

(様式7)

## 学位論文審査結果の要旨

氏名	河野 羊一郎
審査委員	委員長 _____ 坂口 裕樹 _____ 印 委員 _____ 薄井 洋行 _____ 印 委員 _____ 道見 康弘 _____ 印 委員 _____ 増井 敏行 _____ 印
論文題目	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)
審査結果の要旨	<p>脱炭素社会の実現に向けて、蓄電池の果たす役割がより一層重要になってきており、従来の可燃性液系電解質に替わり難燃性の固体電解質を用いた固体電池への期待が高まってきている。特に、酸化物系の固体電解質は化学的・熱的な安定性に優れるが、その作製過程で1000℃程度の高温での焼成が必要である。本論文は、代表的な酸化物系固体電解質 (<math>\text{Li}_{1.5}\text{Al}_0.5\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3</math> : LAGP) を取り上げ、焼成時の温度および雰囲気電気化学的特性に与える影響を調べたうえで、LAGP 固体電解質を次世代の負極材料と組み合わせた場合の負極特性の評価を行ったものであり、三章から構成される。</p> <p>第一章では、固体電解質として良好な特性を得るための焼成条件の検討を行っている。非晶質の LAGP に対して 800℃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℃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℃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。</p> <p>第二章では、上述の LAGP 固体電解質と <math>\text{TiO}_2</math> 負極を用いて構築した積層型固体電池の評価を行っている。酸化チタンには多形があり中でもアナタース型 <math>\text{TiO}_2</math> 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 <math>\text{TiO}_2</math> について検討した。その結果、ルチル型 <math>\text{TiO}_2</math> を負極に用いた全固体電池がアナタース型のものを用いた場合よりも優れた入出力特性を示すことを明らかにした。また、充放電中の全固体電池に対する <i>in-situ</i> 測定により、負極層中においてどの部位の <math>\text{TiO}_2</math> が Li を吸蔵・放出しているかを可視化することに成功した。</p> <p>第三章では、LAGP を種々のケイ素系の負極活物質と共焼成した際の副生成物について分析を行った。その結果、Si、<math>\text{SiO}</math> および <math>\text{NiSi}_2</math> を用いた場合は共焼成により副生成物の生成と電子伝導性の顕著な低下が見られたが、<math>\text{FeSi}_2</math> の場合にはこれが改善されており、有望な固体電池用負極材料となりうることを見出した。さらに、充放電過程において LAGP が還元分解し、Li 伝導体として機能する <math>\text{Li}_4\text{SiO}_4</math> 相が新たに生成する知見を得た。</p> <p>以上のように、本論文は固体電池用材料の開発に重要な学術的知見を与えるものであり、当該分野において注目すべき成果であると判断される。よって本審査委員会は本論文が博士(工学)の学位を与えるに充分に値するものと判定する。</p>