

## 審査の結果の要旨

氏名 明石 寛之

高度情報化社会の基盤技術となる携帯型電子機器の高性能化、省エネルギーの観点から、高エネルギー密度、軽量、設計自由度の高い形状をもつリチウムイオン二次電池の実現が要望されている。高エネルギー密度化は、電子機器の長時間駆動や小型化のために最も重要な課題であるが、一方で、異常時における電池の信頼性低下の一因ともなる。そのため、実用化には、高エネルギー密度化のみならず、高い信頼性を確保する技術開発が必要である。本論文は、高性能リチウムポリマー電池の実現に必要な新規固体電解質材料の創製とその機能性の実証を目的とし、新規ゲル電解質材料とそれを用いた電池の作製と性能評価、および将来の固体電解質材料として期待される全固体高分子電解質のイオン伝導性に関して行った研究をまとめたものであり、全9章からなる。

1章は序論であり、本研究の背景、目的、意義を述べている。

2章では、高エネルギー密度化と高信頼性を両立させるため、可燃性電解液を含浸したポリアクリロニトリル (PAN) 系ゲル電解質材料の設計と難燃化技術について述べている。PANの炭化反応解析と可燃性電解液の組成制御の結果を基に、優れた難燃性の付与に世界で初めて成功している。さらにその難燃化の機構を調べ、電解質塩として用いる  $\text{LiPF}_6$  が PAN の表面炭化反応を促進させ、形成された炭化被膜が可燃性物質の外部への拡散と酸素の内部への侵入を遮断するためであることを明らかにしている。

3章では、PAN系ゲル電解質の組成とイオン導電率の相関を調べた結果を述べている。優れたイオン導電率を示すゲル組成の最適化を行い、室温で  $3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  のイオン導電率を達成している。さらに、イオン伝導の活性化エネルギーとゲル組成の相関関係から、ホスト高分子である PAN とリチウムイオンの間の静電的相互作用は極めて小さいことを明らかにしている。

4章では、PAN系ゲル電解質におけるイオン伝導機構をフーリエ変換ラマン散乱分光法により調べた結果を述べている。PAN系ゲル電解質では、PANの部分的析出により架橋点が形成されていることを確認している。また、PAN系ゲル電解質に含浸保持される溶媒分子の波形分離解析により、ゲル中で解離生成したリチウムイオンは、高分子鎖間に分散する環状エステル分子に選択的に溶媒和された形態で存在していることを立証している。これらから、PAN系ゲル電解質では、リチウムイオンがゲル電解質中の溶媒分子に選択的に溶媒和されながら移動することにより、既存の非水電解液に匹敵する高いイオン導電率を発現すると考察している。

5章では、次々世代固体電解質材料として期待される全固体型高分子電解質のイオン伝導性について述べている。代表的なイオン伝導性高分子であるポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドの共重合体を三次元架橋した高分子電解質膜を作製し、その高分子構造とイオン伝導性との関係について調べている。共重合組成比やそのシーケンス分布によりリチウムイオン解離挙動が変化し、それがイオン導電率変化をもたらすと推定している。

6章では、前章の結果を裏付けるため、数種のイオン伝導性高分子材料について、フーリエ変換ラマン散乱分光法を用いてリチウムイオンの会合状態を解析した結果を述べている。高分子構造によりイオン解離度が異なり、ポリエチレンオキシドなどイオン解離が進んでいる高分子において高いイオン導電率が得られるという知見が得られている。

7章では、難燃性ゲル電解質の電池材料としての実用性を検証する目的で、リチウム・二酸化マンガン系リチウムポリマー一次電池の作製と性能評価を行った結果を述べている。電解質と電極の材料およびガスバリアー性フィルムの選択とプロセス技術により、電極反応時の分極過電圧を低減でき、実用に耐えうる電池特性を備えた新規なポリマー一次電池の実現に成功している。

8章では、難燃性ゲル電解質を用いた、最大 4.2 V の高起電力を発するリチウムイオンポリマー二次電池の性能評価結果をまとめている。メソカーボンマイクロビーズを前駆体とする黒鉛を負極活物質に、難燃性 PAN 系ゲルを電解質に用いることにより、電解質の還元分解反応が大幅に抑制され、可逆性の高い電極反応と長期信頼性が得られることを確認している。これより、高エネルギー密度と高信頼性を兼ね備えたリチウムイオンポリマー二次電池が実現可能であることを実証している。

9章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し、結論と今後の展望を述べている。

以上、本論文では、リチウムイオンポリマー二次電池の新規ゲル電解質材料および全固体型高分子電解質の構造とイオン伝導性の相関を明らかにするとともに、高い信頼性をもたらす材料技術の開発に成功している。これらの成果は、ゲル電解質を用いたリチウムイオンポリマー二次電池の実用化に貢献するとともに、固体電気化学、機能性材料工学の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。