

氏名	どい たか ゆき 土井 貴之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2530号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on Electrochemical Lithium Insertion into High-potential Negative-Electrode Materials (高電位負極材料への電気化学的リチウム挿入反応に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 小久見善八 教授 垣内 隆 教授 田中 功

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン電池の高電位負極材料である難黒鉛化性炭素と  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  に注目して、交流インピーダンス法により負極/電解質界面におけるリチウムイオン移動メカニズムについてまとめている。さらに、噴霧熱分解法を用いてナノサイズの負極活物質を作製し、リチウムイオンの挿入脱離反応を調べることによって、電池の高出力化の可能性を検証した結果をまとめており、2部6章からなっている。

第1章では、結晶性の異なる難黒鉛化性炭素板を用いて、電極/電解液界面におけるリチウムイオンの移動反応について交流インピーダンス法により調べた。界面イオン移動抵抗の温度依存性から求めた活性化エネルギーが電解液の種類にかかわらず、難黒鉛化性炭素によって異なる大きな値を示した。以上の結果から、難黒鉛化性炭素の表面構造が界面イオン移動に大きな影響を与えることが明確となった。

第2章では、種々の温度で表面酸化処理した難黒鉛化性炭素を用いて電極/電解液界面におけるリチウムイオン移動反応について、交流インピーダンス法により調べた。500°Cで表面処理することによって、界面抵抗が著しく減少した。さらに、界面イオン移動過程には電解液中の溶媒の種類に依存する活性化障壁が存在した。炭素の酸化処理によって界面イオン移動の律速段階が変わり、その活性化障壁を低減できることがわかった。

第3章では、ポリマー電解質を用いて、難黒鉛化性炭素電極/電解質界面におけるリチウムイオンの移動反応について、交流インピーダンス法により調べた。電解質の種類にかかわらず界面イオン移動過程に大きな活性化障壁が認められた。難黒鉛化性炭素を表面酸化処理することによって、この界面イオン移動の活性化障壁が低減した。しかし、電極/ポリマー電解質間には電極/有機電解液間の界面イオン移動過程よりも大きな活性化障壁が存在した。これは、ポリマー中に存在するリチウムイオンとポリマー鎖との大きな相互作用に起因すると考えられる。

第4章では、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  薄膜電極を用いて、ディファレンシャルパルスボルタンメトリー法により電極/電解質界面におけるリチウムイオンの移動反応を調べた。近似式を適用して、ピーク電位およびその電流値から電極/電解液界面での電荷移動抵抗を求め、その結果を交流インピーダンス法による結果と比較した。交流法の電極/電解液間の界面イオン移動抵抗に帰属される円弧成分の低周波数端を示す周波数の逆数が直流パルス法のパルス時間幅と一致する場合に二つの測定法から求められる界面抵抗値が一致した。これらの結果から、直流法であるディファレンシャルパルスボルタンメトリー法を用いることによって電極/電解質間の界面イオン移動反応を解析できることを明らかにした。

第5章では、噴霧熱分解法により直径が100~300nmの螺旋構造および直線構造の炭素ファイバーを作製した。炭素ファイバーの表面近傍には六角網平面による多層構造が認められ、400°Cの低温で黒鉛化されることがわかった。初回の充放電反応時には大きな不可逆容量が認められたが、第2回目サイクル以降は1V以下の高電位領域でリチウムイオンの可逆的な挿入脱離反応が進行した。

第6章では、噴霧熱分解法により通常の噴霧熱分解法よりも低い反応温度でルチル型  $\text{TiO}_2$  を合成した。また、直径が

12nmの粒子径が揃った $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 微粒子を合成した。この粒子を電極としたサイクリックボルタモグラムには非常に鋭く対称的な酸化還元電流ピークが認められた。これは微粒子化することによって固相内のイオン拡散の影響が低減され、見かけ上速い拡散が得られることを示しており、電池の高出力化に向けて電極活物質の微粒子化が有効であることを明らかにした。

#### 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である難黒鉛化性炭素と $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に注目して、負極/電解質界面におけるリチウムイオン移動メカニズムを解明するとともに、噴霧熱分解法を用いてナノサイズの負極活物質を作製し、リチウムイオンの挿入脱離反応を調べて電池の高出力化の可能性を検証することを目標に研究した成果について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. 難黒鉛化性炭素の表面構造が難黒鉛化性炭素電極/電解液間での界面イオン移動に大きな影響を与えることを明らかにした。
2. 難黒鉛化性炭素の酸化処理によって界面イオン移動の律速段階が変わり、その活性化障壁を低減できることがわかった。
3. 難黒鉛化性炭素電極/ポリマー電解質間での界面イオン移動過程にはポリマー中に存在するリチウムイオンとポリマー鎖との大きな相互作用に起因すると考えられる大きな活性化障壁が存在することを明らかにした。
4. 直流法であるディファレンシャルパルスボルタンメトリー法を用いることによってインサクション電極/電解質間の界面イオン移動反応を解析できることを示した。
5. 噴霧熱分解法により400°Cの低温で合成した炭素ファイバーは、高電位領域で可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が可能であることを示した。
6. 噴霧熱分解法により粒子径の揃ったナノサイズの微粒子が作製できることを示した。また、微粒子化された電池活物質内のイオン移動は見かけ上速いので、電池の高出力化に向けて微粒子化が有効であることを明らかにした。

本論文は、リチウムイオン電池の高電位負極材料を取り上げて、電極/電解質間における界面イオン移動のメカニズムを明らかにした。さらに、電池の高出力化に向けて電極活物質の微粒子化が有効であることを示した。これらの研究結果は、リチウムイオン電池について、学術上、実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17年2月18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。