



Materials design and physical properties of high lithium ionic conductor, Thio-LISICON

村山, 昌宏

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2004-03-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3085

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003085>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 270 】

氏 名・(本 籍) 村山 昌宏 (徳島県)

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学 位 記 番 号 博い第240号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成16年3月31日

【 学位論文題目 】

Materials Design and Physical Properties of High Lithium
Ionic Conductor, Thio-LISICON
(高リチウムイオン導電体、チオリシコンの物質設計と物性)

審 査 委 員

主 査 教 授 河本 洋二
教 授 曾谷 紀之
教 授 出来 成人
教 授 菅野 了次

本論文は「Materials Design and Physical Properties of High Lithium Ionic Conductor, Thio-LISICON」(高リチウムイオン導電体、チオリシコンの物質設計と物性)と題し、8章から構成されている。

第一章、「Introduction」では、固体内のイオン輸送現象のメカニズムと高イオン導電体の物質設計指針について概説している。またイオン導電体に関して、形態により結晶系と非晶質系に分類し、それぞれの特徴を比較している。特に結晶性の硫化物系リチウムイオン導電体に着目し、様々な物質における構造と電気化学的特徴の関係についてまとめている。ついで高イオン伝導性に優れた物質を全固体電池の電解質として応用する意義と方針について述べている。

第二章、「Experimental」では、空気中の合成が困難な硫化物を得るための手法を述べている。本研究ではアルゴン雰囲気グローブボックス中で秤量、混合、ペレット成型を行い、石英管に真空封入して合成を行うことにより、所定の硫化物が得られることを明らかにしている。

第三章、「New Lithium Ionic Conductor, Thio-LISICON – Host Material, Li_4GeS_4 」では、高リチウムイオン導電体、チオリシコンの母構造 Li_4GeS_4 の構造をX線および中性子回折測定により精密化した結果を示している。精密化の結果、硫化物 Li_4GeS_4 の構造は対応する酸化物 Li_4GeO_4 よりも Li_4GeO_4 に Zn を固溶させた酸化物リシコン [$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$] の構造に類似しており、 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型構造をもち、リチウムイオンは硫黄の六方最密充填中の八面体位置と四面体位置を占める。また LiS_6 八面体が稜を共有して b 軸方向へ一次元鎖状構造を形成し、この鎖状に連なった八面体と頂点を共有した LiS_4 , GeS_4 四面体によって、三次元的に連なった骨格構造をもつことを確認した。さらに酸化物リシコンでは5つのリチウム位置が存在するが、硫化物 Li_4GeS_4 ではそのうち3つのみ存在することも明らかにした。

第四章、「Lithium Germanium Sulfide System – Ternary $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ System」では、三成分系 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ において物質探索を行い、これまで報告されている結晶性リチウムイオン導電体の中で最高の導電率をもつ物質 ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) を見出したことを述べている。 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 固溶体の導電率は、組成 $x=0.75$ ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) において室温で $2.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ のイオン導電率の値を示し、 Li_3N , $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ の導電率よりも高く、セラミックスリチウムイオン導電体の中で最高の導電率の値であった。また、イオン輸率がほぼ1であることから純粋なイオン導電体であり、組成 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の試料はLi金属に対して5.0V以上の分解電圧をもち、0V付近でLiの溶解析出反応が可逆的に進行した。見出したチオリシコン $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は、実用固体電池の電解質として十分な機能をもつことを明らかにした。

第五章、「Lithium Silicon Sulfide System – Ternary $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ and $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ Systems」では、三成分系 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ および $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ で、新規の固溶体 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) を合成した結果を示している。X線回折測定より母構造 Li_4SiS_4 の構造の精密化を行い、空間群 $P2_1/m$ で、対応する酸化物 Li_4SiO_4 と同形であることを明らかにした。 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 固溶体における導電率測定の結果、組成 $x=0.6$ ($\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$) の試料が室温で $6.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示し、活性化エネルギーは 27.6 kJmol^{-1} と高イオン導電体特有の低い値を示した。さらに試料 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ が5V以上の分解電圧を持つこと、0V付近でLiの溶解析出反応が可逆的に進行することも明らかにした。また、正極に LiCoO_2 、負極に In-Li 、電解質にこの試料を用いた全固体電池を作製し、充放電測定を行い、電流密度 $13\text{-}130 \mu\text{A/cm}^2$ の範囲で充放電可能であることを確認した。

第六章、「Lithium Phosphorus Sulfide System – Binary $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ System」では、二成分系 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ において物質探索を行い、新規固溶体 $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($x=0.0\text{-}0.27$) を合成した結果を述べている。X線リートベルト解析による格子定数の変化から、 Li_3PS_4 ($\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=3:1$) から $\text{Li}_{12}\text{P}_2\text{S}_{11}$ ($\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=6:1$) の全域において固溶体が生成し、母構造 Li_3PS_4 を除く他の組成では $\text{Li}_3\text{PS}_4(a \times b \times c)$ の格子に対して、 $a \times 3b \times 2c$ の超格子の反射が観測された。 $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ 固溶体の導電率測定の結果、リチウム量の増加に伴い導電率が増加し、 $x=0.065$ の組成で最大となり、室温で $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示した。

