

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	佐久間 将実	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	菅野 了次	教授	平山 雅章	准教授
	審査員	大坂 武男	教授		
		北村 房男	准教授		
	中村 二郎	連携教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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(LGPS $_x$)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 Li_7PS_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、LGPS $_x$ の組成で最もSEI抵抗が小さいLGPS $_{0.75}$ 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。本成果は全固体リチウム電池および固体電解質開発の新しい方向性を与え、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。