

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis, structure and ionic conductivity of lithium ion conductors with perovskite and pyrochlore structures
著者(和文)	プラ-北 パ ッタヤ-
Author(English)	THANYA PHRAEWPHIPHAT
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9958号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,北村 房男,中村 二郎,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9958号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, 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

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	Phraewpiphat Thanya	
		氏名	職名		
論文審査 審査員	主査	菅野 了次	教授	平山 雅章	准教授
	審査員	大坂 武男	教授		
		北村 房夫	准教授		
		中村 二郎	連携教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis, structure and ionic conductivity of lithium ion conductors with perovskite and pyrochlore structures」と題し、新規リチウムイオン導電体の探索を行い、イオン導電特性と結晶構造の相関を解き明かし、格子欠陥制御によるイオン導電率向上を達成し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重要な構成元素、骨格構造、欠陥化学とイオニクス材料物性との関係性について説明している。既存材料の報告例、課題を説明した上で、本研究で扱う酸化物系材料の利点、選択した骨格構造について述べ、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、酸化物固体電解質の合成法、評価法、放射光や中性子を用いた結晶構造解析の手法について述べている。設計通りの材料組成と構造を得るための、リチウム組成制御法や高圧合成法、イオン導電率評価方法について詳細を説明した。

第三章「Syntheses, structures, and ionic conductivities of perovskite-structured lithium-strontium aluminum/gallium-tantalum-oxides」では、新規ペロブスカイト(ABO_3)型電解質($Li_xSr_{1-x}(M_{(1-x)/2}Ta_{(1+x)/2})O_3$ ($M = Al, Ga$)の探索と、組成最適化について記述している。Ga系はAl系に比べBサイトの平均イオン半径が大きいこと、B-O結合距離が増大することでリチウム拡散のボトルネックが拡大され、高いイオン導電率を示すことが分かった。さらにAサイトに空孔を導入した($Li_xSr_{1-x-y}\square_y(Ga_{[(1-x)/2]-y}Ta_{[(1+x)/2]+y})O_3$ (\square : 空孔)の合成を行い、($Li_{0.25}Sr_{0.625}\square_{0.125}(Ga_{0.25}Ta_{0.75})O_3$ ($x = 0.25, y = 0.125$)の組成で最大のイオン導電率($1.85 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$)を示すことを明らかにした。中性子回折データを用いた結晶構造解析によりAサイト空孔の存在を実験的に捉え(Li, Sr)(Ga, Ta) O_3 系ペロブスカイト型電解質のイオン導電率の向上には、欠陥の導入が寄与することを明らかにした。

第四章「Synthesis, structure and ionic conductivity of pyrochlore-structured $LiSrB_2O_6F$ ($B = Nb^{+5}, Ta^{+5}$)」では、パイロクロア型酸フッ化物($A_2B_2O_6F$)のリチウム導電体としての可能性を検証し、新規材料の構造とイオン導電特性について述べている。 $LiSrB_2O_6F$ ($B = Nb^{+5}, Ta^{+5}$)組成を中心とした材料探索を行い、パイロクロア型構造を有する構造・組成共に新規なリチウム導電体を発見した。さらにBサイトへのZr置換や、F量制御により、過剰リチウム、Aサイト空孔を導入することでイオン導電率が大きく向上することを明らかにした。またBサイトイオンの種類によらず、 $LiSr_{1-x}B_2O_6F_{1-2x}$ ($x=0.1$)で記述されるAサイト空孔を導入した場合に最大のイオン導電率を示した。Aサイトの第一近接はFサイトであるため、Aサイトへの空孔導入の効果に加えてFとのクーロン相互作用を低下させることがイオン導電率の向上に寄与する可能性を見出した。

第五章「Summary」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材料の探索および設計指針の構築に向けて、結晶構造、欠陥化学の観点からイオニクス材料の示す特性との相関について記述している。報告のあるペロブスカイト骨格構造の利用だけでなく、新規なパイロクロア構造を用いたイオン導電体の開発に成功し、さらにはその組成、構造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。