

報告番号	甲 第 12784 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 酸化物系リチウムイオン伝導体多形の高圧
合成と結晶化学及びイオン伝導
(High-pressure Synthesis, Crystal Chemistry
and Ionic Conduction of Lithium Ion
Conducting Oxide Polymorphs)

氏 名 廣瀬 瑛一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、全固体二次電池用固体電解質として期待されている多結晶体の酸化物リチウムイオン伝導体について、結晶構造内におけるリチウムイオン伝導ネットワークの次元数がリチウムイオン伝導度に与える影響を明らかにすることを目的に研究を進めた。種々の多結晶酸化物リチウムイオン伝導体の多形を高圧合成し、各多形の結晶構造解析とイオン伝導度測定を行い、結晶化学的考察に基づいてリチウムイオンネットワークの次元数とリチウムイオン伝導度の関係を調査した。以下に得られた結果を総括する。

第1章では、リチウムイオン二次電池と全固体二次電池の研究を背景として、既知の酸化物リチウムイオン伝導体について説明した。そして、結晶構造内のリチウムイオンネットワークの次元数に視点をおき、ネットワークが一次元、二次元、三次元の結晶構造と多結晶体のリチウムイオン伝導度について説明した。一般に、三次元リチウムイオンネットワークを持つ化合物は一次元や二次元ネットワークを持つ化合物より高いリチウムイオン伝導度を示すとされてきた。しかしながら、各化合物の化学組成が異なるため直接比較することは困難であり、リチウムイオンネットワークの次元数が多結晶体のリチウムイオン伝導度に及ぼす影響を解明するためには、

化学組成が同一で結晶構造の異なる化合物すなわち多形，特にリチウムイオンネットワークの次元数が異なる多形を用いて調査することが重要であると指摘した。

リチウムイオンネットワークの次元数の異なるリチウムイオン伝導体の多形の合成とリチウムイオン伝導度を比較した研究は，2016年に報告された常圧低温相 α -LiAlO₂と常圧高温相 γ -LiAlO₂の二つの多形に関する一例のみである。 α -LiAlO₂が γ -LiAlO₂よりも高いイオン伝導度を示すと報告されているが，両相のリチウムイオンネットワークの異なる次元数に着目したイオン伝導度の考察はなされていない。

以上のように，多形におけるリチウムイオンネットワークの次元数とリチウムイオン伝導度の関係に着目した研究報告はなく，特に実用上重要となる多結晶リチウムイオン伝導体多形における両者の関係を詳細に調査することが望まれている。そこで本研究では，高圧力下での合成手法を適用し，新規な多結晶リチウムイオン伝導体多形の発見も念頭において，リチウムイオンネットワークの次元数が異なる多形を高圧合成し，ネットワークの次元数と多結晶体のイオン伝導度の関係を明らかにすることとした。

本論文では，第3章で二次元と三次元リチウムイオンネットワークを持つ多形のイオン伝導度を調査し，第4章で二次元と三次元または三次元リチウムイオンネットワークを持つ多形のイオン伝導度を調査した。そして，第5章でリチウムイオンネットワークの次元数が多結晶体のリチウムイオン伝導度に与える影響を考察した。

第2章では，本研究で用いた高圧高温合成装置であるDIA型キュービックアンビルプレス装置とダイヤモンドアンビルセルの概要について述べた。次に，DIA型キュービックアンビルプレス装置で合成された試料を評価した放射光粉末X線回折測定装置について説明した。また，ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧その場X線回折測定と高圧その場ラマン分光測定について説明した。さらに，常圧下に回収された試料のリチウムイオン伝導度の測定について説明した。

第3章では，二次元リチウムイオンネットワークを持つ常圧相LiBO₂と三次元リチウムイオンネットワークを持つ高圧相LiBO₂を研究対象とした。圧力温度条件0.5 GPa, 600~700℃で常圧相単相の多結晶体の合成に成功した。また，圧力温度条件2 GPa, 600~700℃で高圧相の単相合成に成功し，高圧相を常圧下に回収することができた。両相のX線回折測定の結果を用いてリートベルト解析を行い，それぞれの結晶構造を精密化した。さらに，両相のリチウムイオン伝導度を測定した結果，三次元リチウムイオンネットワークを持つ高圧相の粒内のリチウムイオン伝導度は473 Kで 1.1×10^{-5} S/cmであり，二次元リチウムイオンネットワークを持つ常圧相よりも約4倍高いことが判明した。また，Li₂O-B₂O₃系における結晶性化合物の中で，高圧相は温度範囲450~520 Kにおいて最も高いリチウムイオン伝導度を持つことが示唆された。

