

氏 名	嵯 峨 根 史 洋
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2940 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 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Ion transfer at interface between ceramic and liquid electrolytes (セラミック/電解液界面におけるイオン移動に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆 教 授 江 口 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はリチウムイオン二次電池の高出力化を目指し、電池反応の本質である電極/電解質間での界面リチウムイオン移動を詳細に調べるために、モデル界面として固体電解質/電解液界面を構築し、その界面でのリチウムイオン移動を交流インピーダンス法により調べた研究をまとめたもので、序論および6章から構成されている。

序論では、リチウムイオン二次電池内でのリチウムイオンの拡散挙動および界面リチウムイオン移動反応について概説し、それらに関連する先行研究に関してまとめている。また、本研究の意義と目的を述べている。

第1章では、無機固体電解質/ポリマー電解質界面におけるリチウムイオン移動反応を交流インピーダンス測定により調べている。無機固体電解質として $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ (LLT)、ポリマー電解質として LiCF_3SO_3 -poly (ethylene oxide) (PEO) を作製し、無機固体電解質/ポリマー電解質界面において、交流インピーダンス測定から得られた複素平面プロットより、界面の電荷移動抵抗に起因される円弧成分を得た。電荷移動抵抗の温度依存性から得られた界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーは、無機固体電解質およびポリマー電解質それぞれのバルクにおけるイオン伝導に伴う活性化エネルギーよりも大きな値であったことから、無機固体電解質/ポリマー電解質界面のイオン移動には非常に大きな活性化障壁があることを明らかにしている。

第2章では、無機固体電解質/有機電解液界面でのイオン移動に伴う活性化障壁の要因を調べるため、固/液界面におけるリチウムイオン移動を対称セルを用いて詳細に調べている。二種類の無機固体電解質、LLTとガラス電解質を用い、これと LiCF_3SO_3 を炭酸プロピレン (PC) 溶媒に溶解させた電解液との界面をそれぞれ構築した結果、活性化エネルギーは固体電解質の種類には依存せず、電解液に依存することを見出している。一方、電子供与性が異なる3種類の有機溶媒、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、炭酸フルオロエチレン (FEC) を用い、これに LiCF_3SO_3 を溶解させた電解液を用いて活性化エネルギーの変化について調べた結果、イオン移動に伴う活性化エネルギーは $\text{DMSO} > \text{PC} > \text{FEC}$ の順に小さくなった。これは溶媒和力の指標となるドナー数の大小関係と良い一致を示していることから、リチウムイオンが電解液中から固体側へ移動するときの脱溶媒和過程がイオン移動の活性化障壁の要因となることを見出している。

第3章では、電解液中のリチウムイオン濃度を変化させることによって、リチウムイオンの配位状態を変化させ、活性化障壁が受ける影響について調べている。LLTと LiClO_4 をPC溶媒に溶解させた有機電解液からなる固/液界面において、電解液濃度 1 mol dm^{-3} 、 3.9 mol dm^{-3} では活性化エネルギーの変化は認められず、 56 kJ mol^{-1} 程度の値を示したのに対し、 5.8 mol dm^{-3} 溶液では約 10 kJ mol^{-1} 大きな値を示した。リチウムイオンとPC間のイオン-双極子相互作用は塩濃度によらず一定であると仮定すると、活性化エネルギーの高くなった濃厚溶液中では脱溶媒和過程よりも大きな活性化障壁を持つ過程の存在が推定される。ラマン分光測定から 5.8 mol dm^{-3} 溶液中では Li^+ と ClO_4^- の接触イオン対の形成が認められた。以上の結果より、濃厚溶液を用いた界面イオン移動では脱溶媒和過程よりもイオン-イオン相互作用の解離過程が律速段階となることが示されている。

第4章では、LLT/イオン液体界面を構築し、イオン-イオン相互作用が支配する系での界面リチウムイオン移動について調べている。活性化エネルギーは、リチウムイオンと主に相互作用すると考えられるアニオン種のみならず、カチオン種によっても変化した。また、アニオン種による影響を調べた結果、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ よりも BF_4^- からなるイオン液体の方が小さな活性化エネルギーを示し、特に1-ethyl-3-methylimidazolium BF_4 (EMIBF₄)を用いると25.0 kJ mol⁻¹という非常に小さな値をとることを見出している。無機固体電解質/イオン液体界面におけるリチウムイオン移動の活性化障壁については、カチオン種、アニオン種により影響を受け、系統的な活性化エネルギーの変化を見出すことができなかった。これはイオン移動に伴う活性化障壁はイオン液体中における複雑な静電相互作用を考慮する必要があることを示している。

第5章および第6章では、界面を移動するイオンのLewis酸性に着目し、ナトリウムイオンの界面イオン移動について調べている。ナトリウムイオン伝導性無機固体電解質/電解液界面、同無機固体電解質/ポリマー電解質界面におけるナトリウムイオン移動の活性化エネルギーはリチウムイオン移動の系に比べて20 kJ mol⁻¹程度の小さな値を示した。これはナトリウムイオンがリチウムイオンよりもLewis酸性が弱く、イオン-双極子相互作用が小さくなったことによると考えられる。この結果から、イオンと溶媒の相互作用を弱めることによって界面における活性化エネルギーを減少させ、界面イオン移動を高速化が可能であることを明確にしている。

論文審査の結果の要旨

本論文はリチウムイオン二次電池の高出力化を目指し、電池反応の本質である電極/電解質間での界面リチウムイオン移動を詳細に調べるために、モデル界面として固体電解質/電解液界面を構築し、その界面でのリチウムイオン移動を交流インピーダンス法により調べた研究成果をまとめたもので、序論および6章から構成されている。

第1, 2章では無機固体電解質/ポリマー電解質および無機固体電解質/有機電解液界面を構築し、その界面でのリチウムイオン移動反応を調べた。その結果、界面でのイオン移動には大きな活性化障壁が存在することを見出し、また、その障壁は脱溶媒和過程に起因することを明らかにした。

第3章では無機固体電解質と塩濃度の高い電解液との界面を構築した。濃厚電解液中ではリチウムイオンとアニオンがイオン対を形成する。そのため、界面リチウムイオン移動に伴う活性化障壁は濃厚溶液の場合には脱溶媒和よりもイオン間の静電相互作用に起因することを明確にした。これによりリチウムイオンの配位状態が界面イオン移動に大きな影響を与えることを示した。

第4章では無機固体電解質/イオン液体界面におけるリチウムイオン移動について調べ、界面イオン移動はイオン液体を構成するカチオンおよびアニオンにより大きな影響を受けることを見出した。

第5, 6章では異なるナトリウムイオン伝導体により電解質/電解質界面を構築し、その間のナトリウムイオン移動を調べた。リチウムイオンの移動の場合と比較して、Lewis酸性の弱いナトリウムイオンでは界面イオン移動が速やかに起こることを明らかにした。

これらの研究成果、リチウムイオン二次電池の性能向上に不可欠となる反応速度の本質的な向上に対する知見に加え、固/液界面におけるイオン移動機構の解明という学術的知見を併せ持っており、学術上、実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20年2月12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。