



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structural Analysis of Novel Halogen-Rich Argyrodite and Verifying the Applicability as a Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	増田, 直也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16386号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94873
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MASUDA_Naoya_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 増田 直也

	主査	教授	青木 芳尚
	副査	客員教授	桑田 直明
審査担当者	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	増田 卓也
	副査	客員准教授	久保田 圭

学 位 論 文 題 名

Structural Analysis of Novel Halogen-Rich Argyrodite and Verifying the Applicability as a Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries

（新規アルジロダイト型硫化物固体電解質の結晶構造解析と全固体電池への適用性検証）

近年、リチウムイオン電池があらゆる分野で用いられており、特に自動車分野では1回あたりの充電に対する航続距離の観点から、電池のさらなる高容量化が期待されている。リチウムイオン電池の中でも全固体電池は、電池容量と出力を向上させることができるため、強い関心を集めている。最近、アルジロダイト型の結晶構造を持つ硫化物固体電解質が高いイオン伝導度を示すことが見出された。アルジロダイト型の固体電解質は、組成として $\text{Li}_{7-a}(\text{PS}_4)(\text{S}_{2-a}\text{X}_a)$; ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と表記される。その結晶構造に関しては 4a、4d サイトおよび PS_4 四面体を含むことが知られている。しかし、4a、4d サイトのアニオン (S や X) の占有率、および Li の存在位置は解明されておらず、また結晶内部のリチウム伝導パスが不明確であり、最適組成が明らかでないという課題があった。

本論文では、最初に、全固体リチウム電池の重要性および、過去に研究されてきた全固体電池用固体電解質について述べ、本研究に至った経緯および研究目的を述べている。次に、新規硫化物アルジロダイト 44 組成を合成し、高いイオン伝導度を示す組成を探索している。その中で最もイオン伝導度が高い組成に関して、中性子回折、放射光 X 線回折などを組み合わせて、結晶構造を解析している。その結果、Li の存在位置に関して、4d サイトをかご状に囲む Li (48h、24g、48h') と、かごと隣接するかごの間隙に存在する Li (16e) の 4 サイトが存在することを明らかにしている。リチウムイオンの伝導経路を最大エントロピー法により可視化したところ、リチウムイオンは 16e サイトを経由して隣接するかごとかごの間で伝導することが明らかとなった。

さらに、新規アルジロダイト型固体電解質、 $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を全固体電池に用い、反応安定性を評価している。構成要素として、正極に $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を、負極には Li 金属を用いている。充放電によって、活物質と固体電解質界面が反応し、非晶質物質が生成することが抵抗値の上昇につながることを明らかにしている。さらに、全固体電池を高容量化することを目的として、導電助剤である C(アセチレンブラック) を加えた検討を行い、電子伝導度向上に効果があることを確認している。導電助剤を添加することで、全固体電池は高い充放電容量を示すこと、さらに容量維持率が向上することを明らかにしている。

これを要するに、本著者は新規硫化物アルジロダイトとして 44 組成を合成し最適組成を見出した。結晶構造解析により、4d サイトをかご状に囲む Li と、かごと隣接するかごの間隙に位置する Li が存在することを明らかにした。さらに、全固体電池を作製して充放電特性の向上を行ったものであり、今後、全固体電池の車載用途への展開に対して大きく貢献するものと認められる。

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。