

称号及び氏名 博士（工学） 由淵 想

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 「Liquid-Phase Synthesis of Sulfide-Based Solid-Electrolytes  
for All-Solid-State Batteries」  
(全固体電池にむけた硫化物系固体電解質の液相合成)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘  
副査 松岡 雅也  
副査 林 晃敏

## 論文要旨

リチウム二次電池は、電気自動車の電源や再生可能エネルギーの電力貯蔵デバイスとしての需要が高まっており、さらなる高エネルギー密度化と信頼性の向上が求められている。これらの課題を抜本的に解決する方法として、可燃性の有機電解液を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池の開発が進められている。

高性能な全固体電池の実現のためには、優れた無機固体電解質の開発が重要である。硫化物系固体電解質は、高いイオン伝導度を示すと同時に、室温での加圧成形のみで緻密化する特長を有する。この硫化物電解質を用いた全固体電池は、高いエネルギー密度および出力密度、ならびに充放電時における容量劣化が少ない優れたサイクル特性をもつことが報告されている。一方で、大気中での取り扱いが困難なため、硫化物電解質の作製法は、真空中や不活性雰囲気下での固相法や気相法に限定されてきた。また、全固体電池の構築においては、従来の機械的混合のみでは、電極複合体中の電極-電解質の間の固体界面やイオンおよび電子の連続的なパスの形成が不十分になりやすい。全固体電池の実現と高性能化にむけて、硫化物電解質の簡便な合成と適切な固体界面接合をもつ電極複合体の作製を同時に達成できる新たな手法が求められている。

そこで、液相法に着目した。液相プロセスを用いた場合、従来の固相プロセスや気相プロセスと比較して、短時間かつ低温で電解質を合成できる。また、粒子や薄膜といった電解質の形態の制御も容易であり、様々な電極形態の設計が可能となる。しかし、硫化物電解質の

多くは化学的安定性に乏しく、様々な溶媒と副反応を生じる懸念があるために、液相法を用いた硫化物電解質の合成の試みは、ごく最近になるまで行われてこなかった。硫化物電解質の合成プロセスの多様化と全固体電池への応用を見据え、新規な液相プロセスの開発は重要である。

本研究では、リチウムイオンおよびナトリウムイオンを伝導種とする硫化物系固体電解質の液相合成プロセスの確立および、その手法を用いた広い界面接触を有する電極複合体の作製と全固体電池への応用に取り組んだ。本論文はその成果をまとめたものであり、4章から構成されている。

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的ならびに本論文の概要について述べた。

第2章では、リチウムイオン伝導性硫化物電解質の液相合成と、その過程で得られる前駆溶液を用いた電極複合体の作製および全固体電池へ応用について述べた。溶媒との副反応を抑制しつつ、溶液を経由した液相合成を行うための指針として、①有機溶媒がプロトン性であること、②前駆溶液が塩基性であること、③電解質が架橋硫黄をもたないことが重要と考えられる。これらの条件を満たす材料として、アルコール溶媒とアルジロダイト硫化物電解質  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) に着目した。メカノケミカル法を用いて予め作製したアルジロダイト電解質を様々なアルコールに溶解させて均質な前駆溶液を作製し、その後電解質を再析出させることにより、アルコールの種類、溶解時間、熱処理温度などの適切な合成条件を確立した。特に、アルジロダイト電解質の溶液合成におけるアルコール溶媒として、適度な溶解度と極性をもつエタノールが有用であることを見出した。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質は、 $150\text{ }^\circ\text{C}$  以上で乾燥させることで、室温において  $10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  以上のイオン伝導度を示すことが分かった。

