

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12784 号
------	---------------

氏 名 廣瀬 瑛一

### 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)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	長谷川 正
委員	名古屋大学	教授	鳥本 司
委員	名古屋大学	教授	齋藤 晃
委員	名古屋大学	准教授	丹羽 健
委員	名古屋大学	准教授	岡本 佳比古

## 論文審査の結果の要旨

廣瀬瑛一君の論文「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」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している。各章の概要は以下の通りである。

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、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。さらに、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述べている。本論文では、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を目的として研究を行った。

第2章では、本論文で用いた高圧発生装置の原理と概要について述べている。そして、合成された試料を評価した装置について説明している。

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 $\text{LiBO}_2$ と三次元リチウムイオンネットワークを持つ高圧相 $\text{LiBO}_2$ を研究対象とし、合成された各相の結晶構造およびリチウムイオン伝導度について調査している。その結果、三次元リチウムイオンネットワークを持つ高圧相のリチウムイオン伝導度は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倍高いことを明らかにしている。

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 $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ を研究対象とし、高圧高温条件下で $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ の高圧相の合成に初めて成功し、結晶構造およびリチウムイオン伝導度について調査している。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を明らかにしている。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を明らかにしている。常圧相および高圧相のリチウムイオン伝導度を測定した結果、高圧相のリチウムイオン伝導度は常圧相よりも約8倍も高いことを明らかにしている。

第5章では、第3章および第4章で述べた $\text{LiBO}_2$ および $\text{Li}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ に加えて過去に研究報告されている $\text{LiAlO}_2$ 、3種類の酸化物について、各多形の結晶構造とリチウムイオン伝導度の関係を考察している。リチウムイオン伝導度に影響を及ぼす結晶化学的な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結果、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影響を及ぼす支配的な要因であると明らかにし、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ことを提案している。

第6章では、第5章の結論を基に、常圧相において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、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の高圧相の合成に初めて成功し、その結晶構造について調査している。その結果、高圧相は三次元リチウムイオンネットワークを有し、既知の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ とは異なるリチウムイオン配位環境を持つことを明らかにしており、既知の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ とは異なるリチウムイオン伝導度を発現する可能性を提示している。

以上のように本論文では、酸化物系リチウムイオン伝導体多形の結晶化学及びイオン伝導度の考察により、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している。さらに、高圧合成法により新規リチウムイオン伝導体の合成に成功している。これらの結果は、全固体二次電池を実用化させるために重要であり、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廣瀬瑛一君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。