

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	梁 勝勲
論文題目	Hierarchical spatiotemporal analyses and the design of all-solid-state lithium-ion batteries (階層的時空間解析と全固体リチウムイオン電池の設計)		
(論文内容の要旨)			
<p>リチウムイオン二次電池は現在、最もエネルギー密度が高い蓄電池であり、電子機器などに広く利用されているが、電解質に可燃性の有機溶媒を用いているため、安全性に問題がある。今後、Society 5.0の実現に向けて、ドローンや電気自動車を本格的に普及させるためには、これらの動力源である蓄電池の安全性の向上が必要不可欠である。リチウムイオン二次電池の安全性の問題を解決するために、電解質を液体から硫化物固体電解質に置き換えた硫化物型全固体リチウム電池に期待が高まっている。しかし、硫化物型全固体リチウム電池には実用化に向けて、(1) 硫化物固体電解質の製造コスト、(2) 負極の出力特性、という2つの大きな課題が存在する。(1)は、硫化物固体電解質は通常、固相法により合成されているため、製造コストが高くなるという課題であり、固相法に代わる合成方法が求められている。(2)は、合剤電極中でのイオン輸送、黒鉛またはリチウム金属負極/固体電解質界面での分解生成物層が全固体電池の分極の原因となり、入出力特性を低下させるという課題である。</p> <p>本学位論文では、(1)の課題を解決するために、液相を用いた硫化物固体電解質の合成法に着目した。現状では、液相で合成した硫化物固体電解質は固相で合成したものに比べてイオン伝導度が小さくなるという問題がある。この問題を解決するために、高エネルギーX線回折(XRD)・二体分布関数(PDF)解析を用いることで、液相に使用する有機溶媒が硫化物固体電解質の結晶性とイオン伝導度に及ぼす影響を明らかにした。また、(2)の課題のうち、合剤電極中のイオン輸送抵抗低減のための指針を確立するために、X線Computed tomography(CT)法を用いることで、合剤電極中でのイオンパスと出力特性との関係を明らかにした。また、分極が大きな状態における合剤電極中の反応分布の可視化にも成功した。さらに、(2)の課題のうち、充放電時の黒鉛およびリチウム金属負極上で硫化物固体電解質の還元分解を抑制するため、黒鉛表面および硫化物固体電解質中へのハロゲン添加を行い、電気化学計測、X線吸収分光法、X線CT法を用いることで、その抑制機構を明らかにした。</p> <p>第1章では、現行のリチウムイオン二次電池との比較を通じて、全固体リチウム電池の特徴と研究開発動向を述べた。特に、全固体リチウム電池の分極の原因とそれを解消するためにこれまで行われてきた研究についてまとめた。第2章では、極性をパラメーターとしたエステル系の有機溶媒を用いた液相合成により、典型的な硫化物固体電解質</p>			

である $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を合成した。高エネルギーXRD・PDF解析を用いることで、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の結晶性とイオン伝導度と有機溶媒の極性ととの相関関係を解析した。その結果、有機溶媒の極性が小さいほど、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の結晶性は低下し、イオン伝導度が上昇することを明らかにした。酢酸ブチルを有機溶媒として用い、合成条件を最適化することで、液相合成法により、従来から用いられている固相法 ( $5.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) と同程度のイオン伝導度 ( $5.09 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) を達成した。第3章では、硫化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ へのハロゲン化リチウム (LiBr, LiI) 添加によるリチウム金属 dendrite 成長抑制効果を電気化学計測と種々の放射光計測により分析した。その結果、リチウム金属 dendrite 成長の抑制には、イオン伝導度の向上による電流密度分布の抑制と安定な界面層のイオン伝導度の向上の2つの要因が影響することを明らかにした。第4章では、充放電時における黒鉛負極上での硫化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の還元分解を抑制するために、熱力学的に安定なLiIを液相法により黒鉛表面に被覆を行い、その電気化学特性を評価した。最適化により、黒鉛表面をLiIで均一に被覆可能であり、LiI被覆黒鉛はLiI被覆をしていない黒鉛よりも高い放電容量を示すことを実証した。交流インピーダンス測定および軟X線吸収分光法を用いることで、LiI被覆により充放電時における硫化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の還元分解とそれに伴う界面抵抗増大が抑制されることで、黒鉛負極の電気化学特性が向上することを明らかにした。さらにLiI被覆は他の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ に限らず、他の硫化物固体電解質の分解抑制にも有効であることを実証した。第5章では、分極が大きな状態における黒鉛表面上でリチウム金属 (反応分布) 発生機構を明らかにするために、*operando* X線CTを用いて充電時における黒鉛合剤電極の直接観察を行った。その結果、マクロな現象として、合剤電極中でのリチウムイオンの伝導が律速となるため、集電体側よりも電解質側でリチウム金属の析出 (反応分布) が生じること、ミクロな現象として、黒鉛の二次粒子の曲率が高い部分においてリチウム金属の析出が優先的に起こることを明らかにした。第6章では、球状と薄片状で形状の異なる黒鉛を用いた合剤電極を作製し、圧力印加に対する黒鉛合剤電極のモルホロジー変化をX線CT法により捉えることでモルホロジーと入出力特性との関係を調べた。液体電解質を用いた場合、いずれの黒鉛を用いても入出力特性に差はないが、硫化物固体電解質を用いた場合には、薄片状黒鉛に比べて球状黒鉛の方が優れた入出力特性を示した。この差を明らかにするためにX線CT測定を行い、いずれの黒鉛においても圧力が小さい状態では、圧力印加により空隙量が小さくなるのに伴い、出力特性が向上することを明らかにした。圧力が十分に大きい状態では、イオン伝導パスとなる硫化物固体電解質の屈曲度の影響が大きく、球状の黒鉛に比べて薄片上の黒鉛を用いた場合の方が硫化物固体電解質の屈曲度は大きくなり、それによって出力特性が低下することを明らかにした。

