

氏名	かさ じま たけ お 笠 嶋 丈 夫
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 84 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	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Electrochemical Studies on Energy-Related Materials at Medium-Range Temperatures (中温域でのエネルギー材料に関する電気化学的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤 靖彦 教授 尾形 幸生 教授 片桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、500-600K 付近の中温域で使用できる熔融アルカリ金属ハライドとして、従来ほとんど研究例のない熔融 LiBr-KBr-CsBr に注目して、その物理化学的特性を明らかにするとともに、エネルギー材料としての種々の応用を目的とした研究をすすめる、多くの有用な知見を得た結果についてまとめたものであり、全 9 章から成っている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中で、まず、従来の熔融アルカリ金属ハライドの特徴とその応用について説明している。次に、それらの一般的な使用温度域より低温の 500-600K 程度の中温域で使用可能な熔融アルカリ金属ハライドとして熔融 LiBr-KBr-CsBr が非常に有望であることを述べるとともに、そのエネルギー材料としての応用において期待される様々な利点を論じている。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第 2 章では、まず LiBr-KBr-CsBr 三元系熔融塩の組成と融点の関係を示差熱分析により調べ、共融組成は LiBr:KBr:CsBr = 56.1:18.9:25.0 mol% であり、共融点は約 498K であることを明らかにした。その結果、この熔融塩が中温域で用いる電解浴として非常に有望であることが示された。次に、電気化学測定と化学分析により、この熔融塩の電位窓、カソードおよびアノード限界の反応について調べた結果、523-673K において電位窓は、3.4-3.2V であり、カソード限界はリチウム金属の析出、アノード限界は臭素ガス発生によるものであることを明らかにした。

第 3 章では、この熔融塩系の正確かつ定量的な電気化学的研究に不可欠である参照電極を開発している。浴中で電気化学的に ($\alpha + \beta$) 二相共存域の Al-Li 合金を作製し、その安定性・可逆性等を確認することで、この浴が参照電極として適していることを明らかにした。また、Al-Li 合金の熱力学量を算出し、従来の報告値と良く一致することを確かめた。

第 4 章では、熔融 LiBr-KBr-CsBr を中温域で作動するリチウム二次電池の電解質として適用するための検討を行っている。負極材料としては、室温のリチウム二次電池において実用化されているグラファイトについて調べた。この中温域では、炭素材料中への電気化学的リチウム吸蔵についての研究例はなく、本研究は学術的にも大変興味深い。まず、この熔融塩中での板状グラファイトにおいて、電気化学的にリチウム-グラファイト層間化合物が形成することを明らかにした。次に、板状グラファイト電極中へのリチウムの吸蔵・放出による充放電について検討し、浴温 523K において電流密度 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ で約 $260\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の放電容量を得た。

第 5 章では、第 4 章で得られた知見にもとづいて、粉末グラファイト (粒径 $100\mu\text{m}$) の電気化学的リチウム吸蔵放出について調べている。その結果、簡便な電極構造であるにもかかわらず、523K において電流密度 $400\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ で約 $260\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ という放電容量を得た。室温での粉末グラファイト (粒径 $2-44\mu\text{m}$) においては電流密度 $100-200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ で $50-100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 程度の放電容量が報告されている。本研究で得られた値は、電流密度およびグラファイト粉末粒径が大きいにもかかわらず、これら室温での報告値より著しく大きいことが示された。このことから、この熔融塩を電解質に用いる中温域で作動するリチウム二次電池は、高出力密度電池として非常に有望であることを明らかにした。

第 6 章では、この熔融塩中に H⁺ イオンを溶解させた系をエネルギー分野に応用するための基礎的知見を得ることを目的

として、浴中での H^- イオンの挙動について調べた結果を述べている。LiHを適宜添加した浴中において水素をほとんど溶解しないMoを作用極とし、浸漬電位から貴な方向へ分極すると、0.5V(vs. Li^+/Li)付近から H^- イオンのアノード酸化反応による H_2 ガス発生が観測された。523-673Kにおいてサイクリックボルタンメトリーおよびクロノポテンシオメトリーを行い、この反応が反応電子数1の電気化学的に可逆な反応であることを明らかにするとともに、浴中の H^- イオンの拡散係数を求めた。

