

氏名	QIAO Yu		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第9026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	Hybrid-Electrolytes Design Strategy for High-Voltage Li-Ion Battery Systems (高電圧リチウムイオン電池実現のためのハイブリッド電解質開発)		
主査	筑波大学 教授 (連携大学院・産業技術総合研究所)	博士(工学)	周 豪慎
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)	安藝 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

近年、リチウムイオン電池はその高い性能から我々の生活に欠かせないものとなっている。より高いエネルギー密度を得るための研究の1つとして、高電圧電極の開発が行われている。しかしながら、実際の電池に組み込むためには、貴な電位で高い酸化性を有する正極と、卑な電位で高い還元性を有する負極の両方に対応可能な、広い電気化学窓を有する電解液が必要であるが、現在のところ全てを満足する電解液は見出されていない。

著者はこの問題に対して、ハイブリッド電解液システムを構築することで解決を試みた。リチウムイオンのみ通過可能な、金属有機構造体ベースまたはナフィオンベースのセパレータを用いて、負極用の電解液と正極用の電解液の分離を行った。正極用の電解液として、LiTFSI/Pyr₁₃TFSIを用い、負極用の電解液としてLiTFSI/G3を用いた。また、高電圧正極として、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄とグラファイトを用い、負極をグラファイトとして、高電圧リチウムイオン電池(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/グラファイト)および高電圧デュアルグラファイト電池(グラファイト/グラファイト)を構築した。これらの電池システムは、どちらも4.5V以上の高い充電電圧下においても、55°Cの高温環境下で1000サイクル充放電可能な高い可逆特性を示した。また、in-situ Raman 測定の開発により、グラファイト電極の劣化機構を解明することに成功した。

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。

従来のリチウムイオン電池では、1種類の電解液しか用いることができないため、使用できる電極材料は、その電解液の電気化学窓に依存していた。そのため、高電圧用の耐酸化性の高い電解液では耐還元性が低いため、卑な電位の負極材料を用いることができず、実電池系（フルセル）では高電圧を実現することが困難であった。著者は、Liイオンのみを通すセパレータを用いることによって、正極、負極それぞれに適した電解液を分離したハイブリッド電解液による、高電圧電池システムの構築を提案した。

まず、金属有機構造体をセパレータとして、正極用電解液 LiTFSI/Pyr₁₃TFSI と負極用電解液 LiTFSI/G3 を分離したハイブリッド電解液を、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極とグラファイト負極を用いた高電圧リチウムイオン電池へと展開した。構築した電池は作動電圧が約 4.5V の高電圧を示すセルであるにも関わらず、55℃の高温環境下で 1000 サイクルの間安定した充放電特性を示した。次にナフィオン膜をセパレータに変更したハイブリッド電解液を、高電圧デュアルグラファイト電池へと展開した。本電池系においても、作動電圧が約 4.25V で充電電圧は 4.5V 以上になるにも関わらず、3000 サイクルの間安定に充放電可能であった。また、これらの電池系を構築する上で、ハーフセルによる電極と電解液の組みあわせによる、それぞれの劣化機構とその改善について詳細に検討を行っている。特にデュアルグラファイト電池は最近提案された電池系であり、正極ではリチウムイオン電池とは異なるアニオンインターカレーションを利用した充放電機構となる。この新規なメカニズムを in-situ Raman 測定系を確立し、詳細に調べることによって、その劣化機構および改善について明らかにしている。

また、通常、半電池で最適化した場合でも、実電池では正極と負極のバランスが重要となるため、あらたに最適化する必要があるが、本提案によるハイブリッド電解液システムを用いることで、半電池で最適化した条件をそのまま実電池系に適用できる可能性がある。そのため、より簡便なセル設計が期待できる。以上の研究成果は、高電圧電池系において、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。