



Surface charge dependence of ionic conduction as indexed by zeta potential on metal oxides

鈴木, 良将

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2022-09-25

(Date of Publication)

2027-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8465号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100477891>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 鈴木 良 将 _____

専 攻 _____ 応 用 化 学 _____

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

Surface charge dependence of ionic conduction as
indexed by zeta potential on metal oxides

(和文題目 金属酸化物におけるゼータ電位を指標とした
イオン伝導の表面電荷依存性)

指導教員 _____ 水 畑 穰 _____

(氏名： 鈴 木 良 将 NO. 1)

電解質溶液は、液体中の電解質をイオン化することで電気伝導性を示すため、電気化学反応を利用したエネルギー変換デバイスなど幅広く利用されている。また工業的には、電解質を支える繊維状または粉状の固相と共存している場合が多く、このような固液共存系では、溶液の諸物性が変化することが知られている。固液共存系での電気伝導率の変化は、地質学、膜工学、医学分野など様々な分野で関心を持たれており、石油源の発見や膜分離の評価や悪性腫瘍の早期診断などの応用例もある。しかしながら、これらの固液共存系の電気伝導率の変化について、

固液間の化学的な相互作用の観点から検討した報告例は限定的である。著者は、イオン伝導の活性化エネルギーを測定することで、溶媒分子と固相表面との双極子相互作用または、固相表面電荷による静電的相互作用との相関を検討した。

第1章では、 LiCoO_2 と共存する LiClO_4 $\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液の電気伝導度を測定した。バルクでは、 1.0 mol L^{-1} LiClO_4 $\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液は $x=0.45$ で導電率が最大となるが、 LiCoO_2 との共存下では、DME 含有量の増加とともに導電率は低下し、イオン伝導の ΔE_a は増加することを明らかにした。したがって、固液共存系では DME の粘性低下作用が損なわれていることが示唆された。しかし、 3.0 mol L^{-1} LiClO_4 $\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ では、バルクと同様に LiCoO_2 との共存下でも DME 含有量の増加とともに電気伝導度が上昇し、 ΔE_a が減少した。FTIR 測定の結果、 1.0 mol L^{-1} では、 LiCoO_2 含量の増加とともに Li^+ は DME から脱溶媒し、PC への優先的溶媒和が促進されることが確認された。しかし、 LiClO_4 濃度が高くなると、PC から Li^+ への優先溶媒和が飽和し、DME は安定な溶媒和構造を持つことを示した。

第2章では、 $\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液の SiO_2 界面での挙動を q - ^1H NMR と共鳴ずり測定により検討し、二元系溶液と金属酸化物との相互作用を理解することに成功した。PC-DME 混合溶液は SiO_2 界面で秩序ある構造を形成し、 SiO_2 表面から 25 nm において、粘性はバルクの 0.5 mPa s から 10^2 Pa s に増加した。この長距離構造は、溶媒分子の吸着のしやすさの違いにより、 SiO_2 表面で DME が優先的に濃縮されたことに起因する。 LiClO_4 を添加すると、溶液構造が形成される SiO_2 表面からの距離は、 1.0 mol L^{-1} で 10 nm、 2.0 mol L^{-1} または 3.0 mol L^{-1} で 7.5 nm に減少することが確認された。この界面構造はイオン伝導に影響を与え、固液系におけるイオン伝導の活性化エネルギーがバルクの値より 10 kJ mol^{-1} 大きくなる SiO_2 表面からの距離と一致した。これは、 SiO_2 界面での混合溶媒の不均化がイオンへの溶媒和と競争的な現象であるためであり、 $[\text{DME}]/[\text{Li}^+]$ 比が ≤ 2.6 の際、 SiO_2 界面での混合溶媒の不均化が抑制されることが確認された。

第3章では、 LiClO_4/PC と LiCoO_2 の界面に発生するゼータ電位をストリーミングポテンシャル法により測定する方法を確立した。 H^+ や OH^- などの水系電位決定イオンがごく微量

