

2023年8月16日

豊橋技術科学大学長 殿

電気・電子情報工学専攻
学位審査委員会
委員長 服部 敏明

論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、博士学位論文審査を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	Radian Febi Indrawan		学籍番号	第 209204 号
申請学位	博士 (工学)	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 電気・電子情報工学専攻	
博士学位論文名	Effects of Oxide Incorporation into Sulfide Solid Electrolytes and Development of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries (硫化物系固体電解質への酸化物導入の効果と全固体電池の開発)			
論文審査の期間	2023年7月13日 ~ 2023年8月15日			
公開審査会の日	2023年8月1日	最終試験の実施日	2023年8月1日	
論文審査の結果*	合格		最終試験の結果*	合格
審査委員会(学位規程第6条)				
学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。				
委員長	武藤 浩行			
委員	稲田 亮史			松田 厚範
			印	
			印	印

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

論文内容の要旨

本論文では、次世代電気自動車や電力供給を制御するスマートグリッドへの応用に向けて、全固体リチウムイオン電池 (ASSLiB) のキーマテリアルとなる固体電解質を開発している。ASSLiB は、エネルギー密度が高く、安全で高速充電が可能である。本論文は、液相法を用いて硫化物系固体電解質に酸化物を導入し、その影響を調べると共に ASSLiB の特性向上を行っており、全5章から構成されている。

第1章では、研究の背景、固体電解質の種類・特徴と合成手法、さらに研究目的をまとめている。第2章では、液相加振法による $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI-Li}_3\text{PO}_4$ 系固体電解質の合成とその電気化学特性評価を行っている。組成と熱処理温度が電解質の構造や特性に及ぼす影響を明らかにし、得られた固体電解質が、優れた耐還元性を有することを見出している。第3章では、高い導電率を有するアルジロダイト型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質の液相合成に焦点を当てている。特に、溶媒の種類が電解質の酸化副反応に及ぼす影響を詳細に調べ、溶媒と熱処理条件の最適化を行うことによって非常に高い導電率を有する $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の合成に成功している。第4章では、アルジロダイト型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質における酸素ドーピング量の制御に主眼を置いている。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の電気化学的性能をさらに高めることができる最適な酸素ドーピング量を決定するために、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ に P_2O_5 を添加する方法を採用している。その結果、電解質の特性を向上させるためには、リンP原子の周りに酸素Oと硫黄Sが両方配位した構造単位の生成が重要であることを明らかにしている。第5章では、前章までの実験結果と議論を総合的にまとめると共に、得られた知見の重要性を明示している。さらに、今後の研究の可能性についても展望している。

審査結果の要旨

再生可能エネルギーの有効利用や電気自動車の本格普及に向けて、高いエネルギー密度を有し、安全なASSLiBの開発が非常に重要である。本論文では、電気化学的安定性や高い導電率を有する固体電解質を、量産性に優れた液相法によって合成し、全固体電池特性を評価している。

プロピオン酸エチルを溶媒に用い、出発物質をジルコニアボールと共に加振する液相加振法を用いて $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI-Li}_3\text{PO}_4$ 系固体電解質を合成した。不活性アルゴン雰囲気中、 130°C で2時間熱処理した最適組成の $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-50LiI-10Li}_3\text{PO}_4$ (mol%) は、室温で 0.85 mS cm^{-1} の高い導電率を示し、Li負極に対する耐還元性が著しく向上することを初めて見出した。また $^{31}\text{P-MAS-NMR}$ の測定結果などから、 $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ および POS_3^{3-} アニオンが生成していることを明らかにした。これらの結果は、 Li_3PO_4 添加によって $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$ 系固体電解質中に生成したPにOとSの両方が配位したオキシスルフィドアニオン $\text{PO}_x\text{S}_y^{3-}$ が、固体電解質の電気化学的性能を向上させるために有効であることを示す重要な知見である。

アセトニトリル (ACN) とプロパンチオール (PTH) の混合溶媒を用いて、出発物質を完全に溶解させる溶液法によってアルジロダイト型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質を合成した。構造中に酸素を含まないACN-PTH混合溶媒を使用することで、副反応生成物を含まない高純度な $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の合成が可能になった。不活性アルゴン雰囲気中、 550°C で10時間熱処理して得られた $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ は、室温で 2.75 mS cm^{-1} の非常に高い導電率を示し、これまで報告されている液相法で合成された $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の中で最も高い値を達成した。

さらに、ACN-PTH混合溶媒による溶液法を用い、出発物質に P_2O_5 を加えることで酸素ドーピング $\text{Li}_6\text{PS}_{5-x}\text{O}_x\text{Cl}$ ($x = 0.125, 0.25$) 固体電解質の合成に初めて成功した。 $^{31}\text{P-MAS-NMR}$ の測定結果などから、酸素ドーピングによって生成した POS_3^{3-} アニオンが、電解質表面での化学反応を抑制するために、電気化学安定性が向上することが示唆された。特に、 $\text{Li}_6\text{PS}_{4.875}\text{O}_{0.125}\text{Cl}$ は、全固体電池において優れた充放電特性、高い容量保持率、および良好な可逆性を示した。また、これらの結果は、提案する $\text{PO}_x\text{S}_y^{3-}$ の界面安定化作用の妥当性を支持するものであった。

本論文の成果は、ASSLiB を構築する上で重要となる硫化物系固体電解質の電気化学的安定性を向上するための有用な指針を与えるものであり、工学的にも学術的にも価値が高い。以上により、本論文は博士 (工学) の学位論文に相当するものと判断した。

(各要旨は1ページ以上可)