

学位論文の審査結果の要旨

本研究では、リチウムイオン二次電池よりも安全性、高エネルギー密度、長寿命の観点から開発が期待されている全固体電池に必須な固体電解質材料の一つである、ニオブ酸ランタンリチウム ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$: LLNbOと略す) のバルク状単結晶育成を可能にすることを目的とする。単結晶育成の試みは過去に報告例の無いものである。さらに、結晶の特徴を明らかにし、LLNbO単結晶を用いてLLNbOのイオン伝導度特性を明らかにするとともに、今後のリチウムイオン伝導度メカニズムの解明など、電池研究における大きな研究課題の克服に有用な基礎的知見を提供するとともに、LLNbO単結晶がそれらの研究材料となりえることを検証する。

本論文は第7章で構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を示し、本論文の構成について述べる。

第2章では、LLNbO単結晶育成の出発材料となるLLNbOの単相合成方法およびLLNbOの熱物性を検討した。既報のLLNbO合成方法を再検討し、その短所を示し、その短所を解消した新たな熱合成プロセスを考案した。その結果、任意のLi組成でLLNbOの単相合成および焼結体の作製を可能にした。

第3章では、第2章の結果をもとに、一方向凝固法によるLLNbO単結晶育成条件を検討した。その結果、LLNbO単結晶の育成に成功し、バルク状LLNbO単結晶を初めて作製可能にした。さらにLLNbO単結晶における異相析出による欠陥要素を解消する新しい結晶育成方法を考案し、より高品質なLLNbO単結晶育成を可能にした。

第4章では、LLNbO単結晶育成実験で得られたLLNbOインゴットおよびLLNbO単結晶のキャラクタリゼーションを行った。LLNbOインゴットの析出相、単結晶の化学組成、結晶成長方位を調べ、単結晶育成状態を明らかにし、育成条件がLLNbO単結晶育成に及ぼす影響を考察した。また、得られた単結晶をもとに行った微構造解析について述べており、良質なLLNbO単結晶でしか成しえない、LLNbOの特徴的な微構造解析結果を示した。

第5章では、LLNbO単結晶のイオン伝導度測定を行った。Li組成とイオン伝導度の関係を調べ、LLNbOのバルク伝導体のみのイオン伝導度測定結果を初めて報告した。さらにはLLNbO単結晶の結晶方位解析を行いLLNbO単結晶の(100)、(010)、(001)ウエハを作製可能にしたことで、LLNbOの[100]、[010]、[001]方位におけるリチウムイオン伝導異方性を初めて測定し、その結果 $[100]=[010]>[001]$ の関係であることを明らかにした。また、[111]、[112]、[110]方位のイオン伝導を測定し、

第4章で示した微構造解析結果を踏まえて伝導異方性の要因を考察した。

第6章では、LLNbO単結晶と焼結体のイオン伝導度を比較測定した。LLNbO単結晶と同じLi組成のLLNbO焼結体を作製し、両者の材料構造詳細とそのイオン伝導度を比較することで、材料構造の違いが固体電解質LLNbOにおけるLiイオン伝導に及ぼす影響を調べた結果を述べるとともに、そのイオン伝導メカニズムを考察した。そして同組成のLLNbO単結晶および焼結体を用いてその抵抗の厚さ依存性を測定した結果、LLNbO焼結体の結晶粒間の抵抗が全抵抗の約70%程度であることが確認された。

第7章では、本研究を総括し、結論を述べている。

本研究では様々なLi組成のLLNbO単結晶育成を可能にし、イオン伝導異方性を含むイオン伝導度特性を明らかにした。そして任意に試料加工が可能なLLNbO単結晶は、今後電極材（活物質）との良好な固体-固体界面の研究やリチウムイオン伝導メカニズムの解明等、電池研究における大きな課題克服に有用な研究材料であると結論した。

申請学位論文は、審査付発表論文2件（うち筆頭著者のもの2件）に基づいてまとめられており、学術的に十分高い評価を得ている。得られた研究成果は、学術的新規性が高く、将来の全固体電池の研究開発、実用化に向けて多大な貢献をすると判断される。従って、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと審査委員全員一致で判断した。

公表主要論文名

- Yasuyuki Fujiwara, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, Hideki Iba, “Anisotropy of ionic conduction in single-crystal $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ solid electrolyte grown by directional solidification”, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 55, Sep. 2016, 090306-1-4 (2016).
- Yasuyuki Fujiwara, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, “Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method”, Journal of Crystal Growth Vol.433, Jan. 2016, 48–53 (2016).