

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            |                                                                                                                                                                                                                        |
| Title(English)    | Synthesis of a solid solution for the lithium ion conductor,<br>Li <sub>10</sub> + δ Ge <sub>1</sub> + δ P <sub>2</sub> - δ S <sub>12</sub> : its conduction mechanism and application to<br>all-solid-state batteries |
| 著者(和文)            | Kwon OhMin                                                                                                                                                                                                             |
| Author(English)   | Ohmin Kwon                                                                                                                                                                                                             |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9734号,<br>授与年月日:2015年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:菅野 了次,大坂 武男,川路 均,中村 二郎,平山 雅章                                                                                                  |
| Citation(English) | Degree;,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9734号,<br>Conferred date:2015/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,                                              |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                                                   |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                                        |
| 種別(和文)            | 審査の要旨                                                                                                                                                                                                                  |
| Type(English)     | Exam Summary                                                                                                                                                                                                           |

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号        | 甲第  |       | 号    | 学位申請者氏名 |       | Ohmin Kwon |  |
|-------------|-----|-------|------|---------|-------|------------|--|
| 論文審査<br>審査員 |     | 氏 名   | 職 名  |         | 氏 名   | 職 名        |  |
|             | 主査  | 菅野 了次 | 教授   | 審査員     | 平山 雅章 | 講師         |  |
|             | 審査員 | 大坂 武男 | 教授   |         |       |            |  |
|             |     | 川路 均  | 教授   |         |       |            |  |
|             |     | 中村 二郎 | 連携教授 |         |       |            |  |

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis of a solid solution for the lithium ion conductor,  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ : its conduction mechanism and application to all-solid-state batteries」と題し、超イオン導電体  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  の結晶構造解析を行いそのイオン導電メカニズムを解き明かし、さらにその全固体電池としての特性と反応機構を調べた成果をまとめたものであり、英語で記述され五章から構成されている。

第一章「Introduction」では、全固体電池開発における固体電解質材料の役割およびその重要性、これまでに開発された電解質材料の特徴について概説している。また、電解質材料探索を行う上で導電メカニズムを明らかにし、それに基づいた材料設計を行うことの意義と重要性を説明している。固体電解質の全固体電池への適用例、および固体電池中の電極電解質からなる固体固体界面形成における報告、課題を述べた上で本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、固体電解質  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  の合成法、評価法、放射光や中性子を用いた構造および導電メカニズム解析手法について述べている。全固体電池作製のための正極活物質の被覆方法、電池作製方法、電気化学特性の評価法の詳細を説明した。

第三章「Synthesis, structure, and conduction mechanism of the lithium superionic conductor  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ 」では、 $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  電解質の固溶領域の発見とその導電メカニズムについて記述している。 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ – $\text{Li}_4\text{GeS}_4$  擬似二成分相図中にその固溶領域は存在し、その固溶範囲が  $0 \leq \delta \leq 0.5$  であることを明らかにした。固溶領域の中で格子定数が連続的に変化し、格子定数およびリチウム組成の増大に対応してイオン導電率が向上することを見出した。室温におけるイオン導電率は  $\delta = 0.35$  の時に最大となり、 $14.2 \text{ mS cm}^{-1}$  であることが分かった。中性子回折データを用いた結晶構造解析によりリチウムの拡散が室温付近では  $b$  軸方向への一次元拡散が支配的であるが、750 K の高温領域では  $ab$  面内のイオン拡散が可能になり三次元的なリチウムイオンの拡散ネットワークが形成することを明らかにした。

第四章「Application of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolyte to all solid-state batteries with surface-modified  $\text{LiCoO}_2$  cathodes」では、全固体電池実現に向けた固体固体界面の構築を行い、酸化物電極と硫化物固体電解質界面における抵抗層の形成とそのメカニズムについて述べている。正極材料  $\text{LiCoO}_2$  に様々なリチウム含有酸化物をゾルゲル法により被覆することで、全固体電池として機能することが可能であることを見出した。 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  を被覆した  $\text{LiCoO}_2$  は特に優れた電気化学反応の可逆性を示し、被覆する材料種により固体固体界面に形成する相とその抵抗が大きく異なることを明らかにした。また、表面被覆を異種材料により積層させる、デュアルコーティング法を開発した。二層の被覆を行うことで、被覆層と酸化物電極、被覆層と硫化物固体電解質の反応の寄与を分離して解析出来るようになった。全固体電池動作の鍵となる界面抵抗は、主に電極被覆材と硫化物固体電解質の反応により形成する相が関与していることを明らかにした。

第五章「General conclusions」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は固体電解質の結晶構造とイオン導電特性、および固体固体界面抵抗層と被覆材料との相関について記述している。今後の全固体電池実現に向けた設計指針として、バルク制御、界面制御の重要性を提案しており、理学的貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。