

氏 名	きし だ いっ べい 岸 田 逸 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2468 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	固体電解質におけるリチウムイオン拡散機構の電子論的研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功	教 授 栗 倉 泰 弘	教 授 河 合 潤
--------	--------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン固体電解質における欠陥の拡散機構についての電子論に立脚した理論的研究の成果をまとめたものであって、5章からなっている。

第1章は序論であり、高イオン伝導性を示す固体電解質を設計するために、結晶におけるイオン伝導の機構の解明が課題となっていることを紹介している。そのためには拡散の中心的な役割を担う欠陥について、その形成および伝導機構の両者を定量的に評価することが必須であるとし、これを本論文における研究目的としている。

第2章ではリチウムハライドおよびリチウムカルコゲナイドにおいてイオンの伝導機構にアニオン元素や結晶構造が与える影響を議論している。これらの結晶について理論計算から伝導経路とそのエネルギー変化を求め、これを実験報告と比較することで計算による研究手法の有効性を確認している。この結果得られたイオンの伝導経路は、多くの結晶において剛体球モデルで仮定される経路よりもアニオン副格子に近い領域を通り、その傾向は結晶を構成するアニオン種のイオン性が強い程大きくなることを示している。さらに各々の結晶において得られたイオン伝導の最安定経路と移動エネルギーから、従来の剛体球モデルによる理解では不十分であること、アニオン元素のイオン性を考慮することで整理できることを示している。

第3章では、窒化リチウムにおける欠陥の拡散機構について検討している。窒化リチウムは純粋状態では等方的な伝導性を示すが、水素を添加すると特定の方向のみの伝導度が向上し、伝導度に異方性が生じることが分かっている。そこで欠陥の形成機構が水素の存在によって受ける影響を評価し、さらにこれらの欠陥が伝導する過程を評価することで窒化リチウムにおける拡散機構を明らかにすることを試みている。この結果、純粋窒化リチウムではリチウム空孔と格子間リチウムが等しい形成エネルギーで形成すること、水素の添加量の増加に伴ってそれぞれの欠陥形成エネルギーが変化することを明らかにしている。さらにリチウム空孔と格子間リチウムの伝導機構について検討した結果、窒化リチウムでは結晶方向によって拡散を担う欠陥種が異なること、特に格子間リチウムが正規サイトリチウムを押し出す interstitialcy 伝導機構が起きていることを明らかにしている。これらの結果から、伝導を担う欠陥の形成エネルギーが水素添加によって変化することが窒化リチウムのイオン伝導に異方性が生じる起源となっていることを示している。

第4章では、高イオン伝導体チオリシコン結晶における拡散機構について検討するため、この基本組成である Li_4GeS_4 および Li_3PS_4 における欠陥形成と伝導機構について議論している。この結果から、欠陥形成については Li_4GeS_4 の欠陥形成が Li_3PS_4 と比較して有利であることを示している。伝導機構については、 Li_4GeS_4 では空孔が最安定空孔サイトから別の空孔サイトを經由して伝導すること、 Li_3PS_4 では格子間リチウムが正規サイトリチウムを押し出す interstitialcy 伝導機構が働いていることを明らかにしている。このようにして得られたエネルギーの値から、 Li_4GeS_4 では移動エネルギーが、 Li_3PS_4 では形成エネルギーが、それぞれ拡散の活性化エネルギーを押し上げる主要因となっていることを示している。欠陥形成エネルギーは添加元素によって改善することが比較的容易であると考えられるため、チオリシコン結晶における高

イオン伝導性発現には Li_3PS_4 のイオン伝導機構が重要な役割を果たしていることを示している。また、計算から求めた理論分解電圧がリチウムイオン電池の動作電圧よりも低くなることから、分解反応の速度論的な側面について検討する必要性を指摘している。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文はリチウムイオン固体電解質における欠陥の拡散機構についての電子論に立脚した理論的研究の成果をまとめたものであって、得られた主な成果は次のとおりである。

1. リチウムハライドおよびリチウムカルコゲナイドにおいてイオンの伝導機構にアニオン元素や結晶構造が与える影響について系統的な評価を行っている。この結果、結晶中のイオン伝導の機構を解明するには従来の剛体球モデルによる理解では不十分であること、アニオン元素のイオン性を考慮することで整理できることを示している。
2. 水素添加窒化リチウムにおける伝導度の異方性の起源について、リチウムイオンの拡散機構の全体像を理解することを試みている。欠陥の形成機構が水素の存在によって受ける影響を評価し、さらにこれらの欠陥が伝導する過程を評価している。この結果、窒化リチウムでは結晶の c 軸方向へは格子間リチウムの interstitialcy 機構によって、これに垂直な方向へはリチウム空孔によってリチウムが拡散することを明らかにしている。そしてこれらの欠陥種の形成欠陥の形成エネルギーが水素の存在によって変化することが、水素添加窒化リチウムのイオン伝導性に異方性が生じる起源となってことを示している。
3. 高イオン伝導体チオリシコン結晶における拡散機構について検討し、この基本組成である Li_4GeS_4 および Li_3PS_4 における欠陥形成機構を評価している。さらにこれらの欠陥の伝導機構について詳細に検討し、その移動エネルギーを定量評価している。これらの結果から、 Li_3PS_4 における格子間リチウムがチオリシコン結晶における高イオン伝導性発現に強く関与していることを示している。

本論文はこれまで不明であった結晶中のイオン拡散機構の詳細を明らかにしたもので、学術上、実際上に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17年1月20日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。