

称号及び氏名	博士（工学）	木村 拓哉
学位授与の日付	2023年3月31日	
論文名	「Development of Sulfide Electrolytes for Achieving High Lithium-Ion Conductivity and Moisture Tolerance」 (高リチウムイオン伝導性と耐湿性の向上にむけた硫化物電解質の開発)	
論文審査委員	主査	林 晃敏
	副査	椎木 弘
	副査	松岡 雅也

論文要旨

持続可能な社会を実現するにあたって、再生可能エネルギーの貯蔵や電気自動車の電源として、高いエネルギー密度や安全性・信頼性を有する蓄電池が求められている。これらの要求に応えるべく、現行のリチウムイオン電池の電解液部分を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池の研究・開発が進められている。

高性能な全固体電池の実現には、優れた特性を有する電解質の存在が不可欠である。電解質材料において考慮すべき物性として、イオン伝導度などの電気的特性、成形性といった機械的特性、正極・負極に対する電気化学的安定性、大気や水分に対する化学的安定性などが挙げられる。硫化物電解質は、多くの要求値を満たすことから全固体電池の実用材料に最も近いと目されている。一方で、大気中で安定に取り扱うことが困難という大きな課題も存在する。

この課題を解決するために、硫化物電解質の組成に対する耐湿性や大気曝露による構造変化を理解した上で、電解質設計を行うことが重要である。 Li_3PS_4 のカチオン置換やアニオン置換による耐湿性向上の検討がなされているが、 Li_3PS_4 以外の様々な硫化物についての系統的な評価はなされていない。そこで本研究では、硫化物電解質の組成探索を行う際に、構造やイオン伝導度に加えて、大気曝露時の評価を行った。さらに、材料探索にあたって、目的の物性を発現させるために材料の合成手法や熱処理温度などの合成条件を最適化することは重要である。高イオン伝導性の発現にむけて、代表的な電解質組成である Li_3PS_4 において合

成手法や熱処理温度の検討を行った。

本研究では、全固体リチウム電池への応用にむけて、リチウムイオン伝導性を有する硫化物電解質の系統的な組成探索と合成条件を検討した。本論文はその成果をまとめたものであり、4章から構成される。

第1章は本論文の緒言であり、研究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、13, 14, 15族元素について中心元素を変えた際の構造や特性を系統的に調べるために、 $\text{Li}_2\text{S-MS}_x$ ($M = \text{B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Sb}$) 系硫化物におけるオルト組成の電解質のメカノケミカル合成とその評価を行った。その過程で新規な硫化物電解質 Li_5GaS_4 , Li_3AsS_4 , Li_3SbS_4 を見出した。メカノケミカル法を用いることで初めて得られた Li_3BS_3 ガラスについて、室温加圧成形体の相対密度が 92% であり、この成形体が 25 °C において $3.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン伝導度を示した。さらに、Li 含量を揃えた硫化物、酸化物、窒化物ガラス Li_3BX_a ($X = \text{S, O, N}$) に着目し、各ガラスの室温加圧成形した際の相対密度と、25 °C におけるイオン伝導度の相関関係から、ガラスを構成している X の電気陰性度が相対密度とイオン伝導度に大きく影響すると結論づけた。このことから、上述の3種類の電解質の中で、本質的に硫化物電解質が成形性やイオン伝導性の点で最も優れていることを明らかにした。

新規な結晶性電解質である Li_5GaS_4 , Li_3AsS_4 , Li_3SbS_4 について、結晶構造を Rietveld 解析により明らかにした。構造解析の結果、 Li_5GaS_4 は同族のアルミニウムを中心元素とした thio-LISICON の一種である Li_5AlS_4 と同じ空間群 $P2_1/m$ に属し、同じ結晶構造を有することがわかった。同様に、 Li_3AsS_4 と Li_3SbS_4 は同族のリンを中心元素とした Li_3PS_4 の低温相である γ 相と同じ空間群 $Pmn2_1$ の結晶構造を有することがわかった。これらの結晶電解質 Li_5GaS_4 , Li_3AsS_4 , Li_3SbS_4 の 25 °C におけるイオン伝導度はそれぞれ 2.1×10^{-8} , 8.3×10^{-8} , $4.8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ であった。逆蛍石型の準安定相が析出した Li_5GaS_4 、および熱力学的非平衡相であるガラス状態の Li_3SbS_4 のイオン伝導度はそれぞれ 2.1×10^{-5} , $1.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、熱力学的安定相のイオン伝導度よりも大幅に増加することがわかった。

イオン伝導度を高める方策として、高いイオン伝導性を示すアルジロダイト型結晶の析出を試み、新規組成である $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}$ を作製した。この電解質は Li_3SbS_4 結晶よりも高い $2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した。Bond valence-based energy 法に基づいてイオン伝導経路を可視化し、類縁体である既報のアルジロダイト型結晶 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ と比較したところ、 $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}$ の方がイオン伝導に対してより低い活性化障壁を有することが示唆され、実測の活性化エネルギーの大小関係と合致した。

