

京都大学	博士（工学）	氏名	二井谷 啓太
論文題目	Development of Negative Electrodes for All-Solid-State Li-Ion and Na-Ion Batteries (全固体 Li イオンおよび Na イオン電池における負極の開発)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、全固体リチウムイオン電池および全固体ナトリウムイオン電池に用いる負極材料の高度化を目的とし、固体電解質の迅速合成法の開発ならびに負極界面における電気化学反応機構の解明を行ったものである。論文は序論および4章から構成され、硫化物系およびボロンハイドライド系固体電解質を用いた全固体電池における負極反応の速度論的特性と界面安定性を中心に体系的にまとめている。 序論の第1章では、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化の限界と安全性の課題を背景として、可燃性有機電解液を用いない全固体電池の重要性を述べている。さらに、リチウム金属負極や硫黄正極など高容量材料の実用化には固体電解質が鍵となることを指摘し、硫化物系固体電解質の高イオン伝導性と成形性の利点、ならびに界面安定性やデンドライト形成などの課題を整理している。また、ナトリウムイオン電池についても資源的優位性と高速充放電特性の可能性を示し、全固体化による性能向上の意義を明確にしている。 第2章では、硫化物系リチウムチオリン酸塩固体電解質の新規合成法として、マイクロ波支援溶液法を提案している。従来のボールミル法では数日を要していたアモルファス Li_3PS_4 の合成を、マイクロ波照射を用いることで約3時間に短縮できることを実証した。生成物についてはラマン分光法、X線回折、熱重量分析等により構造および相状態を詳細に解析し、アモルファス相の形成条件と溶媒協調体の脱離挙動との関係を明らかにした。さらに、交流インピーダンス測定により室温で約 0.1 mS cm^{-1} のリチウムイオン伝導率を示すことを確認し、迅速合成法としての有効性を示している。また、溶液法における結晶化制御の困難さについても検討し、今後の材料設計指針を提示している。 第3章では、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、リチウム金属負極の析出・溶解挙動を詳細に検討している。とくに、固体電解質のイオン伝導率と臨界電流密度との関係を明確にし、伝導率の向上がリチウムの浸入抑制に寄与することを示した。さらに、リチウム/固体電解質/リチウム対称セルにおける電圧挙動を解析し、界面安定性および過電圧の発生要因を明らかにした。加えて、硫黄正極と組み合わせた全固体リチウム-硫黄電池を構築し、高面積容量を達成することで、高エネルギー密度全固体電池の実現可能性を示している。 第3章では、ボロンハイドライド系固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池において、ハードカーボン負極との界面反応を検討している。ボロンハイドライド系固体電解質は高いナトリウムイオン伝導性を有するとともに、還元安定性に優れる特徴を持つ。本研究では、ハードカーボンとの界面抵抗が小さいことを示し、優れた高速充電特性を実証した。液体系電解液で問題となる溶媒和・脱溶媒和過程が存在しないことが、反応速度向上の一因であることを考察している。 第4章では、高比表面積ハードカーボンとボロンハイドライド系固体電解質の組み合わせにより、高容量かつ可逆的なナトリウム貯蔵が可能であることを示した。従来の炭酸エステル系液体電解液では大きな不可逆容量を示す高比表面積炭素が、固体電解質を用いることで安定に作動することを明らかにした。これは、固体電解質が炭素表面との副反応を抑制し、安定な界面を形成するためであると			

京都大学	博士（工学）	氏名	二井谷 啓太
考察している。本結果は、固体電解質の採用により炭素材料設計の自由度が大きく拡張されることを示すものである。 以上のように、本論文は固体電解質の迅速合成法の確立、リチウム金属負極の臨界電流挙動の解明、ならびにボロンハイドライド系固体電解質を用いたナトリウム電池負極界面の新規知見を示したものであり、全固体電池の高性能化および材料設計指針の確立に重要な学術的成果を与えるものである。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、全固体リチウムイオン電池および全固体ナトリウムイオン電池における負極材料および固体電解質の開発を行い、固体電解質の合成手法の高度化と負極界面における電気化学反応機構の解明を体系的に進めたものであり、その成果は以下のとおりである。

1. 硫化物系リチウムチオリン酸塩固体電解質の合成法として、マイクロ波支援溶液法を確立し、従来数日を要したボールミル法に比べ大幅な合成時間短縮を達成した。得られた生成物について、ラマン分光法、X 線回折測定、熱重量分析および交流インピーダンス測定を用いて詳細な構造解析とイオン伝導特性評価を行い、室温で実用水準に達するリチウムイオン伝導率を有するアモルファス Li_3PS_4 を短時間で合成可能であることを示した。

2. 硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、リチウム金属負極の析出・溶解挙動を体系的に検討した。固体電解質のイオン伝導率とリチウム金属の臨界電流密度との間に明確な相関があることを示し、伝導率向上がリチウムの浸入抑制および短絡耐性向上に寄与することを明らかにした。また、対称セルでの電圧挙動解析を通じて界面安定性および過電圧発生要因を整理し、さらに硫黄正極と組み合わせた全固体リチウム-硫黄電池において高面積容量を実証することで、高エネルギー密度全固体電池実現への具体的可能性を示した。

3. ボロンハイドライド系固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池において、ハードカーボン負極との界面反応および反応抵抗を詳細に評価した。その結果、界面抵抗が小さく、優れた高速充電特性を示すことを明らかにした。

4. 高比表面積ハードカーボンを負極に用いた場合においても、ボロンハイドライド系固体電解質を組み合わせることで可逆的な高容量反応が可能であることを示した。本成果は、固体電解質の利用が炭素材料設計の自由度を拡張し得ることを示す重要な知見である。

以上の成果は、固体電解質合成技術、リチウム金属負極の臨界電流現象、ならびにボロンハイドライド系固体電解質を用いたナトリウム負極界面反応に関する理解を深化させるものであり、全固体電池の高性能化および実用化に向けた材料設計指針を与える点で学術的・工学的意義は大きい。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8年2月18日、論文内容およびこれに関連する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。

なお、本論文は京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：2026年4月1日以降