

リチウム電池の電極表面の動的制御

金 村 聖 志

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 606-01 京都市左京区吉田本町

(1996年9月2日受理)

Artificial Control of Interfaces in Rechargeable Lithium Batteries

Kiyoshi KANAMURA

Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01

(Received September 2, 1996)

Rechargeable lithium batteries are very attractive as a high-energy power source. This is due to the high voltage property of these batteries. Such high voltage is accomplished through the use of a strong oxidant and reductant. The result is the oxidative or reductive decomposition of electrolytes. In conventional batteries, these undesirable reactions have to be suppressed to obtain high reliability and safety. For this purpose, interfaces between electrolytes and cathode or anode materials should be controlled artificially. Especially, dynamic control is strongly needed because the discharge/charge cycle is repeated many times. In this report, some dynamic and artificial control methods for interfaces are introduced from the viewpoint of a surface chemistry in the development of rechargeable lithium batteries.

1. 緒 言

電気化学系における電極表面の物理的性質や化学的性質の重要性はこれまでに多くの研究者により示されてきた。また、最近になり、走査型トンネル電子顕微鏡を用いた研究が盛んに行われ、この手法を用いた電極表面の状態解析がかなり進んできている。このような分野では単結晶電極がよく用いられる¹⁻³⁾。このような電極は、物理的な意味において明確に定義された状態の試料である。一方、実際に工業的に用いられるものは、その物理的あるいは化学的な状態がほとんど不明である。例えば、電気化学分野の一つの応用である電池材料などは、明らかにされていないものの典型である。しかしながら、近年の表面分析機器の進歩により、電池材料のように、あまり表面分析に適さない試料でも、その表面を比較的容易に分析することができる時代となりつつある。実際に、ここ数年間で電池材料に関する表面分析が徐々に市民権を得ようとしているし、材料開発の大きな支えにもなっている。

ここでは、表面分析を利用して電池材料の分析を行った例を紹介し、電池材料分野における表面科学的なアプ

ローチの重要性について述べるとともに、電池内に存在する界面の制御あるいは設計について解説する。

2. 電池の機能と種類

電池材料に対する表面科学的なアプローチを紹介する前に、電池の機能と種類について簡単に述べる。電池の機能を一言で述べると、“化学反応の自由エネルギーと電気エネルギーとの直接相互変換”と言うことができる。この相互変換は、化学物質のエネルギーと電子のポテンシャル（電気エネルギー）とを相互に変換することにより実現される。このためには、電池の活物質となる化学物質中の電子を取り出したり、化学物質に電子を注入したりすることが必要である。いわゆる酸化/還元反応を二つの電極で生じさせることにより、上記の相互変換が行われる。このような反応を実現するためには、活物質と電解質の界面において、活物質から電荷を分離させることが重要となる。したがって、電池に用いられる活物質は、界面における電荷分離をよりスムーズに行わせることができる材料でなければならない。

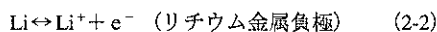
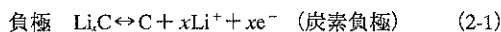
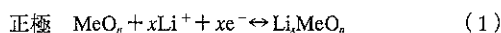
自動車用の鉛蓄電池、携帯機器用のニッケル・水素電池、ニッケル・カドミウム電池、あるいは、最近になり

開発が急激に進んでいるリチウム電池など、すべての電池において、その特性は活物質と電解質の界面の状態に大きく依存する。これらの電池内において、それぞれ特有の活物質と電解質の界面を形成しているが、ここで全ての界面について記述することは紙面の都合上、無理であるため、最近多くの注目を集めているリチウム二次電池に関する研究に焦点を絞り、表面分析を積極的に取り入れた電池材料の開発に関する取り組みについて紹介することにする。

3. リチウム電池における表面科学

3.1 リチウム電池内に存在する界面

リチウム電池の中で生じる反応を一般的に記述すると、次のような反応式により表現することができる。



この反応式で右方向への反応が電池の放電反応であり、左方向への反応が充電反応である。炭素負極を用いた場合には、正負極どちらの反応も、リチウムイオンが結晶の隙間に侵入したり、侵入したリチウムが電解質内に放出されたりする反応である。このような反応は、トポ化学反応あるいはインターカレーション反応と呼ばれる。また、負極としてリチウム金属を用いることが考えられているが、その場合にはリチウム金属の溶解および析出反応が放電あるいは充電の反応に対応する。

この電池系における、正負両極活物質と電解質の界面に関して、これまでに多くの研究が行われ、いくつかの問題点が示されてきた。このような問題点の多くは、リチウム電池の特徴の一つである電池電圧が高いことに由来している。電池の電圧が高いことは、より強い酸化剤とより強い還元剤が正極および負極に適用されていることを意味し、両極と電解質の界面において上式で示される電池反応以外の反応が生じうる。しかし、実際には活物質と電解質の界面には被膜が存在し、見かけ上、不必要な反応が抑制されていると考えられている。したがって、活物質表面の状態変化を、表面分析の手法を駆使して調べることは非常に有意義なことである。

これまでに、電池材料表面の分析に用いられた、表面分析の手法を Table 1 にまとめた。大きく分けると、*in situ* (その場) と *ex situ* の測定に分けることができる。リチウム電池内で用いられる材料は、非常に活性な物質が多く、通常は空気中において安定に存在しない。特に、充電や放電を行ったサンプルを *ex situ* で分析するためには、その運搬時における反応に十分配慮しなければならない。したがって、リチウム金属のように活性な材料の

Table 1 Various surface analyses used in development of rechargeable lithium batteries.

