

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Material search and characterization of lithium conductors: Highly conductive Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ -type Li-M-P-S-X-O phase (M = Si, Ge, Sn; X = F, Cl, Br, I) and electrochemically stable Li-P-S phase
著者(和文)	LIYUXIANG
Author(English)	Yuxiang Li
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11903号, 授与年月日:2021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,脇 慶子,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11903号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	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	Li Yuxiang	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	菅野 了次		教授	脇 慶子	准教授
	審査員	平山 雅章		教授	中村 二郎	特任教授
		荒井 創		教授		
		北村 房男		准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Material search and characterization of lithium conductors: Highly conductive $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Li-M-P-S-X-O phase ($M = \text{Si, Ge, Sn; X} = \text{F, Cl, Br, I}$) and electrochemically stable Li-P-S phase」と題し、リチウム導電性硫化物のアニオンおよびカチオン置換系探索や擬三元相図中における探索した成果をまとめたものであり、英語で記述され六章から構成されている。

第一章「General introduction」では、全固体型リチウム電池の性能や特徴、構成材料について概説し、固体電解質探索の重要性を述べている。イオン導電率の向上、化学的安定性の向上に関する指針をまとめたうえで、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、硫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手法、電気化学特性の評価方法について述べている。

第三章「Oxygen substitution effects in LGPS-type $\text{Li}_{3.18}\text{Si}_{0.58}\text{P}_{0.48}\text{S}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$ solid electrolyte」では、 Li-Si-P-S-Cl 系の超イオン導電体へ酸素置換を行った物質探索について記述している。組成式 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7-z}\text{Cl}_{0.3}\text{O}_z$ において、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型固溶体の生成範囲が $0 < z \leq 0.6$ であることを明らかにし、酸素置換により $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型の単相が広い組成範囲で得られることを見いだした。組成および合成条件の最適化から、 $z = 0.3$ の組成において最も高いバルクのイオン導電率を示し、その値が $\sigma_{\text{rt}} = 28 \text{ mS cm}^{-1}$ であることが分かった。この値は、 Li-Si-P-S-Cl 系と比べて高い値であり、酸素置換によりイオン導電率の向上が可能であることが分かった。さらに酸素置換量の多い、 $z = 0.6$ の材料を用いて電池性能を評価し、酸素導入で充放電反応の可逆性が向上することを見いだした。

第四章「Anion and cation multi-substituted LGPS-type solid electrolytes based on Li-Si-P-S system」では、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7-z}\text{X}_{0.3}\text{O}_z$ ($X = \text{F, Cl, Br, I}$)系組成に着目し、カチオンおよびアニオンを二重置換した材料の探索と評価について記述している。ハロゲンを Br とした $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ において $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型の単相が得られた。この組成を中心として、さらに Si を Ge, Sn で置換した組成を探索し、組成式 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{1-\delta}\text{M}_{\delta}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ における固溶体生成範囲を $\text{Ge: } 0 \leq \delta \leq 0.5; \text{Sn: } 0 \leq \delta \leq 0.4$ と決定した。 Br および Ge で二重置換した $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ 組成において、バルクのイオン導電率が $\sigma_{\text{rt}} = 37 \text{ mS cm}^{-1}$ と本論文で見いだした試料のなかで最も高い値を示した。組成の複雑化により、格子体積、静電相互作用、副格子分極率などを制御することで、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型材料におけるイオン導電特性を向上できることを実証した。

第五章「Synthesis, structure, and properties of solid electrolytes in $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ system」では、還元耐性の低い14族元素を含有しない $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 擬三元相図中での材料探索と評価について記述している。多様な組成および合成条件を検討し、当該相図中に含まれる $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などの様々な多形の生成条件を明らかにした。特に、 Li_3PS_4 組成において未知の結晶構造を有する新規相を見いだした。新規相を固体電解質、負極としてグラファイトを用いた全固体電池作動を確認し、低電位領域において高い安定性を有することが明らかになった。新規相は六方晶 $P3_1$ で指数付け可能であり、 PS_4 および P_2S_7 ユニットから形成される層状構造を有することが分かった。

第六章「Summary」では本論文を総括している。これを要するに、元素置換および化学安定性向上を指針に硫化物系リチウム導電体を探索し、合成プロセス、相関係、結晶構造、イオン導電特性の相関を明らかにしており、理学的に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。