

## < 論文審査要旨 >

### 全固体電池を構成する材料・界面関連の分析研究

平岡 紘次

主査：関 志朗

本博士論文の本審査を 2023 年 9 月 30 日（土）、八王子校舎 4-201 教室において、主査、副査 4 名及び 31 名の聴講者の立ち合いの元、15 時より実施した。発表 60 分、質疑 60 分の公聴会の後、主査及び 4 名の副査での審査委員会を行い、既に査読付き学術論文 3 報として成果は既に発表されており、申請者の博士論文は博士（工学）の学位を申請するに十分な内容を含むと判断された。

（2024 年度前期の学修進捗により、筆頭著者としての査読付き学術論文は計 4 報となった。）

本博士論文では、元素戦略に則ったキャリア選定により、高エネルギー密度・資源性・安全性が期待できる高分子系・硫化物系・酸化物系全固体電池を対象とした固体電解質の設計に加えて、動的状態下での分析技術の構築・適用により構成材料及びこの界面毎に生じる反応について取り纏めた。本論文では高性能固体電解質の基本設計を足掛かりに、電気化学計測を基軸とした分光・電子顕微鏡技術の組み合わせにより、電池内部における種々の反応過程を直接的且つ総合的に捉えることで、高エネルギー密度・資源性・安全性を有する全固体電池系の構築に向けた分析手法の構築を目的とした。

第 1 章では、脱炭素による持続可能社会実現が世界の共通課題となる中、国内の電力需給を整理した上で、再生可能エネルギーの電力貯蔵デバイスとしての蓄電池、及びこれに資する電池系を挙げ、充放電下の反応抽出が期待できる分析技術を纏めた。

第 2 章では、柔軟性を有する高分子固体電解質とイオン伝導性の高い無機固体電解質 (NZSP) の双方の利点を活かした高分子 / 無機複相固体電解質 (CSE) を創製し、物理化学・電気化学的評価に加えて、及び硫黄系・層状酸化物の其々を正極活物質とした全固体 Na 系電池用電解質としての動作実証及び内部抵抗因子の抽出を行った。全固体 Na 系電池の内部抵抗低減による更なる高性能化に向け、電極/電解質界面の最適設計が重要との指針を得た。

第 3 章では、種々のカチオン伝導性 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 高分子固体電解質 (SPE) の創製、及びカチオン種毎の物理化学・電気化学・電極界面特性の系統的理解を目的とした。各金属塩を含む SPE では、高分子内の自由体積に相関するガラス転移温度が、Mg 系 < Li 系 < Na 系 < Ca 系の順で確認された。イオン半径は  $\text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ \approx \text{Ca}^{2+}$  の順で大きくなり、電荷密度が高い程、カチオン - エーテル酸素間の相互作用が強く、これがガラス転移温度

の序列に影響を与えたと考えられた。各 SPE のイオン伝導度はカチオン価数毎に同程度の値が全温度域で観測され、電荷密度の高い 1 価系より 2 価系で低い値を示したため、熱物性の結果を支持した。SPE のイオン伝導度と界面抵抗、活性化エネルギーはカチオン種毎に大きく異なり、電気化学反応下における界面反応の理解が非 Li 系全固体電池構築の重要因子と見出された。

第 4 章では、反応進行下における Li・Na 系高分子固体電解質内部の濃度変化に基づくイオン輸送特性の評価を目的とし、これを観測可能なオペランドラマン分光計測手法を構築した。電極反応に伴う電解質内部の濃度変化を結合状態として観測できるラマン分光計測を、Li 系・Na 系 SPE 膜及び [Li|SPE|Cu]セルと[Li, Na|SPE|Li, Na]対称セルの断面に適用し、電極反応に伴う SPE 中のイオン輸送過程及び定常状態を反映する傾向から、安定な溶媒和構造に由来する反応進行下のイオン輸送過程を確認できたと結論付けた。

第 5 章では、高イオン伝導性及び加工性を有する硫化物系全固体 Li 電池の充放電走査に伴う負極反応の抽出を目的に、オペランドラマン分光計測を適用した。基礎的電気化学・充放電特性の評価より、負極層への Ag 粒子添加が電池の内部抵抗、及び安定な金属 Li の析出 / 溶解反応を促進する結果を得た。また、Ag-Li 系合金等の連続的な存在により、短絡が抑制されている結果を得た。従って、オペランドラマン分光計測手法は電解質内部のイオン輸送だけでなく、電極層の構造変化や短絡機構の推定にも寄与可能であると見出された。

