

称号及び氏名 博士（工学） 氏家 諭

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論 文 名 「Synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  based glass-ceramic electrolytes with lithium halides」

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘  
副査 井上 博史  
副査 長岡 勉

## 論文要旨

リチウムイオン電池は、携帯電話やパソコンなどに広く使用されており、最近では、電気自動車や産業用・家庭用電源機器にも採用が拡大している。さらには、再生可能エネルギー発電サイトにおける出力平滑化や、電力系統全体の周波数調整への適用も検討されている。このように用途が拡大しているリチウムイオン電池であるが、可燃性の有機電解液を使用しているため、液漏れや発火の危険性はぬぐえない。

有機電解液に替え無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池は、安全性の高い電池として実用化が期待されているが、固体電解質のイオン伝導性向上が課題となっている。固体電解質には、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の導電率が求められ、これまでに酸化物電解質および硫化物電解質が研究されてきた。なかでも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物ガラスセラミックスは、室温においても高い導電率を持つものが報告されており、組成や合成条件の制御によって、さらに導電率が増加する可能性がある。組成制御としては、硫化物ガラスへのハロゲン化リチウム添加は導電率増加に効果があると報告されており、ガラスセラミックスにおいても母ガラスの導電率増加や添加ハロゲン化リチウムとの固溶体形成などが起これば、導電率の増加が期待できる。

本研究では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック電解質のリチウムイオン伝導度増加を目指して、

ハロゲン化リチウムを含んだ 3 成分系ガラスおよびガラスセラミック電解質の作製に取り組み、その結晶構造と電気化学的特性を評価した。また、添加したハロゲン化リチウムが導電率に与える影響について考察した。ベースとなるガラスセラミック組成には、室温において  $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  以上の導電率を持つ、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  (mol %) と  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  を選択した。

本論文は 5 章で構成される。

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、 $\text{LiI}$  を添加した  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスおよびガラスセラミックスと、 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスおよびガラスセラミックスを作製し、その結晶構造と導電率を検討評価した。

なお、本研究の第 2 章から第 4 章におけるすべてのガラスはメカニカルミリングにより作製し、得られたガラスを熱処理することでガラスセラミックスを作製した。

高い導電率を示す結晶の一つである  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  が析出する  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  組成に対して  $\text{LiI}$  を加えた、 $(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.3\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiI}$  ガラスおよびガラスセラミックスを、 $x = 0, 1, 3, 5, 9, 20$  において作製した。ガラス中に残留結晶相は観測されなかった。 $25^\circ\text{C}$  におけるガラスの導電率は、 $\text{LiI}$  添加量増加に伴い  $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 0$ ) から  $5.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 20$ ) に増加した。導電率の増加は、 $\text{LiI}$  添加による  $\text{Li}^+$  イオン濃度の増加によるものと考えられる。導電率が増加した  $80(0.7\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.3\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 20\text{LiI}$  ガラスは、 $10 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$  までの広い電位窓を持つことを明らかにした。ガラスセラミックスでは、 $\text{LiI}$  を添加した場合でも  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶が析出することを明らかにした。しかしながら、 $\text{LiI}$  添加量の増加に伴い新たな結晶相の析出量が増加した。 $x = 0$  において  $4.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であった導電率は、 $\text{LiI}$  添加により急激に低下し、 $x \geq 5$  では  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  以下となった。導電率の減少は、新たな結晶相の析出が主な原因であると考えられる。

$80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  組成に  $\text{LiI}$  を添加した、 $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.2\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiI}$  ( $x = 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30$ ) ガラスおよびガラスセラミックスを作製した。ガラス中には、 $\text{Li}_2\text{S}$  結晶の一部が残存した。また、 $x = 30$  においては、 $\text{LiI}$  結晶もわずかに観測された。ガラスの導電率は、 $\text{LiI}$  添加に伴い  $2.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 0$ ) から  $6.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 20$ ) に増加したが、 $x = 30$  では  $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  に低下した。 $\text{LiI}$  添加による  $\text{Li}^+$  イオン濃度の増加がガラスの導電率を増加させたが、 $x = 30$  では残存した  $\text{LiI}$  結晶が導電率を低下させたと考えられる。ガラスセラミック化により、 $x = 0$  においては **thio-LISICON III analog** 結晶が、 $2 \leq x \leq 15$  では高い導電率を示す **thio-LISICON II analog** 結晶が析出した。**thio-LISICON II analog** 結晶の XRD ピークは、 $\text{LiI}$  添加量増加とともに低角度側にシフトしており、 $\text{LiI}$  が **thio-LISICON II analog** 結晶に一部固溶したことが示唆される。また、 $\text{LiI}$  添加量が多くなるに従い、**thio-LISICON II analog** 相の結晶性は徐々に低下し、 $x \geq 20$  では急激に低下した。ガラスセラミックスの導電率は、 $\text{LiI}$  の添加により  $8.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 0$ ) から  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  ( $2 \leq x \leq 15$ ) に増加し、 $x = 5$  において最も高い導電率  $2.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  が得られた。 $x \geq 20$  では、導電率は急激に低下した。 $2 \leq x \leq 15$  の広い組成域においてほぼ同等の導電率が維持されたのは、**thio-LISICON II analog** 相の結晶性、 $\text{Li}^+$  イオン濃度、 $\text{LiI}$  の固溶の 3 つの要素が影響を与えた結果と考えられる。高い導電率が得られた  $95(0.8\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.2\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 5\text{LiI}$  ガラスセラミックスは、 $10 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$  までの広い電位窓を持ち、全固体リチウム電池の電解質として有望であることを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{LiBr}$  を添加した  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスおよびガラスセラミックスを作製し、その結晶構造と導電率を評価した。また、ガラス化プロセスにおける時間と手順を検討し、導電率増加を図った。

