

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
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)	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		SONG SUBIN	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	平山 雅章		教授		東 正樹	教授
	審査員	鈴木 耕太		准教授	審査員		
		荒井 創		教授			
		山口 猛央		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“**Material search, experimental characterization, and first-principles calculations of lithium ionic conductors in the Li-P-S-X-O ($X = \text{Br, I, and Cl}$) 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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 系固体電解質の課題として、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、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 ($X = \text{Cl, Br, I}$) system**”では、擬三成分 $(100-p-q)\text{Li}_2\text{S}-p\text{P}_2\text{S}_5-q\text{LiX}$ ($X = \text{Br, I}$) 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。組成および合成温度と生成相の関係を調べることで、 $\text{Li}_{10}\text{P}_3\text{S}_{12}\text{Br}$ (LPSBr) および $\text{Li}_{10.25}\text{P}_3\text{S}_{12.25}\text{I}_{0.75}$ (LPSI) では単相化ができ、高イオン導電率を示すことを見いだしている。放射光 X 線および中性子リートベルト解析から、LPSBr と LPSI に含まれる結晶相は $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型構造 (空間群 $P42/nmc$) を基とし、新たなアニオン位置 $2a$ または $4c$ が部分占有される結晶構造を有することを明らかにしている。得られた結晶構造をもとに硫黄と酸素を置換することで、新たな LGPS 型酸素置換固溶体 $\text{Li}_{10}\text{P}_3\text{S}_{12-x}\text{BrO}_x$ (LPSBrO_x) および $\text{Li}_{10.25}\text{P}_3\text{S}_{12.25-y}\text{I}_{0.75}\text{O}_y$ (LPSIO_y) を見いだしている。

第 4 章“**Understanding of thermal stability of crystalline phases in glass ceramics**”では、LGPS 型 LPSBrO_x および LPSIO_y に対する熱力学安定性について、実験と第一原理計算の観点から調べられている。高温 X 線回折測定と示唆熱分析から、LPSBrO_x および LPSIO_y の生成と分解の温度域を明らかにし、分解生成物が同定されている。第一原理計算では、相対的な熱力学安定性指標として Energy above hull (E_{hull}) を計算し、LPSBrO_x および LPSIO_y の熱力学安定性を $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiX}$ ($X = \text{Br, I}$) 系における競合相と比較している。LPSBrO_x および LPSIO_y の E_{hull} は $0.027\text{--}0.068\text{ eV atom}^{-1}$ であり、温度上昇につれて $E_{\text{hull}} = 0\text{ eV atom}^{-1}$ の安定相に分解されることを確認している。実験と第一原理計算の結果から、LPSBrO_x および LPSIO_y は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-(\text{P}_2\text{O}_5)-\text{LiX}$ ($X = \text{Br, I}$) 系で準安定相であると結論づけている。

第 5 章“**Relationship between structure and ionic conductivity in LGPS-type Li-P-S-X-O ($X = \text{Br, I}$) 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。わずかに酸素置換することで LPSBrO_x は 7.6 mS cm^{-1} 、LPSIO_y は 12.8 mS cm^{-1} にイオン導電率が向上するものの、酸素置換量が多くなると導電率の低下を招く傾向を確認している。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、リートベルト解析からイオン導電経路のボトルネックを解析し、第一原理分子動力学計算からリチウムイオンの挙動を調べている。 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が、硫黄と酸素の置換で ab 面上のイオン導電のボトルネックが拡大されると、イオン導電が促進されることを提案している。

第 6 章“**Summary and general conclusion**”では、以上の結果を総括している。
これを要するに、本論文は、ガラスセラミックス $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiX}$ 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。固体電解質の材料探索および計算科学を活用した物性解明によって有益な知見を与えるものであり、理学面の貢献が大きい。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ものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。