

京都大学	博士 (工 学)	氏名	小野寺陽平
論文題目	Li-P-S 系超イオン伝導体の構造に関する研究		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、Li-P-S 系超イオン伝導体について、放射光 X 線およびパルス中性子回折実験とリバースモンテカルロ (RMC) 法、リートベルト法による解析を組み合わせることで 3 次元構造を導出し、さらに、得られた原子配列を基に Li-P-S 系におけるイオン伝導性と構造の関連について論じた結果をまとめたもので、6 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、まず現行のリチウムイオン二次電池の特徴と、電池のさらなる安全性向上を目指した固体電解質材料の開発の必要性について述べている。その後、これまでの研究によって、Li-P-S 系において $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスを熱処理することで準安定な結晶相である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶) が析出し、その電気伝導特性がガラス状態のそれよりも一桁以上大きくなることや、固体のリチウムイオン伝導体の中でも最も優れた値を示すことを紹介している。一方で、$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶のこれまでの構造研究は X 線をプローブとして行われており、解析によって得られたリチウムに関する構造パラメータに対して十分な精度が得られていないことを指摘している。そこで、リチウムイオン伝導体の構造研究に中性子回折が適していることを示した上で、放射光 X 線とパルス中性子を併用した構造解析を行うことによって、$(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶のイオン伝導機構を構造学的な観点から明らかにするという本研究の目的を提示している。</p> <p>第 2 章は、構造解析および電気伝導測定の方法について述べている。構造解析については中性子散乱の基礎に始まり、結晶における回折強度とその解析手法であるリートベルト法、ガラスにおける構造因子 $S(Q)$ の導出法と RMC 法について説明している。同時に、中性子回折から得られる回折データの特徴を X 線回折の場合との比較によって説明している。電気伝導測定については電気伝導度の定義に始まり、固体電解質における一般的な測定手法である交流インピーダンス法について説明した後、得られたデータから電気伝導度および活性化エネルギーを導出する方法について述べている。</p> <p>第 3 章は、試料の作製と同定、実際に行った電気伝導測定と放射光 X 線およびパルス中性子回折実験の方法について記述している。試料の作製では、出発原料として同位体 ^7Li に置換された $^7\text{Li}_2\text{S}$ を用いた理由を述べた後、メカニカルアロイング法 (MA 法) による $(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス試料の作製と $(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの熱処理による $^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶試料の作製について述べている。次に、X 線回折測定、示差走査熱量測定 (DSC)、密度測定による試料の同定と交流インピーダンス法による電気伝導測定について述べている。さらに、SPring-8 に設置されている BL04B2 ビームラインにおいて行った放射光 X 線回折実験、英国ラザフォードアップルトン研究所のパルス中性子源 ISIS に設置されている GEM 分光器において行ったパルス中性子回折実験について記述している。</p> <p>第 4 章は、$(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスについて得られた実験結果を示し、考察を行っている。最初に、MA 法によって作製された $x=0, 20, 40, 50, 60$ および 70 の $(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスに対して交流インピーダンス法による電気伝導測定を行った結果を示し、ガラスの室温 (27°C) における電気伝導度が $^7\text{Li}_2\text{S}$ 量の増加に伴って指数関数的に上昇することを明らかにしている。同時に、$(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスに対して放射光 X 線およびパルス中性子回折実験によって得られた動径分布関数 $RDF(r)$ の解析結果を示し、P 原子周りの S 原子の配位数がすべての組成において 4 であることを明らかにしている。この結果は、$(^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの中に PS_4 四面体が存在し、その PS_4 四面体を構造ユニットとするネットワーク構造が構築されていることを示している。また、$^7\text{Li}_2\text{S}$ 量の増加に伴う P-S 相関のピーク形状の変化から、PS_4 四面体のネットワーク構造が寸断されるこ</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	小野寺陽平
<p>とによって PS_4 四面体間を架橋している S 原子（架橋 S 原子）の数が減少し、新たに非架橋 S 原子を生成しながら Li イオンが取り込まれるという構造変化のモデルを提案している。さらに、放射光 X 線およびパルス中性子回折データを用いた RMC 法によって $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元構造の構築を試み、これに成功している。得られたガラス構造を詳細に解析した結果、MA によって導入された Li イオンは非架橋 S 原子の近傍に存在していることが判明した。また、Li イオンの空間分布をフラクタル次元 (D) によって評価した結果、すべての組成において $D = 3.0$ であることから、Li イオンが「一様」に分布していることを明らかにしている。さらに、4.0\AA 以内の ${}^7\text{Li}$-${}^7\text{Li}$ 相関を視覚的に直線で繋ぐことで $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスにおける Li イオンの拡散経路について考察した結果、${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 量が少ない場合はガラス構造中で Li イオンは孤立した状態となるが、${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 量が増加すると非架橋 S 原子の近傍で Li イオン同士が近距離で存在するようになり、Li イオンの拡散経路が急激に増加することを示している。これらの結果より、$({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスにおける ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 量の増加に伴う電気伝導度の指数関数的な上昇の構造学的な要因を提案している。</p> <p>第 5 章は、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶について得られた実験結果を示し、考察を行っている。まず、$({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスを 260°C で 2 時間熱処理して作製した ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に対して電気伝導測定を行い、$({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと比較して電気伝導度が一桁上昇し、活性化エネルギーが半減していることを確認している。