

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	山手 茂樹
論文題目	Studies on Effects of Solid Electrolyte Interface on Negative Electrode Properties for Lithium-ion Batteries (リチウムイオン電池用負極の特性に固体電解質界面が及ぼす影響に関する研究))		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン電池の寿命性能に重要な役割を果たす負極上で生成する固体電解質界面 (SEI) について、その組成や成長速度などを調べ、これらが電池性能に及ぼす影響に関する研究成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池の作動原理を示し、負極の電位が電解液の耐還元電位より低いことにより、SEI が形成されることを示すとともに、電池の劣化要因と SEI との相関性について概説している。また、SEI の成長速度などに関する研究を俯瞰することにより、SEI について明らかになっていない課題を明示し、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、リチウムイオン電池に用いられる黒鉛合剤負極について、充放電サイクルに伴う SEI の成長挙動について調べている。黒鉛合剤負極は多孔性電極であるため、電極の厚み方向で電流密度分布が不均一になりやすい。これはセパレータ側と集電体側で、イオンと電子の輸送挙動が異なることに起因する。そこで、電極厚さ方向の位置の異なる黒鉛粒子上に形成される SEI の成長形態の違いを調べるため、SEI の厚さを電極の断面透過型電子顕微鏡観察により調べている。その結果、初期充電後に形成される SEI の厚さはいずれの位置においても、ほぼ同様であるのに対して、充放電サイクル後は、セパレータに近い黒鉛粒子上ほど、SEI が成長しやすいことを明確にしている。また、位置によらず、SEI の成長は時間の 1/2 乗に比例することを示している。</p> <p>第2章では、第1章で調べた黒鉛合剤電極上で生成する SEI の物性について調べている。その結果、充放電サイクル前後において、黒鉛粒子の位置によらず、単位重量当たりの SEI に含まれる Li 量が同様であること、SEI の構成成分には、LiF や Li_2CO_3 のような無機成分とポリエチレンオキシドのような有機成分が含まれることを示している。また、充放電サイクル後のセパレータ近傍の黒鉛粒子にのみ、初期には認められなかった Mn や Ni などの遷移金属が含まれることを明らかにしている。これにより、セパレータ側では正極から溶出した遷移金属イオンが SEI の成長を促進させたことを明確にしている。</p> <p>第3章では、難黒鉛化性炭素材料を用い、これとリチウムマンガン酸化物を正極に用いた電池を構築し、Mn の溶出を抑制することで負極の電位と電池の自己放電速度について検討している。正極と負極の量を調整することにより、リチウムマンガン酸化物からの Mn の溶出の影響を排除できることを示し、この条件下で負極の電位と自己放電速度について調べている。その結果、負極電位が低くなるほど、自己放電速度は増加すること、また、負極の副反応速度は Tafel 式で示されることを見出している。</p> <p>第4章では、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を負極に用いた電池の高温寿命性能について検討している。$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極電位はリチウム金属基準で、1.5 V 程度であるため、電解液の還元分解は進行しにくい。しかし、$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 系リチウムイオン電池を構築し、これを 1.0–2.5 V の間で作動させると、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極上に数 nm の SEI が形成される。この SEI が黒鉛負極のように十分に機能しないために、電池が劣化することを考え、人為的に SEI を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極上で形成させ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	山手 茂樹
<p>ている。その結果、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極上には、40 nm 以上の厚みをもつ SEI が形成されること、また、LiF や Li_2CO_3 のような無機成分と有機溶媒由来の有機成分をこの SEI は含んでおり、これが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極上での副反応を抑制することを明らかにしている。さらに、この電池を 80 °C 下での長期耐久性を評価した結果、3500 サイクル後においても 71.5% の、また、285 日間のフロート充電後においても 73.6% もの高い容量維持率を示した。これにより、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の高温寿命性能を向上させるためには、負極上に適切な SEI を形成させる必要があることを示した。</p> <p>第 5 章では、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を用いた電池の低温での出入力性能を向上させるために、新規な添加剤について検討している。電解液溶媒として、炭酸エステル代わりに、より低粘度を示す酢酸メチルを用いることによって、低温出入力性能が向上することを明らかにした。その一方で、この電解液溶媒を用いた場合、60 °C の高温下で保存した場合に、サイクル性能が低減することが明らかになった。そこで、電解液に種々のトリメチルシリル基を有する添加剤を加えることを検討した。その結果、テトラキス（トリメチルシロキシ）チタニウムを添加することによって、寿命性能の改善と更なる低温出入力性能の向上を達成できることを示した。これは、これらの添加剤により、SEI が形成することに起因することも明らかにしている。</p>			

調査委員 (主査)	京都大学大学院工学研究科 教授 安部 武志 京都大学大学院工学研究科 教授 作花 哲夫 京都大学大学院工学研究科 教授 阿部 竜
--------------	---