

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	全固体電池における電極/硫化物系固体電解質の界面反応
Title(English)	Interfacial reactions at electrode/sulfide-based solid electrolyte in all-solid-state batteries
著者(和文)	佐久間将実
Author(English)	Masamitsu Sakuma
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10031号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,北村 房男 ,中村 二郎,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10031号, Conferred date:2015/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	佐久間 将実		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	菅野 了次
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	平山 雅章

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Interfacial reactions at electrode/sulfide-based solid electrolyte in all-solid state batteries」と題し、全固体リチウム電池における高容量負極/高イオン伝導性固体電解質界面の反応機構解明、および高容量電極と硫化物系固体電解質の界面制御を行った成果をまとめたものであり、英語で記述された五章から構成されている。

第一章「Introduction」では、高い安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた、不燃性の無機固体電解質を適用した全固体リチウム電池の現状と課題について概説し、本論文の研究背景と目的について記述している。

第二章「Experimental」では、硫化物系固体電解質の合成法、電気化学特性の評価方法、電極/電解質界面層の組成分析について述べている。

第三章「Reaction at the electrode/electrolyte interface with  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 」では、電極/電解質界面制御を目的として取り組んだ、以下 3 つの評価について述べている。電極/電解質の界面には固体電解質界面(SEI)層が形成し、その SEI 層の厚さや抵抗が電池性能を決定付ける。電解質組成の SEI 層形成に与える影響を検討するために、交流インピーダンス法を用いて、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池の SEI 抵抗を評価した。 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系電解質(LGPSx)の組成は SEI 抵抗に影響し、還元耐性の低いゲルマニウムが電解質の分解、SEI 形成に寄与することがわかった。そのため、 $x$  値が小さい組成ほど電気化学反応による電解質分解が起こりやすくなることがわかった。負極組成が SEI 層形成に与える影響を検討するために、硫化物系固体電解質と  $\text{Li}_y\text{-M}(\text{M}=\text{Sn}, \text{Si})$ 合金負極の界面反応を交流インピーダンス法により評価した。 $\text{Li}_y\text{-M}(\text{M}=\text{Sn}, \text{Si})$ 合金の組成は SEI 抵抗に影響し、高い酸化還元電位を示す負極合金組成にてより安定な SEI 抵抗が得られ、一方、酸化還元電位 0.5 V 以下の負極合金組成では高い SEI 抵抗を示すことがわかった。界面反応および SEI 層構成成分の SEI 抵抗変化に与える影響を検討するために、負極/電解質界面に形成した SEI 層を XRD、EDX を用いて評価した。SEI 層は電気化学反応により層厚が大きくなり、SEI 抵抗が増大することがわかった。形成された SEI 層の電極界面には電解質の分解生成物として Li-P-S 化合物が存在し、この Li-P-S 化合物が SEI 抵抗増大要因になり得ることがわかった。

第四章「Development of novel lithium ion conducting oxy-sulfides in Li-P-S-O system: its structure and electrochemical properties」では、上述の結果に基づき、電極/電解質界面制御が可能な新規硫化物系固体電解質  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  の合成検討を行い、材料物性および SEI 抵抗の評価を行った結果について述べている。 $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  ( $0 \leq z \leq 1.0$ )は、 $0 \leq z \leq 0.3$ の範囲では $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ と $\text{Li}_7\text{PS}_6$ が形成し、 $0.4 \leq z \leq 1.0$ の範囲では $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型の相が得られた。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型が主相であった $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$ は、格子定数は $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ と比べ小さく、格子収縮に伴い導電率が低下し、 $9.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。一方、CV 測定の結果、5 V 以上の分解電位を示し、電気化学的に安定であることがわかった。また、 $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  ( $z=0, 0.4, 0.8$ )電解質種の SEI 抵抗への影響を評価した結果、LGPSx の組成で最も SEI 抵抗が小さい LGPS0.75 と比べて SEI 抵抗が低減した。ゲルマニウムのような還元耐性の低い元素を含まない電解質を検討することは、SEI 抵抗安定化の手段として重要であり、硫黄を酸素で部分置換した  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$ を用いた系ではさらに SEI 抵抗を低減することが可能であった。

第五章「Summary」では、本論文で得られた結論の総括を行っている。

これを要するに、本論文では高容量負極と硫化物系固体電解質における界面制御について記述し、高容量負極を用いた全固体電池への展開についての設計指針を提案した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of (工学)
学生氏名 : Student's Name	佐久間 将実		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The formation of the solid electrolyte interphase (SEI) layer, which is the decomposed products of the solid electrolyte, at the electrode/electrolyte interface is an important factor in stabilizing the charge-discharge reactions in all-solid-state lithium batteries. In order to control the formation of the SEI layer, it is important to select an appropriate combination of the solid electrolytes and electrode materials. However, there is little information available concerning the effects of various combinations of materials and the associated decomposition processes at the negative electrode/electrolyte interface.

Reactions at the electrode/electrolyte interface were studied for the combinations of various sulfide-based solid electrolytes ( $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ) and  $\text{Li}_y\text{-M}$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$ ) alloys as the negative electrodes, using ac impedance, X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The solid electrolyte at the interfacial region was found to decompose with the application of a current through the cells, resulting in the formation of the SEI layer. Lower resistances were observed with lower Ge contents in the solid electrolyte and the use of the Li-M alloy with higher redox potential due to the formation of an electrochemically stable SEI layer during battery operation. Formation of Li-P-S compounds with low ionic conductivity at the interfacial region was found to contribute to the increase the interfacial resistance, leading to poor cycle performance.

New oxysulfide-based solid electrolytes,  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$ , were investigated to obtain better stability of the solid electrolyte with contacting to the negative electrodes. The new materials have isostructure to the  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  with superionic conductivity. The materials form a solid solution in a limited range in the composition of  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  with  $z$  from 0.4 to 0.6. Lower ionic conductivity of the  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$ :  $9.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , and larger activation energy:  $36.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  compared to the counterparts of the original LGPS could be due to the lattice contraction by P defect and S/O substitution. The SEI resistivity and its cycle dependence evaluation demonstrated that the novel Li-P-S-O provides lower resistivity and well-contracted SEI layer during the charge-discharge process. These results indicate the novel oxysulfides could be a good candidate as solid-electrolyte for all-solid-state lithium battery using low redox voltage anode materials, and contribute to increase of energy density of the batteries.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).