

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Li-Al-Si-S based lithium superionic conductors for all-solid-state batteries
著者(和文)	黄文澤
Author(English)	Wenze Huang
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11079号, 授与年月日:2019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,原 正彦,荒井 創,北村 房男,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11079号, Conferred date:2019/3/26, 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	Wenze Huang		
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	北村 房男	准教授
	審査員	平山 雅章	准教授		中村 二朗	特任教授
		原 正彦	教授			
荒井 創		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Li-Al-Si-S Based Lithium Superionic Conductors for All-solid-state Batteries」と題し、リチウム導電性硫化物の材料探索を、組成式 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ にしたがって行った成果をまとめたものであり、英語で記述され七章から構成されている。

第一章「Introduction」では、全固体型リチウム電池の性能や期待について概説し、固体電解質探索の必要性を述べている。特に、電解質の構成元素の重要性について説明した上で、本研究で選択した組成の意図をふまえ、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「Synthesis and Electrochemical Properties of Thio-LISICONs in the $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ System」では、 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ 組成を固相法で合成した結果について記述している。ほとんどの組成領域においては、 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 類縁構造を有する Li_5AlS_4 および Li_4SiS_4 型相が得られるが、 $\text{Li}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_4$ ($x=0.5$) では、新規な thio-LISICON 相が得られることを見出した。この新規相は既報の 700°C 一段階焼成では得られず、 400°C 、 550°C の二段階の焼成により合成され、イオン導電率は $\sigma_{\text{rt}} = 2.05 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であることが分かった。また、既報の $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ 組成材料と比べ、イオン導電率が一桁向上している。

第四章「Superionic Lithium Conductor with a Cubic Argyrodite-type Structure in the Li-Al-Si-S System」では、同組成系材料を急冷法によって合成した結果について記述している。この合成法により、 $x=0.1$ 付近の組成で、アルジロダイト型の結晶相が得られることを見出した。アルジロダイト型相は立方晶系の高温相と、対称性の低い結晶系の低温相が存在することが明らかになった。また、アルジロダイト型高温相は室温で $2.54 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン導電率を示し、 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ 組成における最も高い導電特性であった。放射光 X 線、中性子回折データを用いた構造解析により、結晶構造内の格子間位置にリチウム占有サイトが存在することが、優れたイオン導電率発現に寄与することを見出した。

第五章「Phase Diagram of the Pseudo-binary $\text{Li}_5\text{AlS}_4\text{-Li}_4\text{SiS}_4$ System」では、 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ 組成材料の相生成図の作成と、その解釈について記述している。相同定の結果に加えて、示差熱分析を行い、相生成図を作り上げた。 500°C 以下の低温領域では、thio-LISICON 型の α , β , γ 相が存在することが確認され、固相法による徐冷過程ではこれら低温相が生成物として得られたことが分かった。一方で、アルジロダイト型相は $x=0.1$ 付近の $600\text{-}800^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲に存在することを見出した。そのため、アルジロダイト型相は室温安定相では無いため、固相法と徐冷のプロセスでは得られず、高温からの急冷法によってのみ得られることが確認できた。

第六章「The Effect of Oxygen Substitution on Lithium Argyrodite in the Li-Al-Si-S-O System」では、 $\text{Li}_{6.15}\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{1.35}\text{S}_{6-x}\text{O}_x$ 系材料を急冷法によって合成した結果について記述している。アルジロダイト型相の硫黄を酸素で部分置換を行い、 x が 0.4 から 0.8 の範囲でアルジロダイト型相が形成することを見出した。構造解析により、特定の結晶サイトへ酸素が優先的に導入されることが明らかになった。また、イオン導電率は $\sigma_{\text{rt}} = 4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、本研究において最も高い値を示した。

第七章「Summary」では本論文を総括している。これを要するに、 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_4$ を中心として新規リチウム導電体探索を行い、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、理學上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。