

氏 名	いま にし のぶ ゆき 今 西 誠 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2663 号
学位授与の日付	平 成 5 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	STUDY ON LITHIUM INSERTION COMPOUNDS AS ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY (リチウム二次電池用電極材料としてのリチウム挿入化合物の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 竹原善一郎 教 授 曾我直弘 教 授 小久見善八

論 文 内 容 の 要 旨

非水系溶液を電解質に用いるリチウム電池は高エネルギー密度二次電池として期待されているが、充放電の可逆性が悪く長寿命電池は作製されていない。本論文は、リチウム二次電池充放電の可逆性を向上させる目的で、正極、負極それぞれの電極材料にリチウム挿入化合物を用い、それらの物性と化学構造との関連を研究した結果をまとめたもので、緒論、2編および結論からなっている。

緒論では、本研究の背景となる関連研究についてのこれまでの経緯と現状を述べ、それを基に本研究の意義と目的を要約している。

第1編(第1～第5章)では、リチウム挿入型化合物のリチウム二次電池用正極活物質としての電気化学的特性とその化学構造との関連が述べられている。

第1章では、化学気相蒸着法により合成したc軸配向性の MoS_2 薄膜を用い、リチウム挿入反応(放電反応)時のリチウムの固相内での拡散定数の値を測定し、拡散定数が特定放電電位を境にして10倍程度増加することを示し、これは還元過程においてモリブデンに対する硫黄の配位形式が三方両錐型から八面体型に変化するためによることを明らかにしている。

第2章では、リチウムの挿入に伴う MoS_2 の結晶構造の変化を検討し、生成物中には相変化により生成した八面体型の MoS_2 以外に電解質溶媒がリチウムとともに層間に進入したと思われる未知の膨張相が存在することを示し、 MoS_2 表面での電解質溶媒の分解反応とリチウムに溶媒和した状態での挿入反応とが同時に進み、溶媒の種類が電極特性に大きい影響を及ぼすことを明らかにしている。

第3章では、層状化合物である純粋な FeOCl はリチウムの挿入にともないその構造が破壊するが、層間にあらかじめ有機化合物の分子を化学的に挿入することでホスト構造の分解反応が抑制され、リチウムの挿入脱離の効率は挿入された有機化合物の酸化・還元に対する安定性に依存することを明らかにしている。

第4章では、 CuTi_2S_4 、 CuCr_2S_4 のチオスピネル化合物の銅の一部を酸化除去して、欠陥型化合物を合成すると、3次的に連結した拡散経路をもつ化合物が合成でき、1当量のリチウムを極めて速い速度

で挿入脱離させることができることを明らかにしている。

第5章では、 CuV_2O_6 の5価のバナジウムを6価のモリブデンで置換するとより歪の少ない単斜晶系に変化し、リチウムの挿入脱離に対してすぐれた特性をもつことを明らかにしている。

第2編(第1～第3章)では、炭素をリチウム二次電池用負極材料に用いたときの電気化学的特性とそれに関連した物性が述べられている。

第1章では、種々の繊維状高分子化合物の熱分解により合成した炭素繊維と市販の炭素繊維とを負極材料に用いた場合の電極反応を検討し、比表面積に依存する容量と依存しない容量が共存することを見出し、前者は電解質の分解に起因し、後者はリチウムの挿入脱離に起因することを明らかにしている。

第2章では、種々の電解質中での炭素材料の電極特性を検討し、ある種のピッチ系炭素繊維を用い、リチウムの挿入領域で反応を進めると、1000回以上の充放電が可能であり、リチウム挿入量と格子の膨張度との関係から溶媒がカーボンの層間にリチウムとともに進入することを明らかにしている。

第3章では、メソフェーズピッチ系炭素繊維の巨視的微小構造に対する電極特性の依存性を調べ、リチウム挿入量は放射状配向した微小構造をもつ炭素繊維が最も大きく、挿入脱離の可逆性も高いことを明らかにしている。

結論では、本論文で得られた研究成果をまとめるとともに、今後の課題について言及している。

論文審査の結果の要旨

本論文はリチウムを負極に、非水溶液を電解質に用いるリチウム二次電池充放電の可逆性を向上させる目的で、正極、負極それぞれの電極材料に用いるためのリチウム挿入化合物を新しく合成し、合成した化合物の構造、電気化学的特性を調べた結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. MoS_2 はその結晶内にある程度のリチウムが挿入されると、その構造が変化し、リチウムの挿入脱離が容易になるが、これは MoS_2 の層間におけるリチウムの拡散定数が、約10倍程度大きく増加するためであることを見出した。

2. MoS_2 の非水電解質溶液中でのリチウム挿入反応では、溶媒がリチウムとともに層間に侵入し、溶媒の安定性とその充放電の可逆性を向上させることを明らかにした。さらに、 FeOCl などの層状化合物にあらかじめ有機化合物の分子を化学的に挿入すると、同様の効果が観察されることを見出し、これを基に新しい高性能正極活物質を合成した。

3. CuTi_2S_4 、 CuCr_2S_4 の銅の一部を酸化除去すると、3次元的に広がる拡散経路が形成され、また、 CuV_2O_6 のバナジウムをモリブデンで置換すると、構造がより歪の少ない単斜晶系に変化し、いずれもリチウムの可逆的な挿入脱離が可能となることを見出した。

4. 部分的に黒鉛化した炭素繊維はリチウムの挿入脱離反応の可逆性が極めて高く、また、その電位もリチウム電極の電位に近く、リチウム二次電池の負極材料として優れていることを明らかにした。

5. 炭素繊維の電極特性は繊維の微小構造に依存し、結晶が放射状配向したものが最も優れ、その結晶性が高くなるほどリチウムの可逆的な挿入脱離量が増大するが、同時に結晶のエッジ部で進む電解質溶媒の分解反応量も増加することを明らかにし、これを基にリチウム二次電池の負極材料に最適な炭素構造を

新しく提案した。

以上要するに本論文は、リチウム二次電池の正極に適するリチウム挿入型化合物として、種々の欠陥構造をもつ化合物を合成し、また負極に適するリチウム挿入脱離の可逆性の高い炭素繊維を合成し、それら化合物の構造と電気化学的特性との関係を明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少ない。よって本論文は、京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成4年12月11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。