

氏 名	佐 々 木 丈
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2577 号
学位授与の日付	平 成 17 年 9 月 26 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 deterioration reaction on graphite negative electrode and its effect on Li-ion cell performance (グラファイト負極上の劣化反応とその電池性能におよぼす影響に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 栗 倉 泰 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン電池のグラファイト負極の劣化反応と、その劣化反応が電池性能におよぼす影響について、電解液側と炭素材料側から調べた結果をまとめたものであり、序論および2部6章で構成されている。

序論では、リチウムイオン電池の現状と課題について概観するとともに、その課題とグラファイト負極の劣化反応との関連性を説明し、本研究の意義と目的を述べている。

第1部(第1～3章)では、リチウムイオン電池の電解液側から劣化反応を取りあげ、負極におけるアルキルジカーボネートの生成とその生成電位、生成部位、生成経路を明らかにし、さらに、このアルキルジカーボネートが負極を劣化させる反応経路について、グラファイト上の官能基の寄与も含めて明らかにした。また、アルキルジカーボネートによる負極の劣化が電池性能の低下におよぼす影響を解析し、負極の劣化および電池性能の低下を抑制する有効な方法を、電解液側と炭素材料側のそれぞれにおいて見出して提案している。

第1章では、電解液溶媒の主要な変成物であるアルキルジカーボネートが、電解液溶媒あるいはグラファイト上の官能基の還元物であるアルコキシドアニオンを活性種とする求核反応により、グラファイト負極上で1.5 V vs. (Li⁺/Li) 以下で生成することを明らかにしている。

第2章では、アルキルジカーボネートが、グラファイト負極上に高抵抗な被膜を形成して、リチウムイオンの挿入・脱離を阻害し、電池の容量低下を引き起こすことを明らかにしている。

第3章では、電解液へのビニレンカーボネートの添加、あるいは、グラファイト粉末の酸化処理により、アルコキシドアニオンおよびアルキルジカーボネートの生成量を低減し、負極の劣化および電池の性能低下を抑制する有効な方法を見出している。

第2部(第4～6章)では、グラファイト負極における被膜の生成に着目し、被膜の組成の解明、被膜の生成と溶出・分解、それに引き続く被膜補修経路を明らかにした。グラファイトのステージ形成と負極の劣化過程の関係についても明らかにした。また、被膜の成長が、負極の劣化および電池性能の低下を引き起こすことを明らかにして、被膜の成長量と電池の容量低下との間に成立する関係式を導き、リチウムイオン電池の寿命予測方法に関する新たな知見を見いだした。さらに、以上の研究成果を総括し、負極の劣化を抑制するための負極表面被膜の備えるべき特性について新たな提案をしている。

第4章では、グラファイト負極上に生成した被膜は安定ではなく、周囲に存在する電解液種を変更した場合には、溶出・分解と再形成により、その組成と物性が経時的に変化することを明らかにしている。

第5章では、グラファイト負極は、グラファイト層間の急激な収縮が起こる電位以下においては、プロピレンカーボネートを溶媒とする電解液中でも安定に充放電が可能であることを見出し、その原因が、グラファイト層間を広く保つことにより、層間へのプロピレンカーボネートの共挿入が円滑に進行するためであることを示している。

第6章では、グラファイト負極上での被膜の成長が、リチウムイオン電池の容量低下の主要な原因であることを明らかに

した。また、被膜の成長過程をモデル化し、このモデルから導いた被膜の成長速度式が、実電池の容量低下の傾向に合致することを見出した。さらに、以上の研究成果を総括し、被膜の成長を抑制するためには、脱溶媒和能の高い被膜を形成して、被膜中を浸透する電解液量を抑制することが重要であることを提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、リチウムイオン電池のグラファイト負極の劣化反応と、その劣化反応が電池性能におよぼす影響について、電解液側と炭素材料側から調べた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. リチウムイオン電池の電解液側から劣化反応を取りあげ、負極におけるアルキルジカーボネートの生成とその生成電位、生成部位、生成経路を明らかにし、さらに、このアルキルジカーボネートが負極を劣化させる反応経路について、グラファイト上の官能基の寄与も含めて明らかにした。また、アルキルジカーボネートによる負極の劣化が電池性能の低下におよぼす影響を解析し、負極の劣化および電池性能の低下を抑制する有効な方法を、電解液側と炭素材料側のそれぞれにおいて見出して提案した。
2. グラファイト負極における被膜の生成に着目し、被膜の組成の解明、被膜の生成と溶出・分解、それに引き続く被膜補修経路を明らかにした。リチウムイオン挿入によるグラファイトのステージ形成と負極の劣化過程の関係についても明らかにした。また、被膜の成長が、負極の劣化および電池性能の低下を引き起こすことを明らかにして、被膜の成長量と電池の容量低下との間に成立する関係式を導き、リチウムイオン電池の寿命予測方法に関する新たな知見を見いだした。さらに、以上の研究成果を総括し、負極の劣化を抑制するための負極表面被膜の備えるべき特性について新たな提案をした。

以上、本論文は、リチウムイオン電池の負極劣化の原因の解明とその抑制方法を提案してリチウムイオン電池の性能向上のための指針を示しており、学術上および実用上、有用な基礎的知見を与えるものである。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17年8月30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。