

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	LiCoO ₂ /Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ ならびにTiS ₂ /Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ 複合体電極の作製と全固体電池特性
Title(English)	Fabrication and electrochemical properties of LiCoO ₂ /Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ and TiS ₂ /Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ composite electrodes for all solid-state batteries
著者(和文)	LIWEN JING
Author(English)	Wen Jing Li
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10193号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,大坂 武男,北村 房男,中村 二郎
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10193号, Conferred date:2016/3/26, 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	Li Wen Jing	
論文審査 審査員		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「Fabrication and electrochemical properties of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{TiS}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ composite electrodes for all solid-state batteries」と題し、酸化物系および硫化物系正極材料を活性物質、高イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を固体電解質として用いた正極複合体の作製法を最適化し、さらに電極に電解質界面の反応を調べ、全固体電池特性との相関をまとめたものであり、英語で記述され五章から構成されている。

第一章「Introduction」では、リチウム電池の歴史を述べた上で、全固体電池の特徴と現状、課題について概説している。電極複合体に用いられる電解質材料や正極材料に関する報告について説明し、本論文で用いた電極材料 LiCoO_2 と TiS_2 および固体電解質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の構造、理論容量などを述べている。電極複合体に関する報告、課題、さらには電極電解質界面での反応機構についてまとめ、複合体作製法の重要性について述べ、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experiment」では、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 電解質の合成法、 LiCoO_2 正極材料への LiNbO_3 被覆法、正極活性物質と固体電解質の混合手法、その可変パラメーターについて記述している。また各材料に対する X 線回折法、元素分析の手法について述べている。さらに、電気化学特性評価に用いた充放電試験セルの作製方法、交流インピーダンスなどの手法の原理と解析法について詳細を説明した。

第三章「Fabrication and electrochemical properties of LiCoO_2 and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ composite electrode for use in all-solid-state batteries」では、 LiNbO_3 被覆を行った LiCoO_2 粒子と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質からなる正極合材の作製方法と、複合化条件、 LiNbO_3 被覆厚の最適化を行った結果について記述している。複合体作製のパラメーターとして、(i) 混合時間、混合速度、(ii) 固体電解質の粒子径、(iii) LiNbO_3 被覆厚を検討した。混合速度 140 rpm、混合時間 30 分の場合に固体電解質粒子が再凝集せずに LiCoO_2 粒子の周りに均一分散することで、100 mAh/g を超える放電容量が得られることを見出した。さらに、固体電解質の粒径を 2 μm 程度とし LiNbO_3 被覆厚を 6 nm とした場合に、初期放電容量は 120 mAh/g に達することが分かった。放電容量はサイクルにより徐々に低下し、その要因が負極/電解質界面における界面抵抗の増大であることを明らかにした。

第四章「Fabrication and all solid-state battery performance of $\text{TiS}_2/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ composite electrodes」では、硫化物正極材料 TiS_2 と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質からなる正極合材の作製方法と、複合化条件の最適化を行った結果について記述している。 TiS_2 粒子の粒径を 200–500 nm、混合時間を 10 分とした場合に、最も均一に分散された合材が得られ、放電容量は 220 mAh/g となることを明らかにした。全固体セルを加圧状態で充放電試験を行うと、放電容量の低下が抑制可能であり、 TiS_2 電極のようなリチウム脱挿入に伴う格子サイズ変化(12%)が大きい電極材料は、充放電中に合材密度が低下してイオン伝導経路が減少することが、電池特性の低下を引き起こすことを見出した。

第五章「Summary」では、本論文で得られた結論を総括している。

これを要するに、本論文は酸化物および硫化物系の電極材料の全固体電池への適用可能性について記述し、正極合材作製に係る各条件が電池特性に与える影響を明らかにし、その最適化に向けた必要条件を指摘している。本成果は、全固体リチウム電池の実現と合材作製条件の最適化により電極材料選択の幅を広げるための新たな指針を与え、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。