

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	TEM観察およびX線散乱測定を用いた硫化物系固体電解質のイオン伝導機構の研究
Title(English)	
著者(和文)	塩谷真也
Author(English)	Shinya Shiotani
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11505号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,荒井 創,北村 房男,和田 裕之,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11505号, Conferred date:2020/3/26, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	塩谷 真也		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「TEM 観察および X 線散乱測定を用いた硫化物系固体電解質のイオン伝導機構の研究」と題し、全固体電池に用いる硫化物固体電解質 Li_3PS_4 および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) について、構造解析手法の確立、伝導機構の解明及びイオン伝導度の向上に関する結果をまとめたものであり、6 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、リチウムイオン電池を取り巻く環境や全固体電池の位置づけを述べ、固体電解質の重要性について述べた。固体電解質の研究結果を整理することで、硫化物固体電解質に対する期待と現状の課題について概説し、本研究の意義と目的を述べた。

第 2 章「TEM 観察による硫化物固体電解質の構造解析手法の確立」では、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて硫化物固体電解質の粒子状態を評価する手法を開発した。TEM 観察手法において回折電子線から像を結像する暗視野法に着目し、硫化物固体電解質への応用を試みた。その結果、異なる電子線回折から得られた複数の暗視野像を取得し、像を重ね合わせることで粒子内の結晶領域のコントラストを強調したマッピング像を得ることが出来、結晶/非晶質の分布の可視化を可能とした。さらに暗視野像と画像解析を組み合わせることで、結晶子サイズおよび結晶化度を定量化することに成功した。

第 3 章「TEM 観察を用いた結晶系 LGPS およびガラスセラミックス系 Li_3PS_4 におけるイオン伝導度への寄与因子の解明」では、第 2 章で開発した手法を用いて、ガラスセラミックス系 Li_3PS_4 及び結晶系 LGPS のイオン伝導に寄与する因子の解明を試みた。結晶系 LGPS は結晶化度の上昇に伴いイオン伝導度が増加し、結晶性向上が高イオン伝導材料を実現する上で重要であるということを示した。一方で、ガラスセラミックス系 Li_3PS_4 は結晶化度の増加前にイオン伝導度が向上することを明らかにし、この要因として、①加熱による粒子内に残存する非晶質成分の構造変化、②微結晶と非晶質領域の界面における高イオン伝導率を有する第三相の形成が考えられた。

第 4 章「PDF 解析によるガラスセラミックス系 Li_3PS_4 における非晶質構造のイオン伝導度への影響評価」では、X 線散乱測定からガラスセラミックス系 Li_3PS_4 における内部の非晶質の構造を解析し、イオン伝導度との関連を調べた。非晶質の構造解析手法として用いられている二体分布関数 (PDF: Pair distribution function) 解析を応用した差分 PDF 解析により、結晶と非晶質が混在する PDF から結晶成分を差分し、非晶質部のみの PDF の抽出に成功した。その結果、イオン伝導度が向上する熱処理温度範囲において、非晶質構造は前駆体ガラスから変化がなく、非晶質部はイオン伝導度向上に寄与していないことを明らかにした。

第 5 章「有効媒質理論を用いたガラスセラミックス系固体電解質 Li_3PS_4 の伝導機構解明と高イオン伝導化」では、ガラスセラミックス系 Li_3PS_4 における非晶質と結晶の界面における高伝導相を活用しイオン伝導度向上を試みた。熱処理時間から微細構造を制御することで界面高伝導相のネットワークを形成することで、前駆体ガラスと比較して 1.8 倍のイオン伝導度を有する固体電解質の合成に成功した。有効媒質理論による解析から、イオン伝導度の向上は微結晶と非晶質の界面での高伝導相の形成に由来することを明らかにした。

第 6 章では、本論文で得られた研究成果を総括するとともに、今後の課題と研究展望について述べた。

これを要するに、本論文では全固体電池の実現において必要不可欠な硫化物固体電解質について、構造を定量的に評価できる解析手法を確立した。確立した手法を用いてガラスセラミックス系固体電解質を解析することで、微結晶と非晶質の界面における高速なイオン伝導の存在を明らかにした。さらに、微細構造を制御することでイオン伝導度の向上に成功し、固体電解質の開発における新たな方向性を示した。本研究を通して開発した構造解析手法はイオン伝導度の向上だけでなく、全固体電池の課題解決に適用できる可能性が高い手法であり、全固体電池の実現に向け、大きな貢献が期待できる。

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 1 copy 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	塩谷 真也		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the practical use of all-solid-state batteries, improvement of conductivity of the solid electrolyte is required. In this research, I aimed to establish the method to evaluate an internal structure of sulfide solid electrolyte using TEM observation and X-ray scattering measurement. Furthermore, I tried to elucidate the ion conduction mechanism using the established method and examined improving the ionic conductivity based on the elucidated conduction mechanism.

In Chapter 2, I developed the method that could evaluate internal crystal state quantitatively by combining dark field image of the TEM and image analysis. In Chapter 3, I applied the established structural analysis method to glass ceramics type $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ (Li_3PS_4) and crystal type $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) and investigated contributing factors to ionic conductivity. In particular, two possible factors were suggested as contributing factors to high conductivity in glass ceramics type Li_3PS_4 . Two factors were 1) structural change of residual amorphous in glass ceramics and 2) an appearance of the high conductivity phase in the interface of an internal amorphous and crystal. Therefore, I performed a structural analysis of the internal amorphous using X-ray scattering measurement to clarify the influence of amorphous structural change in Chapter 4. As a result, the amorphous structural change was not observed and it was clarified that residual amorphous did not contribute to high ionic conductivity. In Chapter 5, I tried to elucidate the presence of the highly conductive interfacial phase using model calculation. By assuming that the highly conductive phase was formed at the interface, the change in conductivity of Li_3PS_4 was reproducible. This result clarified that the highly conductive phase at the interface contributes to the high conductivity. Furthermore, I demonstrated the formation of network of the high conductivity phase in interface by controlling the fine structure and succeeded in synthesizing the solid electrolyte which had 1.8 times conductivity in comparison with precursor glass.

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 1 copy 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).