

学位論文 博士（工学）

水晶振動子電極による局所物性のその場測定
を組み合わせたイオン液体中における金属の
電気化学的析出・溶解に関する研究

2014 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

芹澤 信幸

主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	芹澤 信幸
主 論 文 題 目： 水晶振動子電極による局所物性のその場測定を組み合わせたイオン液体中における金属の電気化学的析出・溶解に関する研究				
(内容の要旨) カチオンとアニオンのみから構成されるイオン液体は、還元安定性が高いため水溶液からの電析が不可能な金属や合金の析出が期待され、代替めっき浴としての可能性がある。めっき技術では目的の形態、外観への制御が極めて重要であるが、これらに影響する電析反応機構についてイオン液体中での検討は少ない。そこで本研究では、銀の析出・溶解反応をモデルケースとして析出形態に影響する電極表面へのイオン吸着と結晶化過程の關係に着目した。また、イオン液体は粘性率の金属塩濃度依存性が大きく、金属析出・溶解反応に伴って電極近傍では電解液の物性が大きく変化していると推測される。難燃性を示すイオン液体はリチウム二次電池の高安全な電解液としても注目されているが、粘性率の高さに起因してイオン液体中での充放電速度は一般に遅いとされており、電極/電解液界面近傍でのイオン輸送現象についての理解が求められている。そこで本研究では、電極質量変化および電極近傍の電解液の局所物性（粘性率と密度の積）をその場測定できる水晶振動子電極法を用いて金属析出・溶解反応およびリチウム二次電池反応の反応解析を行った。 第1章ではイオン液体、金属電析、水晶振動子電極法およびリチウム二次電池を概説し、本研究の背景と目的について述べている。 第2章では、アニオンを共通としてカチオンの異なる三種のイオン液体中で得られる銀析出物および Ag^+ の溶存状態を水溶液中と比較している。析出電位が比較的高い金属の析出反応では、電極上に吸着したアニオンが結晶成長に影響して粒状の析出物が得られることを見出し、イオン液体からの析出物の形態および外観制御には電極表面のイオン吸着を考慮する必要があることが示唆されている。 第3章では、水晶振動子電極を用いて、イオン液体中での銀およびスズの析出・溶解反応時の電極質量変化および電極近傍における電解液の局所物性変化の観測に成功している。この物性変化は電極反応に伴い電極近傍に形成される金属イオンの濃度分布により説明でき、特に溶解反応時には電極近傍で粘性率が大きく上昇することで電極反応速度および物質輸送速度に影響していることが示唆されている。 第4章では、第3章で確立した水晶振動子による局所物性測定手法をリチウム二次電池電極反応であるリチウム析出・溶解反応、リチウム合金化反応およびチタン酸リチウムへの Li^+ の挿入・脱離反応に適用して、電極上の皮膜形成や充放電反応中の電極近傍で生じるリチウム化学種の濃度分布について考察している。また、反応中の体積変化が小さいチタン酸リチウムでは、軽元素であるリチウムの質量変化の定量的な観測に成功している。 第5章では結論として各章の結果をまとめ、本研究の成果を記している。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number	First name Surname Nobuyuki Serizawa
Title Study on the electrochemical deposition and dissolution of some metals in ionic liquids combined with the <i>in-situ</i> measurement of the local physical properties using quartz crystal electrodes		
Abstract <p>Ionic liquids composed of only cation and anion have been considered as the alternative electroplating bath due to the higher stability for cathodic reduction compared from aqueous and organic electrolytes. However, the mechanism of the electrodeposition in ionic liquids has not been elucidated in depth so far. In this study, the electrochemical deposition and dissolution of silver were investigated in ionic liquids from the point of view of the adsorption of ions on the electrode surface. The local physical property of the electrolyte near the electrode probably changes due to the concentration distribution of electroactive species, because the viscosity of the ionic liquid strongly depends on the concentration of the metal salt. The understanding of the diffusion phenomena near the electrode/electrolyte interface is desired, because the lithium secondary battery using an ionic liquid as a non-flammable electrolyte generally cannot be operated at the high charge/discharge rate due to the high viscosity of the ionic liquid. In this study, the changes in electrode mass and local physical property of the electrolyte near the electrode were investigated using quartz crystal electrodes during electrochemical deposition and dissolution of metals and lithium battery reactions in the ionic liquids.</p> <p>Chapter 1 summarizes the backgrounds concerned with the ionic liquids, the metal electrodeposition, and the quartz crystal electrode measurement, and purpose of this study.</p> <p>Chapter 2 describes the differences of morphology of silver deposit and dissolved state of Ag^+ ion in the ionic liquids composed of different cations and aqueous electrolyte. The adsorption of ions on the electrode surface is suggested to be important for electroplating in the ionic liquids.</p> <p>In chapter 3, the mass change and the change in local physical property of the electrolyte near the electrode were measured with a quartz crystal electrode during deposition and dissolution of silver and tin in an ionic liquid. The local physical property was explained by the concentration distribution of the metal cation. The viscosity of ionic liquid largely increased during the dissolution process, resulting the influence on the electrode kinetics and the diffusion phenomena.</p> <p>In chapter 4, the reactions of lithium secondary battery were examined with quartz crystal electrodes. The film formation on the electrode due to the reactivity between the electrolyte and the concentration distribution of lithium species near the electrode were discussed. The mass change can be measured quantitatively using lithium titanium oxide (LTO)-coated quartz crystal electrode, probably because the volumetric change of the electrode is negligible during Li^+ insertion into /extraction from LTO electrode.</p> <p>Chapter 5 summarizes the results of this study.</p>		