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)	
Title(English)	Lithium insertion/desertion activity at LiFePO4 cathode/solid electrolyte interfaces analyzed using model film batteries
著者(和文)	KANG DONGHO
Author(English)	KANG DONGHO
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12767号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,稲木 信介,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12767号, Conferred date:2024/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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	Kang Dongho	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	平山　雅章	教授	和田　裕之	准教授
	審査員	鈴木　耕太	准教授		
		荒井　創	教授		
		稲木　信介	教授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“**Lithium insertion/desertion activity at $LiFePO_4$ cathode/solid electrolyte interfaces analyzed using model film batteries**”と題し、英文で書かれており、以下の 5 章より構成されている。

第 1 章“**Introduction**”では、全固体リチウムイオン電池における電極および電解質材料を概観し、電気化学安定性に優れる界面構築に $LiFePO_4$ 正極の重要性を指摘したうえで、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章“**Experimental**”では、モデル薄膜電池合成に用いた物理蒸着法および界面構造の評価手法、電気化学特性評価手法の原理について述べている。

第 3 章“**Structural characterization of $LiFePO_4$ cathode films fabricated by magnetron radio frequency sputtering on Pt/Ti/Si substrate**”では、$LiFePO_4$ 正極膜と Li_3PO_4 電解質膜の積層で電極/電解質界面を合成し、界面構造を明らかにしている。電子伝導性に優れる Pt/Ti/Si (PTS)基板に $LiFePO_4$ 正極膜をマグネトロン高周波スパッタリング法で合成し、斜入射 X 線回折法および Raman 分光法からオリビン型 $LiFePO_4$ の多結晶膜の成長を確認している。さらに透過型および走査型電子顕微鏡像から、高温下の基板表面では Pt ヒロックや PtSi 合金の形成による形態変化が生じるものの、表面形態に沿って $LiFePO_4$ 正極膜が均一な膜厚でかつ緻密に形成されることを見いだしている。そのうえで、$LiFePO_4$ 膜の結晶化および平滑性、緻密性の観点から、500 °C が成膜時の基板温度として適するとしている。さらに、成膜時間 2 h, 4 h の $LiFePO_4$ 膜厚は 35 nm, 60 nm 程度であることから、界面電気化学現象を強調して検出できるモデル電極であると述べられている。合成した $LiFePO_4$ 膜上に非晶質 Li_3PO_4 電解質膜を積層した試料について、走査型電子顕微鏡像から $LiFePO_4/Li_3PO_4$ 界面は空隙がなく緻密であり、材料間での元素拡散も観測されないことから、現象解析に適した電極/電解質界面が形成できると結論づけられている。

第 4 章“**Electrochemical properties of interfacial regions between $LiFePO_4$ cathode and solid electrolytes**”では、第 3 章で構築した $Li_3PO_4/LiFePO_4$/PTS 試料上に、真空蒸着法で Li 負極膜を堆積して薄膜電池を作製し、電気化学測定から界面近傍における $LiFePO_4$ 正極のリチウム脱挿入現象を調べた成果が報告されている。定電流充放電曲線の 3.5 V 付近に $LiFePO_4$ のリチウム脱離挿入反応に由来する電圧平坦部が観測されたことから、固体固体界面での充放電活性を確認している。室温および 60 °C において $Li_3PO_4/LiFePO_4$ 界面は、可逆的なリチウム脱挿入が進行し、副反応が観測されないことを示している。100 °C では Li_3PO_4 の酸化分解で界面相が形成し、反応抵抗が増加するものの容量は減少せず、可逆的に充放電可能であることを実証している。一方、125 °C では $LiFePO_4$ 自身が副反応に関与し、充放電不活性相に変化することが示唆されており、固体固体界面の安定温度域が明らかにされている。非劣化温度域のインピーダンス解析結果から、界面電荷移動過程の活性化エネルギーが 25.8 kJ mol^{-1} であり、有機電解液界面と比べて小さい値を有することを明らかにしている。$LiFePO_4$ 膜厚が増加するにつれて、リチウム脱挿入反応の過電圧が増加することから、界面素過程は $LiFePO_4$ 内過程よりも十分高速に進行すると考察している。膜厚が増加するにつれ、高レート脱離・挿入反応のいずれにおいても開始直後に大きな過電圧が観測され、その後減少する現象を見いだしている。さらに、リチウムイオン導電性に優れる硫化物電解質 Li_3PS_4 と $LiFePO_4$ の界面においても、室温で $LiFePO_4$ のリチウム脱離が進行することを明らかにしている。一方、硫化物電解質の酸化分解が生じ、急速なサイクル劣化を招くことから、電解質の電位窓拡張や界面層導入による界面安定性の向上が必要であると指摘している。

第 5 章“**General conclusion**”では、以上の結果を総括している。

これを要するに、本論文は、全固体リチウムイオン電池における $LiFePO_4$ 正極と固体電解質との界面現象を薄膜モデル電池の構築と電気化学特性評価から実測することに成功し、可逆的なリチウム脱挿入反応が進行することを明らかにした。全固体電池の材料選択および性能向上にとって有益な知見を与えるものであり、工学面の貢献が大きい。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ものと認められる。

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。