



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the Nanomechanical Properties of All-solid-state Li-ion Battery Electrodes during Charge and Discharge Processes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Ridwan Pratama Putra
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16375号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95060
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ridwan_Putra_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（理学） 氏名 Ridwan Pratama Putra

審査担当者	主査	教授	佐田 和己
	副査	教授	向井 紳
	副査	客員教授	吉尾 正史
	副査	客員教授	増田 卓也

学 位 論 文 題 名

Study on the Nanomechanical Properties of All-solid-state Li-ion Battery Electrodes during Charge and Discharge Processes
(全固体リチウムイオン電池電極の充放電過程におけるナノメカニクス特性に関する研究)

全固体リチウムイオン電池は化学的安定性に優れた固体電解質を用いることにより、高い安全性および信頼性を実現する次世代二次電池として大きな注目を集めている。全固体リチウムイオン電池においては、電解液と電極が自発的に接触し界面を形成する従来の液系リチウムイオン電池に増して、固体電解質と電極界面の接合が電池特性に影響を及ぼす重要な因子となっている。エネルギー密度を高める目的で先進的な電池の内部には多様な物質が高密度で充填されているが、充放電に伴うリチウムイオンの挿入・脱離に際して活物質の結晶構造変化が起こり、狭小な空間にて体積と機械特性が同時に変化するという複雑な物理化学現象が進行する。このため、応力の集中による界面の破壊、亀裂、剥離、電極・電解質の微粉化といった機械的劣化を理解し、制御することが真に長寿命な電池の作製を目指すうえで不可欠である。そこで本学位論文では、全固体電池配置においてナノスケールの構造とヤング率を同時に実時間計測するための手法を開発し、優れた理論容量密度を持ちつつ、充放電時の大きな体積変化の制御に課題を抱えるシリコン負極を主要な対象として、反応機構の理解の進展を試みている。

本学位論文は5章により構成されており、第1章ではリチウムイオン電池の基本原則と課題、全固体リチウムイオン電池の特徴などについて述べたあと、後に続く各章で対象とする材料および機械特性計測手法の詳細について、学位論文の目的とともに記述している。

第2章では、まず、ナノスケールの表面構造とヤング率を同時に計測することが可能なバイモーダル型原子間力顕微鏡（AFM）を基盤として、充放電中の全固体電池を対象としたオペランド測定システムを開発している。次に、適切な前処理を施した固体電解質 $\text{Li}_6.6\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (LLZT) シートに Si 薄膜をスパッタ成膜した後、In 薄膜によって保護された裏面に Li 箔を接触させて Si / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池を作製している。イオンミリングにより露出させた Si / LLZT 断面にアルゴン雰囲気グローブボックス中にてオペランド AFM を適用して、Si 電極へのリチウム挿入に伴うリチウムシリサイドの生成とそのリチウム分率の増加がもたらす結晶子の肥大化とヤング率の低下を観察している。リチウムシリサイドのリチウム分率に対するヤング率の変遷は第一原理計算の文献値および自身によって行われたナノインデンテーション測定値ともよく一致しており、本章では世界で初めて動作中の全固体電池の表面構造観察と定量的なナノ力学特性マッピングを同時に達成したと言える。

第3章では、シリコンにおけるリチウム挿入・脱離および拡散、ひいては結晶の膨張・収縮の異方性について明らかにし、長寿命な電池の設計指針に結びつけるため、シリコン単結晶 (111)、(110) および (100) 配向ウェーハを用いた電気化学的リチウム脱挿入反応についての研究を行っている。まず、シリコン単結晶 (111)、(110)、(100) ウェーハに LiPON 薄膜を成膜し、さらに Li 箔を接触させることによって Li/LiPON/Si 配置の試験用全固体半電池を作製した。次に、Si-Li 間に電圧を印加し、電気化学的還元反応により Si 電極に Li イオンを挿入させた。イオンミリングにより Li/LiPON/Si 断面を露出させ、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡および X 線光電子分光法による構造・組成分析を行った結果、(110) および (100) ではリチウム分率がおよそ 1.2 に相当する単一のアモルファス $\text{Li}_{1.2}\text{Si}$ 層が観察されたのに対し、(111) ではリチウムがごくわずかに挿入された Li_0Si に加え、理

論容量に迫る $\text{Li}_{3.4}\text{Si}$ の異なる二つの組成のアモルファス Li_xSi が観察されている。また、これはシリコン結晶において (111) 方向へのリチウムイオンの拡散が遅いことに起因するものであり、それぞれの面配向においてイオン拡散速度に対応したアモルファス Li_xSi 層の生成が見出されている。

第4章では、固体電解質 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (LLZT) シートに適切な前処理を施したのち、 LiCoO_2 粉末を塗り付け、湿式および乾式プロセスを経て LiCoO_2 電極を構築し、さらに裏面に Li 箔を接合することによって LiCoO_2 / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池を作製し、第2章と同様のバイモーダル AFM により複合電極における充放電容量、結晶構造およびヤング率の関係について検討を行った。3 V から 4.2 V までの充電においてヤング率の様な増加が確認されており、放電時にもとのヤング率への擬可逆的な回復が観察された。興味深いことに、結晶が構造相転移するいくつかの充放電深度領域において急峻なヤング率の変化が観察されている。この結果は結晶構造が物質のヤング率を決める重要因子であるということを再確認させるものであり、第一原理計算および多結晶における結晶子サイズおよび配向までを考慮したマルチスケールな計算との連携により、電池材料の力学特性のさらなる理解につながることを期待される。

第5章では、本学位論文の内容を総括するとともに、得られた知見に基づく材料指針について提案した。

以上、著者は全固体電池における電極活物質の膨張・収縮とこれに関連した機械的劣化現象についての理解を深めるため、新たなナノ力学計測手法を開発したほか、体積変化による劣化が最も顕著に起こるシリコン系材料を中心に、電極／電解質接合体の設計に資する重要な知見を得ている。したがって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。