

京都大学	博士（工学）	氏名	程 建鋒 (Jianfeng Cheng)
論文題目	Interface Engineering of Solid-State Li Metal Batteries with Garnet Electrolytes (ガーネット電解質を用いたリチウム金属電池の界面工学に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は全固体リチウム電池を構築するための重要な課題の一つである固体-固体接合界面について、ガーネット型固体電解質 (LLZO) とリチウムコバルト酸化物 (LCO) に代表される正極材料を用いて調べたものであり、7章により構成されている。第1章の序論では、電気自動車用リチウムイオン電池の安全性に関する課題を示すことにより、全固体電池の重要性を示している。また、LLZOは高いイオン伝導性を有し、リチウム金属に対する耐還元性も高いことから、LLZOを用いる利点を示している。一方、酸化物を用いた全固体電池では、活物質と固体電解質の接合界面が良好ではなく、高抵抗になる課題を示し、本研究の背景を述べている。</p> <p>第2章ではLLZOと活物質間の接合を良好にするために、LLZOと溶媒和イオン液体を複合化させた柔軟な固体電解質膜を合成できることを示している。複合電解質中のイオン輸送抵抗を交流インピーダンス測定により調べた結果、低い活性化エネルギーを示すことを明確にしている一方、このイオン伝導は主に溶媒和イオン液体に起因することも示している。この複合膜を用いて、Li金属負極とLCO正極による電池を構築し、その特性を調べた結果、60°Cで低レートではあるが、良好な充放電反応を示すことを明らかにしている。</p> <p>第3章ではLLZO膜を作製するときのプレス圧とイオン伝導性について調べている。LLZOと溶媒和イオン液体を複合化させた電解質膜では、プレス圧が低いほうが多孔性を保持するために、高いイオン伝導性を示すことを明らかにしている。また、この電解質膜をリニアスイープボルタンメトリーで調べた結果、4.5 V以上の酸化耐性を有し、複合化による効果を明確にしている。この膜についてリチウム金属を用いた対称セルでリチウムの溶解析出反応を調べたところ、分極が大きく、複合膜のイオン伝導性をさらに向上させる必要があることも示している。</p> <p>第4章ではLLZOとポリマーを複合化させた電解質膜をセパレータとして用いたときの液系リチウムイオン電池の特性について調べている。比較のため、一般的な高分子セパレータおよび酸化アルミニウムとポリマーを複合化させた膜も用いている。これら3種類のセパレータの引火性および熱的安定性を調べた結果、LLZOセパレータが最も良い特性を示すことを明確にしている。また、電解液に対する濡れ性についてもLLZOセパレータが最も低い接触角を示し、高い濡れ性を有することを示した。LLZOセパレータのイオン伝導性は高分子セパレータと同程度であるが、正極材料の電気化学特性についてLLZOセパレータを用いて調べた結果、電解液と反応するため、正極特性が低減することを明らかにし、LLZOセパレータの課題も明確にしている。</p> <p>第5章では、LLZOと複合化させるイオン液体を溶媒和イオン液体からエチルメチルイミダゾリウム (EMI) 系イオン液体に変えることにより、電極特性がどのように変わるかを調べている。EMI系イオン液体を用いることにより、溶媒和イオン液体と比較してサイクル特性が向上することを明らかにしている。一方で、より高電位にするとサイクル特性が低減する。この要因として、EMI系イオン液体が酸化されること、および、集電体のアルミニウムがイオン液体により腐食されることに起因することも示している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	程建鋒 (Jianfeng Cheng)
<p>第6章では、LLZOを固体電解質膜として用い、LCOのコバルトの一部をMnおよびNiに置換したNi、Mn、Coの三元系酸化物（NMC）にホウ酸リチウム（LBO）を複合化させた正極、リチウム金属負極より全固体電池を構築し、その特性を調べている。まず、LBOと複合化した正極の特性について電解液を用いて調べた結果、複合化により放電容量の低減がわずかに認められたが、高い容量およびサイクル特性を示すことを明らかにしている。さらに、全固体電池でも電解液を用いたときと同等の放電容量を示し、LBOとの複合化が非常に効果的であることを示している。</p> <p>第7章では第6章と同様の全固体電池を構築し、そのレート特性と正極の厚みの相関性について調べている。電極厚みを薄くすることにより、利用率を向上させるとともに、レート特性が向上することを明らかにしている。また、作動温度を60°Cにすることで高い特性が得られることを示している。</p>			

氏名

程建鋒  
(Jianfeng Cheng)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は全固体リチウム電池を構築するための重要な課題の一つである固体-固体接合界面について、ガーネット型固体電解質 (LLZO) とリチウムコバルト酸化物 (LCO) に代表される正極材料を用いて調べたものであり、得られた結果は下記のとおりである。

1. LLZO と溶媒和イオン液体を複合化させた柔軟な固体電解質膜を合成できることを示した。複合電解質中のイオン輸送抵抗を交流インピーダンス測定により調べた結果、低い活性化エネルギーを示すことを明確にした。この複合膜を用いて、Li 金属負極と LCO 正極による電池の特性を調べ、60°C、低レート条件下では良好な充放電反応を示すことを明らかにした。

2. LLZO 膜を作製するときのプレス圧とイオン伝導性について調べた結果、LLZO と溶媒和イオン液体を複合化させた電解質膜では、プレス圧が低いほうが多孔性を保持するために、高いイオン伝導性を示すことを明らかにした。

3. LLZO とポリマーを複合化させた電解質膜をセパレータとして用いたときの液系リチウムイオン電池の特性について調べている。セパレータの引火性および熱的安定性を調べた結果、LLZO セパレータは良い特性を示すことを明確にした。一方、正極材料の電気化学特性について LLZO セパレータを用いて調べたところ、電解液と反応するため、正極特性が低減することを明らかにし、LLZO セパレータの課題を明確にした。

4. LLZO と複合化させるイオン液体を溶媒和イオン液体からエチルメチルイミダゾリウム (EMI) 系イオン液体に変えることにより、LCO 正極のサイクル特性が向上することを明らかにした。

5. LLZO を固体電解質膜として用い、LCO のコバルトの一部を Mn および Ni に置換した Ni、Mn、Co の三元系酸化物 (NMC) にホウ酸リチウム (LBO) を複合化させた正極、リチウム金属負極より全固体電池を構築し、その特性を調べている。全固体電池でも電解液を用いたときと同等の放電容量を示し、LBO との複合化が非常に効果的であることを示した。

6 および 7. LBO と複合化させた NMC を用いた全固体電池のレート特性は正極の厚みに強く相関することを明確にした。

以上、本論文では全固体電池の課題である電極と電解質の接合界面についてイオン液体を用いることにより良好に構築できることを明確にし、さらに、その電池特性を向上させるための設計指針を示したもので、新規な学術的知見をともなっている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

[要旨公開可能日: 2023 年 4 月 1 日以降](#)