

京都大学	博士（工学）	氏名	HACATR JAN SCHANTH
論文題目	Studies on the Electrochemical Performance of Conversion and Intercalation Cathodes Using Solid-State Electrolytes（固体電解質を用いたコンバージョン型およびインターカレーション型正極の性能向上）		
（論文内容の要旨）			
本論文は、コンバージョン型およびインターカレーション型正極材料に固体電解質を適用したときの電気化学特性を調べたもので、序論および4章ならびに総括より構成され、遷移金属フッ化物および硫化物正極における反応機構、構造変化、界面安定性ならびに高温作動特性を中心に研究をまとめている。 序論の第1章では、電気自動車および再生可能エネルギーの導入拡大に伴う高エネルギー密度蓄電池の重要性を述べ、従来の液系リチウムイオン電池が有する安全性およびエネルギー密度の制約について整理している。特に、遷移金属フッ化物（FeF₃、CuF₂）および硫化物（CuS）などのコンバージョン型正極材料は多電子反応に基づく高容量を示す一方で、電気伝導性の低さ、大きな体積変化、活物質溶出、副反応、電圧ヒステリシスといった課題を有することを俯瞰している。また、ハロゲン化物系固体電解質の電気化学安定窓、イオン伝導特性、ならびにリチウム金属との界面反応の問題点を整理し、固体電解質を導入することによりこれらの課題を克服し得る可能性について述べ、本研究の位置づけを明確にしている。 第2章では、フッ化物系ハロゲン化物固体電解質を用いた FeF₃複合正極における高負荷化および高エネルギー密度化を検討している。炭素添加量を系統的に変化させた電極の電気化学特性を詳細に評価し、電子伝導ネットワークの形成と反応可逆性との相関を明確にしている。さらに、X線吸収分光法（XAS）による化学状態解析および FIB-SEM 観察による断面構造解析を行い、充放電に伴う活物質の分布変化および相分離挙動を明らかにした。その結果、固体電解質環境下では反応生成物の空間的不均一性が緩和され、高温条件下においても安定した容量発現が可能であることを示している。また、Ragone プロットによりエネルギー密度および出力密度を評価し、全固体電池系における高エネルギー密度化の可能性を定量的に示している。 第3章では、CuS を正極とする全固体電池系において、固体電解質中での Cu の移動性に着目し、可逆的コンバージョン反応の実現可能性を検討している。充放電特性の詳細な評価に加え、FIB-SEM 観察により充放電に伴う電極内部構造の変化を追跡するとともに、Cu K-edge XAFS 解析により Cu の酸化還元挙動を明確にした。その結果、固体電解質環境下では反応生成物が比較的均一に分布し、反応の可逆性およびサイクル安定性が向上することを示している。 第4章では、CuF₂正極にハロゲン化物系固体電解質を適用し、液系電解質で顕在化する Cu 溶出および電解液分解の抑制効果を検討している。電気化学測定および XAS 解析を通じて、固体電解質導入により反応経路が安定化し、電圧ヒステリシスの低減と充放電可逆性の改善が得られることを明らかにした。また、FIB-SEM による構造観察から、体積変化に伴う界面劣化が抑制されることを示し、固体電解質が界面安定化に寄与することを明確にしている。 第5章では、高濃度液体電解質をナノ多孔質ゼオライト（Faujasite）により固化する手法を提案し、固体型電池への応用可能性を検討している。電解質の構造解析および半電池評価を行った結果、濡れ性の改善およびリチウム輸率の向上が確認され、イオン輸送特性の改善に寄与することを示してい			

京都大学	博士（工学）	氏名	HACATRJAN SCHANTH
る。この結果は、液体系と固体系の長所を統合した新たな電解質設計指針を示すものである。 以上より、本論文は固体電解質を導入することにより、コンバージョン型正極材料の反応機構および界面挙動を多角的に解析し、高温作動型全固体電池の高性能化に向けた具体的指針を提示したものであり、当該分野において重要な学術的知見を与える研究成果である。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、コンバージョン型およびインターカレーション型正極材料に固体電解質を適用したときの電気化学特性を体系的に調べ、反応機構、構造進化および界面安定性の観点からその高性能化の指針を明らかにしたものである。特に、ハロゲン化物系固体電解質を導入することにより、従来の液系電解質では克服が困難であった高温作動特性の向上、反応可逆性の改善、ならびに界面安定化を実証した点に本研究の独創性と学術的意義が認められる。得られた成果は下記のとおりである。

1. フッ化物系ハロゲン化物固体電解質を用いた FeF_3 複合正極において、高負荷条件下でも安定した容量発現が可能であることを示し、炭素添加量と電子伝導ネットワーク形成が反応可逆性に与える影響を明確にした。さらに、X 線吸収分光法および FIB-SEM 解析により、充放電に伴う構造変化および活物質分布を詳細に解析し、固体電解質環境下では反応生成物の空間的不均一性が抑制されることを明らかにした。

2. CuS 正極を用いた全固体電池系において、固体電解質中での Cu の移動性に着目し、可逆的コンバージョン反応の実現可能性を示した。電気化学特性評価に加え、FIB-SEM および Cu K-edge XAFS 解析を通じて充放電に伴う構造および化学状態の進化を明らかにし、固体電解質環境が反応均一性およびサイクル安定性向上に寄与することを示した。

3. CuF_2 正極にハロゲン化物系固体電解質を適用することにより、液系電解質で顕在化する Cu 溶出および電解液分解を抑制し、充放電可逆性の改善を達成した。電気化学測定および XAS 解析の結果から、固体電解質導入により反応経路が安定化し、電圧ヒステリシスが低減されることを明らかにした。また、構造観察により体積変化に伴う界面劣化の抑制を確認し、固体電解質が界面安定化に果たす役割を具体的に示した。

4. 高濃度液体電解質をゼオライトにより固化する新規手法を提案し、濡れ性およびイオン輸送特性の改善効果を示した。本成果は、液体系と固体系の長所を融合する新しい電解質設計概念を提示するものであり、今後の全固体電池研究に新たな展開をもたらす可能性を有する。

以上、本論文は固体電解質を積極的に活用することにより、コンバージョン型正極材料における反応機構、構造進化および界面安定化機構を体系的に明らかにしたものである。得られた成果は新規性および独創性を有し、全固体電池の高エネルギー密度化および高温作動化に向けた基盤的知見を提供するものである。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 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](#)