$(100-x)(0.7\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.3\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiBr}$  ( $x = 0, 5, 10, 12.5, 15, 20$ ) において、すべての組成で残存結晶のないガラスが得られた。ガラスの導電率は  $\text{LiBr}$  の添加に伴って徐々に増加し、 $x = 20$  において  $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  が得られた。ガラスセラミック化により、すべての組成で  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶が析出した。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶の XRD ピークシフトは見られなかった。また、 $\text{LiBr}$  の再析出が起これ、その量は  $\text{LiBr}$  添加量増加に伴って多くなった。ガラスセラミックスの導電率は  $\text{LiBr}$  添加により増加し、 $x = 10$  において最も高い  $6.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  が得られた。しかし、それ以上の添加では導電率は低下した。 $\text{LiBr}$  添加により、残存しているガラス中の  $\text{Li}^+$  イオン濃度が増加して導電率

が増加するものの、低い導電率を示す **LiBr** 結晶の析出量増加によって相殺され、その結果  $x = 10$  の組成で最も高い導電率が得られたと考えられる。このガラスセラミックスを電解質に用いた全固体リチウム二次電池を作製し、充放電可能であることを確認した。

**90(0.7Li<sub>2</sub>S·0.3P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·10LiBr** ガラスセラミックスの導電率をさらに増加させるために、ガラス化プロセスにおける時間と手順を検討した。まず、**10** 時間で行っていたメカニカルミリングを **20** 時間に延長することで、ガラスセラミックスの導電率を  $8.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  まで増加させることに成功した。母ガラスの均質性向上が **LiBr** 再析出を抑制し、導電率が増加したと考えられる。また、これまでの **3** 成分同時ミリングに替え、**2** 成分をまずミリングし、その後 **3** 成分目を加えてミリングを行う手順を検討した。その結果、まず **LiBr** と **P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>** をミリングし、その後 **Li<sub>2</sub>S** を加えてミリングすることで、 $8.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の非常に高い導電率を示すガラスセラミックスを得ることができた。

第 4 章では、**LiF**、**LiCl**、**LiBr**、**LiI** を添加した **70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>** ガラスおよびガラスセラミックスについて、添加したハロゲン化リチウムと得られた結晶の構造および導電率の関係を比較考察した。

ガラスにおいては、**LiF** と **LiCl** が結晶として残存しやすいことがわかった。ガラスの導電率は、**LiBr** および **LiI** の添加時には添加量の増加に伴って増大するが、**LiCl** を添加した場合はほとんど変化せず、**LiF** 添加の場合は低下することを明らかにした。ガラスの導電率を、ハロゲン化物イオンのイオン半径を変数としてプロットすると良好な相関が得られ、大きなハロゲン化物イオンの導入がガラスの導電率増加に有効であることが示された。ガラスセラミックスにおいては、ハロゲン化リチウムを添加しても **Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>** 結晶が析出したが、その結晶性は添加量増加とともに低下した。また、**LiI** 添加では新たな結晶相析出が、**LiBr** 添加では **LiBr** の再析出が顕著に起こることがわかった。いずれの添加においても、**Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>** 結晶とハロゲン化リチウムとの固溶体形成は観察されなかった。ガラスセラミックスの導電率は、添加するハロゲン化リチウムによって異なる変化を示した。これは、析出結晶の種類と残存しているガラス中の **Li**+イオン濃度が導電率に複雑に影響しているためと考えられる。最も高い導電率は、**90(0.7Li<sub>2</sub>S·0.3P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·10LiBr** において得られることを明らかにした。

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、ハロゲン化リチウムを添加した高リチウムイオン伝導性 **Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** 系ガラスセラミック電解質の作製と評価に関する研究成果をまとめたもので、以下の成果を得ている。

- (1) **70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol %)** 組成に **LiF**、**LiCl**、**LiBr**、**LiI** を添加することによって、新規な **3** 成分系ガラス固体電解質を作製した。添加するハロゲンイオンのイオン半径が大きいほどガラスの導電率が高いことを見出した。なかでも **LiI** あるいは **LiBr** を添加したガラスが、無添加のガラスよりも高い導電率を持つことを見出すとともに、高い電気化学的安定性を持つことを明らかにした。
- (2) **70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol %)** 組成に **LiF**、**LiCl**、**LiBr**、**LiI** を添加することによって、新規な **3** 成分系ガラスセラミック固体電解質を作製した。いずれの添加においても、高い導電率を持つ **Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>** 結晶が析出するとともに、添加したハロゲン化リチウムが再析出することを明らかにした。**LiBr** を添加したガラスセラミックスが最も高い導電率を持つことを発見し、

作製プロセスを検討することで、室温にて  $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の非常に高い導電率を得ることに成功した。このガラスセラミックスは高い電気化学的安定性を持つことを見出し、全固体リチウム二次電池の電解質として機能することを実証した。

- (3) **80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol %)** 組成に **LiI** を添加することによって、新規な **3** 成分系ガラスおよびガラスセラミック固体電解質を作製した。**LiI** の添加によって、ガラスの導電率が増加することを明らかにした。また **LiI** の添加によって、ガラスセラミックス中に導電率の高い **thio-LISICON II** 類似結晶が容易に析出することを発見した。

以上の諸成果は、高リチウム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。