

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	山本 健太郎
論文題目	Design Principles for the Cathode/Electrolyte Interfacial Phenomena in Lithium Ion Batteries (リチウムイオン二次電池正極／電解質界面構造の解明と設計)		
(論文内容の要旨)			
リチウムイオン二次電池はノート型 PC やスマートフォンなどの電子機器に広く利用されており、現代の日常生活に欠かせないものとなっている。近年では電気自動車用電源や自然エネルギーの貯蔵媒体としての応用が期待されており、さらなる性能向上が求められている。リチウムイオン二次電池の性能を向上させるためには、充放電中に電池内で進行している素反応過程の本質的な理解が必要である。本論文では各素反応過程のうち最も小さい空間および時間スケールで起こる正極／電解質界面反応に着目し、その現象解明を試みている。 本論文は 6 章構成となっており、第 1 章では研究背景、第 2 章ではバルク構造制御による正極／電解質界面構造の制御、第 3 章では正極表面の修飾による正極／電解質界面構造の制御、第 4 章では添加剤による正極／電解質界面構造の制御、第 5 章では正極／電解質界面における核生成・成長反応の速度論、第 6 章では結論と今後の課題について論じている。 第 1 章では研究背景として、リチウムイオン二次電池の構造等の概要を述べるとともに、正極／電解質界面の理論的な構造とその構造内での内部ポテンシャル補間について説明し、界面反応の重要性を指摘している。さらに、既報の界面反応の分析手法と制御方法、および解決すべき問題点についてまとめ、本研究の目的を述べている。 第 2 章では、薄膜電極のバルク構造を制御することによって、正極界面の空間電荷層の構造制御を試み、その場合全反射 X 線吸収分光法により電池作動条件下における空間電荷層構造の分析を行っている。正極材料として代表的な活物質である LiCoO_2 と LiFePO_4 を用い、サイクリックボルタンメトリーから LiCoO_2 薄膜は充放電を繰り返すことで容量が徐々に減少するのに対し、LiFePO_4 薄膜では容量が減少しないことを示している。これは、過去のそれぞれのバルク試料についての報告と同じ挙動である。その場合全反射 X 線吸収分光法により、LiCoO_2 の表面では電解質浸漬時に Co 種の還元が起こり、充放電を行うと表面の電子構造が不可逆的に変化していることを示している。一方で、LiFePO_4 においては電解質浸漬時に表面で Fe 種の還元が起こらず、その後の充放電でも表面の電子構造が可逆的に変化していることが明らかとなった。LiCoO_2 では電解質浸漬時に電解質から LiCoO_2 表面に電子が流れ込み、空間電荷層が形成したと考えられることを示して			

いる。LiCoO₂では、この空間電荷層の形成が起点となり表面から徐々に劣化が進行していくと類推している。LiFePO₄においては電解質浸漬時に表面の Fe 種の還元が起こらなかったことから、空間電荷層が形成されないため表面が安定であり、そのことが良好なサイクル特性につながっていると結論づけている。

第 3 章では LiCoO₂ 薄膜の表面を MgO で被覆することで正極／電解質界面の制御を試み、界面構造と高電位安定性との関係性を議論している。LiCoO₂ 薄膜基板上に、MgO の被覆を 700℃と室温の 2 つの基板温度で行っている。高温被覆の場合では、表面に Mg²⁺と LiCoO₂ の固溶体が形成し、室温被覆の場合では MgO が LiCoO₂ 表面を単に覆っている状態であることを示している。その場合全反射 X 線吸収分光法により、700℃と室温でのいずれの MgO 被覆も電解質浸漬時における LiCoO₂ 表面の Co 種の還元を抑制することを明らかとしている。高温被覆の場合では、形成した固溶体が表面を安定化し、空間電荷層形成時でも LiCoO₂ 表面を安定化していると考えられること、室温被覆の場合では、絶縁体である MgO が電解質から LiCoO₂ 表面への電子の移動を阻害し、空間電荷層の形成を抑制したと考察している。

第 4 章では電解質に添加剤を加えることで電解質側からの正極／電解質界面構造の制御を試み、界面構造と電気化学特性の関係性を議論している。添加剤には vinylene carbonate を使用している。サイクリックボルタンメトリーとインピーダンス測定から、vinylene carbonate を添加することによって LiCoO₂ のサイクル特性が向上し、充放電に伴う界面抵抗の増加が抑制されることを示している。その場合全反射蛍光 X 線吸収分光法から、vinylene carbonate 添加により電解質浸漬時における LiCoO₂ 表面の還元が抑制されること、vinylene carbonate を添加することで充放電に伴う LiCoO₂ 表面電子構造の可逆性が向上することを明らかにしている。これは電解質浸漬時に vinylene carbonate が優先的に分解することで LiCoO₂ 表面上に保護膜を形成し、LiCoO₂ 中での空間電荷層が形成したためであると考察している。この空間電荷層形成の抑制が LiCoO₂ のサイクル特性の向上と界面抵抗の増大の抑制に繋がっていると結論づけている。以上から vinylene carbonate 添加時における LiCoO₂ 表面の電子・局所構造とサイクル特性との関係性を明らかにしている。