第7章では、この H^- イオンの電極反応を利用した中温域における金属-水素系の電気化学的評価法の確立を目的に、チタン-水素系をモデルケースとして検討を行っている。この熔融塩中でのチタンの電気化学的水素吸蔵・放出反応を利用して、チタン-水素系の電極電位-水素濃度-温度曲線を求めた。得られた結果から水素吸蔵量や種々の熱力学量を求めたところ、673K付近において報告値と良く一致したことから、本手法の有効性が示された。また、これまで報告がなかった523K付近の温度域においては、本研究で初めて実測値を得ることができた。

第8章では、まず、リチウム二次電池の新たな負極材料として注目されている多層および単層カーボンナノチューブの電気化学的リチウム吸蔵放出について調べている。これらの523Kにおける放電容量は電流密度 400mA g^{-1} で、多層および単層カーボンナノチューブについてそれぞれ約 170mAh g^{-1} 、約 220mAh g^{-1} を示すことを明らかにした。また、第7章で述べた、 H^- イオンを溶解させたこの熔融塩系を用いた電気化学的評価法により、従来正確な値が求められていなかったリチウムをドープした多層および単層カーボンナノチューブの水素吸蔵量についても調べている。その結果、リチウムを電気化学的に吸蔵させた多層カーボンナノチューブ（リチウムドープ量 40mAh g^{-1} ）および単層カーボンナノチューブ（リチウムドープ量 140mAh g^{-1} ）の523Kにおける水素吸蔵量は、それぞれ0.2wt%、0.4wt%と求められた。ここで適用した電気化学的手法は、中温域での金属-水素系から炭素材料までを含めたより一般的な水素吸蔵材料の特性を評価する、非常に有効な研究方法となり得るものである。

第9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500-600K付近の中温域で使用できる熔融アルカリ金属ハライドとして、従来ほとんど研究例のない熔融LiBr-KBr-CsBrに注目して、その物理化学的特性を明らかにするとともに、エネルギー材料としての種々の応用を目的とした研究をすすめ、多くの有用な知見を得た結果についてまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

- (1) 示差熱分析によりLiBr-KBr-CsBr三元系熔融塩の組成と融点の関係を調べ、共融組成はLiBr:KBr:CsBr = 56.1:18.9:25.0 mol%で、また共融点は約498Kであることを明らかにした。
- (2) 電気化学測定と化学分析により、この熔融塩のカソード限界はリチウム金属の析出、アノード限界は臭素ガス発生によるものであり、523-673Kにおいて電位窓は3.4-3.2Vであることを明らかにした。さらに、 $(\alpha + \beta)$ 二相共存域のAl-Li合金の安定性・可逆性等を検討し、この浴の参照電極として適していることを示した。
- (3) 熔融LiBr-KBr-CsBrをリチウム二次電池の電解質として適用することを目的として、523Kにおけるグラファイトおよびカーボンナノチューブの電気化学的リチウム吸蔵・放出について調べた。その結果、グラファイトにおいて、室温で報告されているものよりも著しく大きなリチウム吸蔵放出速度を示すことを明らかにし、この熔融塩を電解質に用いて中温域で作動させるリチウム二次電池は、高出力密度電池として非常に有望であることを示した。
- (4) この熔融塩系での H^- イオンについての基礎的知見を得るために、523-673Kにおいてサイクリックボルタンメトリーおよびクロノポテンシオメトリーを適用し、 H^- イオンのアノード水素ガス発生反応が反応電子数1の電気化学的に可逆な反応であることを明らかにするとともに、浴中の H^- イオンの拡散係数を求めた。
- (5) 中温域における金属-水素系の電気化学的評価法の確立を目的に、 H^- イオンの電極反応を利用してチタン-水素系の電極電位-水素濃度-温度曲線を測定した。また、その結果から水素吸蔵量や種々の熱力学量を求め、これら諸量の値が673K付近において報告値と良く一致したことから、本手法の有効性を確認した。さらに、これまで報告がなかった523K付近の温度域において、本研究で初めて実測値を得た。
- (6) 上記で確立した電気化学的方法を用いることにより、従来正確な値が求められていなかったリチウムをドープした多層

および単層カーボンナノチューブの523Kにおける水素吸蔵量を明らかにした。

以上、要するに本論文は、中温域で使用できる溶融LiBr-KBr-CsBrの物理化学的特性を明らかにするとともに、エネルギー材料としての観点から、この溶融塩系を用いる種々の応用を新たに提案し、具体例をもってその有効性を立証したものであり、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（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月30日に実施した、論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。