にしか含まれていないため、非プロトン性非水溶媒中に分散した金属酸化物の表面電位は、溶媒和電解質自体の吸着により電位が決定される。特異的な吸着を示す電位決定イオンを含む水系とは異なり、固体表面近傍のイオン分布が平衡状態に達して電位が安定するまでには非常に長い時間がかかることが予想される。そこで、電解液を流動させる圧力設定後の流動電位の経時変化を詳細に解析したところ、流動電位は約 5 分の時定数を持つ、ほぼ単一の緩和で経時変化していることが確認されたので、時定数までの測定値から、収束値を予測するという解析法を考案した。

第 4 章では、 LiClO_4 PC および $\text{LiClO}_4 \text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液中における LiCoO_2 のゼータ電位を測定した結果、 LiClO_4 PC 溶液中では Li^+ の吸着・脱着によりゼータ電位が変動することが明らかとなった。 1.0 mol L^{-1} 以下の濃度では、 Li^+ が PC から脱溶媒して LiCoO_2 表面に吸着し、正のゼータ電位となるが、 1.0 mol L^{-1} 以上の濃度では、溶液中のイオンペア形成による Li^+ 吸着の抑制や、 LiCoO_2 界面で Li^+ 層と ClO_4^- 層の交互配置により、滑り面は ClO_4^- 層の外側になり、ゼータ電位の符号反転をもたらすと考えられた。以上のように、 LiClO_4 PC 溶液中における LiCoO_2 のゼータ電位の特定の濃度依存性は、溶液構造の変化により説明できることが明らかになった。 1.0 mol L^{-1} LiClO_4 PC 溶液に DME を添加すると、DME が固相表面に濃縮されるため、 Li^+ の吸着が抑制されゼータ電位が負の値となる。一方高濃度では固相表面の DME 濃度が抑制されるため、DME 含有量のゼータ電位依存性は確認されなかった。

第 5 章では、水溶液系 (1.0 mol L^{-1} LiClO_4 水溶液)、非水溶液系 (LiClO_4 PC 溶液) および二元系非水溶液系 (1.0 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4 \text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液) の界面における LiCoO_2 のゼータ電位と固液共存下でのイオン伝導の相関を検討した。水溶液系では、ゼータ電位が 0 となる pH の溶液との界面で電気伝導度が最大、イオン伝導の ΔE_a が最小となり、非水溶液系では、ゼータ電位が 0 となる濃度の溶液との界面で相対電気伝導度が最小、相対 ΔE_a が最小となることが示された。非水溶液の 2 成分系では、DME の含有量が増加すると、 LiCoO_2 に DME が吸着して溶液の粘度が大きく上昇し、電気伝導率が低下し、 ΔE_a が増加するが、ゼータ電位が 0 となる DME 含有溶液との界面で電気伝導率の低下と ΔE_a の上昇が緩和されることが確認された。ゼータ電位の形成には様々な要因があるが、ゼータ電位が 0 であれば固液界面でのイオン伝導に対する固相の影響が最小になることを明らかにした。

第 6 章では、液相析出法 (LPD 法) により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末または LiCoO_2 表面に異なる酸化物の薄膜を合成し、粉末の表面電位の制御を試みた。その結果、水溶液系、PC 系ともに各薄膜を被覆することでゼータ電位が変化し、粒子の内部状態を変化させずに固体表面電位のみを制御することに成功した。イオン伝導の ΔE_a は、水溶液系では各酸化物薄膜の pzc

の pH 溶液で最小値を示し、LiClO₄ PC 溶液系ではゼータ電位が 0 を越える濃度で最小値を示したことから、表面改質により電解質を変えずに固体の表面電位を制御でき、固液界面でのイオン伝導に及ぼす粉体の影響を緩和できることを示している。

著者は、固液共存系において、溶媒分子と固相表面の相互作用から固液界面の溶液構造が変化するような系においても、ゼータ電位の値から固液界面のイオン伝導の活性化エネルギーを予測することができることを明らかにした。また、ゼータ電位は溶媒種とは無関係に表面コーティングによって制御できること、それに応じてイオン伝導の活性化エネルギーが変化することも示された。著者は、様々な分野で注目されている固液共存系における電気伝導度の変化をゼータ電位から予測できることを示した点で、本報告は興味深いものであると考える。

以上の内容を「Surface charge dependence of ionic conduction as indexed by zeta potential on metal oxides (金属酸化物におけるゼータ電位を指標としたイオン伝導の表面電荷依存性)」の題目の下にまとめ、本論文において報告する。