Analyses using electromagnetic wave	Sample
<i>in situ</i> X-ray diffraction method	Lithium metal surface
Infrared Spectroscopy	Carbon surface, Lithium metal surface
<i>in situ</i> Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
External	Lithium metal surface, Electrochemical decomposition of electrolyte on cathode materials
Internal	Lithium metal surface, Electrochemical decomposition of electrolyte on metals
Diffuse reflective	Carbon surface
<i>in situ</i> Raman Spectroscopy	Lithium surface, Carbon
<i>in situ</i> Ellipsometry	Lithium metal surface
Analyses using ultra high vacuum	
X-ray Photoelectron Spectroscopy	Lithium metal, carbon, Electrode Reactions on cathode materials
Auger spectroscopy	Lithium metal surface
Secondary ion	Lithium metal surface
Mass spectroscopy	
X-ray microanalysis	Lithium metal, Carbon surface
Electron microscopy	All materials used in batteries
Analyses using scanning microprobe	
Scanning tunneling microscope	Lithium metal surface, Carbon surface
Atomic force microscope	Lithium metal surface, Carbon surface

場合には、できる限りその場の測定が望まれる。これまでの研究を見ると、その場よりは *ex situ* の測定が多く用いられている。これは表面分析の多くが高真空系を利用することや実際の材料が粉末であるためと思われる。次節以下で、実際に電池材料に用いられた例を、リチウム電池の正極と負極に分けて紹介する。

3.2 正極活物質と電解質の界面制御

正極材料の多くは遷移金属酸化物であり、その表面の触媒活性が高いことは容易に推測される。また、酸化力の強い物質が基本的に用いられることから、活物質上における電解質の酸化分解が進行すると考えられる。この酸化分解が激しく電池内で生じると、電池性能が急激に劣化するだけでなく、電池の安全性が損なわれる恐れがあり、重要な課題の一つである。したがって、電解質の酸化分解に対する活物質表面の関わりを明確にし、電解質の酸化分解を抑制するための、電解質と正極活物質との界面設計あるいは制御を行うことが重要である。

これまでに報告されてきた多くの研究においては、電解質中に生成する物質に関する分析が中心となっていた⁴⁻⁵⁾。しかし、界面の制御を行い電解質の酸化分解を抑制するには活物質表面で生じる反応を捕えることが大切である。最近になり、赤外吸収分光法や光電子分光法を用いた研究により、電解質の酸化分解に伴い活物質表面に形成される被膜や反応中間体に関する議論が行われるようになってきた。

表面分析の手法を用いた初期段階の研究では、白金やニッケルなどの金属電極が用いられていたが、電池材料の開発の立場からは、遷移金属酸化物を電極とした時の表面分析が重要である⁶⁻⁸⁾。しかし、測定法によっては、粉末状の正極活物質を用いて分析を行うことは難しいので、スパインコーティング法、スパッタリング法、化学気相成長法により正極活物質を薄膜化し、それを電極として用いた表面分析が行われている^{9, 10)}。

また、正極を構成する材料として集電体（アルミニウムやステンレスなどの金属が主に用いられる）がある。集電体は基本的には反応に関与しないので、化学的に安定な材料を用いなければならないが、電池設計の立場からアルミニウム金属のメッシュが一般に用いられている。しかし、アルミニウム金属は電池の充電時に強い酸

化雰囲気さらされるため、電解質中にアルミニウムイオンとして溶出しながら腐食する可能性が高い。もちろん、水が十分に存在するような場合には、アルミニウムの表面は酸化被膜に覆われており、比較的安定に存在することは周知のことである。しかし、水分がほとんど存在しない非水電解質中におけるアルミニウム金属の挙動は十分に理解されていないのが現状である。このため、いくつかの研究が行われ、その結果から非水環境下での腐食現象においても表面被膜の状態が重要な因子であることが述べられている。

次に、正極活物質あるいは集電体上での非水電解液の酸化分解挙動とアルミニウムの表面被膜に関する研究の具体例を紹介する。

Fig. 1はスパッタリング法により作製した薄膜 LiCoO_2 正極活物質上におけるプロピレンカーボネート電解液の酸化分解を調べるために行った外部反射型のその場赤外吸収分光法の結果である。これらのスペクトルは電解液による大きな吸収の影響を取り除くために、規格化した差スペクトルの形で表示されており、上向きのピークはその吸収波長に対応する化学種の減少を、下向きのピークは生成を示している。また、sあるいはpに偏光された赤外光を用いた測定により、表面に吸着した化学種な

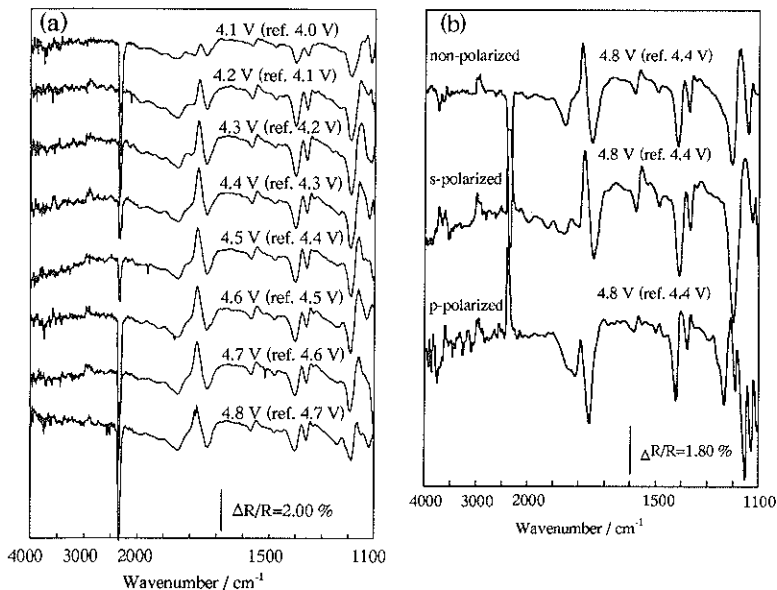


Fig. 1 *In-situ* external reflectance Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra on a LiCoO_2 electrode polarized in propylene carbonate containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$: (a) all spectra were obtained as subtractively normalized FTIR spectra using two reflectance spectra before and after each potential step (the spectrum before the potential step was used as the reference spectrum, potential step width was 100 mV); (b) these spectra were obtained using non-polarized, s-polarized and p-polarized infrared beams (potential step width was 400 mV).

