

氏名(本籍)	CHANG ZHI (中国)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第 9680 号		
学位授与年月日	令和 2 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	Strategy of Regulating Electrolytes by Using Metal-organic Framework Channels for High-Energy-Density Li-ion Batteries 金属有機構造体を用いた高エネルギー密度を有するリチウム二次電池に関する研究		
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 准教授	博士(工学)	安藝 裕久
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	藤野 貴康
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、携帯機器や電気自動車の需要が高まっており、より高いエネルギー密度を有する二次電池が必要となっている。審査対象論文では、高エネルギー密度を有する二次電池として、負極に高容量のリチウム金属電極、正極に高電位のリチウム含有遷移金属酸化物電極を用いたリチウム二次電池に着目している。前述の電池系においては、電極材料が電池内の微量な水分の存在によって劣化するという問題がある。また、高電位正極は 4V 以上の電圧がかかるため、カーボネート系の電解液を使用する必要があるが、リチウム金属上では還元分解されてしまうといった問題がある。審査対象論文は、これらの問題に対する金属有機構造体(MOF)の有効性を検証している。第1章では緒言として研究の背景が述べられている。第2章では実験操作が述べられている。第3章では水分吸着機構を有する材料として Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (CuBTC) MOF に着目し、セパレータとして用いることで、電池内組み込み式による水分除去効果について検証を行っている。その結果、水分による電極の劣化を抑制できることを明らかにし、電池のサイクル特性を向上させることに成功している。第4章では、Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) を CuBTC と複合化した CuBTC-PSS 複合体を用いた、過飽和電解質の効果について検証を行っている。CuBTC-PSS 複合体では電解液分子が細孔内で安定な過飽和構造を形成することを明らかにし、その結果、電解液の分解が抑制され、電池のサイクル特性を向上させることに成功している。第五章では総括として、結論と展望が述べられている。

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。

電池内に存在する水分は電池の寿命に影響する重要な課題である。従来は電池材料を十分に乾燥した上で、ドライルーム等での製造によって水分を排除してきた。しかしながら従来法では、特に水分にセンシティブな材料を用いるには不十分であることや、製造後に電池系内で発生する水分や外部から侵入する水分に対応することはできないという問題があった。本論文では、CuBTC が高い水分除去能力と電気化学的な安定性を有することに着目し、水分除去機能を有するセパレータとして用いるという独自性の高い取り組みを行っている。まず電解液中における CuBTC の水分除去能力について調べており、通常の市販電解液や一般的な乾燥剤である水素化カルシウムで脱水した電解液に比べても、CuBTC で脱水した電解液は低い含水率を示しており、CuBTC が電解液中においても高い水分除去能力を有していることがわかる。CuBTC をセパレータとして用いた電池において、一般的なセパレータを用いた電池に比べてサイクル特性が大きく向上することを示している。また、サイクル後の電池材料を ICP や XPS、NMR 等で解析し、正極の遷移金属の溶出やリチウム負極上の堆積物、電解液の分解生成物が減少することから、CuBTC によって水分を除去することで電池材料の劣化が抑制できることを明らかにしている。

電解液の電位による分解の問題に対しては、これまでハイブリッド電解液や高濃度電解液の利用などが検討されてきた。本論文では、電解液分子を MOF の細孔内に取り込むことで安定化させるという新規な手法で電解液分解の問題にアプローチしている。CuBTC を PSS で修飾することによって細孔径を変化させ、電解液分子を取り込むことに成功し、IR および Raman 測定による解析から、CuBTC-PSS 内の電解液分子が過飽和状態であることを明らかにしている。CV 測定により、CuBTC-PSS 膜を用いることで還元耐性が向上し、さらに高電位側の電位窓も 4.5V から 5.3V に広がることを示しており、電解液の分解を抑制できることを明らかにしている。電池性能試験においても、5V 級正極である LiCoMnO₄ を用いた電池を 1200 サイクルの間安定に作動させることに成功し、サイクル後の電池材料の NMR や XPS による解析から、分解生成物の生成が抑制されていることを明らかにしている。

本論文で得られた成果により、高エネルギー密度二次電池の課題を解決する新たな方向性が得られたと言える。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 2 年 7 月 21 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。