

京都大学	博士 (工学)	氏名	山田 裕貴
論文題目	Studies on Electrochemical Reactions at Interface between Graphite and Solution (黒鉛電極/電解液界面における電気化学反応に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン電池の負極材料として用いられている黒鉛と電解液の界面における電気化学反応の機構及び速度論に関する研究成果をまとめたもので、序論及び3部7章で構成されている。</p> <p>序論では黒鉛の構造及び物性について概説するとともに、黒鉛電極の電気化学特性について詳細に説明している。さらに、リチウムイオン電池の負極反応となる黒鉛電極への電気化学的リチウムイオン挿入脱離反応について記述され、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1部では、種々の有機電解液中における黒鉛電極の電気化学特性を調べることで、黒鉛電極へのリチウムイオン挿入反応の可否を決定する要因について議論がなされている。</p> <p>第1章では、プロピレンカーボネート (PC) 含有電解液中における黒鉛電極の電気化学特性について調べられている。PC 溶媒のみを用いた電解液中では黒鉛層の剥離を伴う溶媒の分解が起こり、黒鉛電極へリチウムイオンを挿入することができないが、PC とジメチルカーボネート(DMC)との混合溶媒を用いた電解液中では PC 含有量を低減すると可逆的なリチウムイオン挿入脱離が可能となった。電解液のラマンスペクトルよりリチウムイオンの溶媒和構造を調べた結果、PC のリチウムイオンへの溶媒和数と黒鉛電極へのリチウムイオンの挿入反応との相関性を見出した。これにより、黒鉛電極の電気化学特性は電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造に影響を強く受けることが明らかにされている。</p> <p>第2章では、ジメチルスルホキシド (DMSO) 含有電解液中における黒鉛電極の電気化学特性とリチウムイオンの溶媒和構造の関係について調べられている。リチウムイオンに対する DMSO の溶媒和数が4の電解液中では黒鉛電極にリチウムイオンが溶媒和状態のまま挿入し、DMSO の溶媒和数を2まで減らすとリチウムイオンのみの挿入が可能となった。以上の結果より、黒鉛電極の電気化学特性はリチウムイオンへの DMSO の溶媒和数と深く関係していることが示されている。</p> <p>第2部では、黒鉛電極への電気化学的リチウムイオン挿入反応の速度を決定している要因を明らかにするため、その反応の活性化エネルギーを明らかにし、さらに活性化エネルギーの要因を議論している。</p> <p>第3章では、電極/電解質界面でのイオン移動過程に焦点を当てるため、電子移動の起こらない固体電解質/電解液界面を構築し、その界面でのリチウムイオン移動抵抗を交流インピーダンス法により調べている。界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーは電解液中の溶媒の種類によって大きく変わり、リチウムイオンと溶媒間の相互作用の弱いものを使用することによって、活性化エネルギーの値が小さくなることを見出している。これにより、リチウムイオンが電解液中から固体電解質中に移動するときの脱溶媒和過程が活性化エネルギーに大きな影響を与えることを示している。</p>			

さらに電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造を考慮し、リチウムイオンの脱溶媒和は段階的に起こり、最後の溶媒の脱溶媒和過程が活性化エネルギーを与えることを示されている。

第4章では、黒鉛電極への電気化学的リチウムイオン挿入反応の速度について交流インピーダンス法により調べられている。第3章と同様に、界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーは、電解液中の溶媒とリチウムイオンの相互作用の強さに依存し、黒鉛電極へのリチウムイオン挿入反応においても脱溶媒和過程が活性化障壁となることを明らかにしている。また、黒鉛電極表面に存在する表面皮膜もリチウムイオン挿入反応の活性化エネルギーに影響を与えることが見出されている。

第5章では、次世代リチウムイオン電池用負極材料として実用化が期待されている一酸化ケイ素電極へのリチウムイオン挿入反応について交流インピーダンス法により調べ、黒鉛負極との比較が行われている。一酸化ケイ素電極へのリチウムイオン挿入反応の活性化エネルギーは黒鉛電極と比較して小さな値となり、高速なリチウムイオン挿入脱離反応が可能であることが見出されている。また活性化エネルギーの値が溶媒組成に依存しないことから、活性化障壁となる律速段階が黒鉛電極の場合とは異なることを明らかにされている。

第3部では、黒鉛電極の電気化学的リチウム挿入反応サイト数について調べることで、黒鉛電極/電解液界面におけるリチウムイオン挿入脱離反応の速度に影響を与える頻度因子項についての議論がなされている。

第6章では、黒鉛電極表面におけるヘキサアンミンルテニウム錯体のヘテロ電子移動反応の速度について、黒鉛の電子構造という観点から調べられている。黒鉛電極の電気二重層容量を測定することにより黒鉛電極表面の電子状態密度(DOS)を調べた結果、ヘキサアンミンルテニウム錯体のヘテロ電子移動標準速度定数は黒鉛電極表面のDOSと相関性があることを明らかにしている。黒鉛表面のエッジ面付近では局所的にDOSが高くなることより、ヘキサアンミンルテニウム錯体のヘテロ電子移動反応速度は黒鉛表面に存在するエッジ面密度と関係していることが明らかにされている。

第7章では、黒鉛電極におけるヘキサアンミンルテニウム錯体の電子移動速度を測定することによって黒鉛表面に存在するエッジ面密度を評価し、エッジ面密度とリチウムイオン挿入速度との関係が調べられている。交流インピーダンス法により得られたリチウムイオン挿入反応の電荷移動抵抗は黒鉛表面のエッジ面密度に依存し、エッジ面を多く有する黒鉛電極では電荷移動抵抗が小さくなる傾向が示されている。この結果より、黒鉛表面に存在するエッジ面がリチウムイオンの挿入反応活性サイトであり、エッジ面密度がリチウムイオン挿入反応速度の決定要因の1つであることが明確にされている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池の負極材料として用いられている黒鉛と電解液の界面における電気化学反応を調べ、黒鉛電極へのリチウムイオン挿入反応機構及び反応速度に関する成果についてまとめたものであり、得られた結果は次の通りである。

1. 種々の有機電解液中における黒鉛電極の電気化学特性を調べ、電解液組成により黒鉛電極の電気化学特性が大きく変化することを明らかにした。さらに電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造を調べることにより、リチウムイオンの溶媒和構造が黒鉛電極へのリチウムイオン挿入反応の可否を決定する一因となることを見出した。

2. 有機電解液から黒鉛電極への電気化学的リチウムイオン挿入反応を交流インピーダンス法により調べた結果、黒鉛電極へのリチウムイオン挿入反応の活性化エネルギーは電解液中の溶媒の組成に依存し、リチウムイオンと溶媒分子との相互作用の強さが活性化エネルギーを決定していることを明らかにした。さらに、黒鉛電極表面に存在している表面皮膜も反応の活性化エネルギーに影響を与えていることを見出した。

3. 黒鉛電極におけるルテニウム錯体のヘテロ電子移動反応速度は黒鉛表面のエッジ面密度と関係していることを示した。さらに、ルテニウム錯体のヘテロ電子移動反応速度を用いて黒鉛電極表面に存在するエッジ面の定量を行った結果、エッジ面密度が黒鉛電極への電気化学的リチウムイオン挿入反応の速度を決定する一因であることを明らかにした。

本論文は、黒鉛電極と有機電解液界面におけるリチウムイオン挿入反応機構および反応速度にかかわる因子を明らかにしたもので、新規な学術的知見を与えるものである。これらの研究成果は、黒鉛電極における電気化学反応及びリチウムイオン電池の性能向上に関して、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22年7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た結果、合格と認めた。