

京都大学	博士（工学）	氏名	坪内 繁貴
論文題目	Study on Interfacial Reaction between Graphite Negative Electrode and Electrolyte Solution in Lithium-Ion Battery (リチウムイオン電池における黒鉛負極と電解液の界面反応に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、リチウムイオン電池の性能に最も影響を与える黒鉛負極と電解液との界面反応について、第1部では、その還元生成物を FT-IR 分光法によって調べ、第2部では、難燃性を付与した電解液の黒鉛負極上での反応性について調べた研究をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。 序論では、リチウムイオン電池の概要を示し、また、電気自動車や電力系統用の蓄電システムとしてのリチウムイオン電池は長寿命化および安全性の向上が重要であることを述べている。さらに、リチウムイオン電池の長寿命化と安全性向上のためには、負極で用いられている黒鉛電極上に初回充電時に形成される表面被膜（Solid Electrolyte Interphase, 以下、SEI）を制御することが必要であることを示し、SEI についてのこれまでの研究を俯瞰し、SEI の本質的理解の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。 第1章では、黒鉛のエッジ面とベーサル面における反応性を明らかにするために、黒鉛負極のモデル電極として高配向性黒鉛（HOPG）を用い、この黒鉛上の形成被膜の成分を全反射減衰法フーリエ変換赤外分光測定（ATR-FTIR）により調べている。FTIR-ATR スペクトルは、黒鉛のエッジおよびベーサル面に形成される被膜が、ともに LiOCO_2R（$\text{R} = \text{alkyl or lithium alkyl carbonate}$）、$\text{Li}_2\text{CO}_3$、および$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ から構成される事、またエッジ面での形成反応がベーサル面に比べ早い事を明らかにしている。さらに、添加剤である vinylene carbonate（VC）、vinyl ethylene Carbonate（VEC）、fluoroethylene carbonate（FEC）由来の表面被膜の ATR-FTIR と X 線光電子分光測定（XPS）による解析結果から、添加剤種依存の異なる被膜形成メカニズムを提案し、反応中間体となるラジカル化合物の反応性が、形成される被膜の成分に由来すること明らかにしている。 第2章では、初期充放電後の HOPG のエッジ面上を原子間力顕微鏡法（AFM）で繰り返し走査し、AFM 像に変化が観察されなくなるまで表面被膜を削り取り、この掘削部の被膜成分を外部反射法 FTIR（EX-FTIR）と XPS により調べている。その結果、添加剤を含まない電解液における被膜成分は、LiOCO_2R、Li_2CO_3、$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$、$\text{Li}_2\text{O}$、$\text{LiCl}$ からなるのに対し、添加剤 VC および VEC 由来の被膜成分は、$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ を除く同成分であり、有機物の LiOCO_2R、Li_2CO_3 の成分比が多い事を明らかにしている。 第3章では、黒鉛表面被膜の初期形成過程を明らかにするために、HOPG を円盤型に加工した回転電極を用い、形成被膜の成分を調べている。本測定系は、回転電極を用いた電気化学反応と ER-FTIR の同時測定により、被膜形成過程のリアルタイム観察が可能である。その結果、表面被膜の主成分 LiOCO_2R が 1.3V 付近で形成され始めることを明らかにし、ピーク強度と電極電位の相関から、LiOCO_2R のピーク強度が 1.0 から 0.6V にかけて増加する事を明確にしている。一方で、表面被膜が継続成長すると考えられる 0.6V より卑な電位で、その LiOCO_2R のピーク強度は減少することを示し、このピーク強度の低下は、Li^+ のインターカレーションによるグラファイト表面			

京都大学	博士（工学）	氏名	坪内 繁貴
の構造不規則化による黒鉛の反射率低下および、LiOCO_2R の更なる還元分解による Li_2CO_3 形成に起因することを明らかにしている。 第4章では、リチウムイオン電池の自己消火性と電気化学安定性の両立の可能性のあるルイス酸添加剤による効果を調べている。ルイス酸 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+ を、EC と Trimethyl phosphate (TMP) あるいは Dimethyl methylphosphonate (DMMP) からなる電解液中に添加することで、有機リン酸化合物と Li^+ の黒鉛負極への共挿入を抑制できることを示し、黒鉛と Li 金属で構成されるハーフセルによる充放電において、初期のクーロン効率が添加したルイス酸と、有機リン酸化合物の種類によって異なる事を見出している。電解液中の各溶媒とルイス酸との相互作用の強度を調べるために、^{17}O NMR における、EC 中の $\text{C}=\text{O}$ 結合、有機リン酸化合物中の $\text{P}=\text{O}$ 結合のそれぞれの酸素原子のケミカルシフト変化を調べた結果、EC 中の $\text{C}=\text{O}$ 結合のケミカルシフト変化とクーロン効率とに直線的な相関があることを示した。この相関から、ルイス酸の酸性度と有機リン酸化合物の電子供与性度が、自己消火性電解液の電気化学安定性に影響を及ぼす事を明らかにしている。 第5章では、TMP を含む自己消火性電解液の LIB への実用化を目的に、充放電を安定化させる因子の抽出とメカニズムの解析を行っている。TMP を含む電解液にカリウム塩 Potassium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (KTFSA) を添加することで、黒鉛負極での TMP の分解が抑制されることを見出し、KTFSA 添加により電解液中で TMP を安定化するだけでなく、黒鉛表面上に保護被膜を形成することにより TMP の分解を抑制できる事を明確にしている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池の性能に最も影響を与える黒鉛負極と電解液との界面反応について、第1部では、その還元生成物を FT-IR 分光法によって調べ、第2部では、難燃性を付与した電解液の黒鉛負極上での反応性について調べた研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) のベーサル面とエッジ面上での電解液の還元分解生成物を ATR 法により調べ、アルキルカーボネートが主生成物であることを示し、エッジ面を用いることにより、高感度で測定が可能であることも明らかにしている。さらに、この手法を用いて、リチウムイオン電池の種々の表面被膜形成剤の還元生成物も明確にした。

2. 原子間力顕微鏡と FT-IR 測定を組み合わせ、黒鉛最表面上での被膜生成物について解析し、黒鉛表面では炭酸リチウムもしくはフッ化リチウムが主生成物であることを明らかにした。

3. 黒鉛円盤電極を用いることにより、その表面被膜について、“その場” FT-IR 測定が可能であることを示し、印加した電位と表面被膜生成物の相関を明確にした。また、被膜形成が始まる電位についても明らかにした。

4. リン酸トリメチルを含有した難燃性電解液に、リチウムイオンよりも強いルイス酸性を示すマグネシウムイオンなどを加えることにより、黒鉛負極の特性が向上することを示し、その要因について NMR 測定により明らかにした。また、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどのリチウムイオンよりも弱いルイス酸性を示すものを加えても、黒鉛電極の特性が向上することを示し、その反応機構を光電子分光法などにより明確にした。

以上、リチウムイオン電池の黒鉛負極と様々な電解液との反応性について、新しい解析法を構築することにより、表面被膜形成に関する新しい知見を示し、また、電解液の難燃化への設計指針を明確にしており、新規な学術的知見をとまなっている。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、平成30年1月5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、(平成30年3月31日までの間)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。