Table 2 Peak assignment for infrared spectrum in Fig. 1.

Peaks observed using p-polarized infrared beam			
upward		downward	
wavenumber/cm ⁻¹	assignment	wavenumber/cm ⁻¹	assignment
1780	$\nu_{\text{C=O}}$	⊙ 1820	$\nu_{\text{as C=O}}$
1560	$\delta_{\text{O-C=O}}$	⊙ 1760	$\nu_{\text{s C=O}}$
1390	$\omega_{\text{O-CH}_2}$	1580	$\nu_{\text{as CO}_2^-}$
1350	$\delta_{\text{s CH}_3}$	1420	$\nu_{\text{s CO}_2^-}$ or δ_{CH_2}
1190	$\nu_{\text{s C-O-C}}$	1360	$\delta_{\text{s CH}_3}$
1170		1220	$\nu_{\text{as C-O-C}}$
1140		1180	$\nu_{\text{s C-O-C}}$
1110		⊙ 1140	$\nu_{\text{C-O-C}}$
		⊙ 1120	

Peaks observed using s-polarized infrared beam.

upward		downward	
wavenumber/cm ⁻¹	assignment	wavenumber/cm ⁻¹	assignment
2900-3000	δ_{CH_3} or δ_{CH_2}	1740	$\nu_{\text{C=O}}$
1780	$\nu_{\text{C=O}}$	1580	$\nu_{\text{as CO}_2^-}$
1560	$\delta_{\text{O-C=O}}$	1410	$\nu_{\text{s CO}_2^-}$ or δ_{CH_2}
1390	$\omega_{\text{O-CH}_2}$	1360	$\delta_{\text{s CH}_3}$
1340	$\delta_{\text{s CH}_3}$	1200	$\nu_{\text{as C-O-C}}$
1160	$\nu_{\text{s C-O-C}}$		

⊙, corresponding to carboxylic acid anhydrous.

のか電極表面近傍に存在する化学種であるのかを判断することができる¹¹⁾。また、スペクトルを種々の電位において測定し、電解液の酸化分解の生じる電位について議論することができる。

Fig. 1に現れたピークはTable 2に示したように帰属され、プロピレンカーボネートが電池の充電時にLiCoO₂上においてゆっくりではあるが酸化されていることがわかる。また、ジカルボン酸類似の化合物が電極表面に吸着し、残存していることが分かる。同様の実験を白金電極を用いて行くと、Fig. 1の結果とは、まったく異なるスペクトルが得られる。例えば、5.0 V vs. Li/Li⁺という高い電位においてすら、プロピレンカーボネートの酸化分解反応を示すピークは得られない^{7, 8)}。

また、電極表面の状態変化を光電子分光法を用いて調べると、表面にF元素が存在し、LiCoO₂の表面が電解質の酸化と同時に変成することが示されている。このような表面状態の変化は電解質の酸化分解反応速度に影響することが考えられ、積極的に表面被膜の成分や状態を制御することで電解質の分解を抑制できる可能性がある。すなわち、界面の動的な制御を行い電解質の分解反応を抑制しようとする考えである。LiCoO₂上での酸化分解に関しては現時点において十分な界面の動的な制御が行われていない。今後、表面状態の分析を進め優れた方法を見い出すことが重要である。

アルミニウム金属を用いた場合には、この表面被膜に

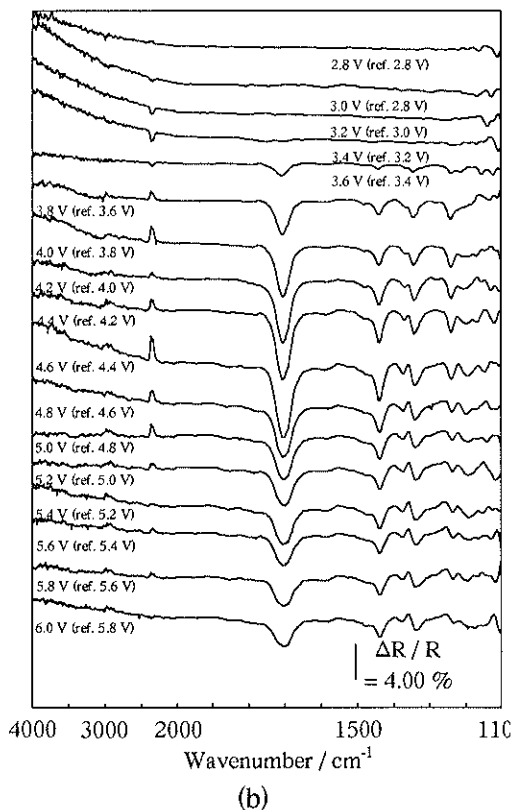
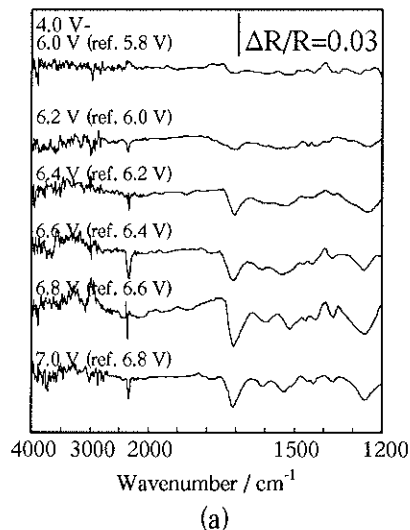


Fig. 2 *In-situ* external reflectance FTIR spectra on an Al electrode polarized in propylene carbonate containing 1.0 mol dm⁻³ (a) LiPF₆ or (b) LiCF₃SO₃; all spectra were obtained as subtractively normalized FTIR spectra using two reflectance spectra before and after each potential step (the spectrum before the potential step was used as the reference spectrum, potential step width was 200 mV).