次に、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に対する放射光 X 線およびパルス中性子回折実験を行い、これらのデータを併用したリートベルト法によって、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の構造パラメータの精密化を行っている。さらに、リートベルト法によって得られた ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の構造を初期値として $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの RMC 法による構造モデリングを行い、ガラスの 3 次元構造を構築することに成功している。Li イオンの伝導特性を考察するために、原子間結合距離から各イオンの実効的な価数を求める Bond valence sum（経験則）を計算した結果、Li イオンの価数が $1+$ となるためには、Li イオンの周辺に 4 つの S 原子すなわち LiS_4 四面体が必要であることを示している。さらに、隣接する LiS_4-LiS_4 四面体間に存在する空隙 (\square) を持つ S_4 四面体に着目し、$(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスおよび ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の 3 次元構造内の「Li イオンを収容できる $\square\text{S}_4$ 四面体」の割合を求めた結果、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の方が $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスよりも「Li イオンを収容できる $\square\text{S}_4$ 四面体」が多いことを明らかにしている。また、LiS_4 四面体周りの「Li イオンを収容できる $\square\text{S}_4$ 四面体」の配位数を $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスおよび ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶についてそれぞれ計算した結果、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は 3.91 個、$({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスは約半分の 1.94 個であり、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶において LiS_4 四面体の近傍に存在する「Li イオンを収容できる $\square\text{S}_4$ 四面体」の数がガラス状態と比べて倍増していることを示している。以上のような構造学的な情報は、$(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスに対して熱処理を行い準安定な ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶とすることで、系内の Li イオン伝導経路が急激に増加することを示唆し、$(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスに比べて、${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の室温での電気伝導度が一桁以上向上し、活性化エネルギーが半減するというイオン伝導特性の要因を構造学的観点から初めて明示したものである。</p> <p>第 6 章は結言であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、Li-P-S 系超イオン伝導体である $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶のイオン伝導特性とそれらの構造学的研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. メカニカルアロイング(MA)法によって作製した $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの室温における電気伝導度は Li_2S 量の増加に伴って指数関数的に上昇し、 $x=70$ で最大値を示すことを明らかにした。
2. $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスに対して放射光 X 線およびパルス中性子回折実験を行い、これらの回折データを用いたリバースモンテカルロ(RMC)モデリングにより、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元構造の構築と視覚化に成功した。
3. 得られたガラス構造を解析した結果、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスにおいて、Li イオンは PS_4 四面体を構造ユニットとするネットワーク構造を寸断しながら「一様に」分布していくことを明らかにした。さらに、 4.0\AA 以内の Li-Li 相関を視覚的に直線で繋ぐことにより、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス内の Li イオンの拡散経路の拡大と電気伝導度の指数関数的な上昇との関連性を提示した。
4. $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスを熱処理することで作製した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶に対して放射光 X 線およびパルス中性子回折実験を行い、これらの回折データを併用したリートベルト解析によって結晶構造パラメータを精密化することに成功した。さらに、得られた結晶構造を初期構造とした RMC モデリングによって、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの 3 次元構造を構築した。
5. $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の 3 次元構造を LiS_4 四面体と「Li イオンを収納できる $\square\text{S}_4$ 四面体 (\square は空隙)」に着目して整理した結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶には $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと比べて、「Li イオンを収納できる $\square\text{S}_4$ 四面体」が数多く存在し、かつ、その $\square\text{S}_4$ 四面体が LiS_4 四面体周りに隣接して数多く存在していることを明らかにした。これにより、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶のイオン伝導特性が $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスより一桁以上高くなる要因を世界で初めて構造学的に示すことに成功した。

以上の研究成果は、Li-P-S 系超イオン伝導体を用いた二次電池への応用技術の展開のみならず、超イオン伝導現象を産業利用に発展させるための重要な基礎情報を与えている。

以上要するに本論文は、Li-P-S 系超イオン伝導体の伝導特性が構造と深く関連していることに着目し、超イオン伝導特性と構造の関係を明らかにする研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 7 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。