上記の基礎検討で得た知見をもとに、液相プロセスのみを用いた、出発原料 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiBr}$ ) からの  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質の合成に取り組んだ。一般的に原料として使用される  $\text{P}_2\text{S}_5$  は架橋硫黄を有しているため、エタノールと不可逆的に反応する。そこで、まずテトラヒドロフランを用いて  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  から架橋硫黄を含有しない  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を合成し、その後エタノールを用いて  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質を作製する2段階の合成プロセスを検討した。溶液中の電解質の化学状態を調査したところ、前駆溶液中に電解質の構成ユニットである  $\text{PS}_4^{3-}$  が分解されることなく存在しており、これら溶媒に対してアルジロダイト電解質が速度論的に安定であることを見出した。また、得られた前駆溶液を減圧乾燥させ、その後  $550\text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理することで、従来法で作製した電解質に匹敵する  $3.1 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  の高いイオン伝導度を有する  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質の液相合成に成功した。XRD 測定および TEM 観察を用いて、結晶性（体積割合と結晶子サイズ）を定量的に評価することで、液相合成された  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質におけるイオン伝導度と結晶性の相関を明らかにした。これらの研究結果は、溶液および固体における電解質の化学状態と構造の変化を明確に捉えたものであり、硫化物系固体電解質の液相合成プロセスの開発指針となる知見を与えた。

得られた前駆溶液を用いることで電極活物質との間に均質な液-固界面を形成し、その後溶媒を留去することで電極-電解質間の固-固界面を形成できる。そこで、①電極活物質粒子上への固体電解質薄膜コーティングおよび、②多孔質電極への固体電解質の含浸の2種類の手法を用いて、広い接触面積を有する電極-電解質界面と連続的なイオンおよび電子伝導パスをもつ電極複合体を作製し、全固体電池における液相法の有用性を実証した。正極活物質ならびに負極活物質として、典型的な電極材料である  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ならびに  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を使用した。微細組織観察により、正極活物質粒子上にアルジロダイト電解質をコーティングすることで、活物質粒子と電解質が大面積で接触していることが確認された。電解質コーティングした  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を用いた全固体電池は、従来法で作製した電極複合体を用いた全固体電池よりも高い可逆容量を示した。また、電解液を用いる電池で一般的に使用される多孔質電極に前駆溶液を含浸させ、その後乾燥させることで、広い接触面積を有する電極-電解質界面と連続的なイオンおよび電子伝導パスをもつ電極複合体を構築した。含浸させた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極複合体を用いた全固体電池は、 $154\text{ mAh g}^{-1}$  の

高い可逆容量を示した。また、電子およびイオン伝導の確保が不可欠な負極材料である  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  における電極-電解質-導電助剤の三相界面を構築するために、バインダーを用いない  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /カーボンナノチューブ多孔質を作製し、電解質を含浸させた。その結果、得られた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極複合体を用いた全固体電池は、従来手法を用いた場合よりも高い  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  利用率と長期サイクル特性を示した。広い接触面積と連続的な電気伝導経路を有する電極複合体を容易に作製できる液相プロセスは、全固体電池に適した手法として期待できる。

第3章では、ナトリウムイオン伝導性硫化物固体電解質の液相合成について述べた。全固体ナトリウム電池は豊富なナトリウム資源を背景に、低コストの全固体電池として期待されている。無機固体電解質として、室温で比較的高いイオン伝導度を示す  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  硫化物固体電解質が注目されている。しかし、その合成法は固相法に限定されており、研究開始当初は液相法を用いた合成は報告されていなかった。そこで、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質の液相合成に関する知見を得るために、エーテル系およびエステル系溶媒を用いた、懸濁液を経由する液相合成に取り組んだ。溶媒の種類および合成条件を検討した結果、1,2-ジメトキシエタンを用いた際、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  に溶媒が付加した前駆体が生成し、その後の熱処理で  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質が合成できることを見出した。熱処理温度を  $400\text{ }^\circ\text{C}$  まで上昇させたところ、結晶中へのナトリウム欠損の導入と結晶性の向上により、メカノケミカル法で作製した  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質に匹敵する  $2.6 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  の高いイオン伝導度を示した。また、合成過程で得られる懸濁液に  $\text{TiS}_2$  電極活物質粒子を添加し、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理することで、活物質粒子と電解質粒子が均質に分散した電極複合体を作製した。液相を介して作製した電極複合体を用いた全固体ナトリウム電池は、従来の機械的混合で作製した電極複合体を用いた電池よりも高い可逆容量 ( $161\text{ mAh g}^{-1}$ ) を示した。これら結果から、ナトリウムイオン伝導性硫化物系固体電解質の合成と全固体ナトリウム電池における固体界面構築において、懸濁液合成も有効であることを明らかにした。