Table 3 Peak assignment for *in situ* Infrared Spectra in Fig. 2.

Peaks in Fig. 2 (a)	
wavenumber/cm ⁻¹	assignment
1730	$\nu_{\text{C=O}}$
1420	δ_{CH_2}
1230	$\nu_{\text{C-O-C}}$
Peaks in Fig. 2 (b)	
wavenumber/cm ⁻¹	assignment
1700	$\nu_{\text{C=O}}$
1440	δ_{CH_2}
1350	δ_{CH_3}
1200	$\nu_{\text{C-O-C}}$

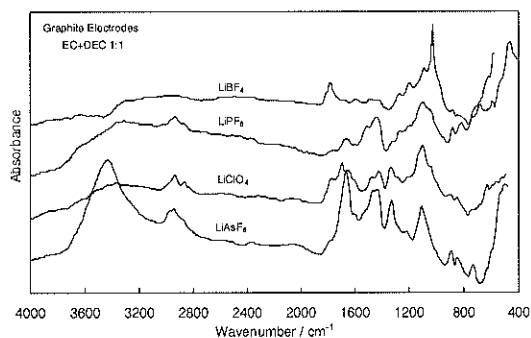
よる界面の動的制御の影響が明確に観察できる。LiCoO₂と同様に、外部反射型のその場赤外吸収分光測定を用いて、アルミニウムの集電体上における電解液の酸化分解挙動を調べた結果をFig. 2に示す¹²⁾。LiPF₆を用いた電解液ではほとんどピークは観測されず、プロピレンカーボネート電解液の分解反応が生じていないことがわかる。一方、LiCF₃SO₃を支持塩として用いた場合にはピークが観測され、Table 3に示したように帰属され、分解反応が生じていることがわかる。このように支持塩の違いにより、電解液の酸化分解挙動が異なる。

この原因を探るために、表面被膜の組成について光電子分光法を用いて調べた。光電子スペクトルから、LiPF₆を用いた場合には、AlF₃やAl₂O₃などの被膜が安定に形成されているのに対して、LiCF₃SO₃を用いた場合には、このような被膜形成がなされず、アルミニウムの腐食現象が生じていることが明らかにされている。

このように支持塩の種類を変えることで、アルミニウム金属と電解質の界面の状態は変化し、腐食の抑制あるいは、電解液の酸化分解の抑制が可能となる。このような動的な界面制御に関するさらなる研究を進めることで、より安定な集電体と電解質の界面を設計することが可能となると思われる。また、このことは今後の電池の開発にとっても不可欠なものである。

3.3 負極活物質と電解質の界面制御

負極活物質の表面状態に関する研究は非常に多い。これは、リチウム電池に用いられる溶媒が酸化反応よりは還元反応に対してより弱いことと関連している。炭素を負極に用いても、リチウムの金属を負極に用いても、表面には必ず被膜が存在し、その被膜により負極と電解質の接触が妨げられ、これらの活物質が安定に機能すると考えられている。もちろん、それらの被膜は本来の電池反応を妨害してはならない。このような都合のよい表面被膜を活物質表面に生成させるためには、表面分析の手法を用いて界面の挙動を調べることが重要である。

**Fig. 3** Infrared spectra of graphite reduced in a mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate containing various electrolyte salts (1.0 mol dm⁻³ LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄ and LiAsF₆) as measured by the KBr pellet method.**Table 4** Peak assignment for infrared spectra in Fig. 3.

wavenumber/cm ⁻¹	assignment	products
2915, 2844	$\nu_{\text{C-H}}$	ROCO ₂ Li (R = Alkyl)
1640	$\nu_{\text{as C=O}}$	
1400, 1420	$\delta_{\text{C-H}}$	
1302	$\nu_{\text{C-O}}$	
1076, 1080	$\nu_{\text{C-O}}$	
820	$\delta_{\text{-OCO}_2^-}$	
1495	CO_3^{2-}	Li ₂ CO ₃
860, 865		

まず、現在リチウムイオン電池として脚光を浴びている炭素負極について述べる。炭素負極の大きな問題点として、初期充電時における非可逆容量と呼ばれるものがある¹³⁾。これは炭素負極表面上での電解質の還元分解が原因であると考えられている。これを抑制しなければ電池設計上、炭素の有する優れた性能を十分に引き出すことができない。したがって、炭素表面の状態と電解質の還元分解の挙動を理解することは、非常に重要なポイントとなっている。残念ながら、実際に用いられる炭素負極は粉末であり、この表面状態を調べることは、なかなか困難である。

これまでに用いられてきた手法としては、拡散反射法ならびに透過法による赤外吸収分光法とX線光電子分光法が挙げられる^{14~16)}。Aurbachらにより測定された炭素表面の赤外吸収スペクトルをFig. 3に示す¹⁵⁾。この測定においては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にLiClO₄などの支持塩を1.0 mol dm⁻³の濃度で溶解した電解液が用いられている。また、炭素材としては黒鉛系のものが用いられている。この炭素を定電流で還元した後、その赤外吸収スペクトルを測定しFig. 3の結果が得られている。この赤外吸収スペクトルのアサイメントを行うとTable 4の結果が得られる。こ

れより、炭素表面には電解液の溶媒として用いたエチレンカーボネートの分解生成物と思われる、リチウムアルキルカーボネート系有機物の存在が確認された。この結果より、炭素負極の表面には有機物を含む被膜の存在が考えられる。

