

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Li ₂ X–P ₂ X ₅ –MX ₂ 擬似三成分系におけるLi ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ 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 Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ -type superionic conductors in the Li ₂ X–P ₂ X ₅ –MX ₂ 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 二郎
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)	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	堀 智	
		氏 名	職 名	氏 名	職 名
論文審査 審査員	主査	菅野 了次	教授	松下 伸広	准教授
	審査員	原 正彦	教授	平山 雅章	准教授
		川路 均	教授		
		中村 二郎	特任教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は「Materials developments of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type superionic conductors in the $\text{Li}_2\text{X}-\text{P}_2\text{X}_5-\text{MX}_2$ pseudoternary system—Application as solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries—」と題し、擬似三成分系 $\text{Li}_2\text{X}-\text{P}_2\text{X}_5-\text{MX}_2$ ($M = \text{P}^{4+}, \text{Si}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$; $X = \text{S}, \text{O}$) で表される組成範囲で、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型構造を持つリチウム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リチウム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」では、リチウム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ている。既報のリチウムイオン導電体の特徴を概説し、超イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が有望な材料系であることを述べた上で、本研究の意義と、解決を目指す課題について記述している。

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ている。

第三章「Phase diagram of the $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ quasi-binary system containing the superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 」では、LGPS が存在する $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 擬似二成分系の相図作成について記述している。 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系では、thio-LISICON 型構造を持つ α , β , γ - Li_3PS_4 および Li_4GeS_4 と、thio-LISICON とは異なる構造を持つ LGPS がこれまでに報告されていたが、各相の生成領域は明らかでなかったことを研究背景で述べ、組成式 $[(1-k)\text{Li}_4\text{GeS}_4 + k \text{Li}_3\text{PS}_4]$, ($0.1 \leq k < 1$) で表される組成の試料を合成し、X 線回折測定と熱分析を行った。各相の固溶域と融点を明らかにし、相が生成する組成領域と構造の関連を明らかにした。

第四章「Synthesis, structure, and ionic conductivity of solid solution, $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($M = \text{Si}, \text{Sn}$)」では、組成領域 $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($= \text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_4$; $M = \text{Si}, \text{Sn}$) における LGPS 型物質の固溶域と、構造・組成・導電率の関係について記述している。Rietveld 解析を用いて算出した格子体積 V が $0.525 \leq k \leq 0.60$ ($M = \text{Si}$) と $0.67 < k < 0.75$ ($M = \text{Sn}$) の範囲で連続的にそれぞれ変化することを示し、これらの範囲に LGPS 型物質の固溶域が存在することを見出した。LGPS 型物質が生成する組成範囲内において、室温で得られたイオン導電率は Si, Sn 系双方で k の値により変化し、Si 系では $k = 0.55$ で、Sn 系では $k = 0.73$ で最大値 $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ をそれぞれ示すことがわかった。LGPS 型電解質におけるイオン導電率と格子体積および組成の相関を明らかにした。

第五章「Structure-property relationships in lithium superionic conductors having a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure」では、Sn 系物質 ($\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$) の中性子回折測定を 17 K から 800 K の温度範囲で行い、得られたデータを Rietveld 法と最大エントロピー (MEM) 法で解析した。Sn 系物質の結晶構造は測定温度範囲で LGPS と同型であること、および Li の原子変位パラメータと Li 原子間距離の温度依存性を明らかにした。MEM 解析の結果を基に Li の分布について考察し、Sn 系材料において、 c 軸と平行な経路がイオン導電に重要であることを提唱している。

第六章「Lithium superionic conductor $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ with $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiO}_2$ 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た、組成 $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ において LGPS と同構造を持つ物質が得られることを見出し、この物質の室温におけるイオン導電率が $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超えることを示した。得られた物質を固体電解質、正極に LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 、負極に Li 金属に用いた全固体電池は 5 サイクル後のクーロン効率が 98% を超え、この物質が正・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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure in the Li-P-S system: synthesis and electrochemical properties」では、 Li_3PS_4 において LGPS と同構造を持つ物質が得られることを見出し、この物質の室温におけるイオン導電率が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超えることを示した。得られた材料を固体電解質とし、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、これらの物質が正・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、発見した LGPS 型固体電解質の特性を、既報物質と併せ整理した。発見した物質を固体電解質として用いた全固体電池セルの、 100°C における出力特性が従来のリチウム二次電池セルよりも優れることを示した。

これを要するに、本論文は LGPS 型構造を持つリチウム導電体の固溶域、構造とイオン導電機構、および電気化学特性について記述し、全固体リチウム電池が次世代二次電池の有効候補であることに言及している。新規物質の組成と構造、特性を明らかにすると共に、電気化学的安定性の向上が今後の固体電解質開発にとって重要であることを提案しており、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。