

Title	Electrochemical Characterization of Surface-State of Positive Thin-Film Electrodes in Lithium-Ion Batteries(Abstract_要旨)
Author(s)	Inamoto, Jun-ichi; Inamoto, Junichi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-07-24
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20630
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2017-10-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士 (工 学)	氏名	稲本 純一
論文題目	Electrochemical Characterization of Surface-State of Positive Thin-Film Electrodes in Lithium-Ion Batteries (リチウムイオン電池用正極薄膜電極の電気化学的表面状態解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン電池に用いられる正極材料の表面状態について、金属イオンの電子移動反応を利用して解析した研究をまとめたものであり、序論および2部5章で構成されている。第1部はLiCoO₂薄膜電極、第2部ではLiMn₂O₄薄膜電極についての研究成果をまとめている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池の正極材料の劣化要因についてまとめており、特に電極/電解質界面で進行する副反応の重要性を示している。また、正極材料の表面状態の解析例について示し、これらの問題点を明確にするとともに、新しい解析手法の重要性を示すことにより、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、パルスレーザーデポジション (PLD) 法によりLiCoO₂薄膜電極を作製し、リチウムイオン脱離挿入に伴う表面状態の変化をフェロセンの酸化還元反応と交流インピーダンス測定、ラマン分光測定、X線回折測定、X線光電子分光測定を用いて調べている。サイクリックボルタンメトリー測定から、充放電サイクルに伴う酸化還元電流値の低下が見られた。この充放電サイクルに伴い電荷移動抵抗の大幅な増加も見られた。さらに、充放電サイクルを行うとフェロセンの酸化還元反応速度が上昇し、電極表面の電子伝導性が増大したことを見出している。これらの結果より、LiCoO₂上では表面被膜形成は起こらず、リチウムイオン欠損相が表面から内部へと成長することがLiCoO₂の劣化機構であることを明らかにしている。</p> <p>第2章では、ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜電極についてその電気化学特性を調べている。ZrO₂被覆によりLiCoO₂の容量低下と電荷移動抵抗の増大が抑制された。また、ZrO₂被覆によりフェロセンの酸化還元反応速度が低下したことから、ZrO₂層は電極/電解液界面でのフェロセンの電子移動反応の抵抗層となることが分かった。その一方で、ZrO₂被覆を行ってもフェロセンの可逆な酸化還元電流が明確に認められたことから、ZrO₂層は緻密ではなく、LiCoO₂を完全に被覆していないことを明確にしている。これらの結果およびX線回折測定とラマン分光測定から、ZrO₂層が緻密ではないにも関わらず、リチウムイオン欠損相の表面での生成量を低減し、その内部への成長を抑制したことを明らかにし、LiCoO₂薄膜電極の劣化が抑制されたことを見出している。</p> <p>第3章では、PLD法によりLiMn₂O₄薄膜電極を作製し、その電気化学特性を調べている。30℃および55℃において、LiClO₄/炭酸プロピレン (PC) 中でLiMn₂O₄薄膜電極のサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、30℃では表面被膜は生成せず、それに伴う薄膜電極の不働態化も起こらないこと、および、55℃でサイクルを行った場合、初回サイクル後にフェロセンの酸化還元ピークが消滅したことから、薄膜電極が電子移動に対して不働態化されたことを明らかにした。さらに、赤外分光測定とX線光電子分光測定の結果からPCの分解生成物により表面被膜が形成され、これが不働態化の要因であることを見出している。</p> <p>第4章では、30℃および55℃において、LiPF₆/PC中でのLiMn₂O₄薄膜電極の表面状態を調べている。55℃では急速なサイクルに伴う劣化が生じ、サイクル後の薄膜電極上にLiFの生成が認</p>			

京都大学

博士（工学）

氏名

稲本 純一

められ、厚い LiF 層が生成したことを明らかにしている。一方、30 °C でサイクルを行った場合、初回サイクル後にフェロセンの酸化還元ピークが消滅したことから、LiF が表面を緻密に覆い、薄膜電極の電子移動に対する不働態化が起こったことを明らかにした。55 °C では初回サイクル後にフェロセンの酸化還元ピークが完全には消滅しなかったことから完全な不働態化は起こらず、LiF は緻密ではないことが示唆された。すなわち、55 °C で形成される表面被膜は多孔質であり、LiMn₂O₄ が露出している面ではマンガンイオンの溶出や更なる電解液の分解反応が継続的に進行するため急速なサイクル劣化が起こったことを見出している。

第5章では、リチウムビス（オキサラート）ボレート（LiBOB）を溶解させた PC 電解液中での LiMn₂O₄ 薄膜電極の電気化学特性を調べている。30 °C および 55 °C において LiBOB/PC 中での LiMn₂O₄ 薄膜電極の表面状態を X 線光電子分光測定と赤外分光測定により調べた結果、いずれも 5 サイクルの充放電後に BOB アニオンの分解生成物であるシュウ酸リチウム層の生成を見出している。しかし、20 サイクル後にはシュウ酸リチウム層が減少したことから、シュウ酸リチウム層は安定ではないことを明らかにしている。これにより、表面被膜は緻密ではなく電子移動に対して不働態化を起こさないこと、すなわち、LiBOB が形成する表面被膜は不安定であり、サイクル安定化に寄与しないことを結論づけている。

(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正極材料の表面状態について、金属イオンの電子移動反応を利用して解析した研究をまとめたものであり、得られた結果は下記のとおりである。

1. パルスレーザー析出 (PLD) 法により LiCoO_2 薄膜を作製し、リチウムイオン脱離挿入に伴う表面状態の変化をフェロセンの酸化還元反応を利用して解析を行った。その結果、充放電反応に伴い、 LiCoO_2 薄膜表面でリチウムイオンの欠損相が不可逆的に生成し、さらにバルク内部まで成長することを明らかにした。また、この欠損相の成長は LiCoO_2 電極の劣化要因の一つであることも示した。

2. PLD 法により ZrO_2 被覆 LiCoO_2 薄膜を作製し、その電気化学特性を調べた。 ZrO_2 で被覆することにより、 LiCoO_2 薄膜内部への欠損相の成長を抑制でき、 LiCoO_2 薄膜電極の劣化を抑制できることを見出した。

3. PLD 法により LiMn_2O_4 薄膜電極を作製し、 LiClO_4 を溶解させた炭酸プロピレン (PC) 中で、その表面状態について解析を行った。リチウムイオンの脱離挿入反応を行った結果、 30°C では表面の不働態化は生じなかったのに対し、 55°C では不働態化が進行することを明らかにした。これにより、高温での LiMn_2O_4 電極の劣化機構を提案している。

4. LiPF_6 を溶解させた PC 電解液中での LiMn_2O_4 電極の電気化学特性を調べた。 LiClO_4 と異なり、 LiPF_6 では温度によらず表面の不働態化が LiF の生成により進行すること、高温ではマンガンイオンの溶出も進行し、これにより LiMn_2O_4 電極が急速に劣化することを見出した。

5. リチウムビス(オキサラート)ボレート (LiBOB) を溶解させた PC 電解液中での LiMn_2O_4 薄膜電極の電気化学特性を調べた。その結果、これまで LiBOB の酸化分解により表面被膜が形成することが報告されていたが、フェロセンの酸化還元ピークが充放電サイクル後も明確に認められることから、 LiBOB の表面被膜は不安定であり、サイクル安定化に寄与しないことを明らかにした。

以上、本論文ではリチウムイオン電池に用いられる正極材料の表面状態を電気化学的な酸化還元反応を用いることにより解析する手法を構築し、正極材料の劣化機構を明確にしており、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6月22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。