

氏名	北島 慎太郎		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第9019号		
学位授与年月日	平成31年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	システム情報工学研究科		
学位論文題目	Study of Li-Ion Conducting Polymer- Inorganic Composite Materials (イオン伝導性を有する有機無機複合体の研究)		
主査	筑波大学 教授	博士(工学)	周 豪慎 (連携大学院・産業技術総合研究所)
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	石田 政義
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	岡島 敬一
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	安芸 裕久
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	北浦 弘和

論文の要旨

昨今、地球温暖化対策として、エネルギーを高効率に貯蓄可能な二次電池への期待が高まっている。特に車載用二次電池においては、現行の二次電池よりも増して、安全性担保はもとより、高エネルギー密度化が要求されている。この観点において、次世代二次電池候補として全固体電池が注目されている。全固体電池で適用される一般的な無機固体電解質は、焼結された圧粉体であるため、膜の全抵抗のうち粒界抵抗が占める割合が大きい。しかしながら、機械的強度向上のためには、過剰に厚みを確保する必要があり、さらにこの短所が助長される。機械的強度とイオン伝導性確保を両立することはトレードオフの関係にある。

本論文は、このトレードオフの関係を解決すべく、無機固体電解質粒子同士の重なりを避け膜面方向に粒子を単層に配列させた、粒界抵抗を作らない新規複合体を提案し、実験によってその有効性を検証したものである。本論文では、高分子電解質内に無機固体電解質を単層に配列させた構造では、主な伝導パスが無機固体電解質内であることを示し、無機固体電解質粒子を単層に配列させるコンセプトの有用性を示した。さらに、無機固体電解質粒子を膜両表面へ露出させた構造体とすることで、一般的な複合体の室温での伝導度 0.01 mS/cm オーダーに対して、0.53 mS/cm と大幅に伝導度向上に成功した。開発した新規複合体が二次電池内で伝導体として機能することを確認した。また、解析により、粒子表面の改善によりさらなる機能向上が可能であることを提案している。さらに、 dendroライト抑制効果の視点で、負極としてリチウム金属適用の可能性について提案したものである。

審査の要旨

【批評】

本論文は以下に列記する新規性および優れた成果が認められる。

無機固体電解質では、粒界抵抗が大きくなる傾向があり、電解質膜の薄層化が検討されているが、厚みの減少に伴い割れやすくなるという、機械的特性に関する問題がある。機械的特性を改善するために、高分子との複合化が長年研究されてきているが、高分子のイオン伝導性が低いか、または絶縁性のため、複合体のイオン伝導度は大きく低下してしまうという問題がある。著者は、これらの問題を解決するために、高分子マトリックスを用いて無機固体電解質粒子を単層に配列するという新規な固体電解質膜を提案した。

まず、高分子電解質である LiTFSI/ポリエチレンオキシド (PEO) をマトリックスに用いて、Li-Al-Ti-P04(LATP)系固体電解質粒子を埋め込んだ複合膜を作製した。作製時の温度、圧力、時間を適切に制御することで、イオン伝導方向に存在する LiTFSI/PEO の厚みを限りなく薄くし、その影響を小さくすることが可能であることを明らかにした。その結果、作製した複合膜は 0.14 mS/cm という複合膜としては非常に高い伝導度イオン伝導度を示している。また、伝導機構を解明し、LATP 粒内がイオンパスとなっているとともに、PEO/LATP 界面が律速に影響している可能性を見出した。そこで発展系として、高分子マトリックスの影響をさらに削減できるよう、絶縁性のシクロオレフィンポリマー (COP) をマトリックスに用いて、エッチングにより LATP 粒子が露出した複合膜を作製した。本膜ではイオン伝導方向に無機固体電解質のみが存在するため、高分子マトリックスの影響を排除できる構造となっている。また、絶縁性ポリマーが使用可能であるため、ポリマーの選択性が向上し、耐熱性や機械特性を向上することもできている。エッチング時間や粒子条件等の検討により、露出度を制御し、0.53 mS/cm のイオン伝導度を達成している。また、エッチングにより LATP 表面が変質していることを表面解析により明らかにしており、変質層の除去によりさらなる向上が期待できることを見出している。また本膜は、次世代材料として注目されている Li 負極において課題となっている、デンドライト成長に対する遮蔽効果も有している。

以上の研究成果は、エネルギーシステムで重要とされる二次電池の研究開発に関連し、新規な構造を有する固体電解質膜の提案と検証がなされたものである。本成果は新規性および独自性の高い取り組みであり、極めて重要な進展をもたらす有用な知見であると評価できる。

【最終試験の結果】

平成 31 年 2 月 4 日、システム情報工学研究科において、学位論文審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

【結論】

上記の学位論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。