

(論文内容の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池内の電池反応の中心となる電極/電解質間リチウムイオン移動の反応の高速化を目的とし、金属酸化物/水溶液間での界面イオン移動に関する研究をまとめたもので、序論および五章で構成されている。

序論では、リチウムイオン電池について、界面イオン移動反応に焦点を当てて先行研究を概説するとともに本研究の背景を述べ、電池反応の高速化のための律速段階について纏めている。これに基づいて本研究の目的と意義を述べている。

第一章では、スピネル型 LiMn_2O_4 の薄膜電極をレーザーアブレーション法で作製して水溶液系での安定性を議論した後に、 LiNO_3 および LiCF_3SO_3 水溶液を用いて薄膜電極と水溶液で界面を構成し、この界面を横切る Li^+ イオンの移動速度の温度依存性を調べ、その活性化エネルギーを測定した。その結果、活性化エネルギーが約 25 kJ mol^{-1} となり、有機電解液系に対して報告されている $50 \sim 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値に比べると著しく低くなり、活性化障壁が低いことを見出した。さらに、活性化エネルギーは電解質の種類によって殆ど影響を受けないことを明らかにした。

第二章では、固体電解質である $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ と $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ を固相法で合成し、その電気化学的挙動を測定した。それを基に、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ には LiNO_3 水溶液または LiCF_3SO_3 プロピレンカーボネート(PC)溶液を、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ には NaCF_3SO_3 水溶液または NaCF_3SO_3 PC 溶液を用いて界面を構成し、前者では Li^+ の界面移動を、後者では Na^+ の界面移動をしらべ、その活性化エネルギーを求めた。その結果、活性化エネルギーは前者では PC 系で 56 kJ mol^{-1} 、水溶液系で 48 kJ mol^{-1} となり、後者では PC 系で 33 kJ mol^{-1} 、水溶液系で 48 kJ mol^{-1} となった。この結果は、PC 系では Li^+ の方が Na^+ よりも活性化エネルギーが高く、脱溶媒和が律速となる、との考えに一致する。一方、水溶液系では Li^+ の界面移動が早く、固体表面と Li^+ との間に大きな相互作用があり、これが界面イオン移動に大きな影響を与えることが示唆された。

第三章では、固体電解質である $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ および正極材料であるスピネル型 LiMn_2O_4 と LiNO_3 および LiCF_3SO_3 水溶液を用いて界面を構成し、界面リチウムイオン移動に対する固体酸化物の影響を調べた。その結果、水溶液中の塩の影響は小さいことを明らかにした。一方、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ では活性化エネルギーは約 50 kJ mol^{-1} 、スピネル型 LiMn_2O_4 電極では約 25 kJ mol^{-1} 、となり、固体酸化物の影響が大きいことを見出した。さらに、電解液の pH を変化させてゼータ電位を測定し、固体酸化物の種類による活性化エネルギーの差を酸化物表面の荷電状態によって説明した。

第四章では、金属酸化物の表面状態が界面リチウムイオン移動に及ぼす影響を調べるために、合成したスピネル型 LiMn_2O_4 薄膜電極の表面を修飾し、界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーに及ぼすその影響を調べた。2 価の金属イオンがマンガン酸化物に吸着することに着目し、 Cu^{2+} イオンを LiMn_2O_4 極に吸着させた電極と LiNO_3 水溶液とで構成する界面における界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーが 35 kJ mol^{-1} となり、 Cu^{2+} で修飾しない場合の値である 24 kJ mol^{-1} から増加することを見出した。これにより、 Cu^{2+} で修飾することによって Li^+ イオンと酸化物表面との相互作用が抑制され、これによって脱溶媒和が遅くなることを示した。

第五章では第四章で示された酸化物表面の修飾の効果をさらに詳細に検討している。 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ の表面をシランカップリング剤により修飾して表面を疎水性とし、酸化物表面と水との相互作用を抑制した。疎水化した酸化物と水溶液で構成される界面における界面リチウムイオン移動速度を測定し、その界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーに対する疎水化の影響を調べた。その結果、シラン化処理による表面疎水化によって活性化エネルギーが約 17 kJ mol^{-1} 高くなることを見出した。これらの結果から、酸化物表面と水との強い相互作用が水溶液系での界面リチウムイオン移動の活性化障壁を著しく低下させることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池内の電池反応の中心となる電極/電解質間リチウムイオン移動の反応の高速化を目的とし、金属酸化物/水溶液間での界面イオン移動に関する研究をまとめたもので、序論および五章で構成されている。

第一、二章では、金属酸化物/水溶液界面でのリチウムイオン移動反応の活性化障壁を調べ、金属酸化物/有機系電解液間でのリチウムイオン移動の結果と比較している。金属酸化物/水溶液間では活性化障壁が有機系電解液を用いた場合よりも非常に低く、水溶液を用いると界面リチウムイオン移動を高速化できることを明かにした。また、有機系電解液ではイオン移動の活性化障壁がリチウムイオンと溶媒との相互作用が主要因であるのに対し、水溶液系では金属酸化物とリチウムイオンとの相互作用が活性化障壁に大きな影響を与えることを示した。

第三章では、異なるリチウムイオン伝導性金属酸化物を用い、金属酸化物/水溶液間でのリチウムイオン移動について調べている。その結果、金属酸化物/水溶液界面でのリチウムイオン移動の活性化エネルギーは金属酸化物の種類に依存することを明らかにした。

第四、五章では、金属酸化物表面状態と酸化物/水溶液間のイオン移動との相関性を明らかにするために、金属酸化物表面をイオンの特異吸着、または、シランカップリング剤により修飾し、界面リチウムイオン移動に対する活性化障壁を調べている。その結果、これらの修飾により活性化障壁が増大し、イオン移動が遅くなることを明確にした。さらに、界面でのリチウムイオン移動は金属酸化物の表面水酸基の状態に依存することを明らかにした。

これらの研究結果は、リチウムイオン電池の高出力化および水溶液系を用いたリチウムイオン電池の開発に貢献すると共に、新規な学術的知見を伴っている。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 4 月 22 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。