



Title	Study on Lithium-Ion Conduction of Quasi-Solid Electrolytes Based on Oxide-Type Solid Electrolytes
Author(s)	近藤, 淳平
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/103224">https://hdl.handle.net/11094/103224</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 近 藤 淳 平 )

## 論文題名

Study on Lithium-Ion Conduction of Quasi-Solid Electrolytes Based on Oxide-Type Solid Electrolytes  
(酸化物系固体電解質を用いた擬固体電解質のリチウムイオン伝導特性に関する研究)

## 論文内容の要旨

本論文は、次世代電池の電解質として期待される擬固体電解質について、固体電解質と電解液の界面におけるリチウムイオン輸送の機構およびイオン伝導特性に関する研究成果をまとめたもので、以下に示す5章で構成されている。

第1章では、研究の背景として、従来の電解液に対する固体電解質の特徴および利点について概説するとともに、酸化物型固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) の特性について詳細に説明している。さらに、固体電解質と電解液を複合化した擬固体電解質の利点が記述され、擬固体電池がポストリチウムイオン電池として実用的なアプローチであることを説明している。また、擬固体電解質のイオン伝導特性および固液界面におけるリチウムイオン輸送の課題について記述され、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、固液界面の不安定性に焦点が当てられている。高濃度電解液を使用することで、界面層にフッ化リチウムが生成し、固液界面抵抗が安定化することを見出している。ラマン分光法による溶液構造解析と量子化学計算から、高濃度電解液ではアニオンとリチウムイオンの強い相互作用により電子構造が変化し、アニオンの分解とフッ化リチウム豊富な界面層の形成が促進されることが明らかにされている。これらの結果より、電解液の溶液構造が固液界面組成に深く影響することが示され、溶液構造制御を通じた新たな固液界面設計手法が提案されている。

第3章では、固液界面抵抗の低減に向けた新たなアプローチについて記述されている。不活性雰囲気下でLLZOに対し表面清浄化を行った場合でも、LLZOの高い表面反応性により不純物がすぐに再形成することが示されている。この不純物層の除去および再形成の抑制を目的に、電解液を研磨溶液として用いた湿式研磨法が提案されている。この手法により、LLZO表面の清浄化、不活性雰囲気への曝露防止、電解液由来の薄い保護層の形成、という3つのプロセスを同時に実現することが可能である。湿式研磨法により、界面不純物層の厚さが数ナノメートルまで減少し、界面抵抗が大幅に低減されている。さらに、湿式研磨処理を施したLLZOを用いた擬固体電解質の電気化学特性を評価することで、LLZO粒子内部のリチウムイオン伝導経路が擬固体電解質中でも有効に活用されていることを実証している。

第4章では、固液界面層の組成とリチウムイオン輸送の関係に焦点を当てている。固液間の反応で形成された界面層に適切な温度で熱処理を施すことにより、有機物主体の組成を無機物主体へと変換できることを実証している。無機成分が豊富な界面層に変化することで界面抵抗が低下し、リチウムイオン輸送の活性化エネルギーが減少することを明らかにしている。また、熱処理を施したLLZOを用いた擬固体電解質では、従来の擬固体電解質よりも限界電流密度が向上することが実証されている。以上の結果より、特に炭酸リチウムを含む無機物豊富な界面層が、固体電解質と電解液の界面のリチウムイオン輸送に効果的であり、界面組成の無機成分が擬固体電解質の高性能化に重要な設計因子であることが示されている。

