

審査の結果の要旨

氏名 佐々野 駿

本論文では、リチウム固体電解質材料における粒界抵抗の発現メカニズムについて、原子間力顕微鏡による物性測定と走査透過型電子顕微鏡による構造解析を組み合わせることにより、詳細に議論されている。現行のリチウムイオン電池において一般に使用されている液体型電解質は可燃性であり、発火や爆発などの危険性が問題視されている。このような状況を受けて近年、リチウムイオン電池の安全性向上のための方策として、不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン電池の実用化が脚光を浴びている。固体電解質材料の中でも、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO; $0 < x < 0.16$) はバルクにおいて比較的高いイオン伝導度を示すことから次世代の固体電解質の候補物質であるが、粒界における伝導度の著しい低下が実用化の障害となっている。粒界は様々な局所構造を形成しており粒界性格によって異なる伝導性を示すと考えられるが、従来のインピーダンス法ではバルク全体における巨視的伝導度しか測定できないため、個々の粒界構造と伝導度との相関性は未だ不明なのが現状である。したがって、粒界における局所構造と伝導度との対応関係を調査し、粒界抵抗の起源を明らかにすることは、LLTOの実用化に向けて急務の研究課題である。本論文では、LLTOの粒界における局所構造と伝導度に着目し、種々の手法を融合することで多角的な調査を行い、粒界抵抗の発現メカニズムについて明らかにしている。

本論文は、第1章において序論、第2章において粒界の格子整合度と伝導度との関係について、第3章において $\Sigma 5$ および $\Sigma 13$ 粒界の原子構造と伝導度との関係について、第4章において $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ および $\Sigma 25$ 粒界の原子構造と伝導度との関係について、第5章で結論が述べられている。

第1章では、リチウムイオン電池材料、特にLLTOに関するこれまでの報告例および現状の問題点が記述されている。これらの研究背景を踏まえて本研究の目的が述べられており、本研究の特色や学術的意義が明確に示されている。

第2章では、固相焼結によりLLTO多結晶を作製し、電子線後方散乱回折および電気化学歪み顕微鏡を組み合わせることで、粒界における格子整合度と伝導度との対応関係を調査している。その結果、整合度の低い粒界において伝

導度が明らかに低下することを見出している。また、従来、一般に粒界はイオン伝導を阻害すると考えられていたが、整合度の高い粒界はイオン伝導の抵抗とならないことも明らかにしている。

第3章では、双結晶法とパルスレーザー堆積法を併用して作製した整合度の異なる2種のLLTO単一粒界($\Sigma 5$ 、 $\Sigma 13$)に対して、電気化学歪み顕微鏡とケルビンプローブ顕微鏡による物性測定を行っている。その結果、 $\Sigma 5$ 粒界では伝導度および表面電位がバルクと同等であるのに対し、 $\Sigma 13$ 粒界近傍において伝導度の低下および表面電位の増加が観察された。さらに、走査透過型電子顕微鏡および電子エネルギー損失分光によって各粒界の原子構造観察・電子状態分析を行った結果、 $\Sigma 5$ 粒界ではバルクと同様の配位環境や電子状態が保持されているのに対し、 $\Sigma 13$ 粒界において原子配列の乱れや電子状態の変化が誘起されており、多くの酸素空孔が形成されていることが明らかとなった。これらの結果から、 $\Sigma 13$ 粒界において酸素空孔の形成により粒界コアが正に帯電し、粒界近傍におけるリチウム濃度の減少およびイオン伝導度の低下が誘起されたことが示唆される。

第4章では、上述の $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 13$ 粒界とは結晶回転軸が異なる $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界、およびより整合度の低い $\Sigma 25$ 粒界についても原子間力顕微鏡および走査透過型電子顕微鏡による物性測定・構造解析を行い、第3章で示唆された粒界抵抗発現メカニズムの一般性について系統的に検証している。その結果、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界においては $\Sigma 5$ 粒界同様に配位環境や電子状態の変化が観察されず、バルクと同一の伝導度および電荷状態が保持されていることが明らかとなった。このことは、結晶回転軸に関わらず、整合度の高い粒界は一般にイオン伝導を阻害しないことを示唆している。また、 $\Sigma 25$ 粒界においては $\Sigma 13$ 粒界同様に原子配列の乱れや電子状態の変化が観察され、酸素空孔の形成が誘起されていることを明らかにしている。さらに、 $\Sigma 25$ 粒界近傍において伝導度が低下するという結果が得られており、 $\Sigma 13$ 粒界と同一のメカニズムで粒界抵抗が発現していることが示唆されている。以上の結果から、整合度の低い粒界においては、多くの酸素空孔が形成されるとともに、粒界近傍におけるリチウム濃度の減少および伝導度の低下が誘起されていると論じられている。

第5章では本論文が総括されている。

本論文では、固体電解質材料中の粒界におけるイオン伝導現象について数多くの手法を組み合わせることで系統的に調査しており、粒界抵抗の発現メカニズムに関して原子レベルで明らかにしている。本成果は、粒界抵抗の低減された固体電解質材料を創出するための設計指針になると考えられ、リチウムイオン電池分野にとって非常に有益な基礎的知見として高く評価できる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。