

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山田 博俊

本論文は、三酸化レニウム型骨格におけるリチウム輸送挙動を解明するため、広いリチウム組成範囲で構造的に安定なニオブ-タングステン系複合酸化物をとりあげ、単結晶も含むこの系の物質の合成法を詳細に検討するとともに、この骨格中へのリチウム挿入反応の熱力学的および動力学的解析などを通して、構造中のリチウムイオンの状態やイオン伝導機構を調べたもので、全7章よりなる。

第1章は序論であり、リチウムイオン伝導固体に関する研究の背景を述べ、本研究の意義、目的を述べている。

第2章は、 $\text{ReO}_3$ 型構造を有するニオブ-タングステン系酸化物の合成を行い、構造について詳細なキャラクタリゼーションを行った結果である。過酸化ポリ酸を前駆体とする手法を用い、 $\text{ReO}_3$ 型 Nb-W 系酸化物を合成している。1000℃以下で、ニオブ組成が0.25以下の範囲で試料を合成し、固相法よりも低温かつ広い組成範囲で合成可能であることを明らかにしている。試料の熱安定性を調べた結果、試料の構造が準安定相であることを示している。試料の構造解析を粉末 X 線回折により行った結果、ニオブ組成比が0.00以上0.06以下の範囲では単斜晶、0.06から0.25の範囲では正方晶であることを明らかにしている。またニオブはランダムにタングステンのサイトに存在していると結論している。

第3章は、 $\text{ReO}_3$ 型ニオブ-タングステン系酸化物に、化学的手法及び電気化学的手法によってリチウムインターカレーションを行い、リチウムイオンと宿主構造との相関について考察している。正方晶試料のリチウム挿入に伴う構造変化を粉末 X 線回折により観察した結果、立方晶への転移が反応条件に依存し、リチウム濃度分極が大きい場合または十分な平衡に達した場合にのみ起こることを示している。転移の際に立方晶の核形成過程が遅いため、濃度分極が小さい条件でリチウムが挿入された後に十分な時間を経っていない状態では、正方晶が準安定相として得られると考察している。またリチウム組成に対する平衡電位を測定し、低いリチウム組成領域において、曲線の形状に異常を見出している。対応する領域で格子定数を詳細に調べた結果、電位変化が緩やかなときに格子は大きく収縮し、電位が大きく低下するときに格子定数が一定となることを明らかにしている。二相共存では説明ができないため、リチウムが格子とクラスターを形成し、さらに秩序配列をするためであるとして説明している。また相転移が核形成に支配されることに対しても、クラスターの形成に基づき解釈している。

第4章では、電気化学的リチウムインターカレーションによって、リチウムの化学拡散係数の測定を行っている。化学拡散係数から自己拡散係数を算出し、このインターカレーション系の動力学的特性を考察している。ニオブ組成比が0.10以下の試料における自己拡散係数

の単調増加は、格子定数の増加によるボトルネックサイズの拡大に起因し、ニオブ組成比が 0.10 より大きい試料において自己拡散係数が飽和するのは、リチウムと結晶欠陥との会合によると結論している。また自己拡散係数とホスト酸化物に対するリチウム組成との関係を調べた結果、自己拡散係数はリチウム組成が 0.2 以下の範囲で急激に低下し、リチウム組成が 0.5 近傍で落ち込みが見られることを明らかにしている。第 3 章で提案したリチウムと格子がクラスターを形成するというモデルに基づき、格子の歪みによって隣接サイトのサイトエネルギーが上昇し、その結果リチウムイオンが移動しにくくなるとすれば、説明できるとしている。

第 5 章では、ペロブスカイト型構造のリチウム-ニオブ-タングステン系固体電解質の合成を試みている。ReO<sub>3</sub> 型 Nb-W 系酸化物を出発物質として、インターカレーション反応を利用することにより、目的とする構造及び組成を有する物質の合成に成功している。得られた試料は固相法では得られない準安定相であり、約 500℃で熱分解する。導電率を交流法で測定した結果、120℃におけるイオン導電率は  $5 \times 10^{-6}$  S/cm、イオン輸率は約 0.4 と結論している。

第 6 章では、第 5 章に引き続き、リチウム-ニオブ-タングステン系固体電解質の合成を試みている。この章では構造とイオン伝導機構のより詳細な研究のため、単結晶の合成を試みている。その結果 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の混合熔融塩の電気分解により、ニオブ置換したリチウム-タングステンブロンズ Li<sub>y</sub>Nb<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> の合成に成功している。得られた単結晶の電子伝導性は約 1 S/cm と高く、混合伝導体である。イオン導電率を求めるため、電子ブロッキング電極を用いた直流二端子法による測定を行い、Li<sub>0.38</sub>Nb<sub>0.06</sub>W<sub>0.94</sub>O<sub>3</sub> の[100]方向のイオン導電率が  $3(2) \times 10^7$  S/cm と決定している。ニオブを含まない試料のイオン導電率との比較により、ニオブ置換によってイオン導電率が低下することを明らかにしている。また他のペロブスカイト型リチウムイオン伝導体との比較を行った結果、A サイトに存在するリチウム以外のカチオン種がリチウムイオン伝導に大きな影響を与えると結論している。

第 7 章は本論文の総括であり、本研究で得られた成果をまとめている。

以上に述べたように、本論文は ReO<sub>3</sub> 型骨格構造を有する Nb-W 系酸化物を合成し、キャラクタリゼーションを行うとともに、リチウムインターカレーション特性及びイオン導電率を測定した結果をもとに、ReO<sub>3</sub> 型骨格構造におけるリチウムイオンの挙動について、新たな知見を示しており、材料工学の発展に寄与するところ大である。

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。