T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Li–P–S–X–O (X = Br, I, and Cl)系リチウムイオン導電体の材料探索および実験と第一原理計算による物性評価
Title(English)	Material search, experimental characterization, and first-principles calculations of lithium ionic conductors in the Li–P–S–X–O (X = Br, I, and Cl) system
著者(和文)	SONGSUBIN
Author(English)	Subin Song
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12671号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,山口 猛央,東 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12671号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

博士論文の要約

Material search, experimental Characterization and first-principles calculation of lithium ionic conductors in the Li–P–S–X–O (X = Br, I, and Cl) system

本論文は、“**Material search, experimental characterization, and first-principles calculations of lithium ionic conductors in the Li–P–S–*X*–O (*X* = Br, I, and Cl) system**”と題し、英文で書かれており、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章“**General Introduction**”では、全固体電池における固体電解質の開発背景を概観し、ガラスセラミックス Li_2S–P_2S_5–Li*X* 系固体電解質に現れたいくつかの課題、すなわち高イオン導電性の結晶相が現れる単相域および結晶構造の解明が重要であることを指摘したうえで、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章“**Method**”では、固体電解質の合成、熱分析、相同定・リートベルト構造解析、DFT 計算手法、電気化学特性評価手法の原理について述べている。

第 3 章“**Synthesis, phase identification of ionic conductor in Li–P–S–X–O (X = Cl, Br, I) system**”では、擬三成分$(100-p-q)Li_2S$–pP_2S_5–qLi*X* (*X* = Br, I)系における単相組成の探索と相同定について述べている。塩素系(*X* = Cl)については、結果を“**Appendix**”にまとめている。組成と相の関係を解明することにより、$Li_{10}P_3S_{12}Br$ (LPSBr)および $Li_{10.25}P_3S_{12.25}I_{0.75}$ (LPSI)の組成で単相化でき、高いイオン導電率を示した。放射光 X 線および中性子リートベルト解析を行い、LPSBr および LPSI の結晶相の構造が $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)型構造に類似することを見出した。これらは元の LGPS には存在しない、2*a* または 4*c* Wyckoff サイトにアニオンが部分占有する結晶構造であることを明らかにした。得られた結晶構造をもとに硫黄と酸素を置換することにより、新たな LGPS 型酸素置換材料の $Li_{10}P_3S_{12-x}BrO_x$ (LPSBrO_x)および $Li_{10.25}P_3S_{12.25-y}I_{0.75}O_y$ (LPSIO_y)を見出した。

第 4 章“**Understanding of thermal stability of crystalline phases in glass ceramics**”では、第 3 章で説明した LGPS 型 LPSBrO_x および LPSIO_y に対する熱力学安定性を実験と第一原理計算の両視点から解明している。実験では、高温 X 線回折測定と示唆熱分析(DTA)を行い、LPSBrO_x および LPSIO_y の生成・分解温度域および分解生成物を確認した。第一原理計算では、相対的な熱力学安定性指標である Energy above hull (E_{hull})を計算し、Li_2S–P_2S_5–P_2O_5–Li*X* (*X* = Br, I)系に現れる競合相と LPSBrO_x および LPSIO_y の熱力学安定性を比較した。これらの E_{hull} は 0.027–0.068 eV atom^{-1} を示し、温度上昇により E_{hull} = 0 eV atom^{-1} の安定相に分解されることを明らかにした。実験と第一原理計算の結果から、LPSBrO_x および LPSIO_y は Li_2S–P_2S_5–(P_2O_5)–Li*X* (*X* = Br, I)系において準安定相であると結論付けた。

第 5 章“**Relationship between structure and ionic conductivity in LGPS-type Li–P–S–X–O (X = Br, I) system**”では、LGPS 型 LPSBrO_x および LPSIO_y のイオン導電率の変化およびイオン導電機構を述べている。酸素置換量の増加に従い、LPSBrO_x は 7.6 mS cm^{-1}、LPSIO_y は 12.8 mS cm^{-1} の最大のイオン導電率を示した後、低下する傾向を示した。アニオン種による LGPS 型相のイオン導電

機構の変化を明らかにするため、イオン導電のボトルネックに関わる構造パラメータを解析した。$LPSBrO_x$において第一原理分子動力学計算を行い、Li イオンの挙動を確認した。これら 2 つのアプローチから、*c* 軸に沿ったイオン導電が阻害されると、イオン導電率が低下することを見出した。また、このようなイオン導電に不利な状況でも、硫黄と酸素を適切に置換することにより、*ab* 面上のイオン導電のボトルネックが拡大され、イオン導電が促進されれば、最大のイオン導電率を示すことが可能であると提案した。

本論文は、ガラスセラミックス Li_2S–P_2S_5–P_2O_5–Li*X* 系固体電解質の単相域とその結晶相の構造解析を行うことに成功し、熱力学安定性およびイオン導電機構を物性評価と計算科学の両面で明らかにした。