より一層のイオン伝導度の増加を目指し、リンをアンチモンで置換した  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  硫化物固体電解質の液相合成に着目した。 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  電解質は、 $10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  以上の高いナトリウムイオン伝導度と、水に溶解させても硫化水素ガスが発生しない安全性を兼ね備えた材料である。そこで、この特長を利用し、水を溶媒に用いた均質な溶液状態を経由する  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  電解質の液相合成に取り組んだ。 $\text{Na}_2\text{S}$  と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{S}$  を水溶液中で反応させ、前駆溶液を得た。その際、前駆溶液を塩基性に保つことが、副反応なく合成する上で重要であることを見出した。その後、溶解度の差を利用して2-プロパノールで沈殿させた前駆体結晶は、水和物  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  であった。合成条件や前駆体結晶から水和水を脱離させる熱処理温度を検討することにより、高いイオン伝導度 ( $1.2 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ ) を示す  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  電解質の合成プロセスを確立した。より一層の導電率の増大を目指し、アンチモンの一部をタングステンで置換して、ナトリウム欠損を導入した  $\text{Na}_{3-x}\text{Sb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_4$  電解質の液相合成を試みた。結晶中のナトリウムイオンの欠陥量を調整したところ、 $x = 0.12$  組成において、液相合成されたナトリウムイオン伝導性硫化物電解質の中で最も高いイオン伝導度 ( $4.2 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ ) を示すことを見出した。優れた安全性と高いイオン伝導度を両立するナトリウムイオン伝導性硫化物固体電解質の液相合成に成功し、報告例が少なかった硫化物系固体電解質の水溶液合成における重要な知見を得ることができた。

第4章では、本論文で得られた成果の総括を行った。本研究を通して、リチウムイオンおよびナトリウムイオンを伝導種とする硫化物系固体電解質の新規な液相合成プロセスと全固体電池における固体界面の構築手法を開発し、高性能な全固体電池の実現にむけた基盤技術を確立することができた。

## 審査結果の要旨

本論文は、液相法を用いた硫化物系固体電解質の合成と、全固体電池における電極-電解質間の固体界面構築に関する研究成果をまとめたものであり、以下の結果を得ている。

- (1) リチウムイオン伝導性アルジロダイト電解質  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の溶液合成における溶媒として、適度な溶解度と極性をもつエタノールが有用であることを見出した。また、テトラヒドロフランとエタノールの 2 種の溶媒を併用することで、従来プロセスを経ることなく、 $3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の高いイオン伝導度を示す  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質の液相合成に成功した。結晶性（体積割合と結晶子サイズ）を定量的に評価することで、液相合成された  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  電解質におけるイオン伝導度と結晶性の相関を明らかにした。
- (2) エーテル系溶媒を反応場として用いることで、攪拌とそれに続く熱処理のみで、 $\text{Na}_3\text{PS}_4$  電解質が合成できることを見出した。また、水に溶解させても硫化水素ガスが発生しない特長を利用し、水を溶媒に用いた  $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-Na}_2\text{WS}_4$  電解質の液相合成に成功した。得られた電解質は、 $4.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の高いナトリウムイオン伝導度を示した。
- (3) 上記の研究結果より、リチウムイオンおよびナトリウムイオンを伝導種とする硫化物系固体電解質の溶液合成においては、①有機溶媒がプロトン性であること、②前駆溶液が塩基性であること、③出発原料および電解質が架橋硫黄をもたないことが有効であると実証した。
- (4) 得られた前駆溶液を用いた、電極活物質粒子上への固体電解質薄膜コーティングおよび、多孔質電極への固体電解質の含浸により、広い接触面積を有する電極-電解質界面と連続的なイオンおよび電子伝導パスをもつ電極複合体の構築が可能であった。この電極複合体を用いた全固体電池は、従来の手法で作製した全固体電池よりも高い性能を示し、液相法を用いた全固体電池の電極構築の有用性を実証した。

以上の諸成果は、全固体電池の主要構成材料である固体電解質の合成法に関して重要な知見を与えるとともに、全固体電池における固体界面構築についても有益な情報を提供したものであり、電池分野の学術的・産業的な発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。