同じような系において、還元後の炭素の表面を光電子分光法により調べると、Fig. 4に示すようなスペクトルを得ることができる¹⁶⁾。このスペクトルのピークアサイ

メントは難しいが、高真空中で炭素内にリチウムをインターカレーションさせたサンプルの光電子分光スペクトルと、各化学種の仕事関数を参考にする、Fig. 4中に示したようなピークアサイメントを行うことができる¹⁷⁾。光電子分光の結果からは、炭素の表面が電解液中の水分や支持塩などと反応して LiOH や Li_2CO_3 あるいは Li_2O といった成分により覆われていることが分かる。また、 C1s のスペクトルからは、有機物が炭素表面

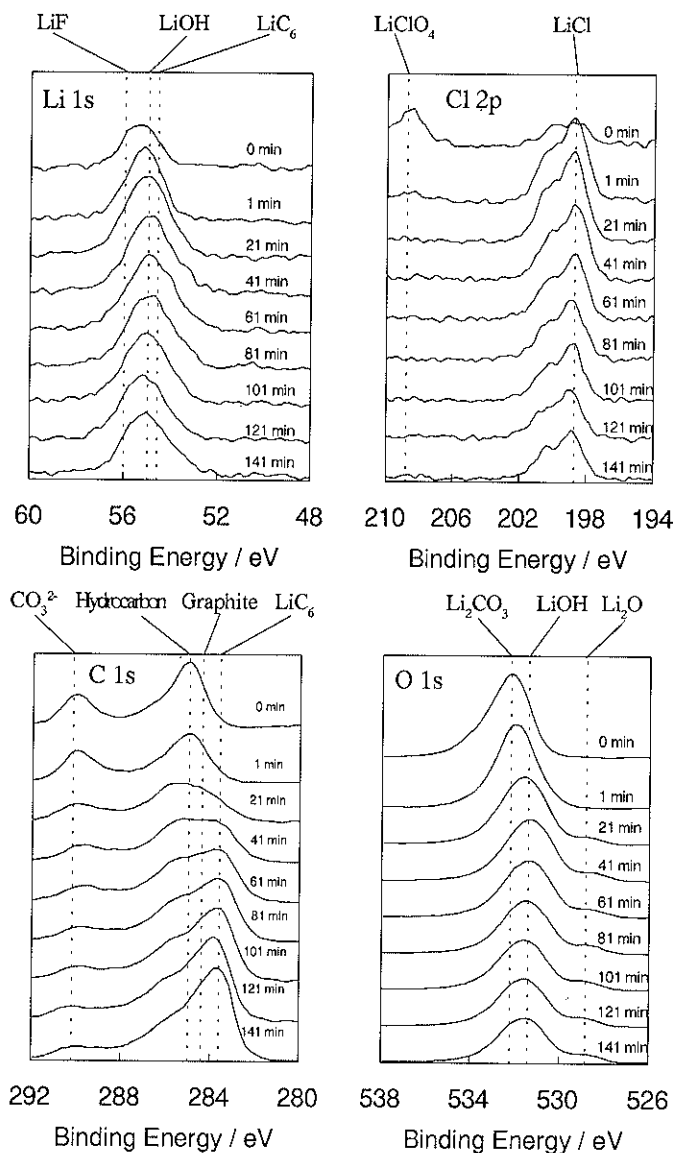


Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Li1s , Cl2p , C1s and O1s for meso-carbon microbeads (MCMB) electrochemically reduced in a mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$. MCMB was graphitized at 2800°C .

上に存在していることが示唆される。有機物に関しては、サンプルの調整段階や、高真空系への導入の段階において失われた可能性もあり、明確なことは言えないが、赤外吸収スペクトルの結果と総合すると、何らかの有機物が残存していると結論することができる。

このような炭素表面に関する研究が多く報告されてきたが、現時点においても十分にその表面の解析がなされたという状況ではない。したがって、今後さらに炭素表面の分析が電池材料開発の立場から必要となってくる。特に、炭素の表面状態が電解液や炭素の結晶構造と、どのような関係にあるかを明確にすることが必要である。また、炭素表面を酸素やフッ素により処理し、活性を低下させることなどが考えられる^{18, 19)}。あるいは電解液に微量の水分を混入させ、LiOHやLi₂Oの生成を促進させる方法も考えられている^{16, 20)}。これらの試みは、炭素材料の表面状態を動的に制御することを意図しており、今後より積極的な制御方法を考えることで、炭素表面上で生じる非可逆反応を抑制し、電池性能の向上を図ることが重要である。

一方、リチウム金属を炭素の代わりに用いた電池は、長年研究されているが、現在のところ二次電池の負極材料としては用いられていない。このことはリチウムの表面状態と関連していると言われている。

リチウム金属は非常に卑な金属であり、その表面は常に何らかの被膜により覆われている。この被膜が均一で緻密で安定であれば、リチウム金属は電解液と化学反応することなく安定に存在し、かつ溶解および析出反応も表面において均一に生じると考えられる。しかし、被膜の構造や組成は一般に不均一であり、このことがリチウム金属の電極への溶解および析出反応を不均一化すると考えられている。その結果として、リチウム金属の析出形態が電池にとって好ましくないものになったり、電解液とリチウム金属が反応したりする。そして、このような現象がリチウム金属の充放電効率を低下させている。したがって、この表面被膜の状態を十分に認知し、リチウム金属の溶解および析出に対する影響を調べることが不可欠である。このために、多くの応用的研究が行われてきたが決め手となる現象は見い出されておらず、現状においては、リチウム金属の表面分析を中心とした基礎的な立場からの研究が大きな役割を担っている段階である。

リチウム金属は箔の状態で用いられるため、炭素と比較して表面分析に適したサンプルである。他方、非常に活性な金属であるため、その取り扱いを十分に考慮した表面分析が必要である。リチウム金属表面の分析に用いられてきた手法を列挙すると、エリブソメトリー²¹⁾、赤

