

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	In-situ scanning electron microscope observation of microstructural changes in all-solid-state lithium batteries
著者(和文)	KIMHanseul
Author(English)	Hanseul Kim
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12519号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,谷口 泉,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12519号, Conferred date:2023/9/22, 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		KIM Hanseul	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	平山 雅章	教授	審査員	和田 裕之	准教授	
	審査員	鈴木 耕太	准教授				
		荒井 創	教授				
		谷口 泉	准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“**In-situ scanning electron microscope observation of microstructural changes in all-solid-state lithium batteries**”と題し、英文で書かれており、以下の6章より構成されている。

第1章“**General introduction**”では、本研究の背景および全固体電池の重要性を紹介し、固体固体界面における電気化学反応に関連する化学的および物理的因子を概観している。全固体電池反応場における微細構造変化のその場観察の重要性と先行研究の課題を述べ、本研究の目的と意義について記述している。

第2章“**Experimental**”では、本研究で用いた硫化物固体電解質(Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S₁₂, LGPS)の合成、乾式および湿式粉砕法(wet-milling, WM)による微細化の手法、構造および電気化学特性の評価手法について記述している。また全固体電池断面の作製および in-situ 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた観察手法について述べられている。

第3章“**Particle size control of sulfide electrolyte using dry and wet milling processes**”では、LGPS 電解質粒子の微細化について記述している。ジルコニアボールの数と直径、回転数と時間を変えて LGPS 粒子を WM 粉砕することで、未処理試料の平均粒子径(d_{50}) 2 μm から 0.5 μm 程度まで微細化できることを見いだした。得られた WM LGPS は未処理 LGPS と同様に鋭い X 線回折ピーク、低い粒内イオン導電抵抗を示し、結晶性が保持されることが確認されている。これより粒子サイズで全固体電池の電極複合体層および固体電解質層の微細構造を制御し、全固体電池反応を解析することを可能にしている。

第4章“**In-situ scanning electron microscopy observation of Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S₁₂ and LiNbO₃-coated LiCoO₂ cathode electrode microstructure**”では、得られた LGPS と LiCoO₂ からなる正極複合体層、LGPS 電解質層、In-Li 負極層からなる全固体電池について、ペレット断面の作製と in-situ SEM 観察の条件を調べた結果を記述している。WM LGPS を電解質層に用いたペレット型全固体電池は、WM 未処理 LGPS よりも加工性に優れ、断面スライス時にクラックが生じにくいことを報告している。さらにクロスセクションポリッシュ加工条件を探索し、硫化物電解質の損傷が少ない断面加工に成功している。得られた試料を基に LiCoO₂ と未処理 LGPS からなる正極複合体層の充放電時における微細構造のその場観察に成功し、初回充電時のクラック形成を明らかにしている。クラック形成によるイオン導電経路の遮断により電気化学活性な LiCoO₂ 粒子の減少を招くことが、初回充放電効率低下の主要因であると述べている。

第5章“**Changes in mechanical properties according to the particle size of solid electrolyte and effect on all-solid-state battery performance**”では、固体電解質の粒子径による全固体電池特性の違いについて、in-situ SEM 観察による微細構造解析から明らかにしている。LiCoO₂-LGPS 正極複合体において、微細化した WM LGPS を用いることで、初期充放電効率が向上すること、400 μm まで厚膜化しても可逆的な充放電を示すことを見いだしている。In-situ SEM 観察から、WM 未処理 LGPS と同様に充電時にクラックが形成されるものの、放電時に消失し、微細構造変化が可逆的であることを明らかにしている。In-Li 負極/LGPS 界面において、WM 未処理 LGPS では In-Li 合金化・脱合金化時の体積膨張収縮によりクラックが形成されやすいのに対し、WM LGPS ではクラック形成が抑制され、より高電流密度まで可逆的な充放電が進行することを報告している。インデンテーション試験および Hall-Petch 式から、WM LGPS 電解質は塑性変形性に優れ、クラックが生じにくいことが、正極複合体および負極/電解質界面における微細構造変化の可逆性向上に寄与したと説明している。

第6章“**General conclusions**”では、以上の結果を総括し、今後の全固体電池材料開発への展望を述べている。全固体電池充放電時の微細構造変化のその場観察から、微細構造変化の不可逆性がサイクル時の活物質利用率および反応速度の低下の要因であることを明らかにするとともに、固体電解質の微細化効果から塑性変形性の向上が可逆的な微細構造変化に重要であると結論づけている。

これを要するに、本論文は、硫化物電解質を用いたバルク型全固体電池の微細構造変化を in-situ SEM 法から比較的高い空間・時間分解能で観察する手法を提案しており、その活用から全固体電池の物理的劣化機構を実証している。さらに電解質粒子径で微細構造変化を制御できる可能性を示すことで、材料開発の観点からも有益な視点を与えており、蓄電池研究への学術的な貢献が大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。