氏名	鈴木良将		
論文 題目	Surface charge dependence of ionic conduction as indexed by zeta potential on metal oxides (金属酸化物におけるゼータ電位を指標としたイオン伝導の表面電荷依存性)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	水畑 穰
	副 査	教 授	南 秀人
	副 査	准 教 授	牧 秀志
	副 査	准 教 授	倉谷 健太郎
	副 査		
印			
要 旨			
本博士論文は、イオン伝導の活性化エネルギーを測定することで、溶媒分子と固相表面との双極子相互作用または、固相表面電荷による静電的相互作用との関連の検討を行っている。 電解質溶液は、液体中の電解質をイオン化することで電気伝導性を示すため、電気化学反応を利用したエネルギー変換デバイスなど幅広く利用されている。また工業的には、電解質を支える繊維状または粉状の固相と共存している場合が多く、このような固液共存系では、溶液の諸物性が変化することが知られている。固液共存系での電気伝導率の変化は、地質学、膜工学、医学分野など様々な分野で関心を持たれており、石油源の発見や膜分離の評価や悪性腫瘍の早期診断などの応用例もある。しかしながら、これらの固液共存系の電気伝導率の変化について、固液間の化学的な相互作用の観点から検討した報告例は限定的であり、その必要性について序章で記述されている。 第1章では、リチウムイオン電池には物性の大きく異なる二元系非水溶媒が用いられることから固液共存系における、二元系溶媒の物性について評価を行うため、LiCoO_2と共存するLiClO_4 炭酸プロピレン(PC)$_{1-x}$1,2ジメトキエタン(DME)$_x$溶液の電気伝導度の測定を行っている。バルクでは、1.0 mol L^{-1} LiClO_4 PC$_{1-x}$DME$_x$溶液は$x=0.45$で導電率が最大となるが、LiCoO_2との共存下では、DME含有量の増加とともに導電率は低下し、イオン伝導のΔE_aは増加することを明らかにした。したがって、固液共存系ではDMEの粘性低下作用が損なわれていることが示唆する。しかし、3.0 mol L^{-1} LiClO_4 PC$_{1-x}$DME$_x$では、バルクと同様にLiCoO_2との共存下でもDME含有量の増加とともに電気伝導度が上昇し、ΔE_aが減少した。この電気伝導率の変化について、FTIR測定から考察を行っている。1.0 mol L^{-1}では、LiCoO_2含量の増加とともにLi^+はDMEから脱溶媒し、PCへの優先的溶媒和が促進されることが確認されるが、LiClO_4濃度が高くなると、PCからLi^+への優先溶媒和が飽和し、DMEは安定な溶媒和構造を持つことを示した。 第2章では、PC$_{1-x}$DME$_x$溶液のSiO_2界面での挙動を$q^{-1}\text{H NMR}$と共鳴ずり測定により検討し、二元系溶液と金属酸化物との相互作用に対する知見を得ている。PC-DME 混合溶液はSiO_2界面で秩序ある構造を形成し、SiO_2表面から25 nmにおいて、粘性はバルクの0.5 mPa sから10^2 Pa sに増加した。この長距離構造は、溶媒分子の吸着のしやすさの違いにより、SiO_2表面でDMEが優先的に濃縮されたことに起因する。LiClO_4を添加すると、溶液構造が形成されるSiO_2表面からの距離は、1.0 mol L^{-1}で10 nm、2.0 mol L^{-1}または3.0 mol L^{-1}で7.5 nmに減少することが確認された。この界面構造はイオン伝導に影響を与え、固液系におけるイオン伝導の活性化エネルギーがバルクの値より10 kJ mol^{-1}増加するSiO_2表面からの距離と一致した。これは、SiO_2界面での混合溶媒の不均化がイオンへの溶媒和と競争的な現象であるためであり、$[\text{DME}]/[\text{Li}^+]$比が$\leq 2.6$の際、$\text{SiO}_2$界面での混合溶媒の不均化が抑制されることを報告している。			

