

京都大学	博士（工学）	氏名	山手 茂樹
論文題目	Studies on Effects of Solid Electrolyte Interface on the Negative Electrode Properties for Lithium-ion Batteries（リチウムイオン電池用負極の特性に固体電解質界面が及ぼす影響に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、リチウムイオン電池の寿命性能に重要な役割を果たす負極上で生成する固体電解質界面（SEI）について、その組成や成長速度などを調べ、これらが電池性能に及ぼす影響に関する研究成果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作動原理を示し、負極の電位が電解液の耐還元電位より低いことにより、SEI が形成されることを示すとともに、電池の劣化要因と SEI との相関性について概説している。また、SEI の成長速度などに関する研究を俯瞰することにより、SEI について明らかになっていない課題を明示し、本研究の目的と意義を述べている。 第1章では、リチウムイオン電池に用いられる黒鉛合剤負極について、充放電サイクルに伴う SEI の成長挙動について調べている。黒鉛合剤負極は多孔性電極であるため、電極の厚み方向で電流密度分布が不均一になりやすい。これはセパレータ側と集電体側で、イオンと電子の輸送挙動が異なることに起因する。そこで、電極厚さ方向の位置の異なる黒鉛粒子上に形成される SEI の成長形態の違いを調べるため、SEI の厚さを電極の断面透過型電子顕微鏡観察により調べている。その結果、初期充電後に形成される SEI の厚さはいずれの位置においても、ほぼ同様であるのに対して、充放電サイクル後は、セパレータに近い黒鉛粒子上ほど、SEI が成長しやすいことを明確にしている。また、位置によらず、SEI の成長は時間の 1/2 乗に比例することを示している。 第2章では、第1章で調べた黒鉛合剤電極上で生成する SEI の物性について調べている。その結果、充放電サイクル前後において、黒鉛粒子の位置によらず、単位重量当たりの SEI に含まれる Li 量が同様であること、SEI の構成成分には、LiF や Li₂CO₃ のような無機成分とポリエチレンオキシドのような有機成分が含まれることを示している。また、充放電サイクル後のセパレータ近傍の黒鉛粒子にのみ、初期には認められなかった Mn や Ni などの遷移金属が含まれることを明らかにしている。これにより、セパレータ側では正極から溶出した遷移金属イオンが SEI の成長を促進させたことを明確にしている。 第3章では、難黒鉛化性炭素材料を用い、これとリチウムマンガン酸化物を正極に用いた電池を構築し、Mn の溶出を抑制することで負極の電位と電池の自己放電速度について検討している。正極と負極の量を調整することにより、リチウムマンガン酸化物からの Mn の溶出の影響を排除できることを示し、この条件下で負極の電位と自己放電速度について調べている。その結果、負極電位が低くなるほど、自己放電速度は増加すること、また、負極の副反応速度は Tafel 式で示されることを見出している。 第4章では、チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）を負極に用いた電池の高温寿命性能について検討している。Li₄Ti₅O₁₂ の電極電位はリチウム金属基準で、1.5 V 程度であるため、電解液の還元分解は進行しにくい。しかし、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li₄Ti₅O₁₂ 系リチウムイオン電池を構築し、これを 1.0 – 2.5 V の間で作動させると、Li₄Ti₅O₁₂ 負極上に数 nm の SEI が形成される。この SEI が黒鉛負極のように十分に機能しないために、電池が劣化することを考え、人為的に SEI を Li₄Ti₅O₁₂ 負極上で形成させている。その結果、Li₄Ti₅O₁₂ 負極上には、40 nm 以上の厚みをもつ SEI が形成されること、また、			

京都大学	博士（工 学）	氏名	山手 茂樹
LiFやLi_2CO_3のような無機成分と有機溶媒由来の有機成分をこのSEIは含んでおり、これが$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$負極上での副反応を抑制することを明らかにしている。さらに、この電池を$80\text{ }^\circ\text{C}$下での長期耐久性を評価した結果、3500 サイクル後においても71.5%の、また、285 日間のフロート充電後においても73.6%もの高い容量維持率を示した。これにより、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の高温寿命性能を向上させるためには、負極上に適切なSEIを形成させる必要があることを示した。 第5章では、$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を用いた電池の低温での出入力性能を向上させるために、新規な添加剤について検討している。電解液溶媒として、炭酸エステル代わりに、より低粘度を示す酢酸メチルを用いることによって、低温出入力性能が向上することを明らかにした。その一方で、この電解液溶媒を用いた場合、$60\text{ }^\circ\text{C}$の高温下で保存した場合に、サイクル性能が低減することが明らかになった。そこで、電解液に種々のトリメチルシリル基を有する添加剤を加えることを検討した。その結果、テトラキス（トリメチルシロキシ）チタニウムを添加することによって、寿命性能の改善と更なる低温出入力性能の向上を達成できることを示した。これは、これらの添加剤により、SEI が形成することに起因することも明らかにしている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池の寿命性能に重要な役割を果たす負極上での固体電解質界面 (SEI) について、その組成、成長速度などを調べ、これらが電池性能に及ぼす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次のとおりである。

1. 多孔性の黒鉛合剤負極について、電極厚さ方向でどのような SEI が形成されているかを調べた。長期間充放電サイクルをさせた結果、セパレータに近い黒鉛粒子ほど、速く SEI が成長することを明確にし、また、SEI の成長速度は電池を使用している時間の 1/2 乗に比例することを見出した。

2. 黒鉛粒子上に生成する SEI 成分を詳細に調べて、電極の位置による SEI 組成の違いを見出した。また、正極材料に Mn や Ni などの遷移金属が含まれる場合、これらが溶出し、SEI の成長速度を増加させることを明らかにした。

3. 負極材料に難黒鉛化性炭素材料を用い、これとリチウムマンガン酸化物を正極に用いた電池を構築し、Mn の溶出を抑制することで負極の電位と電池の自己放電速度について検討した。その結果、負極電位が低くなるほど、自己放電速度は増加すること、また、負極の副反応速度は Tafel 式で示されることを見出した。

4. 負極材料に高電位で作動するチタン酸リチウム、正極に Ni、Mn、Co を含むリチウム含有遷移金属酸化物を用いて電池を作製し、初期充電過程で強制的に SEI を負極上に形成させることにより、高温における寿命性能が非常に向上することを見出した。

5. チタン酸リチウムを用いた電池の低温での出入力特性を向上させるために、種々の添加剤を検討した。その結果、テトラキス (トリメチルシロキシ) チタニウムを含有する電解液により、リチウムイオン伝導性に優れる SEI を負極上に生成させ、寿命性能および低温での出入力特性が向上することを見出した。

以上、本論文では、リチウムイオン電池の様々な負極上での SEI について、その成長速度や組成を調べ、それらの特性が電池の寿命や出入力特性にどのように影響を与えるかを調べることにより、最適な SEI の設計指針を示したもので、新規な学術的知見をともなっている。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 29 年 4 月 25 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、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。

要旨公開可能日： H29 年 6 月 1 日以降