

氏名	賀 亦柏		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博 甲 第 9 2 7 3 号		
学位授与年月日	令和元年9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	Designing Advanced Functional Separators for High-performance Lithium-Sulfur Batteries (安定且つ大容量を有するリチウム硫黄電池実現のための 機能性セパレータを開発)		
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、エネルギー需要の急速な増加に伴い、エネルギー貯蔵デバイスの重要性も増している。より多くのエネルギーを貯蔵できる次世代二次電池として、リチウム-硫黄電池が注目されている。しかしながら、硫黄正極で充放電途中に生成するリチウムポリスルフィドが電解液に溶出し、シャトル効果によって繰り返し充放電時に容量低下を引き起こすことが知られている。また、リチウム負極は、デンドライト成長に起因する内部短絡や容量低下を引き起こす問題がある。

本論文はこれらの問題に対して、セパレータに抑制機構を付与することで解決を試みた。第2章では  $\text{VOPO}_4$  表面に  $\text{S}_6^{2-}$  を修飾し、負に帯電させた  $\text{S}_6^{2-}-\text{VOPO}_4$  薄膜をセパレータ上に堆積させることで、静電反発により他硫化物イオンの通過を防ぐ機構について検証している。第3章では  $\text{S}_6^{2-}-\text{VOPO}_4$  薄膜の代替として、作製が容易なナフィオン膜をセパレータ上に堆積させたシャトル効果防止膜に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜をリチウム負極側に追加し、リチウムデンドライトの生成を抑制できる機構を追加付与した、二元機能膜の効果について検証している。第4章では、金属有機構造体(MOF)である  $\text{Cu}_2(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_3$  の独立膜を用いることにより、単一相の膜で二元機能を有するセパレータについて検証している。検証の結果、今回提案されたシステムがリチウム-硫黄電池の高性能化に有効であることを見出している。

## 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。

従来の硫黄正極の研究における、リチウムポリスルフィドの溶出問題は、正極材料の改良による解決の試みを中心であった。近年、セパレータの改良によるシャトル効果の抑制が提案されてきており、セパレータ材料の孔のサイズによって物理的にポリスルフィドイオンの通過を阻害する試み等が行われてきた。本論文では静電反発力によりポリスルフィドイオンの通過を抑制するという新規な提案がなされた。この構想に対し、極性分子である  $\text{VOPO}_4$  表面に  $\text{S}_6^{2-}$  を修飾した  $\text{S}_6^{2-}\text{-VOPO}_4$  を作製し、ポリプロピレン多孔質膜上に堆積させることで、ネガティブな表面電荷を有するセパレータを作製した。ポリスルフィドイオンに対する効果として、ポリスルフィド溶液中での  $\text{S}_6^{2-}\text{-VOPO}_4$  セパレータ表面近傍のポリスルフィドイオン濃度を測定することで、静電反発効果を立証している。また、実際の電池系においても優れたシャトル効果抑制機能を有することを示しており、通常のコラーゲンセパレータでは 300 回の充放電で 28% まで容量が低下したのに対し、 $\text{S}_6^{2-}\text{-VOPO}_4$  セパレータでは 75% の容量が維持された。さらに、リチウムデンドライト抑制機能を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質膜を追加した二元機能膜の電気化学特性評価では、1000 回の充放電においても 77% の容量を維持し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いない場合の容量維持率 50% に比べて高くなることから、その有用性を明らかにしている。

さらに、得られた二元機能の有効性を元に実用化を考慮し、大面積化を可能にするとともに生産性を向上させるために、単一相で二元機能を有するセパレータの開発を行っている。リチウム金属に安定かつシャトル効果抑制に有用な MOF 材料を用いて、PVDF-HFP バインダーと複合化することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質膜と同等の構造を付与し、デンドライト抑制機能を発現させている。得られた単一相二元機能膜は 2000 サイクルの充放電で 71% の容量維持を達成しており、本論文の性能はこれまで報告されているトップデータと比較しても遜色ないレベルである。また、リチウムイオンを選択的に通すセパレータを用いる副次的な効果として、電解質アニオンの移動も抑制できることから、リチウムイオン輸率も向上することを明らかにしている。

本論文で得られた成果は、リチウム-硫黄電池の高性能化を行ったのみならず、新たな材料開発の方向性を示しており、より優れた材料の探索が期待される。以上の研究成果は、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】

令和元年 7 月 29 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。