

京都大学	博士（工学）	氏名	平田 和久
論文題目	Studies on Carbonate-Free Electrolytes Based on Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide for Lithium-Ion Batteries (リチウムビス(フルオロスルホニルイミド)を用いたリチウムイオン電池用カーボネートフリー電解液に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、リチウムイオン電池の電解質溶液を電解質塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)とカーボネートフリー溶媒により構築し、その電解質溶液およびリチウムイオン電池の特性について基礎的に調べたものであり、序論および2部7章で構成されている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池について概説し、この中でリチウムイオン電池のサイクル特性と出力特性に関して、黒鉛負極の重要性について述べている。また、これまで使用されている電解質溶液の課題を挙げ、これを解決するためには高い化学的安全性および電気化学的安定性を有するカーボネートフリー溶媒とLiFSIを用いる必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、LiFSIとスルホラン(SL)から作製した電解質溶液(LiFSI/SL)の物性について検討している。イオン伝導性については一般に用いられている電解質溶液より若干低減するが、イオン会合挙動を調べた結果、SL中でLiFSIは高い解離性を示すことを明らかにしている。また、高い熱的安定性を示し、高濃度にしても結晶化しにくいことを明確にしている。</p> <p>第2章では、LiFSI/SLを用い、LiCoO₂正極と黒鉛負極を用いたリチウムイオン電池を作製し、その特性を調べている。初回充放電効率は80%以上を示し、LiFSI以外の電解質塩を用いた場合よりも高い値を示すことが示された。計算化学により調べたところ、FSIアニオンが優先的に還元分解し、黒鉛負極上に良好な固体電解質層(SEI)を形成することがわかり、これによりこの結果を説明できることが分かった。また、サイクル特性は非常に良く、正極集電体のアルミニウム腐食も抑制されることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、第2章で構築したリチウムイオン電池を用い、高温における電池特性について調べている。LiFSI/SLを用いた場合、市販の電解質溶液よりも高温において高いサイクル特性を示し、正負極の劣化も抑制できることを明確にしている。この要因をX線光電子分光法などにより調べた結果、正極および負極表面で無機系のSEIが形成され、これにより電解質溶液の分解が抑制されたことを明らかにしている。</p> <p>第4章では、第2章で構築したリチウムイオン電池でLiFSIの濃度依存性を調べている。サイクル特性については、電解質塩濃度依存性を示さず、ほぼ同程度であった。一方、出力特性については1.5 mol dm⁻³以上の高濃度電解質溶液で高い出力特性を示し、特に充電もしくは放電を6分で行う10Cレートでは、市販の電解液を凌駕する特性を示すことを見出している。また、低温における出力特性も高く、これは無機系SEIおよびイオンの高い解離性に起因することが挙げられている。</p> <p>第5章では、LiFSI/SLの電解質溶液に、共溶媒およびLiPF₆の電解質塩を添加し、リチウムイオン電池の特性がどのように影響を受けるか調べている。一般に用いられている電解質塩であるLiPF₆を添加しても、電池特性はほとんど変わらないこと、また、炭酸プロピレン溶媒を共溶媒として加えたときに良好な電池特性を示すことが明らかにされている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	平田 和久
<p>第6章では、LiFSI/SL 電解質溶液中でのアルミニウムの不動態化挙動について、電気化学的手法および走査型電子顕微鏡などを用いて調べている。電気化学水晶振動子マイクロバランスを用いて調べた結果、充放電に伴い、アルミニウムの重量増加が認められ、アルミニウム表面が不動態被膜により覆われたことを明らかにしている。この不動態化によりアルミニウムの腐食が抑制され、LiFSI/SL 電解質溶液中で優れたリチウムイオン電池特性を示すことを明確にしている。</p> <p>第7章では、2-メチルグルタロニトリルと LiFSI を用いた電解質溶液を作製し、黒鉛負極の特性を調べるとともに、LiCoO₂ と黒鉛を用いたリチウムイオン電池特性を検討している。その結果、良好な電池特性を示すことがわかり、これは黒鉛負極上で優れた SEI を形成することに起因することを明らかにしている。さらに、アルミニウム集電体の腐食挙動について、サイクリックボルタモグラムにより調べた結果、LiFSI 由来の不動態被膜により腐食が抑制されていることを見出している。</p>			