

氏名	SALMA MOST UMME
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第126号
学位授与年月日	令和5年9月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Growth and characterization of single crystals of oxide based solid electrolyte for application of all solid-state Li-ion batteries (全固体リチウムイオン電池への応用を目指した酸化物系固体電解質の単結晶の育成と評価)
論文審査委員	主査 教授 熊田伸弘 教授 武井貴弘 教授 中山栄浩 教授 柿沼克良 教授 綿打敏司 山梨大学名誉教授 田中功 助教 丸山祐樹

学位論文内容の要旨

全固体リチウムイオン電池の開発に向けて、固体電解質の研究が盛んに行われている。固体電解質の候補の一つである層状構造を有するダブルペロブスカイト型酸化物は、優れたイオン伝導特性および電気化学的特性を示すことが知られている。しかしこれまでは多結晶体を用いた結果であり、粒界などの欠陥があるため、バルク体本来の性質に加え粒界の影響が含まれたイオン伝導特性が報告されてきた。またダブルペロブスカイト型酸化物の結晶構造からリチウムイオン伝導に異方性が推測され、イオン伝導異方性を明確にするためには単結晶が必要である。さらに全固体リチウムイオン電池へ応用するために大口径単結晶を育成する必要がある。本論文では、全固体リチウムイオン電池用固体電解質である $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{TaO}_3$ の単結晶を育成して、育成結晶のイオン伝導特性を調べたとともに傾斜ミラー型集光炉を用いて大口径 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の単結晶の育成条件を調べた。

本論文は、6つの章で構成されている。本論文の要約は以下の通りである。

第1章では、研究の背景と本研究の緒言を述べた。全固体リチウムイオン電池に関する研究背景および固体電解質について概説した。

第2章では、単結晶育成方法および育成結晶の評価方法について述べた。浮遊帯域溶融(Floating Zone : FZ)法、溶媒移動浮遊帯域溶融(Traveling Solvent Floating Zone : TSFZ)法および傾斜ミラー型集光炉について概説した。

第3章では、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{TaO}_3$ (LLTaO)単結晶の育成とイオン伝導特性について述べた。LLTaO は分解溶融することから、LLTaO 原料組成より LiTa_3O_8 不足な組成の溶媒を用いた TSFZ 法により結晶育成を行った結果、クラックや異相のない長さ約 20 mm, 直径約 5 mm の LLLaO 単結晶を育成することに成功した。育成結晶は Ar 雰囲気中で育成したため黒色であったが、大気中に放置すると無色透明に変化した。EPMA 分析により La と Ta の濃度を求め、La と Ta の濃度から Li 濃度を算出した結果、育成結晶中の Li 濃度は $x = 0.086$ であり育成中の Li 成分の蒸発により原料組成($x = 0.18$)よりも減少していた。LLTaO 単結晶の[110]方向および[001]方向のイオン伝導度は、それぞれ $\sigma_{[110]} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, $\sigma_{[001]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、約 1.6 のイオン伝導異方性を示すことを明らかにした。また、LLTaO 単結晶の[110]方向および[001]方向の活性化エネルギーは、それぞれ 0.29 eV, 0.34 eV であることを明らかにした。LLTaO 単結晶を固体電解質に用いて UFO セルを作製し電気化学的特性を調べたが、セルの短絡や内部抵抗が高いために電池動作しないことがわかった。

第4章では、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ (LLNbO)単結晶の大口径化について述べた。全固体リチウムイオン電池への応用するために、傾斜ミラーFZ炉を用いて LLLaO 単結晶の大口径化を行った。従来の FZ 炉では、結晶育成中に溶融帯から Li 成分が蒸発し、また溶融帯から気泡が発生するために育成結晶中には多くのクラックがあった。一方、傾斜ミラーFZ炉を用いてミラー傾斜角度 10° とすることで、Li 成分の蒸発が減少し、長さ約 30mm, 直径約 9 mm の LLLaO 単結晶を育成することに成功した。また、焼結温度を高くすることで溶融帯からの気泡の発生が減少することが明らかとなった。EPMA 分析により、育成結晶中の La 濃度と Nb 濃度は均質であることがわかった。また La と Nb の濃度から育成結晶中の Li 濃度を算出した結果、従来の FZ 炉で育成した結晶中 Li 濃度に比べ、ミラー傾斜角度 10° で育成した結晶中の Li 濃度は高いことが明らかとなった。

第5章では、本研究の社会的重要性とビジネスの実現可能性について述べた。

第6章では、本研究を総括して、本研究の展望について述べた。

論文審査結果の要旨

本論文は、「Growth and characterization of single crystals of oxide based solid electrolyte for application of all solid-state Li-ion batteries」(全固体リチウムイオン電池への応用を目指した酸化物系固体電解質の単結晶の育成と評価)と題し、6章から成っている。

第1章では、研究の背景と本研究の緒言を述べている。全固体リチウムイオン電池に関する研究背景および固体電解質について概説している。

第2章では、単結晶育成方法および育成結晶の評価方法について述べている。浮遊帯域溶融(Floating Zone : FZ)法、溶媒移動浮遊帯域溶融(Traveling Solvent Floating Zone : TSFZ)法および傾斜ミラー型集光炉について概説している。

第3章では、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{TaO}_3$ (LLTaO)単結晶の育成とイオン伝導特性について述べている。LLTaO原料組成より LiTa_3O_8 不足な組成の溶媒を用いたTSFZ法により、クラックや異相のない長さ約20 mm, 直径約5 mmのLLTaO単結晶を育成することに成功している。EPMA分析によりLaとTaの濃度を求め、LaとTaの濃度からLi濃度を算出し、育成結晶中のLi濃度は $x = 0.086$ であり育成中のLi成分の蒸発により原料組成($x = 0.18$)よりも減少していたことを明らかにしている。LLTaO単結晶の[110]方向および[001]方向のイオン伝導度は、それぞれ $\sigma_{[110]} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, $\sigma_{[001]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、約1.6のイオン伝導異方性を示すことを明らかにしている。また、LLTaO単結晶の[110]方向および[001]方向の活性化エネルギーは、それぞれ0.29 eV, 0.34 eVであることを明らかにしている。LLTaO単結晶を固体電解質に用いてUFOセルを作製し電気化学的特性を調べ、セルの短絡や内部抵抗が高いために電池動作しないことを明らかにしている。

第4章では、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ (LLNbO)単結晶の大口径化について述べている。傾斜ミラーFZ炉を用いてミラー傾斜角度 10° とすることで、長さ約30mm, 直径約9 mmのLLNbO単結晶を育成することに成功している。EPMA分析により、育成結晶中のLa濃度とNb濃度は均質であることを明らかにしている。またLaとNbの濃度から育成結晶中のLi濃度を算出した結果、従来のFZ炉で育成した結晶中Li濃度に比べ、ミラー傾斜角度 10° で育成した結晶中のLi濃度は高いことを明らかにしている。

第5章では、本研究の社会的重要性とビジネスの実現可能性について述べている。

第6章では、本研究を総括して、本研究の展望について述べている。

これを要するに、本論文は全固体リチウムイオン電池への応用を目指して、層状構造を有するダブルペロブスカイト型酸化物の単結晶育成や電気化学的特性を系統的に行ってい

る。LLTaO および LLNbO 単結晶を使った全固体リチウムイオン電池の開発の手がかりとなる研究であり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。

本論文の研究内容は、国際学術雑誌の **Journal of the Ceramic Society of Japan** に 1 報、**Journal of Flux Growth** に 1 報の計 2 報を発表している。

以上により、博士論文審査委員全員の合意において、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。