

氏 名	チョン 鄭 スン 淳 ギ 基
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2126 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Surface Film Formation on Graphite Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries (リチウムイオン電池用黒鉛負極の表面被膜に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 江 口 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン電池に用いられる黒鉛負極上に形成され、電気化学的にリチウムイオン挿入脱離反応に重要な役割を担う表面皮膜の生成機構、及びその皮膜生成反応に及ぼす溶媒と添加剤の影響に関する研究成果をまとめたものであり、序論及び本文3部5章で構成されている。

序論では、リチウムイオン電池の負極材料として用いられる黒鉛の電気化学的リチウムイオン挿入脱離反応とその電池反応に伴って黒鉛負極上に形成される表面皮膜に関して概説するとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1部(第1～2章)では、リチウムイオン電池の電解液として用いられるエチレンカーボネート系の非水溶液中での黒鉛表面皮膜の生成反応を、高配向性熱分解黒鉛をモデル電極として用いて原子間力顕微鏡及びラマン分光法で詳細に解析している。

第1章では、市販電池に用いられているエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液中で形成される皮膜の形成機構を原子間力顕微鏡で観察し、黒鉛負極における電解液の分解とそれに伴う表面皮膜生成反応には、黒鉛層間への溶媒とリチウムイオンの挿入と分解、および電極表面上での溶媒の分解による生成物の堆積の二つの過程が関与していることを見出している。また、前者の過程は1サイクルで完了し、黒鉛層間へのさらなる溶媒の共挿入を防ぐ役割を持ち、また後者は電極表面での溶媒の還元分解を防ぐ役割を持つことを明らかにしている。

第2章では、エチレンカーボネートに種々の直鎖アルキルカーボネート共溶媒を混合した混合溶液を用いて、充放電に伴う電極表面の形態変化を原子間力顕微鏡で観察するとともにラマン分光法による溶媒とリチウムイオンの構造解析を行い、混合される共溶媒の皮膜形成反応に及ぼす影響について論じている。エチレンカーボネートの単独溶媒、また、共溶媒としてジエチルカーボネート又はジメチルカーボネートが混合された混合溶媒中では、いずれの場合でも前章で明らかになった二つの過程で皮膜形成反応が進行し、それぞれの反応に及ぼす共溶媒の影響を述べている。溶媒とリチウムイオンの黒鉛層間への挿入と分解反応はジエチルカーボネートを混合した混合溶媒中でもっとも激しく広範囲に進行することから、直鎖カーボネートに一部溶媒和されたリチウムイオンは黒鉛層間へ挿入されやすい性質を持つことを見出している。

第2部(第3～4章)では、プロピレンカーボネートを主成分とする溶液での黒鉛表面皮膜の生成反応を、高配向性熱分解黒鉛をモデル電極とし、走査型プローブ顕微鏡で詳細に解析している。

第3章では、走査型トンネル顕微鏡によるその場観察により、溶媒共挿入過程がトリフルオロプロピレンカーボネート中の皮膜形成反応にも関与していることを明らかにしている。トリフルオロプロピレンカーボネート中では黒鉛層が著しく破壊されることはなく、ステップ近傍にのみ不定形の隆起構造が形成され、この構造は溶媒とリチウムイオンが黒鉛層間へ挿入し、層間で分解することによりできた構造であることを見出している。

第4章では、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートエチレンサルファイトの添加剤を添加したプロピレンカーボネート中で進行する皮膜形成反応を原子間力顕微鏡によってその場観察を行い、これらの添加物の分解により電極

表面に形成された堆積物がプロピレンカーボネートの黒鉛層間への共挿入反応を抑制し、有効な皮膜として機能していることを明らかにしている。また、黒鉛電極の良好な充放電特性は厚みが薄く、緻密で溶媒分子の浸透の少ない皮膜の形成が一因となることを見いだしている。

第3部(第5章)では第1部及び2部で開発したその場原子間力顕微鏡を用いる測定手法を市販電池に用いられる複合電極に適用し、実用電極上での皮膜生成過程に関して論じている。

第5章では、市販電池に用いられる複合黒鉛電極上での皮膜形成反応に関して述べている。エチレンカーボネート系の混合溶媒中では黒鉛層間への溶媒共挿入過程と黒鉛粉末表面上での二つの過程が観察され、モデル電極を用いて見出された生成機構により表面皮膜形成されることを明らかにしている。また、プロピレンカーボネート中では共挿入した溶媒の分解による粒子の激しい破壊が観察され、これが添加物を含まないプロピレンカーボネート中で黒鉛電極が充放電できない原因であることを見出している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、リチウムイオン電池に用いられる黒鉛負極上に形成され、電気化学的にリチウムイオン挿入脱離反応に重要な役割を担う表面皮膜の生成機構、及びその皮膜生成反応に及ぼす溶媒と添加剤の影響に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. モデル黒鉛電極として高配向性熱分解黒鉛を用いて、電極反応に伴う電極表面の形態変化を原子間力顕微鏡により観察し、エチレンカーボネート系の電解液中で進行する黒鉛負極における電解液の分解とそれに伴う皮膜生成反応には、黒鉛層間への溶媒和リチウムイオンの挿入と分解、および電極表面上での電解液の分解による生成物の堆積との二つの過程が関与することを見出した。さらに、これらの二つの反応過程に及ぼす直鎖アルキルカーボネート系共溶媒の影響を明らかにした。
2. 走査型トンネル顕微鏡を用いてトリフルオロプロピレンカーボネート中で形成される黒鉛表面の形成機構を検討し、黒鉛層間に共挿入された溶媒分子の分解過程が皮膜生成反応に関与していることを見出した。
3. ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイトを添加したプロピレンカーボネート中での電極表面の形態変化を観察し、これらの添加剤はプロピレンカーボネートの黒鉛層間への挿入電位より貴な電位で分解し、黒鉛表面に有効な皮膜を形成することを見出した。また、この皮膜の存在によりプロピレンカーボネートの共挿入が抑制されることを明らかにした。
4. 原子間力顕微鏡を用いて充電反応に伴う複合黒鉛負極表面の形態変化を観察し、市販電池に用いられる複合黒鉛負極においてもモデル電極を用いて見出された生成機構により表面皮膜が生成することを明らかにした。

以上要するに、本論文は、リチウムイオン電池の負極材料に用いられる黒鉛の表面皮膜の生成機構の解明を行ったものであり、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、平成14年1月29日、論文内容とそれに関した事項について試問を行った結果、合格と認めた。