

| | |
|---------|--|
| 称号及び氏名 | 博士（工学） 南 圭一 |
| 学位授与の日付 | 平成 22 年 3 月 31 日 |
| 論文名 | Preparation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ based superionic solid electrolytes using crystallization process and their characterization (結晶化プロセスを用いた $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系をベースとする 超イオン伝導性固体電解質の作製と特性評価) |
| 論文審査委員 | 主査 辰巳砂 昌弘 副査 長岡 勉 副査 高橋 雅英 |

論文要旨

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、小型軽量などの優れた特長を有することから、現在携帯機器用の電源として幅広く使用されている。しかし、既存のリチウムイオン二次電池は電解質部分に可燃性の有機電解液を用いており、液漏れや発火などの危険性を抱えている。さらに最近では、自動車や定置型電源などへの搭載を目的とした電池の大型化や高出力化の検討がなされており、より一層の安全性、信頼性の確保が必要となっている。安全性、信頼性を飛躍的に高める手法として、有機電解液を無機固体電解質に置き換える電池の全固体化が注目されている。しかし全固体リチウム二次電池の課題として、用いる固体電解質の導電率が電解液に比べて低く、高出力化が困難であるという点が挙げられる。よってこの課題を克服するためには、有機電解液に匹敵する高い導電率を有し、かつ高い電気化学的安定性を有する固体電解質材料の開発が必要である。

これまでに様々な系において高リチウムイオン伝導性無機固体電解質の開発が行われてきた。中でも、硫化物系ガラスは室温で $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示すことが知られている。また、ガラスは液体の構造を凍結しているため、液体構造に近い結晶相、すなわち超イオン伝導相が結晶化によって初晶として析出する可能性が高い。これまでに $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを加熱結晶化することで超イオン伝導相が析出し、導電率が增大する現象が見出されている。中でも $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成では、ガラスを加熱結晶化させて得られるガラスセラミックスが室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い導電率を示し、これは新規な超イオン伝導相 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の析出に起因することが明らかとなっている。

ガラスセラミック固体電解質の導電率は主に析出する結晶相の導電率とその結晶性に依存するため、導電率向上には、ガラス構造や結晶化条件を制御してガラスから高い結晶性を有する超イオン伝導相を

析出させることが重要となる。

本研究では、 $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの結晶化プロセスや析出結晶相と導電率の関係を詳細に調査し、これを基に結晶化条件を確立することによって、高結晶性の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出したガラスセラミック固体電解質を作製した。また、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系をベースとし、有機塩やガラスフォーマーを導入することによって新規な多成分系固体電解質を開発し、多成分化が固体電解質の構造や特性に与える影響について検討した。

本論文は 5 章で構成されている。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、ガラスや融液から高結晶性の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶を析出させるための結晶化条件について詳細に調べ、ガラスやガラスセラミックスの作製条件が析出結晶相や導電率に及ぼす効果について考察した。

ガラスの作製法として、本研究では熔融急冷法に加えて、機械的なエネルギーでガラス化を進行させるメカニカルミリング法を用いた。熔融急冷法では熔融温度の上昇に伴って、イオン伝導性が低い $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶の構成ユニットである $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ユニットがガラス中に生成した。熔融条件を検討した結果、 750°C で 10 時間熔融させることで $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ を含まないガラスが作製できることがわかった。メカニカルミリング法ではボール径を従来の 10 mm から 4 mm に小さくしてミリングを行うことで、熔融急冷ガラスとほぼ同じ構造と特性を示す、均質なガラスを短時間で作製できることを見出した。

ガラスからの結晶化では、 360°C で 1 時間の熱処理によって高結晶性の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出したガラスセラミックスが作製でき、それは室温で $4.1\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶はこれまで通常の固相反応では作製できず、ガラスの結晶化によってのみ得られることがわかっている。本研究では、融液を直接結晶化させることによって $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が初晶として析出することを発見した。融液を 700°C で 48 時間保持後に氷水急冷することによって、 $2.9\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示す $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶単相の作製に成功した。ガラスからの結晶化と融液からの結晶化では析出する結晶相が類似していることがわかり、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が高温安定相であることを明らかにした。

第 3 章では、 $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの結晶化プロセスについて詳細に検討し、ガラスの熱処理条件とガラスセラミックスの特性の関係について論じた。ガラスの結晶化は核生成と結晶成長の 2 つのプロセスに分けられる。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相の結晶性の向上を目的として、ガラスからの核生成条件について調べるとともに、結晶成長過程を実際に観察した。さらに核生成と結晶成長を分離した 2 段階熱処理を用いてガラスセラミックスの作製を行った。

ガラスを加熱するとガラス転移温度以上の 240°C 付近で軟化が生じ、 250°C 付近でガラス表面から結晶化が進行していくことが示唆された。熱分析を用いて、核生成速度と温度の関係を明らかにした。実際に、核生成温度が最大となる 210°C で 30 分の核生成を行い、その後 280°C で 1 時間の結晶成長させる 2 段階熱処理を行った結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相の結晶性が増大し、室温で $5.2\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示すガラスセラミックスの作製に成功した。

第 4 章では、様々な有機塩やガラスフォーマーを $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスへと導入した新規な多成分系固体電解質の開発について述べた。多成分化によって、ガラスセラミックスにおけるリチウムイオン伝導性の向上を図った。