第七章、「Discussion」では、骨格構造に用いた酸化物リシコンと見出した硫化物リシコンを比較して本研究の物質設計指針について述べている。またチオリシコンの母結晶の構造を決定し精密化を行い、構造中の格子間リチウムイオンや格子欠陥の存在を確認し、導電機構について議論している。チオリシコンのリチウム組成が伝導度に及ぼす影響を調べ、固溶体生成におけるリチウムイオン分布の乱れが高イオン伝導性に寄与することを明らかにした。

第八章、「Summary」では、以上の結果を総括し、固体中の高速イオン拡散現象の解明を目的として、結晶性リチウムイオン導電体の探索を行い、硫化物系の新規物質群を見出したことを述べている。本論文では物質設計の手法として、イオン導電に適した骨格構造を選択して構造決定を行い(第三章)、次に骨格構造に異なる価数のイオンを固溶させ、構造内に格子欠陥および格子間イオンを導入することによって(第四章、第五章、第六章)、高イオン導電体チオリシコンを見出し、チオリシコンが実用固体電池の電解質として十分な機能をもつことを明らかにした。また見出したチオリシコン物質群の母構造のイオン分布と固溶体生成による導電率変化の関係についても考察した(第七章)。

氏名	村山 昌宏		
論文題目	Materials Design and Physical Properties of High Lithium Ionic Conductor, Thio-LISICON (高リチウムイオン導電体、チオリシコンの物質設計と物性)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	河本 洋二
	副査	教授	曾谷 紀之
	副査	教授	出来 成人*
	副査	教授	菅野 了次
要 旨			
<p>イオン導電体とは、強固な化学結合で形成された物質中を高速でイオンが動き回る極めて希な現象を示す物質であり、そのイオン導電の機構を解明し、新たな物質を創り出し、さらに応用に展開しようとする研究が進んでいる。高速イオン拡散を達成するための物質設計の指針として、構造中に不規則配列を導入することや、イオン拡散経路を持つ二次元層状や三次元骨格構造を構築することなどが知られている。しかし、実際のイオン導電体の探索研究において、極めて高いイオン導電率を達成している物質系は銅や銀イオン導電体のみであり、他のイオン種においては低い導電性を示す物質しか得られていない。</p> <p>数あるイオン導電種の中で、現在最も注目され盛んに研究されているのがリチウムイオン導電体である。固体中をリチウムイオンが高速で拡散する物質は、電池の電解質として利用することが出来る。リチウムイオン電池には可燃性の有機溶媒を用いるため、安全性の問題が取りざたされている。その解決には全固体電池の開発が望まれている。しかし、実用に耐えうるイオン導電率と安定性とを兼ね備えた固体電解質がこれまでは存在しなかった。新規なりチウムイオン導電体の探索は、固体中をリチウムというイオン種がどれほどまでに高速で拡散しうるかの学問的な興味に加え、高エネルギー密度電池の開発の鍵ともなっている。</p> <p>本論文は、新規なりチウムイオン導電体を見いだした成果をまとめたものである。本系は物質群として存在し、この中には多種多様な化合物が含まれる。物質群としての新規無機化合物の発見は、最近ではほとんど例がなく、極めて重要な成果である。また、見いだした導電体のイオン導電率は室温で $2.2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ であり、これまでの如何なるリチウムイオン導電体よりも高い値である。さらに、電気化学的な安定性にも優れていることから、バルク型実用電池の電解質として展開可能な唯一の結晶系固体電解質である。本論文は、これらの実験の結果を記述して考察を加えたものである。</p> <p>各章における要約を以下に記す。</p> <p>第一章では、固体内のイオン輸送現象の機構と、高イオン導電体の物質設計指針について概説した。イオン導電体を形態により結晶系と非晶質系に分類し、それぞれの特徴を比較して結晶性の硫化物系リチウムイオン導電体に着目した理由など、様々な物質における構造と電気化学的特徴と本論文での物質系との関係についてまとめて記述した。さらに、高イオン導電性に優れた物質を全固体電池の電解質として応用する意義と方針について述べた。</p> <p>第二章では、空気中での合成が困難な硫化物を得るための合成手法を記述した。本研究で用いた物質系は空気中では不安定であるために、アルゴン雰囲気グローブボックス中で取り扱う。実際に秤量、混合、ペレット成型を行い、石英管に真空封入して合成を行う実験に関する詳細、物質の同定方法、構造解析方法、電気伝導評価方法など、評価法に関する詳細を本章でまとめて示した。</p>			

