

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Interfacial reactions in high-voltage type all solid-state batteries with Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ electrolyte
著者(和文)	OhGwangseok
Author(English)	Gwangseok Oh
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10192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,中村 二郎,北村 房男
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10192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

(博士課程)

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		Gwangseok Oh	
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	審査員		
		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 in high-voltage type all solid-state batteries with $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ electrolyte」と題し、高電位正極材料と高イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を用いた全固体電池の動作を酸素欠損制御、表面被覆により達成し、さらに電極電解質界面における分解反応を詳細に解析した成果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、全固体電池開発に用いられる電極材料と電解質材料の特徴や、それらの材料を用いた場合に得られる電池特性について概説している。また、電極材料や電解質材料の選択の重要性について説明した上で、固体電池の高エネルギー密度化の必要性について述べている。既存の報告例、課題を説明し、本研究で扱う $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極材料と高イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ で予想される課題について述べ、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 電解質の合成法、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極材料への表面被覆法について説明している。また各材料に対する X 線回折法、光電子分光法、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、交流インピーダンスなどの手法の原理原則と解析法について詳細を説明した。

第三章「Effect of surface modification and oxygen deficiency on intercalation property of lithium nickel manganese oxide in an all solid-state battery」では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粒子への LiNbO_3 被覆と、酸素欠損の導入効果について記述している。 LiNbO_3 被覆によりインターカレーション反応が活性化し、被覆量が 3wt% の場合において最大の充放電容量が得られることを明らかにした。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粒子を熱処理することで、格子が膨張した酸素欠損相が形成することが分かった。酸素欠損相は Mn の価数低下を伴う格子膨張を示し、酸素欠損量に応じて電気伝導率が変化した。表面被覆と熱処理を施した正極を用いて電池特性を評価した結果、1073 K で処理した場合に最大の放電容量 80 mAh g^{-1} を示すことが分かった。セル内部の抵抗評価から、酸素欠損の導入により正極/固体電解質界面での電荷移動抵抗が低減されて放電容量が増大することを見出した。

第四章「Interfacial reactions between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte」では、充放電容量の低下に寄与する固体/固体界面反応の解析結果について記述している。負極を In-Li, Li とした場合、どちらの電池においてもサイクルを重ねることで放電容量が低下することを確認した。負極 (Li)/電解質界面では、部分的な $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の分解により生成した Li_2S が界面層として機能し、(i) 電解質の連続的な分解抑制すること、(ii) イオン輸送を担うことなどを見出した。一方、正極合材中のカーボンと固体電解質からなる界面では、充放電中に電解質の連続的な分解反応が進行することが明らかになった。分解により成長した界面層がイオン拡散を抑制し、正極合材中の抵抗が増大して放電容量の低下、電池劣化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、本論文は高電位正極材料の全固体電池への適用可能性について記述し、界面における分解反応を抑制するための固体電解質材料の設計指針を提案している。本成果は全固体リチウム電池の実現と高エネルギー密度化および固体電解質材料開発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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。