

氏名	はせがわ たかひろ 長谷川 貴 洋
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博第 2405 号
学位授与の日付	平成 16 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	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	分子軌道計算を援用したリチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化

論文調査委員 (主査) 教授 田門 肇 教授 三浦孝一 教授 前一廣

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化を目的として、まず分子軌道計算を援用して高容量化のための材料設計指針を提示し、その材料設計指針に基づいて実際に負極用炭素材料を作製しその特性評価を行った一連の研究をまとめたものである。本編は5章より構成されている。第1章は緒論であり、第2章と第3章において分子軌道計算を用いた検討に関して、第4章と第5章において負極用炭素材料の作製とその特性評価に関して記述されている。

第1章では、まずリチウムイオン電池が現在二次電池の主流であるに至った背景とその特徴を記述している。続いてリチウムイオン電池の容量を大きく左右する負極炭素材料に関して、既往の研究から解明されている事項を解説し、加えて近年の研究動向を紹介している。そして高容量化に向けた課題を提示し、本論文における目的と検討内容に関してまとめている。

第2章では、半経験的分子軌道計算を用いて、炭素材料におけるリチウムイオン吸蔵状態に関する検討を行っている。リチウムイオン吸蔵状態を明らかにするために、リチウムイオン吸蔵数とグラフェンシート面間隔との関係を求めた結果、グラファイトの理論容量を超える吸蔵状態を実現するためにはリチウムイオン二層吸蔵が適していることが明らかにされている。また、アモルファス系炭素材料における不可逆容量を削減させるための条件に関して検討を行い、電解液分子のグラフェンシート層間への侵入を抑制するための条件を見出している。以上の結果に基づいて、リチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化のための理想的炭素構造を提示している。

第3章では、半経験的分子軌道計算を用いて、ヘテロ元素を導入した炭素材料におけるリチウムイオン吸蔵状態に関する検討を行っている。その結果、ヘテロ原子置換したグラフェンシートモデルのLUMOエネルギーレベルと、リチウムイオンとヘテロ原子との相互作用の強さに相関があることを見出している。さらにリチウムイオン吸蔵に及ぼすヘテロ元素導入の効果を検討した結果、ホウ素置換とケイ素置換によってリチウムイオンとグラフェンシートの相互作用エネルギーが大きくなり、特にケイ素原子置換において、不可逆容量を抑制する条件を満たしたままグラファイトの理論容量以上のリチウムイオン吸蔵状態が得られることを明らかにしている。この結果から、ケイ素元素を導入した炭素材料がリチウムイオン電池の負極材料として有望であると結論付けている。

第4章では、糖炭化物作製時にあらかじめ不動態膜の主成分である炭酸リチウムを添加するという簡便な方法で不可逆容量の低減を試みている。XRD測定やラマン分光測定、二酸化炭素の吸着量測定の結果から、炭酸リチウムを炭素材料前駆体に添加するという簡便な方法によって、炭素構造を変化させることなくマイクロ細孔の入口を効果的に狭めることが可能であることを見出している。また、このような方法によって作製された炭素材料のリチウムイオン不可逆容量は大幅に低減されており、炭酸リチウムの添加量や炭化温度を調節することによって、可逆容量をも向上できると結論付けている。本章の方法は第2章で提示された理想的炭素構造を実現する一手法である。

第5章ではケイ素粉末をカーボングル微粒子中に包含することによって、可逆容量やサイクル特性の向上を試みている。ケイ素粉末を分散させたレゾルシノール-ホルムアルデヒド溶液を逆相乳化重合することにより、ケイ素含有カーボングル

微粒子を作製することに成功している。充放電測定結果から、ケイ素粉末をカーボンゲルで包含することによってケイ素の可逆容量やサイクル特性が向上することを明らかにしている。また、乾燥方法の比較により、カーボンゲルがケイ素粉末の体積膨張の緩和材としてはたらいているという確証を得ている。さらに、1473K~1523Kの炭化温度で作製したカーボンゲルの初回充放電時のクーロン効率が最大となることが示唆されている。ケイ素含有量を多くするとサイクル特性が低下するが、ケイ素粉末の微粒化や充電率の抑制によりさらなる高容量化やサイクル特性の向上が期待できる。

最後に、本論文で得られた成果や今後の展望をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子軌道計算を援用してリチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化のための材料設計指針を提示し、その材料設計指針に基づく炭素材料の開発及びその特性評価に関する一連の研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 分子軌道計算を用いてリチウムイオン吸蔵量とグラフェンシート面間隔との関係を検討し、グラファイトの理論容量を超える吸蔵状態を実現するためにはリチウムイオン二層吸蔵が適していることを明らかにした。さらに、電解液分子のグラフェンシート層間への侵入を抑制する条件を見出した。以上の結果に基づいて、リチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化のための理想的炭素構造を提示した。
2. 分子軌道計算を用いてヘテロ原子置換したグラフェンシートモデルにおけるリチウムイオン吸蔵状態を検討した結果、ホウ素置換とケイ素置換によってリチウムイオンとグラフェンシートの相互作用エネルギーが大きくなり、特にケイ素置換が可逆容量や充放電サイクル特性の向上に有効であることを見出した。
3. 分子軌道計算によって得られた理想的炭素構造を実現するために、糖炭化物作製時に予め不動態膜の主成分である炭酸リチウムを添加するという簡便な方法を提案し、炭素構造を変化させることなくマイクロ細孔の入口を効果的に狭めることに成功した。提案した方法によって不可逆容量を大幅に低減でき、炭酸リチウムの添加量や炭化温度の調節によって、可逆容量をも向上できることを示した。
4. ケイ素粉末を分散させたレゾルシノーール-ホルムアルデヒド溶液を逆相乳化重合することにより、ケイ素含有カーボンゲル微粒子の作製に成功した。カーボンゲルによる包含効果によって、ケイ素の可逆容量や充放電サイクル特性が向上することを見出した。

以上要するに、本論文は、リチウムイオン電池負極用炭素材料の高容量化を目的として、分子軌道計算を用いて材料設計指針を提示し、可逆容量が大きく不可逆容量が小さい炭素材料を作製するための簡便かつ斬新な手法を提案したものである。これらの結果は、リチウムイオン電池負極用炭素材料の開発に有益な知見を提供するものであり、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16年2月23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。