

京都大学	博士（工学）	氏名	馬 文
論文題目	Studies on Surface Modified Non-graphitizable Carbon Negative Electrodes in Lithium-ion Batteries (表面修飾されたリチウムイオン電池用難黒鉛化性炭素負極に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、表面修飾した難黒鉛化性炭素材料に対するリチウムイオンの挿入脱離挙動およびその活性化障壁を解析した研究をまとめたものであり、序論および4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負極材料についてまとめており、特に黒鉛負極と難黒鉛化性炭素負極を比較することにより、難黒鉛化性炭素を負極材料として使用する重要性を示している。また、難黒鉛化性炭素負極の課題を明確にすることにより、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、難黒鉛化性炭素であるガラス状炭素をモデル電極として用い、この電極上に固体電解質（SEI）膜を人工的に形成させることにより、表面修飾炭素負極を構築している。SEI形成剤として、ビニレンカーボネートとフルオロエチレンカーボネートを用い、これらを電解液に添加し、高い電位領域でサイクリックボルタンメトリーを行っている。その後、低電位まで電位を掃引することにより、リチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元電流が認められ、表面修飾により、その電流は増加し、電気化学特性が向上することを見出している。一方、リチウムイオン移動に伴う活性化障壁は添加剤の有無にかかわらず、ほぼ同程度の値を示したことから、添加剤を加えることにより、反応サイト数が向上したことが示唆された。</p> <p>第2章では、RFスパッタリングすることによりリン酸リチウム（Li_3PO_4）をガラス状炭素上にコーティングした電極について、その電気化学特性を調べている。サイクリックボルタンメトリー測定から、リン酸リチウムコートにより電解液と炭素負極との副反応を大幅に抑制できることを見出している。これにより、リン酸リチウムはSEI膜として機能することを明らかにしている。次に、この電極の交流インピーダンス測定を行っている。ナイキストプロットを行った結果、複数の円弧成分が認められ、これを詳細に解析することにより各円弧成分の帰属を行っている。これにより、リン酸リチウムとガラス状炭素間のリチウムイオン移動に伴う活性化障壁は非常に小さいことを明らかにしており、リン酸リチウムコートが電池性能を向上させることに役立つことを見出している。</p> <p>第3章では、チタン酸リチウム（$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$）をゾルゲル法によりガラス状炭素上にコーティングし、その電気化学特性を調べている。サイクリックボルタンメトリーにより、リチウム金属基準で1.56 V近傍にチタン酸リチウムへのリチウムイオンの挿入脱離に相当する酸化還元電流が認められ、さらに電位を0 V近傍まで掃引することにより、ガラス状炭素へのリチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元電流が認められた。チタン酸リチウムをコーティングしていないガラス状炭素のサイクリックボルタモグラムにより、ガラス状炭素電極の電気化学特性はチタン酸リチウムコーティングにより非常に向上することを明らかにしている。また、この電極について、交流インピーダンス測定を行うことにより、電極の抵抗成分について明確にしている。全抵抗はチ</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	馬 文
<p>タン酸リチウムをコーティングすることにより、極めて小さくなった。一方で、リチウムイオンの挿入脱離に伴う活性化障壁は、コーティングの有無にかかわらず同程度の値を示した。このことより、電気化学特性の向上はチタン酸リチウムコーティングによる頻度因子項の増加に起因することを明確にしている。</p> <p>第4章では、第3章のチタン酸リチウムの効果をより明確にするために、白金上にチタン酸リチウムを被覆させ、電解液とチタン酸リチウム間のリチウムイオン移動に伴う活性化障壁を調べている。その結果、電子供与性の弱い有機溶媒を用いると、その活性化障壁は小さくなることを見出している。</p>			