

京都大学	博士 (工 学)	氏名	有瀬 一郎
論文題目	<b>Studies on Interface and Transport Phenomena of Lithium and Zinc Anodes</b> (リチウムおよび亜鉛系負極の界面および輸送現象に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、リチウムと亜鉛を利用した二次電池について、充電時における課題の一つである金属析出に関する研究をまとめたものであり、序論および2部5章により構成されている。第1部はリチウムイオン電池、第2部では亜鉛を負極にした電池の研究をまとめている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池と亜鉛を負極にした二次電池の反応機構を示し、前者では過充電時にリチウムが析出する課題についてまとめ、後者では充電時における亜鉛のデンドライト析出とシェイプチェンジに関する課題についてまとめている。リチウム析出はセパレータの種類に影響を受けるが、セパレータとリチウム析出の相関性についてはほとんど研究がされていない。また、亜鉛負極については非常に多くの研究がなされているが、亜鉛のデンドライト析出を抑制する手法は未だ見出されていない。これらのことから本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) の基底面をモデル黒鉛電極として用い、過充電時におけるリチウムの析出条件を見出すとともに、モデル電極におけるデンドライト析出箇所を光学顕微鏡により明確にした。その結果、黒鉛上のリチウム析出のしやすさは、エッジ面が最も高く、次にエッジ面近傍のベーサル面、最も析出しにくい箇所はベーサル面であることを明らかにしている。さらに、アラミドセパレータ (ACS) とセラミックコートセパレータ (CCS) を用いることによって、リチウムの析出形態が異なることを明確にし、ACS では粒状、CCS では繊維状にリチウムが析出することを示した。これにより、ACS を用いることによって、リチウムのデンドライト析出を抑制できることを見出している。</p> <p>第2章では、第1章の <i>ex situ</i> 測定で得られた結果をより詳細に解析するために、セパレータを介して形成されたリチウム析出を <i>in situ</i> 光学顕微鏡観察により調べている。セパレータを貫通する析出条件を明らかにした後、<i>in situ</i> 光学顕微鏡観察を行った。その結果、ACS を用いた場合ではデンドライト成長は生じず、粒子状に析出することが認められた。これは ACS の孔が均一であることに起因すると説明している。また、セパレータを介して析出したリチウムの凹凸性を3次元マッピングにより調べた結果、ACS のほうが CCS よりも平滑に析出することを見出している。</p> <p>第3章では、亜鉛系電池の合剤電極について、多孔質空間内の単一細孔モデルを模擬した水平電極セルを利用し、<i>in situ</i> ホログラフィック干渉計により、亜鉛負極近傍の物質移動について解析している。その結果、亜鉛の溶解反応における溶存種を屈折率の変化により捉えることに成功している。また、対極の影響を無視した一次元拡散方程式の数値解と干渉計の実験値は良い一致を示した。これらにより、亜鉛負極を二次電池化するときの制御方法を見出している。</p>			

京都大学

博士 (工 学)

氏名

有瀬 一郎

第4章では、第3章で用いた *in situ* ホログラフィック干渉計を用いて、亜鉛電極のセパレータ近傍で溶解する溶存種の屈折率分布と境界層厚さを測定し、対極からの水酸化物イオンの影響を調べている。二次元の数学モデルによる計算値と実験値を比較した結果、亜鉛溶解直後は、計算値と実験値は良い一致を示したが、経過時間が長くなるにつれて両者にはずれが生じた。このことから、長時間の溶解においては、酸化亜鉛の析出過程の影響があることを示した。

第5章では、アルカリ溶液中の物質移動と亜鉛表面形態の競合現象について調べている。その結果、2次元数学モデルから算出したジンケートイオンの濃度は電気化学的溶解度を超えることを示した。これは実験結果とも良い一致を示した。また、亜鉛極表面で析出する酸化亜鉛の形態はセパレータからの水平距離に依存することを明らかにしている。