第5章では、本論文の結論と今後の展望について議論している。本論文で開発した擬固体電解質は界面抵抗が大幅に低減され、従来のLLZO粒子を用いた擬固体電解質よりも高いイオン伝導性となることが示されている。擬固体電解質を電池に組み込んだ際には、商用セパレータに電解液を含浸させたものと同等のレート特性を示すことが実証されている。さらに、非焼結プロセスによるシート化が可能である製造過程の簡便性や、過充電試験や釘刺し試験においても発火しない高い安全性が確認され、擬固体電解質の実用的な利点が示されている。更なるイオン伝導特性の向上のため、界面層における最適な無機成分の探索や、固体電解質と電解液の組成比の最適化などが今後の展望として提案されている。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 近 藤 淳 平 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	山田 裕貴
	副 査	教授	大石 佑治
	副 査	准教授	片山 祐
<p><b>論文審査の結果の要旨</b></p> <p>本論文は、次世代二次電池用の電解質として期待されている擬固体電解質の設計とイオン伝導機構に関する研究をまとめたものである。現在、二次電池の高エネルギー密度化と高安全化が求められており、それに向けて様々な次世代二次電池の研究が行われている。高エネルギー密度化と高安全化に向けた最大の課題の 1 つが電解質材料の開発である。現在、リチウムイオン電池で用いられている有機電解液は、高い耐電圧性を有する一方、可燃性・引火性を有し、電池の発火事故等の原因となっている。それを解決する手段として、固体電解質の研究が盛んに行われているが、固体電解質を用いると電極（固体）との界面が固固接触となり、界面接合性が不十分となるため、実用的な電池性能を得ることが困難になる。それに対し、固体電解質粒子と電解液を複合化した擬固体電解質が実用的かつ現実的なアプローチとして注目を集めている。本論文は、高イオン伝導度を有する擬固体電解質の設計において特に重要となる固体電解質と電解液の界面におけるリチウムイオン輸送の機構及びイオン伝導特性に関する研究成果をまとめたものであり、5 章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、序論として、本研究の背景、課題、目的及び意義についてまとめられている。次世代二次電池開発における課題と電解質開発の重要性が述べられており、従来の電解液及び固体電解質の特徴と課題について説明されている。固体電解質の中でも特に有望な材料の 1 つとして酸化物型固体電解質 <math>\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}</math> (LLZO) の特徴について記述されている。また、固体電解質と電解液を複合化した擬固体電解質の特徴と利点が記述され、次世代二次電池用電解質として有望かつ実用的な材料であることが示されている。最後に、擬固体電解質の課題として、固体電解質と電解液の界面におけるリチウムイオン輸送の高速化が挙げられ、それに対する本論文のアプローチがまとめられている。</p> <p>第 2 章から第 4 章では、擬固体電解質内に存在する固体電解質と電解液の界面の設計と界面リチウムイオン移動に関する研究がまとめられている。</p> <p>第 2 章では、固体電解質と電解液の界面の不安定性に着目し、電解液設計により界面の安定化が達成されている。リチウムイオン電池の電解液としてはイオン伝導度が最大となる 1 mol/L 付近のリチウム塩濃度を用いるのが一般的であるが、このような濃度の電解液を擬固体電解質の成分として用いると、固液界面抵抗が経時的に増加する。それに対して、極めて高濃度のリチウム塩を含む高濃度電解液を採用することで、固液界面にフッ化リチウムが生成し、上記のような固液界面抵抗の増加が抑制可能であることが示されている。加えて、その機構について、電解液の溶液構造・電子状態に関する実験・理論計算双方による解析から明らかにされている。この研究成果は、電解液の溶液構造に着目することで固液界面の組成及び抵抗を能動的に制御可能であることを示しており、擬固体電解質開発における学術基盤となるものである。</p> <p>第 3 章では、固体電解質と電解液の界面抵抗の更なる低減に向けた新たなアプローチが提案されている。固体電解</p>			

質として用いる LLZO は極めて反応性が高く、不活性雰囲気であってもその表面には高抵抗の不純物層が形成することが示されている。高抵抗の不純物層を除去し、同時に安定かつ低抵抗の界面保護層を形成する手法として、電解液を研磨溶液とした湿式研磨法が提案されている。湿式研磨により、数ナノメートルの界面保護層が形成され安定化されるとともに、界面抵抗が大幅に低減することが示されている。更に、湿式研磨処理を施した LLZO 粒子を用いた擬固体電解質では、電解液層に加えて LLZO 粒子内部のリチウムイオン伝導経路が有効に活用されていることが実証されている。この研究成果は、擬固体電解質のイオン伝導度の大幅な向上に向けた設計指針を与えるものである。

第 4 章では、固体電解質と電解液の界面層の組成とリチウムイオン輸送の関係に関する研究がまとめられている。湿式研磨を施した LLZO に対して異なる温度で熱処理を行うことで、界面層の組成を有機成分主体から無機成分主体へと変化させ、界面層の組成が界面リチウムイオン移動に与える影響について精査されている。結果として、適切な温度での熱処理により、無機成分、特に炭酸リチウムを主体とする界面層を形成することで、界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーと抵抗を低減可能であることが実証されている。より実用的な指標として、従来の擬固体電解質よりも高い限界電流密度を示すことも見いだされている。この研究成果は、低抵抗を示す具体的な固液界面組成を提示したものであり、擬固体電解質の高イオン伝導化に向けた重要な学術基盤となる。

第 5 章では、上記の第 1 章から第 4 章までの内容を受けて、本論文の結論と今後の展望が示されている。本論文で見いだされた電解液設計と界面設計を組み合わせた擬固体電解質は、従来の LLZO 粒子を用いた擬固体電解質に対して高いイオン伝導性を示すとともに、実際のリチウムイオン電池においても従来の有機電解液を用いた電池と同等の負荷特性を示すことが実証されている。加えて、従来の有機電解液を大きく超える高い安全性についても実証されており、開発した擬固体電解質の優位性が示されている。最後に、今後の展望として、残された学術課題や実用化に向けた課題がまとめられている。

以上のように、本論文は、固体電解質と電解液から構成される擬固体電解質の新たな設計指針とその基盤となる学術的知見を提示するものである。固液複合材料に関する学術の深化と二次電池の高安全化に資するものであり、学術・産業の双方に大きな波及効果を持つ。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。