は有機電解液中において  $\text{AlF}_3$  を主成分とする緻密で安定な絶縁性のバリア型不働態皮膜を数 nm の厚さで生成し、皮膜生成機構が高電場機構に従うことを明らかにした。

第 4 章では、正極集電体の耐食性や電解液の酸化分解からの保護という観点から、他のバルブメタルと比較し、Al が最良の選択であることを示した。さらに改善するために、Al の熱処理、Al への微量の Cu の添加、電解液への  $\text{LiNO}_3$  の添加が有効であることを発見した。

第 5 章では、集電体上の不働態皮膜と正極活物質、炭素導電助材との接触抵抗について検討し、不働態皮膜に存在する点欠陥と炭素導電助材との接触抵抗が電池特性に支配的な影響を与えることを明らかにし、これを考慮したコンポジット電極の試作により理論容量を 1 分以内で急速充放電できることを実証した。

第 6 章では、本論文を総括し、金属材料のエッチング技術への応用展開についても言及した。

以上本論文は、リチウム電池用有機電解液中における Al 集電体の不働態化機構の解明、及び電池構成部材間の接触抵抗の解析により、長寿命化と急速充放電に関する技術開発を明確にし、電気化学と電池工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