



Title	NASICON型構造を有するリチウムイオン導電性固体電解質に関する研究
Author(s)	青野, 宏通
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3097473
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	あおのひろみち 青野宏通
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 4 3 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 4 月 2 6 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	NASICON 型構造を有するリチウムイオン導電性固体電解質に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 足 立 吟 也 教 授 米 山 宏 教 授 新 原 皓 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、室温でも導電率が高いリチウムイオン導電性固体電解質を得ることを目的として、NASICON 型構造を有するリチウムイオン伝導体について行った研究をまとめたもので、次の6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べている。

第2章では、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系について、 Ti^{4+} サイトに Al^{3+} などの三価の陽イオンを置換した $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \dots$ 系と、焼結助剤としてリチウム塩を添加した $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_{3+y}$ (lithium salt) 系について述べた。その結果、この $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系で、これまで報告されたりチウムイオン伝導体で最も高い導電率に匹敵する値を得ることに成功した。また、導電機構についても検討を行い、本固体電解質のイオン伝導は室温付近では粒界成分により支配されていることを明らかにしている。

第3章では、最もリチウムイオン伝導に適した NASICON 型構造の格子サイズを決定する目的で、格子サイズを徐々に変化させ、それに対する電気的特性を調べた。これにより、NASICON 型構造を有するリチウムイオン導電性固体電解質で、最もイオン伝導に適した格子サイズを持つものは $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系であることが明らかになっている。

第4章では、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 系および $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ 系の電気的特性について検討を行い、これらの系においても室温できわめて高い導電率が得られている。

第5章では、 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 系について、急冷法で NASICON 相を得ることを試みた。その結果、NASICON 型相を得ることができず $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型構造となったが、その最大導電率は NASICON 型構造を有するものを除けば酸化物で最も高い。

第6章は本論文の総括であり、本研究を通して得られた結果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、全固体リチウム電池の材料として固体電解質の中では最も重要なリチウムイオン導電性固体電解質に関する研究であり、NASICON型構造を有する材料について検討を行ったものである。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) NASICON型リチウムイオン伝導体できわめて高い導電率をもつ材料を得ることに成功した。この材料の室温における導電率はこれまで報告された非酸化物のリチウムイオン伝導体の最大導電率に匹敵し、大気中で安定な酸化物としてはこれまで報告された値より1桁以上高い導電率を持っている。
- (2) NASICON型リチウムイオン伝導体で最もリチウムイオン伝導に適した格子サイズをもつ材料が $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系であることを明らかにし、そのイオン伝導のための活性化エネルギーを測定している。
- (3) この多結晶導電体の室温付近のイオン伝導は粒界成分により支配されており、イオン置換やリチウム塩の添加により粒界のイオン伝導性が著しく改善された導電率が向上することを明らかにしている。

以上のように本論文は、酸化物リチウムイオン伝導体として格段に高い導電率をもつ材料を得ることに成功し、その多結晶体内の伝導機構を明らかにしたものであり、これまで固体電解質の導電率が低く応用が困難であった全固体リチウム電池の研究はもとより、ひろく無機材料科学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。