第7章では結論と今後の課題について論じている。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

電気自動車等のグリーンモビリティ用途への応用の増加に伴い、リチウムイオン二次電池の大型化が必要となっている。電池は化学エネルギーを貯蔵しているため、大型化に伴い、安全性の問題が発生する。現状のリチウムイオン二次電池は、エーテルやエステル等の有機溶媒を電解質に用いているために、発火等の事故が発生している。リチウムイオン二次電池の安全性の問題を解決するために、電解質を液体から固体に置き換えた全固体リチウム電池に期待が高まっている。その中でもイオン伝導度に優れ、電極と電解質の界面形成が容易な硫化物固体電解質を用いた硫化物型全固体リチウム電池が特に注目されている。本論文では、X線吸収分光法、高エネルギーXRD・PDF解析、X線CT法を含む多様な放射光計測技術を用いて、全固体リチウム二次電池の特性支配因子を明らかにしている。本学位論文の各章は以下のようにまとめられる。

第1章では研究背景をまとめ、全固体リチウム電池の将来展望と現状の問題点として、硫化物固体電解質の製造コストの軽減、負極の出力特性の向上の必要性、という2つの大きな課題が存在することが述べられている。

第2章では、種々の有機溶媒を用いて典型的な硫化物固体電解質である $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の合成を行い、高エネルギーXRD・PDF解析を行うことで、有機溶媒が及ぼす $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の局所構造とリチウムイオン伝導度への影響を明らかにしている。合成条件を最適化することにより、液相合成により固相合成と同程度のイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を合成可能なプロセスを開発している。これは、安価で大量合成が可能な液相合成法で高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質の合成を可能にするものであり、実用化に向けての重要な研究であると高く評価される。

第3章では、硫化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ へハロゲン化リチウム $\text{LiX}$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )を添加した際のリチウム金属 dendrite 成長抑制機構を明らかにしている。リチウム金属 dendrite 成長の抑制には、固体電解質とリチウム金属負極界面において、固体電解質の還元分解により生じるハロゲン化リチウム層の形成により、継続的な固体電解質の還元を抑制する必要があることを明らかにした。さらに、生成したハロゲン化リチウム層のイオン伝導度の向上による電流密度分布の抑制も dendrite 成長抑制の重要な因子であることを示している。リチウム金属負極は高い放電容量を有するために将来の高エネルギー密度電池開発のための負極として注目されているが dendrite 形成という問題点があった。今回のこれらの結果は、全固体リチウム電池において、リチウム金属負極を使用するための重要な対策であると評価される。

第4章では、黒鉛負極に対してその表面にハロゲン化リチウムを被覆することで、充放電時における黒鉛表面上での固体電解質の還元分解を抑制し、入出力特性向上に

成功している。黒鉛に対して1-7 wt%のハロゲン化リチウムを添加した試料を調製し、5 wt%以上の条件下において黒鉛表面をハロゲン化リチウムで均一に被覆することが可能であり、5 wt %ハロゲン化リチウム被覆黒鉛はハロゲン化リチウム被覆をしていない黒鉛よりも高い放電容量を示すことを実証している。この結果は、様々な硫化物固体電解質における固体電解質／負極界面の選択肢を拡張するものである。

第5章では、分極が大きな状態において黒鉛表面上で発生するリチウム金属を *operando* X線CTにより直接観察し、その形成機構を明らかにしている。通常の充放電条件では、黒鉛へのリチウムイオンの挿入脱離反応が進行するが、分極が大きな条件では黒鉛表面へのリチウム金属の析出が進行し、安全上の大きな問題となっている。合剤電極中での固体電解質を通るリチウムイオンの伝導が律速となるため、合剤電極中の集電体側よりも固体電解質側でリチウム金属の析出が生じていること、黒鉛粒子の曲率が高い部分においてリチウム金属の析出が優先的に起こることを明らかにしている。この結果は、黒鉛負極中での反応分布の抑制法として重要である。

第6章では、形状の異なる黒鉛を用いた合剤電極を作製し、圧力印加に対する合剤電極のモルホロジー変化をX線CTにより観測することで、イオン伝導経路を可視化し、イオン伝導経路と入出力特性との関係を明らかにしている。圧力が十分に大きい状態では、イオン伝導パスとなる硫化物固体電解質の屈曲度の増加によるイオン伝導パスの長さの増加が分極の主原因であること、球状の黒鉛に比べて薄片上の黒鉛を用いた場合の方が硫化物固体電解質の屈曲度はより大きくなることを明らかにしている。この結果は、硫化物型全固体リチウム電池の合剤電極を設計する上で重要な知見であり、硫化物型全固体リチウム電池の実用化のためのプロセス設計に重要な知見を与えたものである。

本論文の研究成果は、社会的要請を満たすための次世代電池として期待される全固体リチウム二次電池の実用化に向けて大きく貢献するものである。特に硫化物系固体電解質を用いた全固体二次電池の作製プロセスに関した、1) 安価な液相合成法の適用が可能であることの実証、2) 合剤電極の性能支配因子の解明に関する成果は、実用的な波及効果大きい。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日以降