氏名	村山 昌宏		
論文題目	Materials Design and Physical Properties of High Lithium Ionic Conductor, Thio-LISICON (高リチウムイオン導電体、チオリシコンの物質設計と物性)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	河本 洋二
	副査	教授	曾谷 紀之
	副査	教授	出来 成人*
	副査	教授	菅野 了次
要 旨			
<p>第三章では、高リチウムイオン導電体、チオリシコンの母構造 Li_4GeS_4 の構造をX線および中性子回折測定により精密化した結果を示した。硫化物 Li_4GeS_4 の構造は、対応する酸化物 Li_4GeO_4 よりも Li_4GeO_4 に Zn を固溶させた酸化物リシコン $[\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{GeO}_4)]$ に類似する $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型構造をもつこと、リチウムイオンは硫黄の六方最密充填中の八面体位置と四面体位置を占めることを明らかにした。また LiS_6 八面体が後を共有して b 軸方向に一次元鎖状構造を形成し、この鎖状に連なった八面体と頂点を共有した LiS_4, GeS_4 四面体によって、三次元的に連なった骨格構造を形成することも確認した。さらに酸化物リシコンでは5つのリチウム位置が存在するのに対し、硫化物 Li_4GeS_4 ではそのうち3つにのみ Li が存在することも明らかにした。</p> <p>第四章では、三成分系 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ において物質探索を行い、これまでに報告されている結晶性リチウムイオン導電体の中で最高の導電率をもつ物質 ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) を見出した。 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_x\text{P}_x\text{S}_4$ 固溶体の導電率は、組成 $x=0.75$ ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) において室温で $2.2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ のイオン導電率の値を示し、 Li_3N, $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ の導電率よりも高く、セラミックスリチウムイオン導電体の中で最高の導電率の値であった。イオン輸率がほぼ1であることから純粋なイオン導電体であることも明らかにした。組成 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の試料は Li 金属に対して 5.0V 以上の分解電圧を示し、0V 付近で Li の溶解析出反応が可逆的に進行することも見いだした。チオリシコン $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は、実用固体電池の電解質として十分な機能をもつことを明らかにした。</p> <p>第五章では、三成分系 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ および $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ で、新規の固溶体 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) を合成した結果を示した。母構造 Li_4SiS_4 の構造の精密化を行い、空間群 $P2_1/m$ で、対応する酸化物 Li_4SiO_4 と同形であることを明らかにした。 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 固溶体の導電率測定の結果、組成 $x=0.6$ ($\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$) の試料が室温で $6.4 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ の導電率を示し、活性化エネルギーは 27.6kJmol^{-1} と高イオン導電体特有の低い値を示すこと、さらに試料 $\text{Li}_3.4\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ が 5V 以上の分解電圧を持つこと、0V 付近で Li の溶解析出反応が可逆的に進行することを明らかにした。また、正極に LiCoO_2, 負極に In-Li, 電解質にこの試料を用いた全固体電池を作製して充放電測定を行った結果、電流密度 $13\text{-}130 \mu\text{A/cm}^2$ の範囲で充放電が可能であった。</p> <p>第六章では、二成分系 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ において物質探索を行い、新規固溶体 $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($x=0.0\text{-}0.27$) を見いだした。X線リフトベルト解析による格子定数の変化から、 $\text{Li}_3\text{PS}_4(\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=3:1)$ から $\text{Li}_{12}\text{P}_2\text{S}_{11}$ ($\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=6:1$) の全域において固溶体が生成し、母構造 Li_3PS_4 を除く他の組成では Li_3PS_4 ($a \times b \times c$) の格子に対して、 $a \times 3b \times 2c$ の超格子の反射を観測した。 $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ 固溶体の導電率測定の結果、リチウム量の増加に伴い導電率が増加し、 $x=0.065$ の組成で最大となり、室温で $1.5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ の導電率を示すことを見いだした。</p> <p>第七章では、酸化物リシコンと硫化物リシコンを比較して、本研究の物質設計指針について述べた。チオリシコンの母結晶の構造を決定し、構造中の格子間リチウムイオンや格子欠陥の存在を確認し、導電機構について議論した。チオリシコンのリチウム組成が伝導度に及ぼす影響を調べ、固溶体生成におけるリチウムイオン分布の乱れが高イオン導電性に寄与することを明らかにした。</p> <p>第八章では、以上の結果を総括し、結晶性リチウムイオン導電体の探索を行い、硫化物系の新規物質群を見出した成果をまとめた。物質設計の手法として、イオン導電に適した骨格構造を選択して構造決定を行い(第三章)、骨格構造に異なる価数のイオンを固溶させ、構造内に格子欠陥および格子間イオンを導入することによって(第四章、第五章、第六章)、高イオン導電体チオリシコンを見出し、チオリシコンが実用固体電池の電解質として十分な機能をもつことを明らかにした。また、見出したチオリシコン物質群の母構造のイオン分布と固溶体生成による導電率変化の関係についても考察した(第七章)。</p> <p>本論文は、これまでイオン導電体探索研究の対象にされていなかった結晶系イオン導電性化合物の物質探索を行い、最もイオン導電率の高い新規物質を見いだして、その物質について様々な解析実験を通して導電機構などの重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の村山昌宏は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。</p>			