



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Novel Electrode Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries using Sulfide Solid Electrolyte [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	藤井, 雄太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14023号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78312
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuta_FUJII_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 藤井 雄太

審査担当者	主 査 教 授	島田 敏宏
	副 査 教 授	忠永 清治
	副 査 教 授	安住 和久
	副 査 准教授	分島 亮
	副 査 助 教	三浦 章

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Electrode Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries using Sulfide Solid Electrolyte

（硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池用新規電極材料の開発）

本論文は、高い安全性から近年新たな蓄電デバイスとして注目される全固体リチウム二次電池において、（１）硫化物固体電解質と抵抗の低い良好な電極・電解質界面を形成し得る新規正極材料として NiPS_3 、 FePS_3 、 $\text{FePS}_3\text{-S}$ に、（２）新たに正極材料となり得る系としてペロブスカイト構造を有する二次元無機・有機ハイブリッドハロゲン化鉛（2D-HHP）に着目し、これらの全固体電池の正極材料としての特性を評価し、まとめたものである。

第一章では、全固体リチウム二次電池の利点及び課題、またこれまで研究されてきた正極・負極材料、固体電解質材料について紹介し、本研究に至った経緯、その意義について述べている。

第二章では、硫化物固体電解質と共通元素を有する NiPS_3 、 FePS_3 を、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料として評価した。 NiPS_3 および FePS_3 を用いた電池は充放電挙動を示したことから、 NiPS_3 、 FePS_3 を全固体電池の正極材料として使用できることがわかった。電池の抵抗については、初回充電後に低下し、 NiPS_3 、 FePS_3 正極材料と硫化物固体電解質の組み合わせが好ましいことが考えられた。この点から、電極と電解質間の元素の類似性が良好な電極・電解質界面の形成にとって重要であることが予期された。また FePS_3 電極に関して、全固体電池の多くの正極材料は Li^+ と e^- の伝導パス形成のため固体電解質や導電添剤と混合する必要があるにもかかわらず、添加剤を混合せずに電極材料として機能することがわかった。さらに、 NiPS_3 、 FePS_3 の反応機構の調査では、放電後に結晶性が低下することが確認され、 FePS_3 に関しては鉄と硫黄の可逆的な化学状態の変化が明らかとなった。

第三章では、電子伝導性が低く充放電時の体積変化が大きい硫黄正極と、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の電子伝導性を有し充放電時の体積変化が小さいことが期待される FePS_3 を複合化した $\text{FePS}_3\text{-S}$ を、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料として評価した。 FePS_3 と硫黄を 70:30 wt% で複合化した $\text{FePS}_3\text{-S}$ は、 FeS_2 と、リンと硫黄を含んだアモルファス相から構成され、この 70 FePS_3 ・30S を正極材料として用いた電池は充放電挙動を示した。その際、大きな容量劣化は確認されず、70 FePS_3 ・30S と硫化物固体電解質間で良好な電極・電解質界面が形成・維持されていることが考えら

れた。また、 FePS_3 を硫黄に添加することで、硫黄正極の低い電子伝導性や大きな体積変化を改善できることが考えられた。

第四章では、**2D-HHP** を全固体電池の新たな正極材料となり得る系として評価した。**2D-HHP** を用いた電池は充放電挙動を示し、**2D-HHP** を全固体電池の正極材料として使用できることが明らかとなった。また **2D-HHP** の充放電反応は、三段階（インサーション反応、コンバージョン反応、合金化・脱合金化反応）で進行することがわかった。

本研究では、硫化物固体電解質を使用した全固体電池において、 NiPS_3 、 FePS_3 、 $\text{FePS}_3\text{-S}$ が硫化物固体電解質と良好な電極・電解質界面を形成する新規正極材料になり得ること、さらに、**2D-HHP** が全固体電池の電極になり得ることを明らかにした。以上の結果は、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の正極材料および良好な電極・電解質界面の設計指針として役立つことが期待される。

これを要するに、著者は、硫化物固体電解質を使用した全固体電池に用いることが可能な新規な正極材料に関しての新知見を得たものであり、今後の全固体電池の研究の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。