

京都大学	博士（工学）	氏名	稲生 朱音
論文題目	Electrochemical Analysis on Reaction Sites of Graphite Electrodes with Surface Film in Lithium-ion Batteries （表面被膜存在下における黒鉛電極の反応場に関する研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、リチウムイオン電池の黒鉛負極に対して、リチウムイオンの挿入脱離速度に影響を与える電極反応場と表面被膜の相関性、および、表面被膜存在下における黒鉛電極と溶媒和リチウムイオンの反応性についての研究をまとめたものであり、序論および2部5章で構成されている。第1部は黒鉛負極の反応場、第2部では黒鉛電極への溶媒和リチウムイオンの反応性についての研究成果をまとめている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池の黒鉛負極について、初回充電時に生成する表面被膜についてまとめている。特に、電解質溶液に加えるビニレンカーボネート（VC）やフルオロエチレンカーボネート（FEC）が表面被膜に与える重要性を示している。一方、表面被膜を形成した黒鉛負極に対する速度論がこれまでほとんど研究されていないことを示すとともに、新しい解析手法の重要性を示すことにより、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、高配向性熱分解黒鉛（HOPG）の基底面をモデル黒鉛電極として用い、電気二重層容量およびルテニウムアンミン錯体の酸化還元反応に伴う反応速度定数を利用することにより基底面に存在する反応サイト数を見積もっている。さらに、反応サイト数とリチウム基準で0.2 Vでの黒鉛負極の電荷移動抵抗（R_{ct}）が良い相関性を示すことを明らかにしている。また、VC、FECの添加剤を電解質溶液に加えたときには、$FEC < 添加剤なし < VC$とR_{ct}が増大することを示すとともに、これらの電解質溶液中でのR_{ct}の活性化エネルギーが同程度であることから、添加剤により反応サイト数、すなわち、頻度因子項が異なることを初めて見出している。</p> <p>第2章では、リチウムイオン電池に一般的に用いられている黒鉛粉末を用いた合剤電極を作製し、第1章と同じ手法で電気二重層容量から反応サイト数を見積もっている。第1章と同様にR_{ct}の被膜依存性を示すとともに、FECが最も低いR_{ct}を示すことを明らかにしている。VC、FEC、添加剤なしで表面被膜を形成させたときのR_{ct}の温度依存性から得られた活性化エネルギーも第1章と同様に同程度であることから、黒鉛合剤電極においても添加剤により頻度因子項が異なることを明確にしている。</p> <p>第3章では、リチウムイオン電池の寿命に影響を与える黒鉛電極の表面被膜の緻密性について調べている。従来の手法では、走査プローブ顕微鏡などを用いて、表面被膜の電子伝導性もしくは被膜を削り取る回数などで緻密性を評価していたが、ここでは、1,2-ジメトキシエタン（モノグライム）が溶媒和したリチウムイオンを分子プローブとして用い、溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動を調べることで表面被膜の緻密性を評価できることを示している。VC、FECを用いて表面被膜を形成させた黒鉛電極では、添加剤を用いずに被膜を形成させた場合よりも、溶媒和リチウムイオンの挿入に対して、より大きな過電圧を示すことを見出している。このことより、添加剤由来で形成した表面被膜は、添加剤を用いないときよりも緻密な膜が生成しており、これにより溶媒和リチウムイオンの挿入反応に過電圧が生じることが示唆された。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	稲生 朱音
<p>第4章では、モノグラ임、ジグラ임、トリグラ임などの対称グラ임およびブチルメチルジグラ임などの非対称グラ임を用いて、その分子サイズと溶媒和能を変化させた溶媒和リチウムイオンの黒鉛電極への反応性について調べている。その結果、対称グラ임よりも非対称グラ임のほうが溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動に対する可逆性が高いことを明確にしている。</p> <p>第5章では、VC、FECなどにより表面被膜を形成させた黒鉛電極に対して、第4章で用いた種々のグラ임について、溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動を調べた結果、非対称トリグラ임を用いた場合に溶媒和リチウムイオンの挿入反応が進行せず、脱溶媒和したリチウムイオンが挿入することを明らかにしている。この現象について、分子軌道計算によりリチウムイオンと種々グラ임の溶媒和エンタルピーを求めることにより、この特異的な反応性を説明している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池の黒鉛負極に対して、リチウムイオンの挿入脱離速度に影響を与える電極反応場と表面被膜の相関性、および、表面被膜存在下における黒鉛電極と溶媒和リチウムイオンの反応性をまとめたものであり、得られた結果は下記のとおりである。

1. モデル電極として高配向性熱分解黒鉛を用い、黒鉛の反応場をルテニウム錯体の酸化還元反応の速度定数および電気二重層容量により定量化した。また、黒鉛電極へのリチウムイオンの挿入脱離に伴う電荷移動抵抗を求め、この抵抗の逆数が黒鉛のエッジサイト数と直線関係にあることを明らかにし、黒鉛上の表面被膜を添加剤により改質することにより、リチウムイオンの挿入脱離速度が影響を受け、とくに、市販のリチウムイオン電池で一般に用いられるビニレンカーボネート (VC) 添加剤では反応速度が低減することを明確に示した。

2. 黒鉛合剤電極についても同様の手法で表面被膜存在化でのリチウムイオンの挿入脱離に伴う反応速度が被膜の性質に影響を受けることを見出した。

3. リチウムイオン電池の寿命に影響を与える表面被膜の緻密性について1,2-ジメトキシエタン (モノグライム) が溶媒和したリチウムイオンを分子プローブとして用いて調べ、添加剤由来表面被膜により溶媒和リチウムイオンの挿入反応に大きな過電圧が生じることを明らかにした。

4. 様々なグライムが溶媒和したリチウムイオンの黒鉛電極への反応性を調べ、非対称グライムが対称グライムよりも溶媒和リチウムイオンの挿入脱離反応の可逆性が高いことを明らかにした。

5. 表面被膜存在下での様々なグライムが溶媒和したリチウムイオンの黒鉛電極への反応性を調べ、グライムによっては溶媒和リチウムイオンの挿入反応が進行せず、脱溶媒和が促進される特異的な反応があることを明らかにした。

以上、本論文ではリチウムイオン電池の黒鉛負極上に存在する表面被膜について、モデル電極および分子プローブ法により調べることにより、表面被膜が電極特性に与える影響を明確にしており、新規な学術的知見をともなっており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。