



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Operando X-ray Photoelectron Spectroscopic Study on Electrode Reactions of Positive and Negative Electrodes in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries during Charge/Discharge Cycles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	岩間, 司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16358号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95127
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	IWAMA_Tsukasa_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 岩間 司

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	客員教授	白幡 直人
	副査	客員教授	増田 卓也

学 位 論 文 題 名

Operando X-ray Photoelectron Spectroscopic Study on Electrode Reactions of Positive and Negative Electrodes in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries during Charge/Discharge Cycles

(充放電過程における全固体リチウムイオン電池の正・負極反応に関するオペランド X 線光電子分光研究)

再生可能エネルギーを効率的に利用しカーボンニュートラルを実現するため、電気自動車、飛行体および定置型電源といった広範な用途に向けて、蓄電池のさらなる性能向上が求められている。全固体電池は可燃性の有機系電解液に代えて不燃性の固体電解質を利用することにより高い安全性と長寿命化が実現されると期待されており、高性能な個別材料の開発に加え、固体電解質と電極活物質の接合技術の開発、さらには正極および負極での反応機構の解明が進められている。

液系のリチウムイオン電池の代表的な正極材料であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) は優れた理論容量密度 (273 mAh/g) を有しているが、一定以上の高い電圧にて充放電を行うと不可逆的に構造が変化して容量が急激に低下してしまう。このため、充電時の電圧を LiCoO_2 の構造が可逆に変化する領域にとどめ、理論容量密度の半分程度を利用することにより高いサイクル寿命を実現している。また、シリコン (3579 mAh/g) は従来のグラファイト系負極 (372 mAh/g) の 10 倍に迫る理論容量密度を有するが、リチウムの脱挿入時に 300% を超える体積変化が起こり電極構造を破壊し容量が低下するとの課題がある。一方、シリコン酸化物 (SiO_x) では、充放電容量がシリコンより抑えられる反面、高いサイクル寿命が実現されている。全固体電池においてこうした材料の潜在能力を最大限に利用するためには、充放電サイクル時の反応機構を多角的に明らかにする必要がある。そこで本学位論文では、これらの電極材料から全固体電池を構築し、表面深さ数十 nm 領域の電子構造・化学状態を分析することが可能な硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 法を基盤としたオペランド測定により電極反応機構の解明を試みている。

本学位論文は 6 章から構成されており、第 1 章では従来の液系リチウムイオン電池および全固体リチウムイオン電池の特徴、課題および主要な材料について紹介されたのち、本学位論文にて取り扱う LiCoO_2 および SiO_x について、既往の研究によりこれまでに明らかにされてきた反応メカニズムが詳述されている。

第 2 章では以後の各章にて用いられた全固体電池試料の作製法と実験条件について記述がなされている。具体的には、固体電解質 $\text{Li}_6.6\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (LLZT) シートを前処理したのち、 LiCoO_2 粉末を塗り付け、 LiOH および H_3BO_3 水溶液を用いた湿式プロセスにより LiCoO_2 - Li_3BO_3 複合電極を低温焼結することに成功し、第 4 章のターゲットとなる LiCoO_2 - Li_3BO_3 / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池を作製している。また、LLZT シートに SiO_x 薄膜をスパッタ成膜し、裏面に Li を蒸着することにより第 5 章のターゲットとなる SiO_x / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池を作製している。さらに、本論文の主要な計測手法である X 線光電子分光 (XPS) 法および HAXPES 法の原理について詳細に記述されている。

第 3 章では自身らが手掛けた実験室型オペランド HAXPES 計測システムの開発について概説するとともに、標準試料を用いた電圧印加試験により印加された電圧および極性に応じた光電子ピークシフトを確認したほか、厚さ既知の SiO_2 薄膜試料を対象として角度分解測定による厚さ決定精度の実証を行っている。

第4章では多様な電圧範囲に設定された充放電環境にて $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_3\text{BO}_3$ / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池のオペランド HAXPES 測定を行っており、特に高電圧動作時の LiCoO_2 正極の容量低下要因について電子構造および化学状態の観点から検討している。その結果、4.4 V までの充電では LiCoO_2 からの Li^+ の脱離により Co^{3+} が Co^{4+} へと酸化され、放電時には Co^{3+} へと還元される可逆なプロセスが観察されている。一方、4.5 V までの充電時の Co^{3+} から Co^{4+} への変化および放電時の回復がわずかに小さくなり、4.7 V での充電時にはこうした変化がさらに小さくなったことを見出している。加えて、4.7 V での充電後に LiCoO_2 中の O_2 -の $(\text{O}_2)_n$ -への酸化が起こり、放電時にはこの変化がさらに顕著になるということを発見している。これらのことより、 LiCoO_2 からの Li^+ の脱離により Co^{3+} が Co^{4+} へと酸化され、さらに反応が進行して O_2 -の $(\text{O}_2)_n$ -への酸化が起こり始めると、充電・放電に関わらず O_2 -の $(\text{O}_2)_n$ -への酸化が不可逆的に進行していくということを示唆する結果について報告している。

第5章では SiO_x / LLZT / Li 配置の試験用全固体半電池に対して充放電オペランド XPS 測定を適用し、当グループの Si / LLZT / Li 配置の半電池に関する過去の結果と比較しながら、充放電容量の低下と引き換えに SiO_x のサイクル特性が向上するメカニズムについて検討を行っている。Si / LLZT / Li 半電池に関する過去の取り組みにより、リチウム挿入の開始直後にリチウムシリサイドが生成すること、Si 薄膜全体として一様なリチウムシリサイド組成を保ちながら均一にリチウム分率が増加すること、結晶性 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ が形成する深い充放電では劇的な体積変化が電極構造の破壊による容量劣化を引き起こすが、比較的浅い充電ではこれが抑制され高い容量維持率が保たれること、などが既に明らかにされていた。一方、本章において、 SiO_x 薄膜では固体電解質との界面から計測対象である最表面にかけて反応が layer-by-layer で逐次的に伝搬すること、反応が完了した layer には $\text{Li}_{1.7-1.8}\text{Si}$ 、 Li_4SiO_4 および Li_2O が生成すること、初回リチウム挿入および脱離時の容量密度がそれぞれ 3461 mAh/g および 1514 mAh/g であり不可逆容量が Li_4SiO_4 および Li_2O などに消費されていると考えられること、以後、仕込みの SiO_x 自身が高イオン抵抗であることに加えて、 Li_4SiO_4 および Li_2O といったさらなる高抵抗相の生成により、実質のリチウム挿入・脱離量が 1500 mAh/g 程度にとどまり高い容量維持率が実現されていることなどを示す結果が得られている。

第6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指針について提案した。

以上、著者は全固体電池の動的挙動を観察するための新しい計測技術を開発し、 LiCoO_2 および SiO_x の電極反応機構を観察し、それぞれ高電圧での劣化メカニズムおよび容量密度を犠牲にした長寿命化のメカニズムを明らかにした。こうした知見は、全固体電池の設計・開発に資する有用なものであり、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。