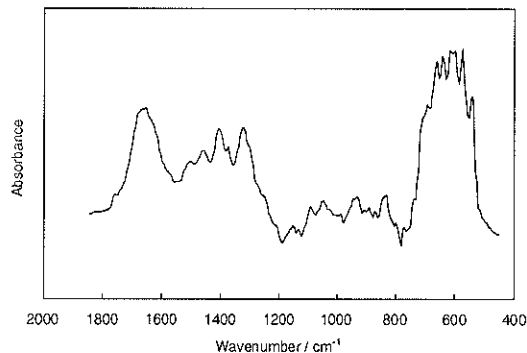


Fig. 5 Infrared spectrum of lithium metal immersed in propylene carbonate containing 0.5 mol dm⁻³ LiClO₄ for 24 hr. Before the FTIR measurement, lithium metal was electrochemically etched by anodic polarization at +0.2 V vs. Li/Li⁺ for 10 min in the same electrolyte.

Table 5 Peak assignment for infrared spectra in Fig. 5.

wavenumber/cm ⁻¹	assignment	products
1673	$\nu_{\text{as C=O}}$	ROCO ₂ Li(R = Alkyl)
1409	$\delta_{\text{C-H}}$	
1324	$\nu_{\text{C=O}}$	
1091	$\nu_{\text{C-O}}$	
829	$\delta_{-\text{OCO}_2^-}$	
1461, 1507 } 929 }	CO_3^{2-}	Li ₂ CO ₃

外吸収分光法^{22~25)}、光電子分光法^{16~30)}、ラマン分光法³¹⁾、X線回折法³²⁾などがあげられる。この中で、特に赤外吸収分光法を用いた研究に関する報告は数多くあり、被膜を形成していると考えられる種々の化合物が検出されてきている。そして、これらの結果を基にして、表面被膜の構造に関する議論がなされてきた。

赤外吸収分光法を用いて行われた最初の研究が、10年ほど前に報告された²²⁾。この研究においては、実電池で使用されるリチウム金属箔がサンプルとして用いられた。その一例をFig. 5に示す。この実験では、電解液としてプロピレンカーボネートにLiClO₄を溶解したものが用いられている。この報告では、リチウム金属を電解液に浸漬し電解液中においてリチウム金属と反応させた後に、反射赤外吸収スペクトルを測定している。Fig. 5に示す赤外吸収スペクトルのアサインメントの結果をTable 5に示す。この結果より、リチウムアルキルカーボネートあるいはLi₂CO₃などの反応生成物の存在が示唆されている。

その後の研究においては、Niなどの基板上にリチウム金属を電気化学的に析出させた電極が用いられ、リチウ

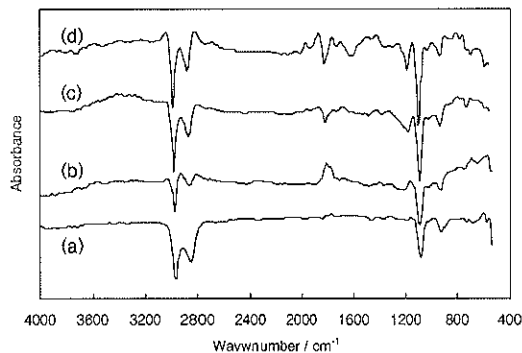


Fig. 6 *In-situ* external reflectance infrared spectra for a Ni electrode polarized at various electrode potential (a, 2 V; b, 1.5 V; c, 0.5 V; d, 0 V vs. Li/Li⁺) in a mixed tetrahydrofuran and ethylene carbonate (4:1 in volume) containing 1.0 mol dm⁻³ LiAsF₆. All spectra were normalized by the spectrum at open-circuit potential.

Table 6 Peak assignment for *in situ* FTIR spectra in Fig. 6.

wavenumber/cm ⁻¹	assignment	products
1675	$\nu_{as} C=O$	ROCO ₂ Li(R = Alkyl)
1407	δ_{C-H}	
1301	$\nu_s C=O$	

ム金属と電解液の界面が内部反射型その場赤外分光法により調べられている。実際に得られたスペクトルを Fig. 6 に示す。また、そのピークアサイメントを Table 6 に示す。Table 6 の結果より、0.5 V vs. Li/Li⁺より卑な電位で、リチウムアルキルカーボネートの生成が確認され、リチウム金属析出時の反応として、溶媒の一つであるエチレンカーボネートの還元分解が示されている。一方、最近になりリチウム金属箔の表面における電解液の反応についても、その場測定により行われるようになってきている。これらの結果から、リチウム金属と電解液が直接反応する場合と、リチウム金属が安定に存在する場合の被膜の状態が異なることが報告されている。

リチウムが電解液と反応する場合にはリチウムアルコキサイド系あるいはリチウムアルキルカーボネート系の有機リチウム化合物がその表面に生成し、溶媒の種類に依存して表面被膜がよりポーラスになったり緻密になったりすることが述べられている。また、これらの反応生成物が、微量に電解液中に存在する水分と反応し Li₂CO₃ が生成することも知られている²⁰⁾。さらに、使用する溶媒により生成する有機物質の種類が異なることも報告されている。もちろん、有機物質が多量に生成することは、リチウム金属と電解液の反応が活発に生じていることに対応し、このような電解液中においてリチウム金属が安定に存在し難いことを示している。

また、溶媒だけでなく支持塩の反応も考えられる。一般的には、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃などが支持塩として用いられる。この中で LiPF₆ を支持塩として用いた場合に、特にリチウム金属が安定に存在する。これは、この支持塩を含む電解液中に ppm オーダーで含まれる HF の影響により、リチウム金属表面被膜の状態が変化するためであると考えられている。この研究結果は、光電子分光法による表面分析を通して明らかにされたもので、リチウム金属の表面反応が電解液中に微量に存在する不純物により大きく影響されることを示している^{27~30)}。