第 6 章では、酸化物系全固体 Na 電池における充放電反応の全体像把握に向け、オペランド走査電子顕微鏡 – エネルギー分散型 X 線分光 (SEM – EDS) / ラマン分光計測と飛行時間型 – 二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)の組み合わせにより、マルチスケール分析を構築し、反応場のスケール毎における元素分布及び構造変化の抽出を通じた基礎的/包括的理解を目的とした。同一電池において、SEM-EDS 及びラマン分光計測を適用することで、 $\mu\text{m}$  スケールでの Na 濃度変化、原子スケールでの結合状態・構造変化の相補的評価を試みた。オペランド SEM-EDS では、正・負極層内において、 $\mu\text{m}$  スケールで Na 量が充電/放電に伴い其々で可逆的に増減し、電極反応及び活物質の挿入/脱離過程による Na 濃度変化を反映する結果が得られた。オペランドラマン分光計測より、正極層の活物質由来のピーク強度が充放電に伴い可逆的に変化し、ピーク面積は充電/放電過程で明確に上昇/低下する傾向を示し、Na の挿入/脱離に基づく原子スケールでの結晶構造変化を反映した。TOF-SIMS では、構成材料の粒子形状に沿った精密な元素分布が nm スケールで観測された。特に、固体電解質層内では粒子内と粒界領域で異なる Na 分布が確認され、充放電反応下の Na 伝導経路が推定された。従って、本マルチスケール分析は、スケール・位置に即した元素分布/分光計測手法を組み合わせ、反応進行下の各反応場を基礎的且つ包括的に評価可能となり、全固体電池における充放電反応の全体像把握に強く寄与する分析技術と見出された。

第 7 章では総括として、動的状態下におけるオペランド計測は構成材料 (電極・電解質・界面)のイオン輸送特性や構造、反応速度が絶えず変化する充放電反応を直接観測できる分析手法と期待され、電池内部の各反応過程を総合的に捉えることで実態に即した材料・セル

設計指針の抽出を介した、高エネルギー密度・資源性・安全性を備えた全固体電池系に向けた学理構築が可能と結論付けた。

以上のように、本論文は全固体電池をターゲットとする電気化学ならびに分析化学の分野の発展に貢献する研究成果をまとめたものであり、学術的に高く評価できる。

したがって、本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認める。

2023 年 10 月 3 日

## 平岡 紘次氏 博士学位論文 学外審査委員所見

岩手大学理工学部 客員教授

一般財団法人ファインセラミックスセンター 主席研究員

山本 和生



本論文は、高いエネルギー密度と高い安全性などを兼ね備える全固体電池について、高分子系、硫化物系、酸化物系といった幅広い電池系をターゲットに、それらの高性能化に寄与する因子を明らかにするとともに、オペランドラマン分光法を中心とする高度分析評価法の開発と応用についてまとめたものである。

第1章では、全固体電池で使用されるLiやNaの資源性やコストの違い、また、全固体電池の主な種類（酸化物系、硫化物系、高分子系）についての長所短所などを述べている。さらに、非平衡状態評価とそれを可能にするオペランド計測手法の重要性について述べている。

第2章では、Naイオン伝導性のセラミックスNZSPと高分子を混合させたフレキシブルな高分子系固体電解質を用いて低温動作する電池を作製し、ACインピーダンスや充放電測定結果から、電池反応の律速要因を明らかにしている。

第3章では、2価カチオン伝導性の高分子固体電解質の研究にも応用展開し、イオン種の違いによる電極界面反応の系統的な評価を行っている。

第4章では、LiイオンやNaイオン伝導性高分子系固体電解質を用いた電池に対して、独自の電気化学セルを用いてオペランドラマン分光法を適用し、電池の非平衡状態におけるイオン種とTFSAアニオンの関係を詳細に分析・評価している。

第5章では、硫化物系の固体電解質を持った全固体Liイオン電池に対して、オペランドラマン分光法を適用し、充放電によって微短絡する要因を、光学顕微鏡による画像とラマン分光によるスペクトルから詳細に解析し、そのメカニズムを明らかにしている。

第6章では、酸化物系の固体電解質を持った全固体Naイオン電池に対して、オペランドラマン分光法だけでなく、オペランドSEM-EDSによるNa濃度分布の変化やTOF-SIMSを用いた元素分析を行い、幅広い測定手法を交えたマルチスケールな解析を行っている。

以上の研究成果をまとめた筆頭論文として現時点で3報掲載しており、また、共著の論文も9報（うち、第二著者としての論文が7報）掲載しているため、国内外の学会発表と共に十分な研究実績を有している。さらに、多種多様な全固体電池に関する幅広い知識や、世界で競える分析技術と解析能力もすでに有している。よって、同氏を「博士」の学位に値すると判断する。