

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis of crystalline lithium ion conductors based on the Li-Ge-P-S-O and Li-Sn-Si-P-S systems: phase relationships, structures and electrochemical properties
著者(和文)	SunYulong
Author(English)	Yulong Sun
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10296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10296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	Yulong Sun	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	菅野 了次		教授	平山 雅章	准教授
	審査員	原 正彦		教授	中村 二郎	特任教授
		川路 均		教授		
		松下 伸広		准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis of crystalline lithium ion conductors based on the Li-Ge-P-S-O and Li-Sn-Si-P-S systems: phase relationships, structures and electrochemical properties」と題し、多様な組成領域においてリチウムイオン導電体の探索を行い、結晶構造、電気化学特性を調べた。さらに擬似三成分系相図における相関係を調べ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、固体電解質材料の全固体電池における役割およびその重要性、これまでに開発された電解質材料の特徴について概説している。また、電解質材料探索を行う上で、イオン導電率だけでなく電気化学的な安定性、構成元素の選択が重要であることを説明している。超イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を中心とした材料開発の経緯とその課題を述べた上で、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、Li-Ge-P-S-O 系、Li-Sn-Si-P-S 系の材料合成法、評価法、放射光 X 線データを用いた結晶構造の解析手法について述べている。全固体電池作製のための正極活物質の被覆方法、電池作製方法、電気化学特性の評価法の詳細を説明した。

第三章「Oxygen substitution effects in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte」では、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の硫黄位置へ酸素置換を行った $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ 組成の合成を行い、固溶領域、構造、電気化学特性を調べた結果について記述している。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ 組成において $0 \leq x < 0.9$ の範囲で固溶体が生成することを明らかにした。イオン導電率は $x=0.6$ において 8.43 mS cm^{-1} であり、酸素置換による大幅な導電率の低下は起こらないことを見出した。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ を固体電解質として作製した全固体電池は充放電反応の可逆性が向上し、金属リチウム負極への安定性が向上することを明らかにした。

第四章「Superionic conductors: $\text{Li}_{10+\delta}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ with a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure in the Li_3PS_4 - Li_4SnS_4 - Li_4SiS_4 quasi-ternary system」では、Sn/Si 系 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型材料の探索と、イオン導電率の評価を行った。相同定により $-0.1 \leq \delta \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 1.0$ ($0.50 \leq x \leq 0.7$, $0 \leq y \leq 1.0$) の範囲が、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型相の固溶体生成領域であることを決定した。 $y=0.2$, $\delta=0.35$ 組成の焼結ペレットは 298 K で 11 mS cm^{-1} のイオン導電率を示し、Si および Sn 系材料の倍程度の値に達することを見出した。遷移金属比(Sn/Si)、さらには M/P 比を最適化することで高イオン導電特性を発現する材料の創出が可能であることを明らかにした。

第五章「Phase relationship in the Li_2S - MS_2 - P_2S_5 system」では、 Li_2S - MS_2 - P_2S_5 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Si}$) 擬似三成分相図中において、未開拓領域組成を中心に新規材料の探索を行った。 Li_4MS_4 - Li_3PS_4 連結線からリチウムの少ない組成領域を探索すると、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型が形成し、さらにリチウム量を減らすとアルジロダイト型相が出現することを見出した。アルジロダイト相は $\text{Li}_{3.14}[\text{Sn}_{0.74}\text{Si}]_{\text{P}_{0.38}\text{S}_6}$ の組成を有し、そのイオン導電率は $3.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であることが分かった。また、Sn, Si 系のアルジロダイトは P 系の Li_7PS_6 組成とは異なり、室温において立方晶が安定相であることを見出した。

第六章「General conclusions」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は硫化物系固体電解質の相関係、結晶構造、イオン導電特性について記述している。今後の材料探索の指針となる新規組成と探索領域を提案しており、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。