第 5 章では LiFePO₄ 薄膜電極に対して、クロノアンペロメトリー法を用いた Avrami 解析を行うことで、LiFePO₄ 表面でおこる核生成と核成長速度の定量的な評価を行っている。LiFePO₄ 表面での核生成が Li 脱離反応の律速過程になっており、LiFePO₄ のレート特性を向上させるためには表面反応を制御する必要があることを明らかとしている。

第 6 章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

リチウムイオン二次電池は正極、負極、電解質、集電体から構成されており、正極と負極は電解質によって隔てられている。電池の放電反応は次の5つの過程を経て進行する。(1) リチウムイオンの負極内部から負極表面への移動、(2) リチウムイオンの負極表面からの脱離と電解質中の溶媒との溶媒和、(3) 溶媒和したリチウムイオンの正極側への移動、(4) リチウムイオンの脱溶媒和と正極内への侵入、(5) リチウムイオンの正極表面から、正極内部への移動、である。充電過程はこの逆反応により進行する。(2) と(4)における電極／電解質界面で起こる反応は電池内のすべての反応の起点となっており、出力密度やサイクル特性といった電池性能に大きな影響を与えている。

本論文は、正極界面の構造について着目している。正極と電解質はそれぞれ異なる内部ポテンシャルを有していることから、その界面においては二相間のポテンシャル差が補間されなければならない。正極側でのポテンシャル補間領域は空間電荷層、電解質側でのポテンシャル補間領域は電気二重層とそれぞれ呼ばれている。これらの領域においては内部ポテンシャルの変化が起こっているため、その化学状態はバルクとは異なる特異的なものとなると予想される。本論文ではこれまで明らかでなかった正極／電解質界面の情報を新たに開発した放射光を用いたその場観察手法を基に明らかにし、得られた知見から、界面設計指針を得ることを目的としている。

これまで、この空間電荷層構造を分析することは次の3つの課題のため非常に困難であり、界面構造が電気化学特性に与えるメカニズムが明らかにされていない。

(1) 正極／電解質のみの情報を抽出するために、その界面を顕在化したモデル電極の構築が必要である。

(2) 界面の空間スケールは数 nm であると考えられており、同程度の空間分解能を有する測定手法が必要である。

(3) その場観察手法が必要である。

これらの条件を満たす新規その場測定手法の開発が求められている。近年、その場 X 線反射率法、その場中性子反射率法、その場表面 X 線回折といった様々な新規測定手法が報告されている。これらの手法は界面現象の分析には非常に有効であるが、電子構造の分析やアモルファス構造の分析には不向きであるという問題点がある。空間電荷層は構造が乱れていると予想されるため、これらの手法は適用が難しい。このような構造分析には、その場測定が可能な高輝度放射光 X 線を用いた X 線吸収分光法が有効である。本論文では、新規測定手法としてその場全反射蛍光 X 線吸収分光法とその場深さ分解 X 線吸収分光法という2つの異なる表面敏感なその場 X 線吸収分光法を開発しており、これらを用いて界面制御に伴う電子・局所構造変化の分析を可能としている。さらに、界面を顕在化するために、パルスレーザー析出法を用いて作製した、平滑な薄膜モデル電極を用いている。界面制御を行った薄膜モデル電極に対し、電気化学測定とその場 X 線

吸収分光法を適用することで正極／電解質界面における空間電荷層構造を解明し、その設計指針を確立することを目的としている。

代表的な正極活物質である LiCoO_2 と LiFePO_4 を用いて界面の反応を測定したところ、 LiCoO_2 ／電解質界面では空間電荷層が形成され、それが劣化の起点となること、一方、 LiFePO_4 場合は、空間電荷層が形成されず、安定であることを実験的に示している。また、その原因を、 LiCoO_2 と LiFePO_4 の状態密度の違いから説明している。これらの知見は、リチウムイオン二次電池正極材料の劣化についての新たな考えを提示したものであり、実用的に極めて大きな寄与をするものと言える。

さらに、空間電荷層構造の制御方法としては、先に述べた正極バルク構造の制御以外に、酸化物による正極表面の修飾、添加剤による正極表面保護層の形成を取り上げている。表面修飾では、マグネシウム酸化物による被覆の効果を電気化学的に確認し、マグネシウム酸化物被覆により、空間電荷層形成が抑制されることを実験的に示している。また、添加物を加えることで活物質界面の構造を安定化させ、劣化の進行を抑制している機構を解明している。

以上、本論文は、種々の電気化学測定とその場 X 線吸収分光法を用いることで、正極／電解質界面の現象についてモデルを立て総合的に議論しており、主として平衡論の観点から正極／電解質界面の電子・局所構造の解明と制御に取り組んだものである。その結果、正極／電解質界面の電子・局所構造とサイクル特性および高電位安定性の関係性が明らかとなった。

本論文で得られた成果は、高エネルギー密度蓄電池としてのリチウムイオン二次電池の反応に関する基礎的な知見を与えるものである。これらの結果は、高エネルギー密度蓄電池を基盤とする電気自動車、スマートグリッドの普及の実現を通して地球環境問題の解決に大きく貢献するものであり、実用上非常に大きな成果として高く評価される。

したがって、本学位申請論文は、今後の低炭素社会のキーデバイスである二次電池の高性能化に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 1 月 21 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。

要旨公表可能日： 年 月 日 以降