ラマン分光法を用いた表面分析も行われている³¹⁾。得られた結果から、やはりリチウム金属表面に種々の有機化合物が生成していることが報告されている。基本的には赤外吸収スペクトルから得られる結果と同様の結果を与えているが、LiOH や Li₂O などの無機化合物に対する感度もあり、有効な分析手法となっている。

エリブソメトリーは被膜を介する反射光の屈折や吸収の変化を調べる手法であり、その場測定により被膜の状態や変化を調べることができる有用な手法である²¹⁾。この分析の結果をもとに、リチウム金属の表面に 200 nm 程度の厚みを持った被膜が存在することが提案されている。しかし、この方法では、表面被膜を構成する化学種に関する情報が乏しく、被膜の厚みの算定には何等かの化合物を仮定しなければならない。

一方、その場薄膜 X 線回折法を用いた研究も行われている。この場合には、結晶性の物質に関する情報のみが得られる。したがって、有機化合物が被膜内に生成している場合には、多くの情報を得ることを期待することはできない。しかし、Li₂CO₃ や LiOH あるいは Li₂O といった無機化合物については結晶性がある程度高く、ある程度の量が存在する場合には有力な手段となることが予想される。これまでに、その場薄膜 X 線回折法を用いて Li₂CO₃ が表面被膜内に存在することが提唱されている³²⁾。しかし、リチウムや酸素は遷移金属に比較すると X 線の回折強度が弱いので、基本的にはリチウム金属系の分析には適さないようにも思える。

光電子分光法あるいはオージェ電子分光法は表面分析の基本であり、リチウム金属の表面分析にも適用されてきている。しかし、電気化学的な実験を行った後で、その表面の変化を調べる場合、サンプルの輸送という大きな問題点を抱えている。これまでに、リチウム金属の光電子スペクトルやオージェ電子スペクトルに関する報告があるが、いずれの場合にも十分な注意のもとに実験がなされてきているのではあるが、リチウム金属表面被膜に関して、これらのスペクトルを解釈する場合、単純に

そのスペクトルを解釈すると誤った結論を導く可能性がある。輸送時の反応や分析室での反応を考慮しながら議論を進めていくことが大切である。

このような表面分析の手法を用い、リチウム金属表面の状態に関する情報が多くなるに従い、リチウム金属と電解液の界面の制御が積極的に行われるようになってきている。特に、電解液への添加剤の効果に関する話題が多い。例えば、 CO_2 を電解液に添加することにより表面に Li_2CO_3 が生成し、リチウム金属の表面被膜を均一化することが提唱されている^{33, 34)}。この被膜生成の結果としてデンドライトの抑制がなされ充放電効率が向上する。

あるいは、 LiPF_6 系の電解液で見られる特異的な現象を表面分析により詳細に検討すると、表面には LiF 層が

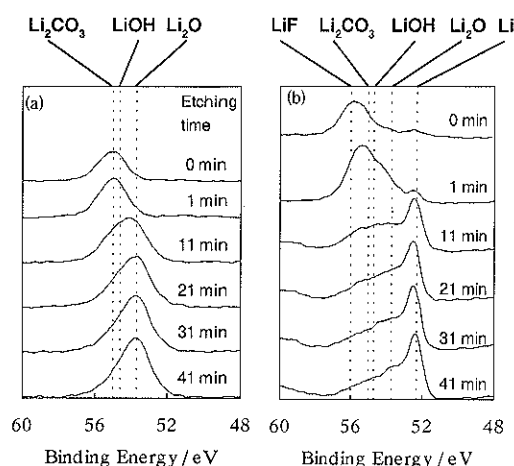


Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of lithium deposited on a Ni substrate in propylene carbonate containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$. Time in figure indicates the argon ion etching duration (2 ke V , $7 \mu\text{A}$). (a) with HF, (b) without $10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$.

生成しており、これによりリチウムと電解液との反応性が抑制されていることが見い出されている。実際に、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ を含むプロピレンカーボネート電解液にHFを添加した電解液中においてリチウムをNi基板上に析出させると、リチウム金属の表面には、ほとんど有機物の生成は観測されず、ほとんどが無機化合物であることが、光電子分光法を用いた分析により明らかにされている^{29, 30)} (Fig. 7参照)。また、その被膜の構造は非常に特徴的であり、表面近傍に LiF 、被膜の内部に Li_2O を含む二層構造を有していることが述べられている。このような被膜の特徴がリチウム金属と電解液との反応を抑制し、その結果として安定にリチウム金属が存在すると考えられる。また、表面被膜の状態は、このHFの存在により均一化されていると考えられ、リチウムの析出形態にも影響を与えるものと推測される。

HFを添加した電解液中で電析させたリチウムの形態を電子顕微鏡により観察すると、Fig. 8に示すような鏡面状態のリチウム金属を電析させることができる。このように非常に均一で薄い安定な被膜がリチウム金属の表面を覆うことにより、その析出形態において非常に異なる結果が得られる。実際の電池の充放電では、析出したリチウムは溶解・析出の繰り返しを受けるため、被膜の状態や析出形態は溶解・析出のサイクルに伴って変化していくと考えられ、その表面状態の動的な制御が今後ますます必要である。すなわち、実際の充放電条件に応じて被膜が形成され、その充放電サイクルの条件下でリチウム金属が十分な性能を発揮できるような界面状態を達成することがポイントである。これは1回のサイクルでなく何回かのサイクルの中で動的に形成される界面である。したがって、サイクルに伴うリチウム金属表面被膜の変形による不均一性の増加を、電解液側の因子により均一化することが必要である。すなわち、電解液とリチ

