

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis, structure, and electrochemical properties of hetero-epitaxial electrode/solid electrolyte films for all solid-state batteries
著者(和文)	KimSangRyun
Author(English)	SangRyun Kim
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9357号, 授与年月日:2013年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,川路 均,平山 雅章,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9357号, Conferred date:2013/12/31, 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		金 相 倫 (Kim Sangryun)	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	菅野 了次	教授	審査員	中村 二郎	連携教授	
	審査員	大坂 武男	教授				
		川路 均	教授				
		平山 雅章	講師				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis, structure, and electrochemical properties of hetero-epitaxial electrode/solid electrolyte films for all solid-state batteries」と題し、ヘテロエピタキシャル電極/固体電解質薄膜の合成手法、構造、電気化学特性を調査した成果をまとめたものであり、英語で記述され全八章で構成されている。

第一章「General introduction」では、リチウム電池研究の現状と課題を述べ、次世代電池として固体材料のナノサイズ効果を利用したヘテロエピタキシャル電極/固体電解質膜構造を有する全固体電池を提案し、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、エピタキシャル薄膜の合成手法と評価法について記述している。

第三章「Synthesis and electrochemical properties of epitaxial $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ thin film solid electrolyte」では、 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ エピタキシャル薄膜の合成法と電気化学特性について記述している。 $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3(001)$ と(111)基板上に $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 薄膜はそれぞれ基板法線方向に(001)と(111)エピタキシャル成長することを確認した。薄膜内にはリチウムイオン拡散のバルク抵抗のみが存在し、リチウムイオンは格子内を3次的に拡散することを見出した。さらに、格子内にアルミニウムが置換されるとイオン導電率が減少することを明らかにした。

第四章「Synthesis and electrochemical properties of epitaxial $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ thin film solid electrolyte」では、合成条件、結晶方位、膜厚が $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ エピタキシャル薄膜の特性に与える影響について記述している。低温合成は製膜中の組成ずれを抑制し、イオン導電率の向上に寄与することを見出した。膜厚の減少と共にイオンと電子の伝導率が同時に増加しており、ナノ界面領域はバルク領域とは異なる導電特性を示すことを見出した。さらに、リチウムイオン拡散は格子内の(002)面内で優先的に進行しており、電池構成では(002)面の拡散を利用することが有利であることを明らかにした。

第五章「Fabrication of electrode/solid electrolyte multi-layer films using $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 」では、 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を用いた電極/固体電解質膜の構造と電気化学特性について記述している。 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 堆積により界面反応が進行し、電池反応は見られなくなった。 LiNbO_3 中間層を導入することで界面反応は抑制されたが、界面を通したリチウムイオンの脱・挿入反応は検出されなかった。電池特性の向上のためには他の中間層の導入により安定かつ電気化学的に活性な界面層の形成が必要であることを見出した。

第六章「Synthesis, structure, and electrochemical properties of hetero-epitaxial electrode/solid electrolyte multi-layer films using $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 」では、 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を用いたヘテロエピタキシャル電極/固体電解質薄膜の合成法、構造、電気化学特性について記述している。 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を750 °Cで蒸着することで、 LiMn_2O_4 上へのヘテロエピタキシャル成長が可能になり、界面を通した電気化学特性が発現することを見出した。さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ の界面に SrRuO_3 中間層を導入することで、構造・電気化学的安定性が著しく向上することを明らかにした。

第七章「Fabrication of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ multi-layer film for all solid-state battery」では、全固体電池型ヘテロエピタキシャル薄膜の構造と電気化学特性について記述している。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多層膜のヘテロエピタキシャル成長は確認されたが、 LiMn_2O_4 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の反応に起因する電池反応は検出されなかった。各材料のポテンシャルの差により $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 界面の欠陥構造が変化していることを明らかにし、 LiMn_2O_4 側にはリチウムイオンの格子間型欠陥、 $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ 側には空孔型欠陥が必要であることを見出した。

第八章「General conclusions」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文はヘテロエピタキシャル電極/固体電解質の構造を有する全固体電池の設計指針として合成条件の最適化、構成材料の方位制御、材料の組み合わせ、材料間の界面制御の重要性を提案しており、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。