

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	岩塩・ペロブスカイト・逆蛍石型構造を有する酸化物系リチウムイオン導電体の合成、構造と電気化学特性
Title(English)	Synthesis, structures and electrochemical properties of lithium ion conducting oxides with rock-salt, perovskite and anti-fluorite structures
著者(和文)	趙国偉
Author(English)	Guowei Zhao
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10427号, 授与年月日:2017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,川路 均,北村 房男,松下 伸広,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10427号, Conferred date:2017/3/26, 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	趙 国偉 (Guowei ZHAO)	
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	松下 伸広	准教授
	審査員	川路 均	教授		平山 雅章	准教授
		中村 二郎	特任教授			
		北村 房男	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Lithium Ion Conducting Oxides with Rock-salt, Perovskite and Anti-fluorite Structures」と題し、既知構造を利用した新規リチウムイオン導電体の探索を行い、イオン導電特性と結晶構造の相関を解き明かし、格子欠陥制御によるイオン導電率向上を達成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「Introduction」では、全固体電池開発における固体電解質材料の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重要な構成元素、骨格構造、欠陥化学とイオニクス材料物性との関係性について説明している。既存材料の報告例、課題を説明した上で、本研究で扱う酸化物系材料の利点、選択した骨格構造について述べ、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、酸化物固体電解質の合成法、評価法、放射光を用いた結晶構造解析の手法について述べている。設計通りの材料組成と構造を得るための、リチウム組成制御法や高压合成法、イオン導電率の評価方法について詳細を説明した。

第三章「Synthesis, Crystal Structure and Ionic Conductivity of Lithium Ion Containing Oxides,  $M$ -doped  $\text{LiScO}_2$  ( $M = \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$ ) with Rock-salt Structure」では、岩塩型構造を有する電解質  $\text{LiScO}_2$  をベースとした材料探索を行い、異価カチオン ( $\text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ) を添加した  $\text{LiScO}_2$  固溶体探索と、組成最適化について記述している。 $\text{Zr}^{4+}$  を添加した  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  のイオン導電率は  $350^\circ\text{C}$  で  $7.94 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  であり、開発した固溶体の中で最も高いイオン導電特性を示した。 $\text{Sc}^{3+}$  を異価カチオンで置き換えることでリチウム欠損が導入され、イオン導電率が向上することを明らかにした。

第四章「Synthesis, Crystal Structure and Ionic Conductivity of Lithium Ion containing oxides, (Li,  $M$ )-doped- $\text{LaScO}_3$  ( $M = \text{Ce}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$ ) with Perovskite Structure」では、新規ペロブスカイト型電解質および、一連の固溶系材料  $\text{Li}_x\text{La}_{1-x/3}\text{ScO}_3$  の探索と、組成最適化について記述している。 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x/3}\text{ScO}_3$  は高压合成法により取得可能であり、 $x = 0.45$  の組成で  $350^\circ\text{C}$  において  $4.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  のイオン導電率を示した。この組成を基本として、 $\text{Ce}^{4+}$  を A サイトに添加した  $(\text{Li}_{0.4}\text{Ce}_{0.15}\text{La}_{0.67})\text{ScO}_3$  は格子定数が増大し、二桁以上のイオン導電率の向上を達成した。A サイトの占有率が理論値を超えていることから、格子間位置に存在するリチウムがイオン導電特性の向上に寄与している可能性を見出した。

第五章「Synthesis and Ionic Conductive Properties of Lithium Ion Containing Oxides,  $M^{2+}$ -doped  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  ( $M^{2+} = \text{Zn}$ ) with Anti-fluorite Structure」では、既知組成  $\text{Li}_{5+x}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_4$  に対して、高温、低温相を合成し、高温時におけるイオン導電率の急激な増大、同組成での各相のイオン導電率の差を調べた。全ての組成において昇温後に  $\text{LiOH}$  不純物相が観測されたことから、イオン導電率の増大に溶解した  $\text{LiOH}$  の寄与することを確認した。また、同組成 ( $0.2 \leq x \leq 0.3$ ) の各相のイオン導電率を比較し、高温相の構造がイオン導電特性向上に大きく寄与することを確認した。

第六章「Summary」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は固体電解質材料の探索および設計指針の構築に向けて、結晶構造、欠陥化学の観点からイオニクス材料の示す特性との相関について記述している。多様な骨格構造の利用だけでなく、欠陥構造の制御によるイオン導電特性の向上を達成した。さらには既知物質の相関係の理解により、その組成、構造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。