

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Synthesis and Characterisation of NASICON-Type Structured Lithium-Ion  
Conductors with Dielectric Particle Dispersion  
(誘電体粒子を分散した NASICON 型リチウムイオン伝導体の合成と  
キャラクターゼーションゼーション)

申請者 SONG FANGZHOU

最終学歴 令和 4 年 3 月  
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻  
(研究指導認定見込)

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 准教授 高井茂臣

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 萩原理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 佐川 尚

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	SONG FANGZHOU
論文題目	Synthesis and Characterisation of NASICON type Structured Lithium Ion Conductors with Dielectric Particle Dispersion (誘電体粒子を分散した NASICON 型リチウムイオン伝導体の合成とキャラクターゼーションゼーション)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、「誘電体粒子を分散した NASICON 型リチウムイオン伝導体の合成とキャラクターゼーション」に関する研究をまとめたもので、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、全固体電池の固体電解質の基礎および本研究で用いた NASICON 型リチウムイオン伝導体の特徴、従来研究で明らかになった点や問題点、また本研究の目的について以下のように論じている。全固体電池は従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池に比べ、電解液の漏出や凍結・引火の心配がなく広い電位窓(ESW)が期待できるため、現在精力的に研究がなされている。LATP (<math>\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3</math>)やLAGP (<math>\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3</math>)などの NASICON 型リチウムイオン伝導体は、酸化物系の中では高いイオン伝導率を示すものの、実用化には更なるイオン伝導性の向上が望まれる。イオン伝導率向上の手法の一つに誘電体分散効果が知られており、これは分散した誘電体粒子近傍に欠陥を多く含む空間電荷層を形成して高速イオン拡散を引き起こす。この手法はこれまでハロゲン化物で報告されていたが、酸化物系ではほとんどなされていなかった。本研究ではこの手法を NASICON 型リチウムイオン伝導体に適用してイオン伝導率の向上を図るとともに、空間電荷層の形成による拡散挙動について明らかにすることを目的とした。</p> <p>第2章ではLAGP前駆体にLLTO (<math>\text{Li}_{0.348}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3</math>)粒子を添加して共焼成して<math>\text{LaPO}_4</math>分散LAGPを合成し、結晶相や微細構造、電気化学的性質を調べた。このコンポジットは母体のLAGPに比べてイオン伝導率が向上し、4 wt%のLLTOを添加したときに最大値を示した。また、ブロッキング電極を用いた非対称セルを構成して通電ことにより、電荷キャリアが確実にリチウムイオンであることを明らかにした。</p> <p>第3章では分散する<math>\text{LaPO}_4</math>粒子のLa源として、LLTOではなく<math>\text{La}_2\text{O}_3</math>ナノ粒子をLATP前駆体に添加して共焼成することによりLATP-<math>\text{LaPO}_4</math>コンポジットを合成し、結晶相や微細構造のキャラクターゼーションや電気化学的測定を行い、LLTOを用いた場合の結果と比較した。<math>\text{La}_2\text{O}_3</math>を用いると<math>\text{LiTiPO}_5</math>などの微量な副生成物が生じるものの、LATPマトリックス中に<math>\text{LaPO}_4</math>粒子は有効に分散し、6 wt%の<math>\text{La}_2\text{O}_3</math>の添加で導電率は最大値を示し、母体のLATPの約2倍となることを明らかにした。</p>			

第4章では L ATP-LaPO<sub>4</sub>コンポジットに対して、J-PARC の中性子ラジオグラフィー施設を利用した <sup>6</sup>Li / <sup>7</sup>Li トレーサー拡散係数測定を行い、母体の L ATP の結果と比較した。<sup>7</sup>Li 同位体からなる L ATP および L ATP-LaPO<sub>4</sub>コンポジットの一端に <sup>6</sup>Li 同位体を塗布・アニールにより同位体拡散実験を行った。<sup>6</sup>Li と <sup>7</sup>Li の中性子減衰係数が数桁異なることを利用して、同位体濃度プロファイルを求め、リチウムイオンの拡散係数を決定した。その結果、300℃から 500℃における L ATP-LaPO<sub>4</sub>コンポジットのトレーサー拡散係数は純粋な L ATP に比べて高い値を示すものの、室温で予想されたイオン伝導率から期待されたほどの差異は得られなかった。これは高温では空間電荷層のデバイ長が相対的に減少する一方、バルク拡散が増加するため L ATP とコンポジットで拡散係数の差が減少したものと考えられた。それでも拡散係数の増加は確認でき、LaPO<sub>4</sub>粒子の分散により長距離の高速拡散が実現することを示した。最後に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、L ATP マトリックスと LaPO<sub>4</sub>粒子界面を観測した。EDX、格子縞および回折スポットから LaPO<sub>4</sub>の分散と粒子形状を調べ、界面の TEM 像から L ATP マトリックスと LaPO<sub>4</sub>粒子が密接に接触し、空間電荷層をつくるモデルを支持する結果を得た。

第5章は結論である。本研究で得られた結果の意義や今後の発展について論じている。第2章および第3章では NASICON 型リチウムイオン伝導体 LAGP および L ATP にそれぞれ LLTO および La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を導入して共焼成して LaPO<sub>4</sub>分散コンポジットを合成し、誘電体粒子分散がイオン伝導率の向上を引き起こすことを示した。第4章では中性子ラジオグラフィーを用いたトレーサー拡散係数を測定し、LaPO<sub>4</sub>分散コンポジットではリチウムイオンの長距離の拡散係数が確かに増加することを明らかにした。さらに分散粒子 / マトリックス界面が密接な接触面を構成することを示し、酸化物系のリチウムイオン伝導体ではほとんど報告されていなかった誘電体分散効果によるリチウムイオン伝導率の向上を NASICON 型リチウムイオン伝導体で明らかに示したと結論づけた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、エネルギー貯蔵材料の分野でとくに注目されている全固体電池の酸化物系固体電解質材料として有望な NASICON 型リチウムイオン伝導体に関して、誘電体分散によるイオン伝導率向上についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. NASICON 型構造を示すリチウムイオン伝導体 LAGP に LLTO を添加して共焼成することにより LAGP-LaPO<sub>4</sub> コンポジットを合成し、リチウムイオン伝導率の向上を見出し、電荷キャリアがリチウムイオンであることを確かめた。

2. LaPO<sub>4</sub> の La 供給源として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を用いて LATP 前駆体と共焼成し、LATP-LaPO<sub>4</sub> コンポジットを得た。この系でもリチウムイオン伝導率の向上が見られ、イオン伝導の向上が LLTO の添加固有のものではなく、本質的に LaPO<sub>4</sub> 微粒子の分散がイオン伝導率に寄与することを明らかにした。

3. LATP-LaPO<sub>4</sub> コンポジットに対して中性子ラジオグラフィを用いた <sup>6</sup>Li / <sup>7</sup>Li トレーサー拡散係数を測定した。室温の導電率から予想されるよりも差は少ないものの、純粋な LATP に比べて 300°C から 500°C における拡散係数は向上しており、誘電体分散により高速拡散を実現することを示した。なお、NASICON 型リチウムイオン伝導体で同位体濃度プロファイルを用いたリチウム拡散係数測定は、この研究が初めてである。

4. コンポジット試料の LATP マトリックス / LaPO<sub>4</sub> 粒子界面を TEM 観測し、空間電荷層を形成するために必要な密接な界面を構成することを明らかにした。

以上の結果は、エネルギー貯蔵材料として現在集中的に研究がなされている全固体電池の電解質材料の発展に大きく貢献する。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 1 月 27 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：                    年            月            日以降