

氏 名	とよ 豊 うら 浦 かず 和 あき 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2888 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Lithium diffusion in graphite intercalation compounds based on transition state theory (遷移状態理論に基づいた黒鉛層間化合物中におけるリチウム原子の拡散挙動)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 田 村 剛 三 郎 教 授 酒 井 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高精度な電子状態計算から固体内の拡散挙動を評価する手法を確立し、黒鉛層間化合物 LiC_6 中のリチウム原子の面内拡散に適用した結果をまとめたものであり、全六章からなっている。

第一章は序論であり、リチウムイオン二次電池の充放電特性において、電極中、電解質中、および電極/電解質界面におけるリチウム原子、リチウムイオンの移動機構が重要な役割を担っていることを紹介している。本論文では、現行の負極材料であるリチウム-黒鉛層間化合物中のリチウム原子の拡散機構に焦点を絞り、拡散を担う欠陥の形成挙動およびその移動機構について定量的に評価することを目的としている。

第二章では、固体内の拡散機構を評価する手法を具体的に示している。本研究では、遷移状態理論に基づいて原子ジャンプの平均頻度を評価し、これをモンテカルロ動力学法につなげることで、固体内拡散のシミュレーションを可能にしている。原子ジャンプの平均頻度を評価する際、慣例的に用いられてきた Vineyard の近似式ではなく、量子統計に従う厳密な取扱いを用いている。その結果をもとに、従来の取扱いでは低温域において大きな誤差が生じることを指摘している。

第三章では、拡散挙動の評価に先立ち、まず黒鉛層間化合物 LiC_6 中の欠陥形成について議論している。リチウム原子空孔、格子間リチウム原子、およびそれらの会合エネルギーの計算から、 LiC_6 の安定電位領域において、低電位側で格子間リチウム原子が、高電位側でリチウム原子空孔の形成が優位となり、また、それらの会合によるエネルギーの利得は非常に小さいことを明らかにしている。さらに、格子振動の寄与を考慮して欠陥形成自由エネルギーの評価を行い、リチウム原子空孔および格子間リチウム原子の室温における熱平衡濃度について、その電極電位依存性を示している。

第四章では、リチウム原子空孔による拡散について、リチウム原子の移動経路およびエネルギー変化を議論している。その結果、空孔に隣接するリチウム原子は、準安定状態を経由して二段階で空孔サイトに移動することが示されている。また、準安定状態から終状態への第二ジャンプは、第一ジャンプよりポテンシャル障壁が低いため、その平均頻度は相対的に大きくなる。そして、第一ジャンプが空孔機構によるリチウム原子移動の律速段階であることを明らかにしている。さらに、モンテカルロ動力学法による拡散シミュレーションから、空孔機構によるリチウム原子の化学拡散係数を見積もっている。

第五章では、格子間リチウム原子による拡散機構として、格子間機構と準格子間機構の二種を考慮し、第四章と同様の手法から拡散シミュレーションを行っている。格子間機構では、格子間リチウム原子が隣接する格子間サイトに直接するのに対し、準格子間機構は、正規サイトのリチウム原子が格子間サイトに移動して生成した空孔を格子間リチウム原子が埋める機構である。移動経路およびエネルギー変化の評価から、格子間機構は一段階であるのに対し、準格子間機構は二段階で起こり、空孔機構と同様に第一ジャンプがリチウム原子の移動の律速段階であることを明らかにした。また、モンテカルロ動力学法を用いた拡散シミュレーションにより、格子間リチウム原子は主に準格子間機構で移動し、格子間機構はほとんど起らないことが示されている。さらに、格子間リチウム原子による拡散は、リチウム原子空孔による場合と比較して、化学拡散係数が二桁以上大きな値をとることを明らかにしている。これは、化学拡散係数が LiC_6 のリチウム組成のわずかな違い、

つまり電極電位により大きく変化することを示しており、過去に数多く報告されている実験値の大きなばらつきの原因となることを指摘している。

第六章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高精度な電子状態計算から固体内の拡散挙動を評価する手法を確立し、黒鉛層間化合物 LiC_6 中のリチウム原子の面内拡散に適用した結果を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. 本研究では、高精度な電子状態計算と統計力学に立脚した遷移状態理論を組み合わせることで原子ジャンプの平均頻度を評価し、これをモンテカルロ動力学法につなげることで、固体内拡散をシミュレーションしている。
2. 遷移状態理論から原子ジャンプを見積もる際、これまで慣例的に用いられてきた古典極限（高温極限）に対応するVineyardの近似式ではなく、量子統計に従う厳密な取扱いが用いられた。そして、従来の取扱いでは、低温域においてジャンプの頻度に大きな誤差が生まれる可能性があることを指摘している。
3. 拡散挙動の評価に先立ち、拡散を担う LiC_6 中の欠陥形成について議論している。その結果、低電位側で格子間リチウム原子が、高電位側でリチウム原子空孔の形成が優位となり、電極電位に応じて拡散を媒介する欠陥種が変化することを示している。
4. 本研究では、リチウム原子空孔を拡散の媒体とする拡散機構として空孔機構を、格子間リチウム原子を介するものとして格子間機構および準格子間機構の二種を考慮している。上述の拡散シミュレーションからリチウム原子の化学拡散係数を見積もった結果、格子間リチウム原子による拡散の方が、リチウム原子空孔を介する場合より二桁以上大きな値をとることを明らかにした。これは、 LiC_6 のリチウム組成のわずかな違い、つまり電極電位により拡散係数が大きく変化することを示しており、過去に報告されている実験値の大きなばらつきの原因となることを指摘している。

本論文は、実験的に評価困難であった黒鉛層間化合物 LiC_6 中のリチウム原子の拡散挙動を第一原理から定量的に評価したものであり、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のあるものと認める。また、平成20年1月28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。