

学位論文審査結果の概要

氏名	武志俊（ぶしくん）
学位論文審査委員氏名	主査 官国清
	副査 阿布里提
	副査 吉田 曉弘
	副査 佐藤 裕之
	副査 長瀬 智行
論文題目	Development of solid electrolyte materials for solid-state lithium batteries (全固体型リチウム二次電池用電解質材料の開発)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>固体電解質（SE）を用いた全固体リチウムイオン二次電池（SSLB）は、従来の液体電解質型リチウムイオン電池よりも高い安全性、優れた電気化学サイクル特性、長期安定性などの利点があることから大きな注目を集めており、これまでに酸化物、硫化物、ポリマー、有機無機ハイブリッド電解質などのさまざまなSEがSSLB向けに開発されている。しかし、SSLBは未だ商用化されていないのが現状である。本研究は、SSLB向けの新規高性能SEを開発することを目的とし、特にさまざまな添加剤を用いた固体硫化物電解質と固体高分子電解質の性能向上により、高いイオン伝導度、優れた電気化学安定性と熱安定性及び高い充放電性性能を有するSEの開発を試みた。また、SEの性能に大きな影響を与えるイオン伝導のメカニズムと構造の関連性を解明し、より高いイオン伝導率と安定性を有するSEの開発に向けた新たな可能性を示した。本論文は英語で書かれており全部で6章から構成されている。</p> <p>第1章には、酸化物、硫化物、ポリマー及び有機無機ハイブリッドSEの現状、課題解決に向けた取り組みについてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章には、本研究で用いたSEの調製方法、SEの物理化学的特徴及び電気化学特性の評価方法、得られたSEを用いて組み立てたSSLBの評価方法及び第一原理計算によるSEのイオン伝導メカニズムの解明方法などを記している。</p> <p>第3章には、高エネルギーボールミリングとアニーリングによるSeS_2 ドープ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$（LPS）硫化物系ガラスセラミック電解質（$70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x) \text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{SeS}_2$（$x = 0, 0.3, 0.5, 1, 3, 5$））の調製とこれを用いて作成したSSLBの性能評価について記した。電解質の構造、イオン伝導率及び電気化学的安定性の調査及び第一原理計算に基づいて、LPS 複合材料のフレームワークに P_2S_5 の一部を少量の SeS_2 に置き換えることによってイオン伝導性が大幅に向上することを明らかにした。特に、$70\text{Li}_2\text{S} \cdot 29\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{SeS}_2$ ガラスセラミックは、20°Cで $5.28 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高い導電率と $24.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の低い活性化エネルギー及び高い電気化学的安定性を示した。また、$70\text{Li}_2\text{S} \cdot 29\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{SeS}_2$ 電解質と硫黄低減化した酸化グラフェン（S-rGO）複合電極に基づいて組み立てられたSSLBは、低温で優れた充放電容量とサイクル安定性を示した。さらに、電気化学インピーダンス分光法（EIS）分析およびSSLB断面観察により、電極と固体電解質間の界面抵抗や界面変化なども明らかにした。</p>	

第4章には、細孔性リン酸ニッケル (VSB-5) ナノロッドをフィラーとして使用した、新規ポリエチレンオキシド (PEO) -リチウムビス (トリフルオロメチルスルホン) イミド (LiTFSI) -ナノコンポジットベースの固体高分子電解質の調製とこれを用いて作成した SSLB の性能評価について記した。得られた PEO-LiTFSI-3%VSB-5 固体高分子電解質は、30°Cで $4.83 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高いイオン伝導度と、Li/Li⁺に対して約 4.13 V までの電気化学的安定性を示した。VSB-5 の添加により生じた VSB-5 と PEO-LiTFSI 間の相互作用に伴い PEO の結晶化度が低下したことが、イオン伝導率向上の要因と考えられる。また、この固体電解質ではリチウム金属アノードへの適合性が改善されており、リチウムデンドライトの成長が効果的に抑制された。PEO-LiTFSI-3%VSB-5 固体高分子電解質を用いて組み立てられた LiFePO₄/Li バッテリーは、PEO-LiTFSI 電解質を用いたものよりも優れたレート特性と高いサイクル安定性を示した。以上のことから、この新型の固体高分子ハイブリッド電解質は、リチウム金属電極を用いた SSLB への適用が有望視される。

第5章には、ロッド状の Zn₂(OH)BO₃ 粒子を PEO に複合化した固体高分子電解質について記した。

本材料は、ロッド状の Zn₂(OH)BO₃ の合成及び粉砕プロセスと、それに続く加熱処理プロセスとロールプレスプロセスでポリエチレンオキシド (PEO) を複合化することで得た。棒状の Zn₂(OH)BO₃ 粒子の添加量が電解質のイオン伝導度に及ぼす影響を系統的に調査した結果、棒状の Zn₂(OH)BO₃ 粒子を 10mol% 添加した際に、30°Cで $2.78 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高いイオン伝導度が得られた。また、イオン伝導度の向上は、PEO 結晶化度の低下や Zn₂(OH)BO₃ 粒子と PEO の界面での Li イオン移動経路の増加などが原因であると考えられた。さらに、この最適な固体複合電解質は、Li/Li⁺に対して 4.51 V までの広い電気化学的安定ウィンドウと、優れたリチウム金属アノードに対する安定性、優れた熱安定性も示した。

第6章は結言であり、本論文で明らかにした知見をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約すると、本論文には三種類の新規固体複合電解質の開発に関する研究成果がまとめられており、得られた知見は、固体電解質の実用化技術開発に大きく寄与するものと考えられる。

本研究の成果は、学位論文の基準を満たす内容を有するものとして、合格に相当すると認められる。

学位論文の基礎となる参考論文

1. **Zhijun Wu**, Zhengkun Xie, Akihiro Yoshida, Xiaowei An, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Novel SeS₂ doped Li₂S-P₂S₅ solid electrolyte with high ionic conductivity for all-solid-state lithium sulfur batteries (全固体リチウム硫黄電池用の高いイオン伝導率を備えた新規 SeS₂ ドープ Li₂S-P₂S₅ 固体電解質), *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020) 122419.
2. **Zhijun Wu**, Zhengkun Xie, Akihiro Yoshida, Jing Wang, Tao Yu, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Nickel phosphate nanorod-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for solid-state lithium batteries (リン酸ニッケルナノロッドで強化されたポリエチレンオキシドベースの固体リチウム電池用複合ポリマー電解質), *Journal of Colloid and Interface Science*, 565 (2020) 110-118.
3. **Zhijun Wu**, Zhengkun Xie, Akihiro Yoshida, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, "Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review (全固体リチウム電池におけるさまざまな固体電解質の限界：批評的レビュー)", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 109 (2019) 367-385.