

【学位論文審査の要旨】

リチウムイオン二次電池は高電圧・高容量を有することから様々な携帯用二次電源として広く普及している。しかし、電解質に可燃性の有機溶媒を使用しているため、電池に不具合が生じた際に、液漏れや発火などの危険性があり、安全性の面で問題がある。そのため、不燃性の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池が次世代電池の一つとして注目されている。イオン伝導性セラミックス電解質は高い熱的安定性を有しており、高温環境下においても安定に作動する電池の作製が可能となる。全固体電池実現にむけ、多種多様な固体電解質材料が研究されている。本論文ではガーネット型酸化物系固体電解質材料の一つである $\text{Li}_6.25\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)を用いた全固体電池作製プロセスについて研究を行っている。

第2章では、LLZの合成方法の最適化について記述している。セラミックス材料の一般的な合成方法である固相法を選択し、LLZの合成条件、特に熱処理条件に注目して実験を実施している。遊星型ボールミルを用いて粉碎したLLZの前駆体粉末は、昇温過程でその結晶構造が大きく変化することをX線回折測定によって明らかにしている。そこで、焼結前に900 °Cで熱処理を行い、結晶構造の変化を完了させてから、高温での焼結を行うことで、不純物の形成が抑制され、再現性良く焼結体が得られることを見出している。また得られたLLZペレットは高い緻密性を有し、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を上回るリチウムイオン伝導性を示すことを示している。

第3章では、リチウム金属負極とLLZ電解質の界面抵抗の軽減について記している。リチウム金属と合金化し、かつLLZに対して良好な接合が可能な金をリチウム金属とLLZの界面部に導入し、界面抵抗の低減に成功している。具体的には、界面に金を導入していないLi/LLZ/Liセルと界面に金を導入したLi/Au/LLZ/Au/Liセルの界面抵抗はそれぞれ1200 ohmと400 ohmであり、LLZとリチウム金属の界面に金層を導入する方法により界面抵抗が軽減されている。さらに、合金を形成する温度の最適化を行った結果、150 °Cで一晩の熱処理を行うことで界面抵抗が約150 ohmまで減少することを明らかにしている。熱処理によりリチウム金属が軟化することや、Li-Auの合金化が進行することによりLi/Au/LLZの界面接触が改善され、抵抗減少を促したことが示唆されている。

酸化物系の固体電解質を用いた全固体電池の問題点として、正極活物質/固体電解質の界面接触が挙げられる。より良好な接合を得るために、700 °C程度の高温での熱処理が行われるが、固体電解質と正極活物質が高温で反応し、抵抗層を形成する場合がある。しかし、正極活物質とLLZの高温での反応について詳しい報告はなされていない。第4章では、代表的な正極活物質であるLiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄とLLZの間の焼結過程で生じる反応を明らかにしている。また、得られた結果に基づいて、正極活物質/LLZ界面の設計指針について議論している。具体的には、LiCoO₂はLLZに対して800 °Cでも安定であるのに対し、LiMn₂O₄とLiFePO₄はそれぞれ600 °Cと400 °CでLLZと反応し不純物を形成することを明らかにしている。この結果の原因として、それぞれの正極活物質のリ

チウム過剰状態での安定性が挙げられる。 LiCoO_2 はリチウム過剰状態でも結晶構造は大きく変化せず、層状岩塩構造を維持するのに対し、 LiMn_2O_4 と LiFePO_4 は容易に異相を形成することが報告されている。本系では、強塩基性の材料である LLZ がリチウムドナーとして働き、高温での正極活物質の分解を促進したと考えられる。今回得られた結果から、LLZ 電解質を用いた全固体電池作製に向けた正極選択やそれぞれの正極を用いた場合の熱処理温度の上限といった指針を示すことができている。

本論文で得られた研究成果は、全固体電池を作製するにあたり重要な知見である。

以上、本論文の内容は、博士（工学）に値する内容を十分に含んでいるものと判断される。