

京都大学	博士（工学）	氏名	丸山 翔平
論文題目	Studies on electrochemical behavior of graphite materials as a lithium-ion battery negative electrode（リチウムイオン電池負極用黒鉛材料の電気化学挙動に関する研究）		

（論文内容の要旨）

本論文は、リチウムイオン電池の黒鉛負極の電気化学特性について、黒鉛材料の構造と電解質溶液に着目して基礎的に調べたものであり、溶媒和リチウムイオンの挿入挙動と表面被膜の相関性、および、特異な微細構造を有する黒鉛に対する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3部7章で構成されている。

序論では、リチウムイオン電池について概説し、特に黒鉛負極における充放電反応によるリチウム-黒鉛層間化合物の特徴的なステージ構造およびそのラマンスペクトルについて説明し、このスペクトル変化が電解質溶液に使用する溶媒により依存することを示すことにより、本研究の目的と意義を述べている。

第1部では第1章と第2章で構成され、黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン挿入挙動と被膜の効果について検討している。

第1章では、ルイス塩基性の高いジメチルスルホキシド溶媒と電解質塩であるリチウムトリフレートにより電解質溶液を作製し、この溶液中で黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン挿入脱離反応を“その場”ラマン分光測定により調べている。リチウム基準で1Vよりも高い電位領域では可逆に溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動が進行する。一方、1Vよりも低い電位では溶媒分解により、黒鉛層の剥離が生じ、不可逆反応が進行することを明らかにしている。

第2章では、黒鉛電極にあらかじめ固体電解質層（SEI）を形成させ、その後、第1章と同じ電解質溶液中でSEI被覆黒鉛電極の溶媒和リチウムイオン挿入脱離挙動を調べている。その結果、ビニレンカーボネート（VC）により形成させたSEIがもっとも溶媒和リチウムイオンの挿入を抑制することを明確にしている。

第2部では第3章から第6章の4章で構成され、黒鉛化炭素微小球体の負極材料としての特性とその要因について調べている。

第3章では、表面が基底面で覆われた一次粒子径200nmの黒鉛化炭素微小球体を用い、その黒鉛負極特性を調べている。その結果、高い出入力特性を示すことがわかり、これは黒鉛粒子内での短い拡散パスに起因することを交流インピーダンス法により明らかにしている。さらに、炭酸プロピレン系電解質溶液中でも、良好な黒鉛負極特性を示すことを明確にしている。

第4章では、黒鉛化炭素微小球体の粒子径を変え、粒径700nmおよび1000nmにすること、および、黒鉛の焼成温度を2600℃と2900℃にしたときの黒鉛負極特性に与える影響を調べている。これらの黒鉛負極へのリチウムイオンの挿入脱離反応を、“その場”ラマン分光法により調べた結果、黒鉛の粒径が700nmでは一般的に認められる高ステージ構造のリチウム-黒鉛層間化合物の形成は生じず、ある電位でステージ2構造を示し、さらに、ステージ1まで進行することを明らかにしている。高ステージ構造を示さない黒鉛では、高い出入力特性を示すことも同時に明確にしている。

第5章では、第4章で用いた黒鉛負極の電気化学特性を炭酸プロピレン系電解質溶液中で調べている。一般に黒鉛負極は炭酸プロピレン系電解液中では充放電反応を示さないことが知られているが、ここで用いた4種類の黒鉛負極では、可逆容量は低いながらも初回の充放電効率を概して高く、炭酸プロピレン系電解液中でも充放電反応が進行することを明確にしている。焼成温度を2900℃にした場合では、溶媒和リチウムイオンの挿入反応をラマンスペクトルから捉えることができ、これにより初回の充放電効率が低減することも明らかにしている。

第6章では、黒鉛化炭素微小球体の溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動を第2章と同様、SEI被覆黒鉛電極で調べている。炭酸エチレン系電解質溶液および炭酸プロピレン系電解質溶液中であらかじめSEIを形成させ、その後、1,2-ジメトキシエタンにリチウムトリフレート溶解させた電解液中で黒鉛電極の挙動を主にサイクリックボルタモグラムと“その場”ラマン分光測定に

