

(論文内容の要旨)

本論文はリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化、高出力化を目指し、炭素負極の不可逆容量の低減を目的とした固体電解質界面(SEI)となる被膜形成過程の解明と、リチウムイオン移動過程の速度論的考察に関する研究成果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。

序論では、リチウムイオン二次電池内での炭素負極上での被膜形成反応および炭素負極内でのリチウムイオンの拡散挙動について概説し、それらと関連する先行研究に関してまとめるとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1章では、黒鉛負極上に生成する被膜の組成を熱分解 GC/MS により調べている。電解液として 1 mol dm^{-3} LiClO_4 /エチレンカーボネート(EC)を用いた場合、被膜にはジエチレングリコールやトリエチレングリコールモノメチルエーテル等のオキシエチレンユニットを含む化合物が含まれることを明らかにしている。これら化合物は EC の重合物と考えられ、リチウムイオンを透過させながら電解液の透過を防ぐ機能を示す SEI の中心的役割を担うことを見出している。

第2章では、オキシエチレンユニットを含む SEI 形成を促進し初期不可逆容量を低減することを目指し、EC よりも還元されやすいオキシエチレンユニットを含む分子を分子軌道計算によって探索している。その結果に基づいて4種類の環状硫酸エステルを合成し、これらを電解液に添加することが充放電効率に与える影響を調べている。環状硫酸エステルを加えない場合の初期充放電効率に比べて、無置換の環状硫酸エステルを 5 wt% 添加すると効率が 90% 以上に向上し、環状硫酸エステルへの置換基の導入は効率に影響を与えることを見出し、環状硫酸エステルがリチウムイオン電池の炭素負極の初期不可逆容量の低減に対して有効であることを初めて見出している。

第3章では、第1章で示された EC の重合反応の SEI 形成の重要性に着目し、電極中にアルカリ化合物を混合させることによって初期充放電効率の向上を目指している。電極中にカルボキシ基のナトリウム塩を含むカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC-Na) を電極のバインダーに 1 wt% 添加すると、これを混合しなかった場合には 88% であった初期充放電効率が 92% に向上することを見出している。添加アルカリ化合物の影響を詳細に検討した結果、弱アルカリであるカルボン酸塩を電極に混合することによって初期充放電効率を向上できることを明らかにしている。

第 4 章では、炭素負極へのリチウムイオンの挿入脱離反応の速度論的考察をおこなうことを目指し、炭素微小球 (NCB) を電極として用いてリチウム挿入脱離反応の詳細な検討をしている。1000℃、1200℃、1500℃、2000℃、2800℃で熱処理した NCB の物性および電気化学特性の関係を調べ、2000℃処理が最も高い放電レート特性を示すことを見出している。結晶化度が高い 2800℃処理 NCB と 2000℃処理 NCB の界面イオン移動抵抗を交流インピーダンス法によって詳細に検討し、電荷移動抵抗は 0.1 V の電位ではほぼ同じであるが、0.2 V 以上では 2000℃の方が電荷移動抵抗が小さいことを見出している。熱処理温度の影響をラマン分光法によって調べ、2000℃処理 NCB では表面の蛍光成分が少なく、構造乱れが少ないことを見出し、表面構造が高率充放電特性を可能にしていることを明らかにしている。また、示差熱量計 (DSC) によりリチウムイオンが挿入された状態の炭素 (Li-GIC) の発熱量を測定し、リチウムグラファイトインターカレーション化合物 (Li-GIC) に充電されたエネルギー量と発熱量に線形関係を見出している。

第 5 章では、熱処理した NCB の高速充放電特性と拡散係数を微小電極を用いて解析している。微小電極を用いると電解液中のリチウムイオン拡散の影響が無視され、活物質内拡散を球状拡散と仮定することができる。この微小電極測定の結果、1200℃処理 NCB は 1000 C レート以上の高い放電レートが可能であることを明らかにしている。また、1.5 V から 0.1 V の間で PITT (Potential Intermittent Titration Technique) 法によってリチウムイオンの拡散定数を測定した結果、2800℃は電位が高いほど拡散係数が高くなるが、2000℃以下の熱処理温度の NCB では拡散係数の電位依存性に極大値を持つことを見出している。さらに、拡散係数の極大値はリチウムイオンの挿入方向と脱離方向で異なることを見出している。1200℃で熱処理した NCB は広い電位範囲で挿入脱離のいずれの方向でも最も高い拡散係数を示し、観察される充電と放電のレート特性を NCB 内のリチウムイオンの拡散定数の大きさを説明している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化、高出力化を目指し、炭素負極の不可逆容量の低減を目的とした被膜形成過程の解明と、リチウムイオン移動の速度論的考察についての研究成果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。

第1章では熱分解 GC/MS により炭素負極上の被膜組成を調べ、被膜にはオキシエチレンユニットを含むオリゴマーが存在することを明らかにするとともに、これらオリゴマーが固体電解質界面(SEI)として重要な役割を持つことを示した。無機化合物または低分子量のリチウム化合物が SEI を形成しているとの従来の報告と異なる視点から解析し、新たな SEI 組成を見出した。

第2章では第1章で明らかとなった有機被膜成分を生成しやすい分子構造を計算により予測し、初期不可逆容量に与える影響について調べた。4種類の環状硫酸エステルについて調べた結果、環状硫酸エステルは初期不可逆容量を大幅に減少させること、置換基の構造によって初期不可逆容量が大きく異なることを見出した。

第3章では電極に混合したアルカリ性化合物が被膜生成を触媒的に促進させる効果があることを明らかにした。

第4、5章では熱処理した炭素微小球の構造的特徴と高速リチウムイオン移動との関係について明らかにした。微小電極を用いた解析から、炭素微小球は1000 C以上の非常に高速な放電が可能であることを見出した。また、拡散係数の電位依存性とリチウムイオンの挿入脱離方向による拡散係数の違いを明らかにした。

これらの研究成果は、リチウムイオン二次電池の性能向上に不可欠となる固体/電解質界面における被膜形成過程の解明に加え、炭素負極におけるリチウムイオン移動速度の本質的な向上に資する知見を併せ持っており、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21年2月23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。