

京都大学	博士（工学）	氏名	YU DANNI
論文題目	Studies on Electrochemical Properties of Negative Electrodes for Use in the Next-generation Lithium-ion Batteries（次世代リチウムイオン電池用負極における電気化学特性に関する研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は次世代リチウムイオン電池を開発する上で大きな課題の一つとされる負極材料の高性能化と高容量化について、黒鉛負極およびリチウム金属負極の電気化学特性を調べたものであり、序論および2部5章により構成されている。第1部は黒鉛負極、第2部はリチウム金属負極の研究をまとめている。</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いる。黒鉛負極はリチウムイオン電池の負極として長年使用されているが、充電時間を短くすると黒鉛負極上にリチウム金属が析出する課題がある。また、リチウム金属負極は非常に多くの研究がこれまでなされてきたが、サイクル特性およびクーロン効率が低い課題があり、実用化に至っていない。これらの課題に対して、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第1章では黒鉛負極の充電特性を基礎的に調べることを目的として、原子堆積法（ALD）により酸化物コーティングおよび酸化処理を行った高配向性熱分解黒鉛（HOPG）電極の電気化学特性および電荷移動反応に伴う活性化エネルギーを調べている。表面修飾したHOPG電極についてサイクリックボルタメトリーにより調べた結果、表面修飾により酸化還元電流が増加することが認められた。また、交流インピーダンス法により電荷移動抵抗を調べたところ、酸化処理により電荷移動抵抗が大幅に低減することを見出している。また、活性化エネルギーも酸化処理により低減することを示した。</p> <p>第2章では、全固体リチウムイオン電池の負極として黒鉛を用いた場合、黒鉛負極と固体電解質界面での反応を明確にする必要がある。そこで、固体電解質として、リチウムイオン伝導性 Li2S-P2S5系ガラス電解質を用い、HOPG電極と固体電解質間のリチウムイオン移動に伴う活性化エネルギーを調べている。交流インピーダンス法により電荷移動抵抗を得た後、温度依存性を調べることにより活性化エネルギー<math>37 \text{ kJ mol}^{-1}</math>の値を得ている。液体電解質を用いた場合では、<math>50\sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}</math>の値になることから固体電解質を用いることにより、大幅に活性化エネルギーを低減できることを示した。また、第1章と同様、表面処理を行った修飾電極を用いた場合、活性化エネルギーはほぼ同程度の値を示したが、電荷移動抵抗は酸化処理HOPG電極が低い値を示した。これは反応サイト数が増加したことに起因する。</p> <p>第3章では結晶性のアルジロダイト型 <math>\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}</math> 固体電解質を用いることにより、黒鉛電極と固体電解質界面での反応を調べている。活性化エネルギーは <math>35 \text{ kJ mol}^{-1}</math> となり、ガラス電解質を用いたときと同様、脱溶媒和過程がない固体電解質を用いることにより、界面反応を促進できることを明らかにしている。</p> <p>第4章ではMgイオンおよびCaイオンを添加した炭酸プロピレン（PC）系電解液中でのリチウム金属負極の電気化学特性を調べている。添加したイオンは2価でありLiイオンより硬いルイス酸であることから溶媒のPCがこれらのイオンに優先的に溶媒和し、電解液中のLiイオンの配位状態が変化する。PC系電解液の場合、Mgイオンを添加するとLi金属負極の特性が大きく向上したのに対し、Caイオン添加の場合、電気化学特性の向上が認められなかった。この要因を調べるために、充放電後のリチウム金属負極上の堆積物について、X線光電子分光を用いて調べた結果、<math>\text{MgF}_2</math> や <math>\text{CaF}_2</math> が電極表面上に生成していることがわかった。これらのフッ化物がリチウム金属負極の電気化学特性に大きな影響を与えることを明確にしている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	YU DANNI
<p>第5章では、PCよりも比誘電率の高い炭酸エチレン（EC）系電解液を用い、これにMgイオンおよびCaイオンを添加し、リチウム金属負極の電気化学特性を調べている。PC系電解液の場合とは異なり、MgイオンおよびCaイオンを添加することにより、サイクル特性が向上することを明らかにしている。一方、リチウム金属上に生成する固体電解質層（SEI）の抵抗を調べた結果、Caイオン添加ではMgイオン添加よりも非常に大きな抵抗を示すことも明確にしている。したがって、第5章と同様、Mgイオン添加により優れた負極特性を示すことを明らかにしている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は次世代リチウムイオン電池を開発する上で大きな課題の一つとされる負極材料の高性能化と高容量化について、黒鉛負極およびリチウム金属負極の電気化学特性を調べたものであり、得られた結果は以下の通りである。

1. 原子堆積法 (ALD) により酸化物コーティングおよび酸化処理を行った高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 電極の電気化学特性および電荷移動反応に伴う活性化エネルギーを調べ、表面修飾により酸化還元電流が増加すること、また、酸化処理により電荷移動抵抗および活性化エネルギーが低減することを明らかにした。
2. 固体電解質として、リチウムイオン伝導性  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系ガラス電解質を用い、HOPG 電極と固体電解質間のリチウムイオン移動に伴う活性化エネルギーを調べて結果、活性化エネルギー  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  の値を得た。また、表面処理を行った修飾電極を用いた場合、活性化エネルギーはほぼ同程度の値を示したが、電荷移動抵抗は酸化処理 HOPG 電極が低い値を示すことを明確にした。
3. 結晶性のアルジロダイト型  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  固体電解質を用いることにより、黒鉛電極と固体電解質界面での反応を調べ、活性化エネルギーは  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  を得た。ガラス電解質を用いたときと同様、脱溶媒和過程がない固体電解質を用いることにより、界面反応を促進できることを明らかにしている。
4.  $\text{Mg}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンを添加した炭酸プロピレン (PC) 系電解液中でのリチウム金属負極の電気化学特性を調べた。 $\text{Mg}$  イオンを添加すると  $\text{Li}$  金属負極の特性が大きく向上したのに対し、 $\text{Ca}$  イオン添加の場合、電気化学特性の向上が認められなかった。リチウム金属負極上の堆積物を調べた結果、 $\text{MgF}_2$  や  $\text{CaF}_2$  が電極表面上に生成していることがわかり、これらのフッ化物がリチウム金属負極の電気化学特性に大きな影響を与えることを明確にしている。

第5章では、炭酸エチレン (EC) 系電解液を用い、これに  $\text{Mg}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンを添加し、リチウム金属負極の電気化学特性を調べている。 $\text{Mg}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンを添加することにより、サイクル特性が向上することを明らかにしている。

以上、本論文では次世代リチウムイオン電池を開発する上で大きな課題の一つとされる負極材料の高性能化と高容量化について、黒鉛負極およびリチウム金属負極の電気化学特性を調べ、その特性を向上させる設計指針を示したもので、新規な学術的知見をともなっている。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4年4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。

[要旨公開可能日：2022年6月1日以降](#)