

2023年2月13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 石川 靖彦 印

## 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	蒲生 浩忠		学籍番号	第 163218 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	Development of All-Solid-State Batteries with Sulfide Solid Electrolytes (硫化物固体電解質を用いた全固体電池の開発)				
論文審査の 期間	2023年 1月 12日 ～ 2023年 2月 13日				
公開審査会 の日	2023年 2月 13日		最終試験の 実施日	2023年 2月 13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		

※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、全固体リチウムイオン電池 (ASLB)、全固体リチウム硫黄電池 (ASLSB) および全固体ナトリウムイオン電池 (ASSB) に着目し、各電池の構成部材である固体電解質と活物質を開発している。ASLB は、現行の有機電解液を用いたリチウムイオン電池よりも、本質的に高い安全性を示すため、電気自動車への応用が期待されている。Li<sub>2</sub>S 正極材料を用いた ASLSB は、高い理論容量を有することから開発が加速している。また、ASSB は、ナトリウム資源が豊富で安価であることから、大規模なエネルギー貯蔵用途として有望視されている。本論文は、硫化物固体電解質を用いた全固体電池に関するものであり、全5章で構成されている。

第1章では、研究の背景および目的をまとめている。第2章では、高い導電率を有する硫化物系電解質 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> の液相合成における溶媒選択の指針を示すとともに、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> の迅速かつ生産性に優れた製造のために、動的硫黄ラジカルアニオンを用いた溶液合成法を提案している。第3章では、ASLSB において優れた電気化学特性を示す新規正極材料とその電気化学的酸化還元挙動について報告している。Li<sub>2</sub>S-CaS、Li<sub>2</sub>S-CaX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I)、さらに Li<sub>2</sub>S-AlI<sub>3</sub> の構造および電気化学的性質について詳述している。第4章では、ASSB の構築に向けて液相法で調製した Cl ドープ Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> の構造および電気化学特性を調査している。Cl 置換により形成される特異な結晶構造により、Na<sup>+</sup>伝導の特に c 軸方向の拡散路ボトルネックが拡大し、Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> のイオン伝導が向上することを明らかにしている。最後に5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記述している。

## 審査結果の要旨

次世代電池として期待されている ASLB、ASLSB および ASSB に着目し、各電池の構成部材である硫化物固体電解質と活物質を開発し、全固体電池を構築している。

本論文の ASLB に関する研究では、液相合成法における Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系固体電解質の反応性に対する溶媒効果について、溶媒の比誘電率や揮発温度に基づく新しい設計指針を見出している。高い比誘電率を有し、チオリン酸リチウムと副反応を起こさないアセトニトリルが Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系固体電解質の液相合成に適した溶媒であることを明らかにしている。また、混合溶媒と硫黄の過剰添加によって安定化される動的な硫黄ラジカルを用いた硫化物固体電解質の新規合成技術を開発している。本手法によって、硫化物固体電解質前駆体の反応処理時間を 72 時間から 2 分まで短縮し、生産性を向上することに成功した。室温で 1.2 mS cm<sup>-1</sup> の高い導電率を達成している。次に、本論文の ASLSB に関する研究では、Li<sub>2</sub>S をベースとする充電開始型新規正極材料をメカニカルミリング法を用いて開発している。Li<sub>2</sub>S に CaS、CaX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I)、あるいは AlI<sub>3</sub> を添加することで、Li<sub>2</sub>S の電気化学的な活性が向上し、無添加 Li<sub>2</sub>S に比べて高い充放電容量を達成した。また、基礎的な電気化学測定や ex-situ ラマン測定により、ASLSB における正極複合体内の固体電解質は、酸化還元メディエーターとして機能し、長期的な電池充放電特性を支配していることを実証した。さらに、本論文の ASSB 用固体電解質の開発においては、Cl ドープ Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> を液相から合成し、室温において 0.9 mS cm<sup>-1</sup> の高い導電率を達成している。合成した試料についてリートベルト解析を行うと共に、Bond Valence Sum マッピングによってイオン伝導経路を推定し、Cl ドープによって結晶学的 c 軸方向に沿った Na<sup>+</sup>拡散パスにおけるボトルネックサイズが拡大することを明らかにしている。さらに、Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> への NaCl の導入により、電極の Na 合金の剥離・めっきに伴う界面抵抗の増加が抑制され、全固体電池の電気化学的安定性が向上することも実証している。

本論文の成果は、全固体電池の開発のための重要な設計指針を与え、硫化物ベース全固体電池の実用化に貢献するものであり、学術的かつ産業的に価値の高いものである。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)