

氏名	吉川 祐未		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第	5975	号
学位授与の日付	平成31年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 応用化学 専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	誘電体界面の導入によるリチウムイオン二次電池の高出力化		
論文審査委員	准教授 寺西 貴志	教授 岸本 昭	教授 藤井 達生 教授 後藤 邦彰
学位論文内容の要旨			
<p>電気自動車 (EV) の急速な普及に伴い、車載用バッテリーとして高容量かつ急速充放電型二次電池の需要が増加している。このような電池性能を持つ次世代型電池の実現に向け、本研究では Li イオン二次電池 (LIB) を出発として、誘電体分極界面の導入によるセル出力密度の向上と特性改善メカニズムについて検証した。</p> <p>誘電体分極界面層として、代表的な高誘電率材料であるチタン酸バリウム(BaTiO₃, BT)を出発材料とした。BT はバルクセラミックスにおいて比誘電率が 2000-3000 と非常に大きい。そして誘電分極は比誘電率と比例関係である。これにより充放電時、担持した高誘電率材料において誘電分極により発生する電気的雙極子モーメントによって、正極—電解液界面の Li イオンの挿入/脱離反応が促進されることを期待した。正極活物質として LiCoO₂ (LC) を選択し、BT—LC 複合正極の評価を行った。結果、BT 添加量：1mol%、熱処理温度：650°C のときに最も出力特性が向上した。この出力特性改善メカニズムを詳細に検証したところ、出力特性の律速抵抗である電荷移動抵抗 (R_{ct}) が未処理正極に比べ 1/12 も大きく低減することが判明した。さらに R_{ct} 低減は活物質/誘電体/電解液の三相界面に発生した活性 Li イオン移動パスに起因している可能性を見出した。最終的に、活性 Li イオン移動パスの起源を調査するべく、誘電体界面が寄与する素反応の特定のため、電解液と各種比誘電率を持つ誘電体ペレットを接触させた。結果、電解液の溶媒であり、R_{ct} の 1 つである溶媒和・脱溶媒和抵抗を律速する炭酸エチレン(Ethylene Carbonate, EC)と近い誘電率を持つ誘電体ペレットにおいて、EC の溶媒和度が低下した。つまり、誘電体担持による R_{ct} の減少は、溶媒和・脱溶媒和反応の促進によるものと結論付けた。</p>			

論文審査結果の要旨

近年、電気自動車の急速な普及に伴い数分以下での急速充電が可能な高出力二次電池に対する開発需要が高まっている。比較的高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池を出発として出力密度を劇的に向上できれば次世代車載用電池に向けて極めて魅力的な実用候補となることは間違いない。こうした中で、学位申請者は誘電体の分極機構を電極—電解質界面に導入することでリチウムイオン電池の出力を大きく改善させる全く新しいアプローチを提案し、その実証を行ってきた。

実際、強誘電体チタン酸バリウム(BaTiO_3)のナノ粒子を正極活物質に複合化することで出力特性は大きく改善した。多数の原理確認実験を行い、出力向上メカニズムを詳細に検証したところ、活物質—誘電体—電解液の三相界面付近に活性なLiイオン移動経路が存在し、電荷移動抵抗(R_{ct})が低下したことが主要因であることを突き止めた。さらに、 R_{ct} の低減が誘電体界面近傍での脱溶媒和反応の促進によって引き起こされていることが明らかとなった。また BaTiO_3 以外の誘電体、例として $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ についても界面層として検討した。 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ は低温に向かって誘電率が增大するため、こうした誘電率の温度依存性をうまく利用することで、低温域のセル出力を大幅に改善できることを示した。車載電池における主要課題の一つである低温出力向上に大きく寄与する新たな知見を見出したといえる。

また本学位論文に関する研究は、筆頭論文1編を含む計8編の原著論文に掲載またはアクセプトされている。これらの中にはAdvanced Electronic Materialsなどハイインパクトな論文を含む。また学位申請者は学会発表も多数行っており、関連分野において高い反響を得ている。日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム優秀ポスター賞をはじめ計3件を受賞している。

以上から、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。