

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13784 号
------	---------------

氏 名 SUGUMAR Manoj Krishna

論 文 題 目

Synthesis and Characterization of Anti-Perovskite Structured Li⁺ Conducting Solid State Electrolyte
(アンチペロブスカイト型構造を有するLi⁺伝導性固体電解質の合成と評価)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	入山 恭寿
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	福塚 友和
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	山本 剛久
委員	名古屋大学	工学研究科	講師	本山 宗主

論文審査の結果の要旨

SUGUMAR Manoj Krishna君提出の論文「Synthesis and Characterization of Anti-Perovskite Structured Li⁺ Conducting Solid State Electrolyte(アンチペロブスカイト型構造を有するLi⁺伝導性固体電解質の合成と評価)」は、酸化物全固体リチウム二次電池用固体電解質として期待されているアンチペロブスカイト型構造を有するLi⁺伝導体に着目し、新規な合成手法の開発とともに、合成されるナノ結晶の特異な相変態、ハロゲン置換、水素置換の観点から、高イオン伝導化への指針をまとめたものである。本論文は全5章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景について述べている。酸化物固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の利点と課題について述べ、この課題解決に向けた酸化物固体電解質の研究状況を整理している。その中で、アンチペロブスカイト型構造のLi⁺伝導性固体電解質 (LiRAP) の利点と課題を説明することで、本研究の目的および意義を明確化している。

第2章では、LiRAPの一つであるLi₂OHBrに着目し、この材料を室温で合成する新規な手法について述べている。出発原料であるLiOHとLiBrを化学量論比で混合し、遊星型ボールミルを用いた室温での機械混合(メカノケミカル合成)でアンチペロブスカイト型構造を有するLi₂HOBrが合成できることを明らかにしている。本手法はLi₂OHBrを容易に合成する手法としてだけでなく、構造中の水素含有量を制御して合成する観点からも有効な方法であることを示した。

第3章では、第2章で見出したメカノケミカル合成を用いてLiRAPの一つであるLi₂OHClを合成し、本手法で合成されるナノ結晶の特異性を活用した高Li⁺伝導性材料開発について述べている。Li₂OHClは25℃では斜方晶をもち、イオン伝導率は $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であるが、36-40℃で立方晶に相転移してイオン伝導率が1桁増大する。一方、メカノケミカル合成したLi₂OHClは25℃でも立方晶をもち、そのイオン伝導率は $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を示すことを明らかにした。一方、メカノケミカル合成した試料を相転移温度以上に一旦加熱して冷却すると25℃で斜方晶をもつようになり、イオン伝導率が $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ に低下することを明らかにしている。メカノケミカル合成を用いるとナノ結晶の特異な相変態が発現し、イオン伝導率を向上できることを見出した。

第4章では、メカノケミカル合成を用いてLi₂OHBrのBrの一部を他のハロゲンと置換したLi₂OHBr_{1-x}A_x (A = Cl, I)を合成し、固溶体形成範囲、格子定数、イオン伝導率の相関について述べている。Brよりイオン半径が小さなClと置換すると格子定数が減少し、イオン伝導率も減少する。一方、Brよりイオン半径が大きなIを置換すると格子定数が増加し、イオン伝導率が増加することを明らかにした。Iを固溶限界である10%置換したLi₂OHBr_{0.9}I_{0.1}が25℃で $5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示し、Li₂OHBrの4倍程度高いイオン伝導率を有することを明らかにした。

第5章では、メカノケミカル合成を用いてLi₂OHBrのLiとHを置換した試料 (Li_{2+x}OH_{1-x}Br) を作製し、固溶体形成範囲、格子定数、イオン伝導率の相関について述べている。H過剰試料 ($x < 0$) では置換量とともに格子定数が減少してイオン伝導率が減少する。これに対し、H欠損試料 ($x > 0$) では $x = 0.2$ まで固溶体が形成されて格子定数が増加し、イオン伝導率も向上することを明らかにした。その結果、Li_{2.2}OH_{0.8}Brが25℃で $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示し、Li₂OHBrより3倍程度高いイオン伝導率を有することを明らかにした。また、中性子線回折を行なった解析から、HがLiサイトではなく、結晶格子内のO近傍に存在することも明らかにしている。Li₂OHClでは結晶格子内のOH回転がイオン伝導をアシストするためH過剰試料でイオン伝導率が向上する。一方、H過剰試料でイオン伝導率が低下していることから、OH回転によるアシスト効果は小さく、格子定数の増大のほうがイオン伝導率の向上に寄与することを見出している。

以上のように本論文では、アンチペロブスカイト型構造を有するLi⁺伝導性固体電解質の新規合成法を提案し、それを活用して高イオン伝導化への材料開発指針を提案している。得られた成果は、酸化物全固体リチウム二次電池の大型化、高出力化に重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者であるSUGUMAR Manoj Krishna君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。