

(様式2)

## 学位論文の概要及び要旨

氏名 河野 羊一郎 印

題目 Electrochemical Properties of Co-Sintered Anode Materials with Oxide-Based Solid Electrolyte for Solid-State-Battery

(全固体電池実現に向けた酸化物系固体電解質を用いた共焼結負極材料の電気化学的特性)

### 学位論文の概要及び要旨

本論文は、一括の焼成過程で作製する積層焼結型全固体電池において、酸化物系固体電解質と負極材料として酸化チタンならびにケイ化物を用いた場合の充放電特性に関する研究をまとめたものであり、三章から構成されている。

緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第一章では、積層焼結型全固体電池に使用する酸化物系固体電解質の基礎的な電気化学的特性について調べた結果を述べている。固体電池の充放電反応においては固体電解質がLiの伝導体として機能することが必須であり、そのために必要な焼成条件について詳述している。酸化物系固体電解質である $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) は、加熱により非晶質相から結晶相に変化させることで良好なLi伝導性が生じる。しかしながら、1000 °Cもの高温で負極材料と共焼成を行うと、Li伝導を阻害してしまう副生成物を形成することが報告されている。そこで本研究では、より低い温度で焼成したLAGPの結晶構造と電気化学的特性を評価し、適切な焼成条件の検討を行った。非晶質のLAGPに対して800 °Cで焼成を行うと、完全に結晶相に変化し、Li伝導性が大幅に向上していることを確認した。ただし、電気化学的安定性が低下し、充放電反応中に酸化分解が進むことがわかった。これは、焼成の際に、LAGP中のLiが一部欠損することで結晶構造に空孔が形成されたためと考えられる。一方、より低い600°Cの温度で焼成すると、非晶質相と結晶相が混在するものの、800 °C焼成の場合と同様の高いLi伝導性を示すだけでなく、高い電気化学的安定性を備えることがわかった。この要因について、残存する非晶質相が固体電解質の酸化分解を抑制したものと推察した。

第二章では、第一章で最適化された温度でLAGP固体電解質と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 負極材料を共焼成して作製した電池の充放電特性について述べている。共焼成による副生成物の有

無や、電極－電解質界面における反応挙動を *in-situ* 測定により明らかにした。塗料や光触媒などに幅広く利用されている  $\text{TiO}_2$  は資源量が比較的豊富であり、二次電池の負極材料にも使用することができればコスト面に優れた電池を実現できる。酸化チタンには多形があり中でもアナターズ型  $\text{TiO}_2$  が先行して調べられているが、本研究では最安定な結晶構造を有するルチル型  $\text{TiO}_2$  について検討した。その結果、ルチル型  $\text{TiO}_2$  を負極に用いた全固体電池がアナターズ型  $\text{TiO}_2$  を用いた場合よりも優れた入出力特性を示すことが明らかになった。これは、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の優れた  $\text{Li}$  拡散能が発揮されたためと推察した。また、充放電中の全固体電池に対する *in-situ* 測定により、負極層中においてどの部位の  $\text{TiO}_2$  が  $\text{Li}$  を吸蔵－放出しているかを可視化することに成功した。

第三章では、LAGP 固体電解質を用いて、シリコンおよびシリサイド系負極活物質と共焼成時した際の副生成物の分析、焼成前後の電子伝導率、作製した電池の充放電特性について述べている。活物質によって副生成物や電子伝導率の変化が大きく異なる点や、充放電反応時における電極中の生成物を *ex-situ* 測定により明らかにした。シリコンは資源の枯渇の心配がなく、現行の黒鉛系負極活物質の10倍以上の理論容量 ( $3600 \text{ mA h g}^{-1}$ ) を有していることから、高エネルギー密度の電池を構築するうえで大変魅力的な負極活物質である。しかし電子伝導率が低く、充放電時に大きな膨張収縮が生じるため負極活物質としての利用が困難である。本研究では高い電子伝導性を有するシリサイド系負極活物質に注目し、LAGP と共焼成した際の副生成物、電子伝導率の変化、焼結後の電極シートの充放電特性および充放電過程における生成物について調査した。共焼成の結果、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}$  および  $\text{NiSi}_2$  の場合においては副生成物が見られ、 $\text{NiSi}_2$  の電子伝導率は焼成前の10億分の1に低下してしまった。一方で  $\text{FeSi}_2$  の共焼成試験では副生成物の形成はわずかであり、電子伝導率は100分の1程度の低下しか見られなかった。副生成物が形成されなかったのは、 $\text{FeSi}_2$  は第二章のルチル型  $\text{TiO}_2$  と同じく正方晶系の構造を有しているためと推察した。 $\text{FeSi}_2$  の焼結後の電極シートの充放電試験では  $1.25 \text{ V Li}^+/\text{Li}$  においてLAGPの還元由来した電位プラトーが観測された。さらに  $0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  まで充電することにより約  $400 \text{ mA h g}^{-1}$  の  $\text{Li}$  脱離由来した放電容量が得られた。電極の *ex-situ* 測定によってLAGPの消失を確認し、 $\text{Li-Si}$ 、 $\text{Li-Ge}$  および  $\text{Li-Al}$  の合金化相や  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  が生成され、 $\text{FeSi}_2$  は充放電後でも変化が見られなかった。以上の結果から、 $\text{FeSi}_2$  電極上ではまずLAGPが還元分解し  $\text{Ge}$  や  $\text{Al}$  が生成した後、焼結体に含まれていた  $\text{FeSi}_2$  の一部が還元し  $\text{Si}$  が生成し、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  および  $\text{FeSi}_2 \sim \text{Li}$  が挿入されると推察される。また、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  相は  $\text{Li}$  伝導体として機能したと考えた。

結論では、本研究で得られた結果および知見についてまとめている。