第4章では，常圧相において一次元リチウムイオンネットワークを持つLi₃BP₂O₈を研究対象とした。圧力温度条件4 GPa, 600~700℃の高圧高温条件下でLi₃BP₂O₈の高圧相の合成に初め

て成功し、準安定相として常圧下に回収することができた。結晶構造解析の結果、高圧相はこれまでに報告のない新規な結晶構造を持つことが明らかとなった。高圧相の晶系は単斜晶であり、空間群は $P2_1/a$ であり、格子定数はそれぞれ $a=8.57010(4) \text{ \AA}$, $b=11.11812(5) \text{ \AA}$, $c=5.55380(3) \text{ \AA}$, $\beta=97.7269(3)^\circ$, $V=524.380(4) \text{ \AA}^3$ であった。そして、既知物質である常圧相が一次元リチウムイオンネットワークを持つのにに対し、高圧相は二次元または三次元リチウムイオンネットワークを持つことが判明した。常圧相および高圧相の多結晶体を高圧合成して、リチウムイオン伝導度を測定した結果、高圧相の粒内のリチウムイオン伝導度は 467 K で $3.79 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、常圧相より約 8 倍も高いことが判明した。以上の結果より、本章では高圧合成法により新規リチウムイオン伝導体である高圧相 $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ の合成に成功し、高圧相は $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系における結晶性化合物の中で最も高いリチウムイオン伝導度を持つことが示唆された。

第 5 章では、第 1 章と第 3 章および第 4 章で述べた LiAlO_2 と LiBO_2 および $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$, 3 種類の酸化物について、多形の結晶構造とリチウムイオン伝導度の関係を結晶化学の観点から考察した。リチウムイオン伝導度に影響を及ぼす結晶化学的な 4 つ要因, (1)リチウムイオンネットワークの次元数, (2)1 つのリチウムイオン周りに隣接したリチウムイオンの数, (3)隣接したリチウムイオン間距離, (4)リチウムイオン周りの酸素イオン配位数について、多形間におけるこれらの要因の変化とリチウムイオン伝導度の変化を詳細に比較検討した。その結果、リチウムイオンネットワークの次元数がリチウムイオン伝導度に対して支配的な要因であることが明らかとなった。この結果を踏まえ、実用上重要となる多結晶のリチウムイオン伝導体の結晶粒内におけるリチウムイオン伝導度について、リチウムイオンネットワークの次元数を考慮した簡単なモデルを用いて検討した。その結果、全固体二次電池用固体電解質として多結晶体の酸化物イオン伝導体を用いる場合、三次元リチウムイオンネットワークを持つ化合物を適用することが望ましいと結論付けた。

第 6 章では、第 5 章の結論を基に、常圧で三次元リチウムイオンネットワークを持つガーネット関連型正方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を研究対象とした。約 26 GPa および室温下において、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の高圧相の合成に初めて成功した。しかしながら、高圧相を準安定相として常圧下に回収することはできず、高圧相の常圧における結晶構造とリチウムイオン伝導度を明らかにすることができなかった。そこで、高圧その場測定手法を用いて高圧相を調査することとした。高圧その場 X 線回折測定により、高圧相の空間群は既知の常圧高温立方晶相と同様の $Ia\bar{3}d$ と決定され、三次元リチウムイオンネットワークを有することが明らかにされた。また、高圧その場ラマン分光測定を行った結果、高圧相のリチウムイオン配位環境はリチウムサイトに欠損のある常圧高温立方晶相のリチウムイオン配位環境とは異なることが示唆された。以上の結果から、高圧相は既知の常圧常温正方晶相や常圧高温立方晶相とは異なるリチウムイオン伝導度を発現することが示唆された。高圧その場リチウムイオン伝導度測定も検討したが、技術的に困難を極めたため測定を断念し今後の課題とした。

本研究では、全固体二次電池用固体電解質の材料開発を念頭において、多結晶酸化リチウムイオン伝導体の「多形」と「高圧相」に着目して研究を進めた。その結果、新規リチウムイオン伝導体である高圧相 $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ の合成に成功した。また、 LiBO_2 , LiAlO_2 , $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ という3種類の酸化リチウムについて、各多形の結晶構造とリチウムイオン伝導度の関係を結晶化学の観点から詳細に比較検討し、リチウムイオンネットワークの次元数はリチウムイオン伝導度に対して支配的な因子であることを明らかにした。さらに、全固体二次電池用の多結晶固体電解質には、三次元リチウムイオンネットワークを持つリチウムイオン伝導体を用いることが望ましいと結論した。今後、全固体二次電池の実用化とイオン伝導体の基礎研究における新たな展開、並びに高いリチウムイオン伝導度を有する新規リチウムイオン伝導体の発見を目指して、「多形」と「高圧相」の両視点から本分野の研究が一層進展することが期待される。