

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 全固体三極式セルを用いたインピーダンス解析とサイクル劣化要因の推定                                                                                                                                                              |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                                |
| 著者(和文)            | 福西吾郎                                                                                                                                                                                           |
| Author(English)   | Goro Fukunishi                                                                                                                                                                                 |
| 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12446号,<br>授与年月日:2023年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:荒井 創,平山 雅章,稲木 信介,清水 亮太,鈴木 耕太                                                                         |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12446号,<br>Conferred date:2023/3/26,<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)            | 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 |     | 福西 吾郎 |     |
|-------------|-----|-------|---|---------|-----|-------|-----|
| 論文審査<br>審査員 |     | 氏 名   |   | 職 名     |     | 氏 名   | 職 名 |
|             | 主査  | 荒井 創  |   | 教授      |     | 鈴木 耕太 | 准教授 |
|             | 審査員 | 平山 雅章 |   | 教授      | 審査員 |       |     |
|             |     | 稲木 信介 |   | 教授      |     |       |     |
|             |     | 清水 亮太 |   | 准教授     |     |       |     |

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、次世代型電池として期待されている全固体リチウムイオン電池（全固体 LIB）の特性改善に向けて、電極作動機構や充放電サイクル劣化要因を、従来の有機電解液系リチウムイオン電池（液系 LIB）との比較を踏まえて明らかにするため、電気化学測定の基盤となる参照極を含む三極式セルの構築、解析手法としての電気化学インピーダンス（Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS）測定の実施、素反応過程の切り分けと劣化に与える影響の解明に関する成果をまとめたもので、全 6 章から構成される。

第 1 章では、全固体 LIB の構成・特徴について液系 LIB と対比させながら述べ、電気化学測定が有望な解析手法であることを踏まえて、本研究の目的である三極式セルの構築およびそれによって得られる知見を俯瞰している。

第 2 章では、第 3 章から 6 章までに記す研究の実験方法を記述している。

第 3 章では、EIS 測定に有用な参照極として、電位平坦性や電子導電性に優れ、硫化物系固体電解質中で安定に作動する、部分還元型チタン酸リチウムを選定している。また高周波数領域で外乱を含まず、さらにセルインピーダンスを単極成分に分離する上で有用な、幾何面積が大きなメッシュ型参照極を選定している。その結果として、注目する電極（作用極）の EIS 信号が、対極成分の寄与を排除して得られることを明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で構築した三極式セルを用いて、実用的な正極材料である  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) の単極インピーダンス解析を行い、5 つの成分への切り分けに成功している。具体的には、(i) 実軸切片  $R_1$  : 参照極-作用極間セパレーター層内イオン輸送抵抗、(ii) 1 MHz の円弧成分  $R_2$  : NCM523 合剤集電体間電子輸送抵抗、(iii) 1 kHz の円弧成分  $R_3$  : NCM523|固体電解質界面での電荷移動抵抗、(iv) 1 Hz の円弧成分  $R_4$  : NCM523 一次粒子界面での電荷移動抵抗、(v) <1 Hz 帯の直線領域  $W_0$  : NCM523 二次粒子内における拡散に関連した抵抗成分 である。特に(iii)の電荷移動抵抗については、これが活物質と電解質の界面で起こっている事象に由来することを、活物質粒径を変えた試験によりを導き出している。さらに、使用材料の物理的条件の依存性の少ない、活性化エネルギーを用いて各過程を比較検討することにより、全固体 LIB の特徴として、固体電解質との反応を抑制する活物質表面の  $\text{LiNbO}_3$  被覆の影響によって  $R_2$  の活性化エネルギーが液系 LIB よりも大きいこと、また液系 LIB における律速段階である溶媒和/脱溶媒和がないために  $R_3$  の活性化エネルギーが小さいことを明らかにしている。さらに充放電サイクル耐久性試験による EIS の変化を観察し、主な劣化機構が  $R_3$  の抵抗値および活性化エネルギーの増大にあること、また固体電解質の種類によっては、二次粒子内の物理的な変化によって  $R_4$  の抵抗値も増大することを、電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分光法により示している。

第 5 章では、実用的な負極材料である黒鉛の EIS 測定を実施し、(i) 実軸切片  $R_{SE}$  : 参照極-作用極間セパレーター層内イオン輸送抵抗、(ii) >1 kHz の円弧成分  $R_X$  : 黒鉛|固体電解質間に形成される固体電解質の還元分解物に関連した抵抗 (iii) 1 Hz の円弧成分  $R_{CT}$  : 黒鉛|固体電解質界面での電荷移動抵抗、(iv) <1 Hz 帯の直線領域  $W_0$  : 黒鉛二次粒子内における拡散に関連した抵抗成分の、4 つの過程に分けられることを明らかにしている。また電荷移動抵抗が液系 LIB よりも小さいことを示している。さらに充放電サイクル耐久性試験を実施し、室温では遅い劣化が 60℃ で大きく進むのは、固体電解質の還元分解物の成長によって  $R_X$  が顕著に増大するためであることを、明らかにしている。

第 6 章では、第 5 章の結果を踏まえて、黒鉛電極の高温劣化を共焦点光学顕微鏡でリアルタイム追跡を行なった結果、固体電解質が 50℃ 以上で充電状態にある黒鉛電極と触れることで変性することを、視覚的に捉えることに成功している。また電極中に生じる反応分布を、色解析を用いて明らかにしている。

これを要するに本論文は、全固体 LIB の電気化学解析に欠かせない参照極材料を提案し、構築した三極式セルにより実用電極材料の律速過程と劣化過程を明らかにしたものであり、学術上の貢献が大きい。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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。