

学位論文及び審査結果の要旨

氏名 宇賀田 洋介

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 理工博甲第55号

学位授与年月日 令和4年9月16日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 理工学府・化学・生命系理工学専攻

学位論文題目 リチウム塩溶媒和物のイオン輸送特性と電気化学反応に関する研究

論文審査委員	主査	横浜国立大学	教授	獨古 薫
		横浜国立大学	教授	跡部 真人
		横浜国立大学	教授	本倉 健
		横浜国立大学	教授	藪内 直明
		横浜国立大学	准教授	上野 和英

論文及び審査結果の要旨

本研究は、リチウム塩と極性溶媒から構成される熔融状態の溶媒和物中におけるイオン輸送過程とリチウム系二次電池の電気化学反応を系統的に理解することを目的としている。リチウム塩を溶媒に 3 mol/L 以上の高濃度で溶解させると、系中の全ての溶媒分子とアニオンがリチウムイオンに配位した溶媒和物を形成する。常温で液体状態の熔融リチウム塩溶媒和物は、リチウム系二次電池の電解液として優れた特性を示すことから注目されている。環状スルホン系溶媒であるスルホランを溶媒とした熔融リチウム塩溶媒和物では、リチウムイオンが配位子を次々と交換しながら伝導するホッピング伝導機構が発現し、高いリチウムイオン輸率を実現できることが知られている。本研究では、様々なスルホン系溶媒と様々なリチウム塩から成る溶媒和物を調製してその基礎物性を解析し、溶媒およびアニオンの構造やルイス塩基性が溶媒和物の構造とイオン輸送特性に大きな影響を与えることを明らかにした。また、熔融リチウム塩溶媒和物中におけるリチウム系二次電池用電極材料の電気化学反応の解析を行い、リチウム系二次電池の負極材料として注目されているリチウ

ム金属の析出・溶解反応の可逆性を向上させるには、リチウム金属表面に電解液由来の保護被膜を形成し、電解液の還元分解の抑制とリチウムの析出形態の制御を両立することが重要であり、熔融リチウム塩溶媒和物においては被膜の性質がアニオン種に大きく依存するという知見を与えた。さらに、熔融リチウム塩溶媒和物中でコバルト酸リチウム薄膜電極の電気化学反応の解析を行い、従来の 1 mol/L 程度のリチウム塩を含む電解液の場合と比較して、電極／電解液界面における電荷移動反応速度が大幅に向上することを示した。最後に、ジニトリルを溶媒としたリチウム塩溶媒和物の基礎物性と電気化学特性について検討を行い、熔融状態のリチウム塩－ジニトリル溶媒和物中においてもリチウムイオンホッピング伝導が発現し、リチウム系二次電池の電解液として適用可能であることを実証した。

本論文では、リチウム塩溶媒和物の構造、基礎物性、輸送特性および電気化学特性に関して基礎から応用まで十分な検討がなされており、次世代蓄電池に適した電解質の設計・開発を行う上で、有用な知見を与えている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認める。