T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Li2X–P2X5–MX2 擬似三成分系におけるLi10GeP2S12型超イオン導電体の探索 —全固体リチウム二次電池への固体電解質としての応用—
Title(English)	Materials developments of Li10GeP2S12-type superionic conductors in the Li2X–P2X5–MX2 pseudoternary system —Application as solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries—
著者(和文)	堀智
Author(English)	Satoshi Hori
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10297号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,原 正彦,川路 均,松下 伸広,中村 二朗
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10297号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	堀　智	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	菅野　了次
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	平山　雅章

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本博士論文は「Materials developments of $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type superionic conductors in the Li_2X–P_2X_5–MX_2 pseudoternary system —Application as solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries—」と題し，擬似三成分系 Li_2X–P_2X_5–MX_2 (M = P^{4+}, Si^{4+}, Sn^{4+}, Ge^{4+}; X = S, O)で表される組成範囲で，$Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) 型構造を持つリチウム（Li）イオン導電体の物質群の探索と相図作成，結晶構造の解析，電気化学特性の評価，発見した物質を固体電解質として用いた Li 二次電池の特性評価の成果をまとめたものであり，英語で記述され八章から構成されている．

第一章「General Introduction」で，Li イオン導電体探索の重要性を，固体イオニクスにおける役割と，全固体電池への応用可能性の観点から述べた．次世代蓄電池の一つである全固体 Li 二次電池は，可燃性有機電解液を使う蓄電デバイスと比べて安全性が高いことに加え，高出力化と高密度化を達成できると期待される．しかし，高い Li 導電性を示し固体電解質として応用可能な材料が存在しないことが課題となり，実用化には至っていない．本研究はこの課題の解決を目指した．

第二章「Experimental techniques」では，X 線または中性子を用いた回折測定とその解析法，および交流インピーダンス法によるイオン導電率測定について記述した．

第三章「Phase diagram of the Li_4GeS_4–Li_3PS_4 quasi-binary system containing the superionic conductor $Li_{10}GeP_2S_{12}$」では，LGPS 型物質合成の基盤となる情報を得ることを目的とし，LGPS が存在する Li_4GeS_4–Li_3PS_4 擬似二成分系の相図を作成し，相の生成領域と構造の関係を明らかにした．

第四章「Synthesis, structure, and ionic conductivity of solid solution, $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$ (M = Si, Sn)」では，組成領域 $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$（= $Li_{4-k}M_{1-k}P_kS_4$; M = Si, Sn）において，LGPS 型物質が生成する組成範囲と格子体積，導電率の関係を明らかにした．

第五章「Structure–property relationships in lithium superionic conductors having a $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type structure」では，LGPS 型物質の導電機構解明を目的とし，Si 系（$Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}$）と Sn 系（$Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}$）LGPS 型固体電解質の中性子回折測定を TOF (Time-of-flight)法により行った. Sn 系の Li の原子変位パラメータと Li 原子間の距離の温度依存および, Maximum Entropy Method (MEM)解析を用いて可視化した Li の等核密度面の形状を考察した．

第六章「Lithium superionic conductor $Li_{9.42}Si_{1.02}P_{2.1}S_{9.96}O_{2.04}$ with $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type structure in the Li_2S–P_2S_5–SiO_2 pseudoternary system: Synthesis, electrochemical properties, and structure–composition relationships」では，LGPS の電気化学的安定性の改善を目的とし，LGPS における Ge と Si の元素置換，および O 元素の導入を行った．組成および合成条件を検討した結果，組成 $Li_{9.42}Si_{1.02}P_{2.1}S_{9.96}O_{2.04}$ (LSiPSO) において LGPS と同構造を持つ単相が得られた. LSiPSO のイオン導電率は 3.2×10^{-4} S cm^{-1} であった．LSiPSO を電解質に用いた全固体セル（正極; $LiNbO_3$ で被覆した $LiCoO_2$，負極; Li 金属）の初期放電容量 100 mAh g^{-1} を示し，5 サイクル後の容量維持率とクーロン効率はそれぞれ 98%と 100%であった．LGPS 型構造の LSPSO 系固体電解質が，正・負極界面において充放電中に安定であり，広い電位窓を示すことを明らかにした．

第七章「Lithium superionic conductor with $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type structure in the Li–P–S system: synthesis and electrochemical properties」では，LGPS 構造における Ge を P 元素で置換した Li–P–S 系において，新たに LGPS 構造の化合物を合成し，その構造と物性を明らかにした．高温 773 – 1223 K で得られた物質は，構造が既知の化合物の混合物であった．一方，メカノケミカル法を併用して合成した試料は，$Li_{3+x}PS_4$ において x = 0.15 から 0.25 の組成で，LGPS と同構造の物質を得た．$Li_{3.2}PS_4$ のイオン導電率は 1.2×10^{-3} S cm^{-1} （室温）であった． $Li_{3.2}PS_4$ を固体電解質とし，第六章と同じ電極を用いた全固体セルは，7 サイクル後のクーロン効率が 99%を超えた．Li–P–S 系 LGPS 型固体電解質が正・負極界面において充放電中に安定であり，広い電位窓を示すことを明らかにした．

第八章「All-solid-state configuration of electrochemical energy storage devices」では，本論文の総括として，本研究で合成した LGPS 型固体電解質をこれまでに報告されたものと併せ，特性を整理した．これらの中から選択した固体電解質を用いて，全固体セルを作製して評価した．作製した全固体セルの出力密度とエネルギー密度を正極重量で規格化し，文献で報告されているキャパシタと液系 Li 二次電池の特性と比較した．本研究で作製した全固体セルの出力特性は，室温において液系 Li 二次電池より優れ，100 °C ではキャパシタを上回った．全固体型の電池に備わる優れた出力特性を明らかにした．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　理学　）
学生氏名： Student's Name	堀　智	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	菅野　了次
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	平山　雅章

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

The all-solid-state lithium battery is considered as a next-generation energy storage device with a number of desirable features, including fewer safety concerns in comparison with energy devices powered by liquid electrolyte, as well as potentially high-energy and high-power densities. However, the lack of materials showing fast lithium conductivity, which can be employed as solid electrolyte in the battery, prevents all-solid-state batteries from practical applications. This study developed the material diversity of sulfide superionic conductors with $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type structure showing high lithium conductivities over 1 mS cm^{-1}, which were comparable to that of liquid electrolyte. The phase diagram construction, synthesis of solid-solutions, and structure analysis using diffraction techniques were conducted for the materials discovery in the pseudoternary Li_2X–P_2X_5–MX_2 system (M = P^{4+}, Si^{4+}, Sn^{4+}, Ge^{4+}; X = S, O). Fabricated prototype batteries using novel materials exhibited excellent specific power especially at 100 °C.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。