氏名	鈴木 良 将
----	--------

第3章では、 LiClO_4/PC と LiCoO_2 の界面に発生するゼータ電位をストリーミングポテンシャル法により測定する方法を確立したことを報告している。 H^+ や OH^- などの水系電位決定イオンがごく微量にしか含まれていないため、非プロトン性非水溶媒中に分散した金属酸化物の表面電位は、溶媒和電解質自体の吸着により電位が決定される。特異的な吸着を示す電位決定イオンを含む水系とは異なり、固体表面近傍のイオン分布が平衡状態に達して電位が安定するまでには非常に長い時間がかかることが予想されるため、電解液を流動させる圧力設定後の流動電位の経時変化を詳細に解析したところ、流動電位は約5分の時定数を持つ、ほぼ単一の緩和で経時変化していることが確認されたので、時定数までの測定値から、収束値を予測するという解析法を考案した。

第4章では、 LiClO_4/PC および $\text{LiClO}_4/\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液中における LiCoO_2 のゼータ電位の測定結果について報告した。 LiClO_4/PC 溶液中では Li^+ の吸着・脱着によりゼータ電位が変動することを明らかにした。 1.0 mol L^{-1} 以下の濃度では、 Li^+ がPCから脱溶媒して LiCoO_2 表面に吸着し、正のゼータ電位となるが、 1.0 mol L^{-1} 以上の濃度では、溶液中のイオンペア形成による Li^+ 吸着の抑制や、 LiCoO_2 界面で Li^+ 層と ClO_4^- 層の交互配置により、滑り面は ClO_4^- 層の外側になり、ゼータ電位の符号反転が生じることを確認した。以上のように、 LiClO_4/PC 溶液における LiCoO_2 のゼータ電位の特定の濃度依存性は、溶液構造の変化により説明できることが明らかにした。 1.0 mol L^{-1} LiClO_4/PC 溶液にDMEを添加すると、DMEが固相表面に濃縮されるため、 Li^+ の吸着が抑制されゼータ電位が負の値となる。一方高濃度では固相表面のDME濃度が抑制されるため、DME含有量のゼータ電位依存性は確認されなかった。

第5章では、水溶液系 (1.0 mol L^{-1} LiClO_4 水溶液)、非水溶液系 (LiClO_4/PC 溶液) および二元系非水溶液系 (1.0 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4/\text{PC}_{1-x}\text{DME}_x$ 溶液) の界面における LiCoO_2 のゼータ電位と固液共存下でのイオン伝導の相関を検討している。水溶液系では、ゼータ電位が0となるpHの溶液との界面で電気伝導度が最大、イオン伝導の ΔE_a が最小となり、非水溶液系では、ゼータ電位が0となる濃度の溶液との界面で相対電気伝導度が最小、相対 ΔE_a が最小となることが示された。非水溶液の2成分系では、DMEの含有量が増加すると、 LiCoO_2 にDMEが吸着して溶液の粘度が大きく上昇し、電気伝導率が低下し、 ΔE_a が増加するが、ゼータ電位が0となるDME含有溶液との界面で電気伝導率の低下と ΔE_a の上昇が緩和されることが確認された。ゼータ電位の形成には様々な要因があるが、ゼータ電位が0であれば固液界面でのイオン伝導に対する固相の影響が最小になることを明らかにした。

第6章では、液相析出法 (LPD法) により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末または LiCoO_2 表面に異なる酸化物の薄膜を合成し、粉末の表面電位の制御することを試みている。その結果、水溶液系、PC系ともに各薄膜を被覆することでゼータ電位が変化し、粒子の内部状態を変化させずに固体表面電位のみを制御することに成功したことを報告している。イオン伝導の ΔE_a は、水溶液系では各酸化物薄膜のpzcのpH溶液で最小値を示し、 LiClO_4/PC 溶液系ではゼータ電位が0を越える濃度で最小値を示したことから、表面改質により電解質を変えずに固体の表面電位を制御でき、固液界面でのイオン伝導に及ぼす粉体の影響を緩和できることを明らかにした。

本研究は、固液共存系でのイオン伝導の変化について、固液間の化学的な相互作用の観点から検討を行った研究であり、ゼータ電位の値から固液共存系におけるイオン伝導の活性化エネルギーを予測することができることを明らかにしており、様々な分野で注目されている固液共存系におけるイオン伝導挙動に関する重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は、工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の鈴木良将は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。