$\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスに、嵩高いアニオンを有する有機リチウム塩やイオン液体を添加することによって、高い導電率を示す新規な複合系固体電解質を作製した。また、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系にガラス形成酸化物や硫化物

を導入し、多成分化したガラスを結晶化させることによって、異種元素置換された $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の析出によるガラスセラミックスの導電率向上を試みた。

ガラスへの有機塩の導入は、常温での複合化が可能なメカニカルミリング法を用いた。ガラスにリチウム塩として lithium bis-trifluoromethanesulfonylimide (LiTFSI) を添加した場合、LiTFSI が解離されずにガラスマトリックス中に存在するため、導電率は添加量の増加に伴って低下した。ガラスにイオン液体を添加した場合、イオン液体の構造や特性によって、得られる複合体の導電率は大きく変化することがわかった。複合体の導電率は 1-ethyl-3-methyl-imidazolium fluoromethanesulfonylimide (EMIFSI) などのイオン液体を用いることによって増加した。LiTFSI をあらかじめ溶解させたイオン液体を用いることによって、複合体の導電率はさらに増大し、室温で $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示すことを明らかにした。得られた複合体は 5V 以上の電位窓を有し、リチウムイオン輸率が 0.74 以上であることを見出した。

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に対して、 S^{2-} を O^{2-} でアニオン置換した $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスセラミックスを作製した。3 mol % の P_2S_5 を P_2O_5 で置換することでガラスセラミックスの導電率が増加し、 $4.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示した。また P_2O_5 置換によって、ガラスセラミックスの電気化学的酸化に対する安定性が向上することを見出した。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の構成ユニットの一つである $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ イオンの架橋硫黄の一部が架橋酸素で置換された $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11-y}\text{O}_y$ 結晶の析出が、ガラスセラミックスの電氣的、電気化学的特性を向上させたことを考察した。

次に、 P^{5+} を M^{n+} (Ge^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , P^{3+}) で置換した $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{M}_2\text{S}_n$ ガラスセラミックスを作製した。 GeS_2 , B_2S_3 , Al_2S_3 で置換したガラスセラミックスは、置換量の増加に伴ってガラス構造中のチオリン酸ユニット周りのリチウムイオン濃度が増大し、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の析出が見られなくなった。これは、 P_2S_5 が GeS_2 , B_2S_3 , Al_2S_3 よりも酸性度が大きく、 Li_2S が優先的に P_2S_5 と反応したためと考えられる。一方、Li と P の比を 70:30 で固定し、 GeS_2 を 2 mol % 添加することでガラスセラミックスの導電率は増大し、 $98(0.7\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.3\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 2\text{GeS}_2$ ガラスセラミックスは $5.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。 P_2S_3 置換では置換量 1 mol % まで導電率は増大し、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 29\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{P}_2\text{S}_3$ ガラスセラミックスが室温で $5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示すことを見出した。 P_2S_3 置換によって、硫黄欠陥を有する $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11-z}$ 結晶が生成し、この結晶が高い導電率を示すことがガラスセラミックスの導電率向上の一因であることが示唆された。得られたガラスセラミックスを固体電解質として使い、In-Li を負極に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を正極に用いて構築した全固体電池は、 100°C 、 12.7 mA cm^{-2} の高温、高電流密度下においても二次電池として作動し、容量劣化することなく 700 サイクル充放電可能であることを見出した。

以上の結果より、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の異種元素置換においては、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶のアニオン部位を部分的に修飾した類似結晶を析出させるガラス組成や構造を選択することが、より導電率の高い超イオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を得るためのキーポイントであると結論づけた。

第 5 章では、本論文で得られた結論を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、ガラスの結晶化を利用した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導性固体電解質の開発および、そのキャラクタリゼーションに関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol %) ガラスの熔融条件やミリング条件を改善することによって、均質なガラスが得られることを発見した。さらにガラスの結晶化プロセスの解明を行い、得られた知見を基に核生成温度と結晶成長温度の検討を行うことによって、高い結晶性を有する $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出した超イオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を作製することに成功した。

(2) $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol %) 組成の融液を直接結晶化させることによって、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が初晶として析出することを発見した。熱処理温度について詳細に検討した結果、融液を融点付近で長時間保持後に急冷することによって、高い導電率を示す $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶単相の作製に成功した。ガラスからの結晶化と融液からの結晶化は析出する結晶相が類似していることがわかり、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が高温安定相であることを明らかにした。

(3) $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスに様々な有機塩を添加することによって新規な固体電解質複合体を作製した。複合体の導電率は添加するイオン液体の種類や添加量に大きく依存することを明らかにした。リチウム塩を溶解させたフルオロメタンスルフォニルイミド系イオン液体を添加することによって、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高い導電率と優れた電気化学的特性を有する固体電解質複合体が得られることを見出した。

(4) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の異種元素置換においては、酸素置換や硫黄欠損などアニオン部位の部分的な修飾による $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 類似結晶の析出を行うことで、優れた電氣的、電気化学的特性を示すガラスセラミック固体電解質の作製が可能であることを見出した。またそのために、得られる母ガラスの組成および構造を第三成分の酸性度の観点から設計することが、より導電率の高い超イオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を得るためのキーポイントであると結論づけた。

以上の諸成果は、超イオン伝導性ガラスセラミック固体電解質の開発に重要な知見を与えるとともに、次世代型高性能リチウム二次電池分野の学術的・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。