

氏 名	ふな びき あつ し 船 引 厚 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1796 号
学位授与の日付	平成 11 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 Kinetics of Electrochemical Lithium Intercalation into Graphite (グラファイトへの電気化学的リチウム挿入反応の速度論に関する研究) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 岡 崎 敏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、グラファイトへの電気化学的リチウム挿入反応の速度論に関する研究成果をまとめたもので、序論および2部5章で構成されている。

序論では、リチウム二次電池用グラファイト負極に関する従来の熱力学的、速度論的研究結果を述べるとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1部では、単一相におけるグラファイトへの電気化学的リチウム挿入反応を主に交流インピーダンス法を用いて解析し、界面における電荷移動反応、グラファイト内部におけるリチウム拡散挙動をリチウム-グラファイト層間化合物 (Li-GIC) の結晶構造 (ステージ構造) との関連から議論している。

第1章では、グラファイトの炭素六角網目平面を形成する基底面 (Basal面) および端面 (Edge面) における電気化学的リチウム挿入反応を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を用いて解析した。サイクリックボルタンメトリーからリチウム挿入反応がEdge面で起こることを明らかにし、さらに交流インピーダンス法によって界面における電荷移動反応はLi-GICsのステージ構造に大きく依存しないことを明らかにした。

第2章では、グラファイト中におけるリチウム化学拡散係数をHOPGおよび天然グラファイト粉末の交流インピーダンス解析から決定した。拡散係数は電位が卑になるにつれて小さくなり、 $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲であることを見いだした。この値はこれまで報告されている中で最も大きく、グラファイト中をリチウムが高速で動きうることを明らかにした。さらに、GIC中におけるリチウムの規則的配列がリチウム拡散性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

第2部では、ステージ変化、特にDilute Stage 1 → Stage 4に伴うステージ核生成および後続する相境界移動の律速過程を特定し、二相共存領域におけるグラファイトへのリチウム挿入反応を議論している。試料にHOPGを用いることにより、相境界移動の解析を定量的に行っている。

第3章では、電気化学的リチウム挿入に伴うDilute Stage 1 → Stage 4のステージ変化をポテンシャルステップクロノアンペロメトリーおよび交流インピーダンス法を用いて解析している。ステージ変化に伴う電流値の経時変化が電気化学的核生成に特徴的であり、このステージ変化がStage 4核生成を経て進行することを明らかにした。さらに、後続する相境界移動を解析し、相境界におけるステージング反応は十分速く、相境界移動の律速過程が初期のグラファイト/電解液界面反応からステージ内リチウム拡散に移行することを見出した。

第4章では、電気化学的リチウム挿入・脱離に伴う種々のステージ変化を考察した。ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーから、Stage 2L → Stage 2のステージ変化におけるステージ核生成は極めて速いことを見いだした。さらに、Dilute Stage 1 → Stage 4のステージ変化を詳細に検討した。交流インピーダンス解析から、ステージ変化の方向によらず、ステージ核生成の律速過程がグラファイト/電解液界面反応であることを明らかにした。一方、ステージ変化の方向が異なると相境界移動の律速過程が異なり、新たに出現するステージ内を通してのリチウムの拡散速度が相境界移動に大きな影響

を与えることを見いだした。

第5章では、Dilute Stage 1→Stage 4のステージ変化における相境界移動速度に及ぼす欠陥の影響を調べた。電位ステップ法で得られた電気量から相境界の移動速度を見積もった結果、相境界の拡散速度はHOPGの欠陥密度によらずほぼ一定となることがわかった。したがって、欠陥が相境界移動に与える影響は小さいことを明らかにした。さらに、基底面上を移動する相境界を光学顕微鏡で“その場”観察し、面上に存在するクラックが相境界移動を大きく阻害することを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、グラファイトへの電気化学的リチウム挿入反応の速度論に関する研究成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. グラファイトの基底面および端面における電気化学的リチウム挿入反応を高配向性熱分解グラファイト（HOPG）を用いて解析した。リチウム挿入反応が端面で起こることを明らかにし、さらに、界面における電荷移動反応とリチウム-グラファイト層間化合物のステージ構造依存性との間の相関が小さいことを明らかにした。グラファイト中におけるリチウム化学拡散係数をHOPGおよび天然グラファイト粉末の交流インピーダンス解析から算出し、 $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲であることを見いだした。この値はこれまで報告されている中で最も大きく、グラファイト中をリチウムが高速で動きうることを明らかにした。さらに、グラファイト層間化合物中におけるリチウムの規則的配列がリチウム拡散性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

2. 電気化学的リチウム挿入に伴うDilute Stage 1→Stage 4のステージ変化を解析し、このステージ変化がStage 4核生成を経て進行することを明らかにした。さらに、核生成に後続する過程を詳細に解析し、相境界におけるステージング反応は十分速いこと、相境界移動の律速過程は初期ではグラファイト/電解液界面反応になること、反応の進行とともにこの律速過程がステージ内リチウム拡散に移行することを見出した。

3. Dilute Stage 1→Stage 4のステージ変化を詳細に検討した結果、ステージ変化の方向によらず、ステージ核の生成速度はグラファイト/電解液界面反応に依存することを明らかにした。一方、ステージ変化の方向が異なると相境界移動の律速過程が異なり、新たに出現するステージを通してのリチウム拡散速度が相境界移動に大きな影響を与えることを見いだした。

4. Dilute Stage 1→Stage 4のステージ変化における相境界移動速度に及ぼす欠陥の影響を調べた結果、相境界の拡散速度はHOPGの欠陥密度によらずほぼ一定となることがわかった。したがって、欠陥が相境界移動に与える影響は小さいことを明らかにした。さらに、基底面上を移動する相境界を光学顕微鏡で“その場”観察し、面上に存在するクラックが相境界移動を大きく阻害することを見出した。

以上要するに本論文は、単一相、二相共存状態におけるグラファイトへの電気化学的リチウム挿入反応の速度論を研究したもので、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11年1月26日、論文内容とそれに関した事項について試問を行った結果、合格と認めた。