T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | Li10GeP2S12固体電解質を用いた全固体電池正極複合体の微細構造と電池特性 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 山田悠斗 |
| Author(English) | Yuuto Yamada |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11506号,<br>授与年月日:2020年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:平山 雅章,菅野 了次,荒井 創,北村 房男,和田 裕之,中村 二朗 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11506号,<br>Conferred date:2020/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>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 |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

# 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

| | | | |
|---|---|---|---|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>エネルギー | 系<br>コース | |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 山田 悠斗 | | |

| | |
|---|---|
| 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of （ 工学 ） |
| 指導教員（主）：<br>Academic Supervisor(main) | 平山 雅章 |
| 指導教員（副）：<br>Academic Supervisor(sub) | 菅野 了次 |

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質を用いた全固体電池正極複合体における微細構造と電池特性」と題し、正極複合体を構成する活物質と電解質材料の形状や構成比が複合体微細構造と電極特性に与える影響について論じたものであり、全七章で構成されている。

第一章「序論」では、エネルギー貯蔵技術需要の背景と全固体電池の位置づけ、材料開発の現状を概説した。活物質と固体電解質からなる電極複合体に関し、微細構造と電気化学特性との相関理解の重要性を説明したうえで、本研究の意義と目的を述べた。

第二章「実験手法」では、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質の合成法および $LiCoO_2$ 正極活物質との複合化手法を述べたのち、複合体ペレットの電気化学評価手法である充放電試験、交流インピーダンス解析、直流分極解析、および微細構造解析手法である Particle Induced X-ray Emission (PIXE)/Particle Induced Gamma-ray Emission(PIGE)の原理および装置構成について記した。

第三章「粒度分布が異なる $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の合成，構造，電気化学特性評価」では、原料粉砕時間、焼成温度を変化させて $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を合成し、構造と電気化学特性を調べた。走査型電子顕微鏡（SEM）像から、機械混合で 60 min 微細化したのち結晶化させることで、平均粒径 5.8 μm で標準偏差 4.9 μm の $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を得た。さらに分級処理することで平均粒径は 3.2 μm，標準偏差 2.1 μm に減少し、粒度分布が変化した。X 線回折図形および交流インピーダンス解析から、粒度分布の異なる $Li_{10}GeP_2S_{12}$ どうしで結晶構造とバルク導電率が同一であったことから、微細構造と電気化学特性との相関解析に適した固体電解質が得られた。

第四章「$LiCoO_2$/$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 正極複合体の微細構造と電気化学特性」では、異なる粒度分布を有する $Li_{10}GeP_2S_{12}$ と平均粒径 8.0 μm の $LiCoO_2$ からなる正極複合体の構造と電気化学特性との関連を調べた。3.2 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 粒子を用いた場合、SEM 像から $LiCoO_2$ 粒子間に $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 粒子が存在し、良好な接触状態にある一方で、空隙が多く存在した。5.8 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を用いると、比較的複合体内の空隙が少ないものの、$LiCoO_2$ と $Li_{10}GeP_2S_{12}$ との混合が不均一となった。交流インピーダンス測定と直流分極測定から、イオン・電子の導電性いずれも $LiCoO_2$/5.8 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ が $LiCoO_2$/3.2 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ と比較して高い値を示し、全固体電池評価からリチウム脱挿入反応の入出力特性に優れた。$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 粒子径が小さい場合、$LiCoO_2$ との接触性に優れるが、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 間の粒界抵抗が増大することに加えて、$LiCoO_2$ 間における電子伝導経路を阻害しやすくなることが原因であることを提示した。固体電解質の粒度分布により正極複合体の微細構造および電子・イオン導電経路の制御できる可能性を明らかにした。

第五章「$LiCoO_2$/$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 正極複合体のサイクル劣化機構解析」では、全固体電池の再加圧前後の交流インピーダンス測定から抵抗成分を同定し、抵抗増大要因を解析した。$LiCoO_2$/3.2 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ では初期充放電後に再加圧すると反応抵抗が減少したことから、リチウム脱挿入時の膨張収縮で $LiCoO_2$ と $Li_{10}GeP_2S_{12}$ との接触面積が減少することが分かった。$LiCoO_2$/5.8 μm $Li_{10}GeP_2S_{12}$ では再加圧前後で抵抗が変化せず、複合体微細構造が初期サイクルの抵抗増大に影響した。一方、80 サイクル後では、いずれの複合体も再加圧後に抵抗減少を示さなかった。サイクル時の抵抗増大要因は接触面積の減少よりも高抵抗界面相の形成であることが示唆された。サイクル数で正極複合体劣化の主要因が変わることを明らかにした。

第六章「マイクロイオンビームを用いた全固体電池断面のリチウム分布観察」では、構造面から電極内のイオン拡散挙動を直接観測する手法として、プロトンイオンビームを用いた PIXE/PIGE 分析を全固体電池系に適用し、充電過程に伴うリチウム分布変化の可視化に取り組んだ。全固体電池断面の元素マッピング像を複合体内のコバルト量で強度を規格化することで、充電過程における複合体内のリチウム量変化を視覚化することに成功した。PIXE/PIGE が電極内リチウム分布の可視化や反応分布の解析手法として有用であることを実証した。

第七章「総括」では、本論文で得られた研究成果を総括するとともに，今後の課題と研究展望について述べた。正極複合体における微細構造がイオン・電子伝導性および充放電特性に与える影響を電解質の粒度分布、電池抵抗成分解析から定量的に議論できることを明らかにした。本研究で構築した微細構造解析手法と電気化学的手法を駆使することで，今後の電極複合体の材料設計と開発に貢献できると結論づけた。

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 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).