

2026年 2月 17日

豊橋技術科学大学長 殿




学位審査委員会
委員長

八井 崇



論文審査，最終試験及び学力の確認の結果報告

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	松田 麗子		
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	Building up all-solid-state lithium batteries using sulfide solid electrolytes via liquid phase process（液相法による硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム電池の構築）		
論文審査の 期間	2026年 1月 15日 ～		2026年 2月 16日
公開審査会 の日	2026年 2月 6日	最終試験の 実施日	2026年 2月 6日
論文審査の 結果*	合格	最終試験の 結果*	合格
学力の確認日	2026年 2月 6日	学力の確認の 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，最終試験及び学力の確認を行い，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 稲田 亮史  委員 武藤 浩行  水嶋 生智  印 印 印			

※論文審査の結果，最終試験の結果及び学力の確認の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

論文内容の要旨

難燃性の固体電解質を用いる全固体リチウム電池は、従来の有機系電解液を用いたリチウム電池と比較して高い安全性を有するため注目されている。硫化物固体電解質は、高いイオン伝導性と可塑性のために全固体リチウム電池の電解質として期待されている。本論文では、液相法によって硫化物固体電解質を合成すると共に、液相プロセスの特長を生かした全固体リチウム電池を構築しており、全7章で構成されている。

第1章では、リチウムイオン電池開発の歴史と基本構造についてまとめている。第2章では、液相加振 (LS) 法による硫化物固体電解質の作製と特性評価を行っている。第3章では、液相法によって正極活物質や負極活物質に硫化物固体電解質をコーティングする手法を開発し、電池性能の向上を実現している。第4章では、イオン交換 (IE) 法による、大気安定な硫化物固体電解質の作製と特性評価を行っている。第5章では、電解質スラリーにガラスファイバを添加するシート化技術を提案している。第6章では、大容量負極材料であるシリコンに着目し、液相から作製した固体電解質を用いて全固体電池を構築している。最後に第7章では、各章で得られた知見を総括し、今後の展望についても記述している。

審査結果の要旨

全固体電池を構築するためのキーマテリアルである硫化物固体電解質は、従来熔融法やメカニカルミリング法で作製されてきたが、実用化に向けて量産性に優れた液相合成法の開発が求められている。本論文では、液相から硫化物固体電解質と電極複合体を作製する新しい手法を開発し、全固体電池を構築するための重要な設計指針を得ている。

有機溶媒からの硫化物固体電解質の合成では、LS法によって $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (LPSI) を作製し、耐還元性に優れることを明らかにしている。また、LS法における溶媒中の Li_2S と P_2S_5 の反応機構に基づいて、活物質表面にLPSIを析出させる核成長 (SEED) 法を新規に考案し、正極活物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) や負極活物質グラファイト (Gr) 粒子表面にLPSIをコーティングすることで電極複合体を作製し、電池充放電特性の向上に成功している。また、SEED法によって活物質にLPSI極薄コーティングを行い、導電率が高い $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSCI) と複合化する手法 (ヘテロ複合化) により、電池の充放電サイクル安定性とレート特性の大幅向上を達成している。一方、水溶液からの硫化物固体電解質の合成では、IE法と凍結乾燥法によって大気安定性に優れる Li_4SnS_4 (LSS) や $(100-x)\text{Li}_3\text{SbS}_4 \cdot x\text{LiI}$ (LSbSI) 固体電解質の作製に成功している。LSSは室温で $1.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示し、大気暴露後も加熱によって再生可能で、NMC正極複合体用固体電解質として有用であることを示している。LSbSIは、 $x = 40 \text{ mol\%}$ の場合に、 50°C 付近から急激に導電率が増大し、 65°C で $8.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ に達する興味深い挙動を見出している。電池構成材料のシート化では、シリカファイバを補強材とする手法によってLPSIやLPSCIの電解質シート (厚さ約 $60\mu\text{m}$)、NMC正極複合体およびGr負極複合体シートを作製し、これらを積層して全固体電池を構築している。さらに、固体電池の高エネルギー密度化に向けて大容量シリコン負極の性能を評価し、シリコン表面の Li_2O 生成による劣化挙動を明らかにした。

本論文で開発したLS法およびIE法は量産性に優れた電解質の製造法であり、SEED法、ヘテロ複合化およびシート化技術は、全固体電池の充放電特性とエネルギー密度を向上させる有用な手法である。これらの成果は、学術的かつ工業的に価値が高い。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。