京都大学	博士（工学）	氏名	丸山 翔平
<p>より検討している。その結果、SEI 被覆により溶媒和リチウムイオンの挿入反応は大幅に抑制され、可逆的なリチウムイオンの挿入脱離挙動を示すことがわかった。一方、SEI を被覆しない場合では、溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動が認められている。</p> <p>第3部は第7章のみで構成され、ナノ炭素繊維の作製およびその充放電特性について述べている。</p> <p>第7章では、粒径数マイクロの黒鉛粒子から作製した黒鉛負極を炭酸プロピレン系電解液中で処理することにより、黒鉛の剥離を生じさせ、それにより黒鉛ナノ粒子が合成できることを示している。そのナノ粒子を用いた黒鉛負極の特性を調べた結果、高速充放電反応が進行することを明確にしている。</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の電気化学特性について、黒鉛材料の構造と電解質溶液に着目して基礎的に調べたものであり、溶媒和リチウムイオンの挿入挙動と表面被膜の相関性、および、特異な微細構造を有する黒鉛に対する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、得られた結果は以下のとおりである。

1. ルイス塩基性の高いジメチルスルホキシド溶媒と電解質塩であるリチウムトリフレートにより電解質溶液を作製し、この溶液中で黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン挿入脱離反応を“その場”ラマン分光測定により調べた結果、高い電位領域では可逆に溶媒和リチウムイオンの挿入脱離反応が進行し、低い電位では溶媒分解により、不可逆反応が進行することを示した。
2. 黒鉛電極にあらかじめ固体電解質層 (SEI) を形成させた場合には、溶媒和リチウムイオンの挿入が抑制されることを明確にした。
3. 表面が基底面で覆われた一次粒子径 200 nm の黒鉛化炭素微小球体を用いた場合、高い出入力特性を示すことがわかり、これは黒鉛粒子内での短い拡散パスに起因することを交流インピーダンス法により明らかにした。
4. 黒鉛化炭素微小球体の粒子径を 700 nm にすると一般的に認められる高ステージ構造のリチウム-黒鉛層間化合物の形成は起こらず、ある電位でステージ 2 構造を示し、さらに、ステージ 1 まで進行することを明らかにした。高ステージ構造を示さない黒鉛では、高い出入力特性を示すことも同時に明確にした。
5. 粒径 700 nm の黒鉛を用いた場合、可逆容量は低いが高初回の充放電効率は高く、炭酸プロピレン系電解液中でも充放電反応が進行することを明確にした。焼成温度を 2900°C にした場合には、溶媒和リチウムイオンの挿入反応をラマンスペクトルから捉えることができ、これにより初回の充放電効率が低減することも明らかにした。
6. 炭酸エチレン系電解質溶液および炭酸プロピレン系電解質溶液中であらかじめ SEI を形成させた黒鉛化炭素微小球体では、溶媒和リチウムイオンの挿入反応は抑制され、可逆的なリチウムイオンの挿入脱離挙動を示すことを明確にした。一方、SEI を被覆しない場合には、溶媒和リチウムイオンの挿入脱離挙動が認められた。
7. 粒径数マイクロの黒鉛粒子から作製した黒鉛電極を炭酸プロピレン系電解液中で処理することにより、黒鉛の剥離を生じさせ、それにより黒鉛ナノ粒子が合成できた。そのナノ粒子を用いた黒鉛負極の特性を調べた結果、高速な充放電反応が進行することを明確にした。

以上、本論文では、リチウムイオン電池の黒鉛負極特性について、黒鉛材料の微細構造と種々の電解質溶液を用いて調べることにより、黒鉛への溶媒和リチウムイオンの反応性および黒鉛中でのリチウムイオンの拡散挙動に与える因子を明確にしており、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 3 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、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。

要旨公開可能日： 2021年4月1日以降