

氏名	藤原 靖幸
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	乙 第671号
学位授与の日付	平成29年3月20日
学位授与の要件	信州大学学位規程第5条第2項該当
学位論文題目	固体電解質ニオブ酸ランタンリチウム単結晶育成とそのイオン伝導特性に関する研究
論文審査委員	主査 准教授 太子 敏則 教授 橋本 佳男 教授 新井 進 准教授 番場 教子 教授 稲熊 宜之 (学習院大学)

論文内容の要旨

リチウムイオン二次電池は、昨今の地球温暖化問題の観点から、低炭素エネルギーを高効率で利用する低炭素社会実現のため、電気自動車や夜間電力貯蔵などに利用拡大が進み、更なる高容量化に加え、高い安全性、高長寿命が求められるようになった。なかでも、全固体電池は安全性、高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池としてその開発が期待されている。その実現化においては、高イオン伝導度を発揮する固体電解質材料の新規開発、低抵抗で良好な電極-電解質の固体-固体界面の研究など課題克服は必須である。一方で固体電解質や活物質材料は、そのイオン伝導メカニズムや基本的な物性などに未解明の部分が多く残されている現状である。そこで材料の諸性質をよく示すバルク状の単結晶を電池材料で得ることが可能になれば、電池研究における様々な知見を得るための標準的な研究素材として、ひいては電池材料における未解明な物性やメカニズム解明の重要アイテムとなりえると考えた。

本研究では過去に報告の無い、全固体電池に必須材料である固体電解質材料の一つであるペロブスカイト型固体電解質材料ニオブ酸ランタンリチウム ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$: LLNb0 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。さらには、得られた結晶のキャラクタリゼーションを行い、その加工性などを検証しつつ、LLNb0 単結晶を用いて、LLNb0 のイオン伝導度特性を明らかにし、今後のリチウムイオン伝導度メカニズムの解明など、電池研究における研究課題克服に有用な基礎的知見を提供するとともに、LLNb0 単結晶がそれらの研究材料となりえることを検証することも目的とする。

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、LLNb0 単結晶育成の出発材料となる LLNb0 の単相合成方法および LLNb0 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。そして、作製した LLNbO 単相焼結体を用いて単結晶育成に必要な熱分析を行った。

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の欠陥要素を確認するとともに、これ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の育成状態を明らかにし、育成条件が LLNbO 単結晶育成におよぼす影響を調べた。また、TEM による微構造解析を行い、初めて解析された特徴的な微構造解析結果を述べた。さらに得られた LLNbO 単結晶を用いて LLNbO の経時変化についても調べた。

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で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 (100)、(010)、(001) ウエハを作製し、[100]、[010]、[001] 方位におけるイオン伝導測定を行い、LLNbO のリチウムイオン伝導異方性を初めて評価した。その結果 $[100] = [010] > [001]$ であることを明らかにし、その要因を微構造解析結果から考察した。

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、そのイオン伝導度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 焼結体の粒界抵抗が全抵抗の約 70% 程度であることが明らかとなった。

第 7 章では、本研究を総括し、結論を述べる。

以上の結果から、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 LLNbO の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度メカニズムの解明等、電池研究における課題克服に有用な研究材料であると結論できる。