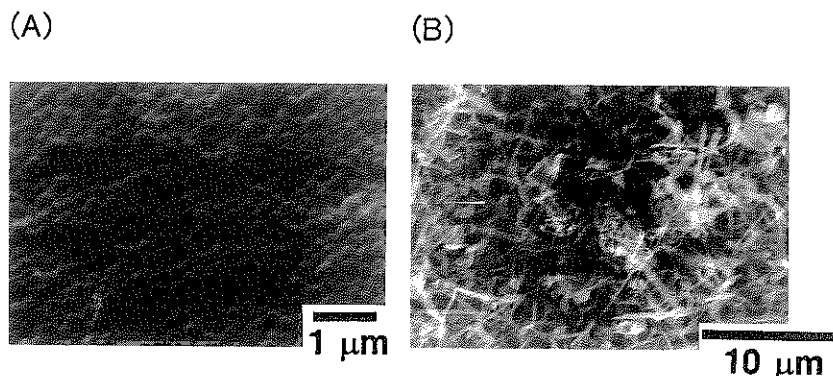


Fig. 8 Scanning electron micrographs of lithium deposited on a Ni substrate in propylene carbonate containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$. (a) with $10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$, (b) without HF.

ウム金属の界面が動的自己修復作用あるいは自己平均化作用を有するような電池系の設計が必要である。このためには、リチウム金属と電解液の界面に関する研究が、リチウム二次電池の発展にとって最も重要な鍵を握っていると考えられる。

4. ま と め

以上、述べてきたように、電池の材料を眺めてみると、その特性が活物質と電解質との界面部分に集約されていることがわかる。したがって、リチウム電池の未来は、それらの界面の制御、特に充放電サイクルを繰り返すことを考えると、動的な意味において制御する必要がある。このような制御を簡単に行えるとは思わないが、今後も基礎的な表面分析を続けることが大切であると考えられる。

文 献

- 1) H. Siegenthaler: "Scanning Tunneling Microscope II", ed. by R. Wiesendanger and H. J. Güntherodt (Springer, Berlin, 1992) p. 303.
- 2) D.M. Kolb, A.S. Dakkouri and N. Batina: "Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface", ed. by A.A. Gewirth and H. Siegenthaler (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995) p. 263.
- 3) W. Haiss, J.K. Sass, D. Lackey and M. van Heel: "Atomic Force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy", ed. by S.H. Cohen, M.T. Bray and M.L. Lightbody (Plenum Press, New York and London, 1994) p. 423.
- 4) G. Eggert and J. Heitbaum: *Electrochim. Acta* **31**, 1443 (1986).
- 5) K. Nishimura, M. Mizumoto, H. Momose and T. Horiba: *Denki Kagaku* **63**, 802 (1995).
- 6) B. Rasch, E. Cattaneo, P. Novak and W. Vielstich: *Electrochim. Acta* **36**, 1397 (1991).
- 7) K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi and Z. Takehara: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1383 (1995).
- 8) K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi and Z. Takehara: *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2548 (1996).
- 9) K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, M. Ohashi and Z. Takehara: *J. Electroanal. Chem.* **419**, 77 (1996).
- 10) L. Kavan, P. Krtíl and M. Grätzel: *J. Electroanal. Chem.* **373**, 123 (1994).
- 11) B. Beden and C. Lamy: "Spectroelectrochemistry", ed. by R. J. Gale (Plenum Press, New York and London, 1988) p. 189.
- 12) K. Kanamura, T. Okagawa and Z. Takehara: *J. Power Sources* **57**, 119 (1995).
- 13) H. Fujimoto, A. Mabuchi, K. Tokumitsu and T. Kasuh: *J. Power Sources* **54**, 440 (1995).
- 14) D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Badai and H. Yamin: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 603 (1994).
- 15) D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli and H. Yamin: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2882 (1995).
- 16) K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Takezawa and Z. Takehara: *Chemistry of Materials*, to be submitted.
- 17) G.K. Wertheim, P.M. Th. M. Van Attekum and S. Basu: *Solid State Comm.* **33**, 127 (1980).
- 18) 浦 哲也, 池澤泰成, 高村 勉: 第36回電池討論会要旨集, 1B17 (1995).
- 19) 米沢 晋, 高島正之, 井口智博, 稲田知彦, 岡山恒美: 電気化学協会第62回大会講演要旨集, 1J35 (1995).
- 20) D. Aurbach and Y. Ein-Eli: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1746 (1995).
- 21) F. Schwager, Y. Geronov and R. H. Muller: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 285 (1985).
- 22) D. Aurbach, M.L. Daroux, P. W. Faguy and E. Yeager: *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1611 (1987).
- 23) D. Aurbach and O. Chusid: *J. Electrochem. Soc.* **140**, L1 (1993).
- 24) D. Aurbach, Y. Ein-Eli and A. Zaban: *J. Electrochem. Soc.* **141**, L1 (1994).
- 25) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad and B. Markovsky: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2873 (1995).
- 26) K.R. Zavadil and N.R. Armstrong: *Surf. Sci.* **270**, 47 (1990).
- 27) K. Kanamura, H. Tamura and Z. Takehara: *J. Electroanal. Chem.* **333**, 127 (1992).
- 28) K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara: *J. Electroanal. Chem.* **394**, 49 (1995).
- 29) K. Kanamura, S. Shiraishi and Z. Takehara: *J. Electrochem. Soc.* **141**, L108 (1994).
- 30) K. Kanamura, S. Shiraishi and Z. Takehara: *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2187 (1996).
- 31) M. Odziemkowski, M. Krell and D.E. Irish: *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3052 (1992).
- 32) G. Nazri and R.H. Muller: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2054 (1985).
- 33) T. Osaka, T. Momma, T. Tajima and Y. Matsumoto: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1057 (1995).
- 34) D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion and P. Aped: *J. Electroanal. Chem.* **339**, 451 (1992).