

氏名(本籍)	窪田忠彦(山梨県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6015号
学位授与年月日	平成24年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Development of anode materials and electrolyte additives for next generation high performance lithium ion batteries (高性能次世代リチウムイオン二次電池のための負極および電解液添加剤の開発)
主査	筑波大学教授 理学博士 市川淳士
副査	東京工業大学教授 工学博士 淵上寿雄
副査	筑波大学教授 理学博士 関口章
副査	筑波大学教授 理学博士 大塩寛紀

論文の内容の要旨

リチウムイオン電池は、その高エネルギー密度によりノートPC、携帯電話を中心に広く用いられる蓄電池である。一方、各種ポータブル機器の高性能化、電気自動車などへの用途拡大に伴い、リチウムイオン電池もさらなる高エネルギー密度化が求められている。そのためには、電極活物質の高容量化、電池の高充電電圧化が重要な課題である。そこで本研究において著者は、充放電繰り返し特性(サイクル特性)の向上を目指した新しい電池材料を開発した。まず負極について、高容量リチウム吸蔵負極活物質の開発(第2章)および負極保護皮膜形成電解液添加剤の開発(第3章)を行い、さらに正極について、高充電電圧状態にも安定な正極保護皮膜形成電解液添加剤の開発(第4章)を行い、それぞれに有効な手法を見出した。

第2章では、スズ(II)酸化物を用いるスズ(II)含有アモルファス材料の開発とその負極への利用に関して述べている。現在主として使用されているリチウムイオン電池は、負極にグラファイトを用いている。グラファイトは、充電により炭素6原子に対しリチウム1原子を吸蔵する。これは安定な負極材料であるが、更に多量のリチウムを吸蔵することはできない。一方、スズ、ケイ素などの14族の金属は1原子あたり4.4個のリチウム原子を吸蔵でき、高容量化材料として有望であるが、サイクル特性が悪い。ここで著者は、14族含有化合物の中で最もサイクル特性のよいスズ(II)酸化物(SnO)に着目した。SnOを負極に用いてサイクル特性を上げるためには、還元条件下で生成する金属スズの生成を抑制する必要がある。筆者は、SnOの結晶性を低減し、Sn-Sn距離を広げられれば、上記反応を抑えながらスズの希釈ができると考え、SiO₂、B₂O₃、P₂O₅などを添加し、その結果スズII価に保持したままアモルファス化することに成功した。このアモルファスを負極に用いると、金属スズの生成を抑えたまま、サイクル特性の改良が見られた。

第3章では、電解液添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(FEC)の開発に関して述べている。活物質自体の劣化以外でリチウムイオン電池のサイクル特性が劣化する要因としては、強還元的雰囲気となる充電負極上での電解液の分解がある。そこで筆者は、スズ系と同様に高容量を有するシリコン負極系における適切な電解液添加剤を探索するために、グラファイト負極リチウムイオン二次電池でサイクル特性改良

効果に優れるビニレンカーボネートを基に多くの類縁体を検討した。その結果フルオロエチレンカーボネート (FEC) が極めて有効に電解液分解を抑制し、サイクル特性が飛躍的に改善することを見出した。この現象の機構を解明するため、負極表面を X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)、Time of flight-secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) にて解析し、負極上皮膜の組成、構成成分を明らかにした。XPS から、FEC を使用した系ではエチレンカーボネート (EC) 系に比べ、酸素、リチウムの濃度が低く、表面のフッ素濃度は高いことが分かった。また活物質である Si が、FEC 系では Si 上に堆積している皮膜が薄いことが分かった。また ToF-SIMS によると、FEC 系では、LiF 由来のピークが EC 系より強く見られ LiF 由来のピークが EC 系より強く見られ、ポリエチレン構造由来のピークが多数観測された。これらの結果より、FEC 系の皮膜は LiF とポリエチレン構造を有するポリエチレン化合物 (ともに電解液不溶) が主体となって構成されており、電解液に溶出しにくい構造となっていることが分かった。

第 4 章では、1,1-ジフルオロ-1-アルケンの高充電電圧電池用電解液添加剤としての応用に関して述べている。ここで著者は、高容量化のもう一つの手段である正極の高充電電圧化について、サイクル特性の向上を検討した。リチウムイオン電池は、充電時に高い酸化的雰囲気さらされるため、充電状態の正極上では安定な電解液保護皮膜の維持は困難である。この状況において著者は、ジフルオロアルケン系化合物が、強酸性条件下で脱 HF を起こす特性に着目し、電解液添加剤として検討した。各種ジフルオロアルケンと 1,1-ジフルオロ-4-フェニル-1-ブテン (DF-1) の水素置換体 (PhB)、充電電圧を 4.45 V と高充電電圧系で評価したところ、DF-1 が最も良いサイクル特性を示した。ここで、DF-1 のサイクル前後のインピーダンスは、検討したジフルオロアルケンの中で最も低く抑制されていることが分かった。DF-1 を含むジフルオロアルケンおよび PhB を含む電解液の電気化学的特性、電極上皮膜の解析を行ったところ、DF-1 が充電時に抵抗の小さな皮膜を形成することが分かった。著者はその皮膜構造を理解するため、XPS, ToF-SIMS により電極表面を詳細に解析した。DF-1 添加のものは LiF が多く検出され、また $\text{Co}_{3/2}$ のピークが無添加のものより小さいことから、正極上の堆積物が DF-1 添加により増加していることが分かった。著者は、この堆積物の組成を詳細に調べるため、通常正極を構成する導電材 (カーボン)、結着剤 (ポリフッ化ビニリデン) を使用しないスパッタ形成 LiCoO_2 を用い、正極上の皮膜成分を ToF-SIMS により解析した。その結果、DF-1 由来であってもフッ素を含まず、電解液に不溶な有機化合物が確認されたことから、DF-1 は脱 HF を経て、正極上に LiF を含む炭化水素系の皮膜を形成していることが確認できた。

審査の結果の要旨

本研究では、綿密な研究計画に基づき、注意深い実験・測定と的確な考察を繰り返すことにより、リチウムイオン電池の新しい負極材料、正極材料、および電解液の開発に成功し、電池の高容量化を達成した。含金属アモルファスをリチウムイオン電池の負極材料として使用するのには世界初のことであり、高容量化に関して限界のある炭素材料の欠点を補うことになった。著者が開発した負極材料のアモルファス化技術は実際に実用化され、商品として世界で広く使用されていることは特筆に値する。また著者は、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を電解液添加剤として用いることでもサイクル特性が大きく改善されることを見出した。ここで著者は、電解液の分解を抑制する固体電解質界面が FEC の電解により生成していることを発見した。固体電解質界面の組成および生成機構を各種機器分析によって明らかにしたことは、高く評価される。この技術も近年実用化されており、リチウムイオン電池の発展に大きく貢献した。さらに著者は、ジフルオロアルケン類が高充電電圧系における優良な電解液添加剤として、サイクル特性向上に寄与することを見出した。ここでは、通常条件では得難い正極上の固体電解質界面が生成するという事実を明らかにし、リチウムイオン電池の新しい可能性を切り開いた。以上のように本研究は、金属酸化物および含フッ素有機物の

電池内での化学反応を巧みに利用して、リチウムイオン電池の高容量化を様々な角度から達成しており、電池材料科学の発展に貢献し、その波及効果も大いに期待できる。

平成 24 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。