硫化物電解質の課題の1つである大気に対する化学的安定性の系統的知見の獲得に関しては、代表的な硫化物電解質群である thio-LISICON Li_xMS_4 ($M = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Sb}$) について、大気曝露時の経時変化の評価に取り組んだ。室温 25 °C、相対湿度 10% (露点換算 -8 °C) の曝露環境で X 線回折 (XRD) による構造評価を行った。曝露生成物やそれらを真空乾燥したサンプルにおいて、未知の水和物が存在することが明らかになり、水和物の構造は中心元素の周期や族に依存することが示唆された。その中でも、 Li_4SnS_4 を曝露後真空乾燥した際に、新規な水和物 $\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が生成することがわかり、その結晶構造を明らかにした。この水和物を乾燥アルゴン雰囲気下 260 °C で熱処理することにより、無水物の Li_4SnS_4 が得られた。イオン伝導度についても、水和物が低い値 ($\sigma_{25^\circ\text{C}} = 3.3 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) を示すのに対し、熱処理後の無水物では、曝露前と同等の $1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示し、結晶構造のみならずイオン伝導度も回復することを明らかにした。

第3章では、 Li_3PS_4 電解質の合成条件について調べた。代表的な電解質組成である Li_3PS_4 は様々な方法によって合成され、イオン伝導度や構造などが報告されている。 Li_3PS_4 に3種類存在する結晶多形のうち、低温相である γ 相は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度、中温相である β 相が析出したガラスセラミックスは $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の室温イオン伝導度を示す。一方、高温相である α 相については、高温において存在が確認されているのみであり、室温における結晶析出やイオン伝導度の報告はない。一般に高温相や準安定相が高いイオン伝導度を示すことが多い

ため、同組成で電解質の探索を行う際、高温相や準安定相が析出するような合成手法が重要となってくる。準安定相析出にむけた新たな合成手法の1つとして液相法による電解質の合成を検討した。出発原料の硫化リチウムと硫化リンの混合エチレンジアミン溶液を調製後、真空下 200 °C で乾燥させて前駆体粉末を得た。熱分析と結晶構造解析により、前駆体は Li_3PS_4 あたり 1 分子のエチレンジアミンを含む新規な結晶構造を有することがわかった。この前駆体粉末を乾燥アルゴン雰囲気下 260 °C で熱処理することで、 Li_3PS_4 の中温相である β 相が析出した試料が得られた。25 °C におけるイオン伝導度は、前駆体が $2.8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 、熱処理後の試料が $5.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。溶媒分子を含む結晶性の前駆体を熱処理することにより、熱力学的に準安定な結晶が析出することを明らかにした。

次に、ガラス状態を介した Li_3PS_4 の高温相 (α 相) の室温安定化に取り組んだ。2 種類の結晶多形を有する組成では、ガラス状態を経由し低温で熱処理することで、室温における熱力学的安定相 (低温相) ではなく、高温における安定相 (高温相) を室温安定化できる場合がある。今回、ガラスを熱処理する際の昇温速度について検討を行ったところ、272 °C まで各昇温速度で加熱した後、室温まで急冷したサンプルの XRD パターンでは、400 °C min^{-1} では α 相に、100 °C min^{-1} では β 相に特徴的なピークが観測された。このことから、熱処理温度が同じ場合でも、昇温速度によって析出結晶相が異なることを見出した。高温相である α 相を含むガラスセラミックスは、25 °C で $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示し、同組成のガラスや中温相である β 相 ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度)、低温相である γ 相 ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度) よりもイオン伝導度が高い。よって、ガラス電解質に対して昇温速度が析出結晶相に影響を与え、より高いイオン伝導性をもつ高温相の室温安定化を図る上で重要な因子となることを示した。

第 4 章では、本論文の総括を行った。本研究において、リチウムイオン伝導性硫化物電解質について、イオン伝導性や耐湿性の向上を目指した元素選択に基づいて硫化物電解質の新規探索を行った。これまで、硫化物電解質において、系統的な曝露挙動の報告がない中、統一した評価方法を用いて、硫化物の耐湿性を明らかにした。また、電解質の合成条件について、これまで着目されてこなかった昇温速度に着目することで、 Li_3PS_4 の高温相である α 相を初めて室温で安定化させることに成功した。本論文の研究成果は、固体電解質の材料探索だけでなく、ガラスを経由した様々な機能性固体材料の開発に大きく貢献することが期待される。

審査結果の要旨

本論文は、全固体リチウム電池への応用にむけて、リチウムイオン伝導性を有する硫化物電解質の系統的な組成探索と合成条件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) メカノケミカル法により Li_3BS_3 ガラスを作製し、同じ Li 含量の硫化物、酸化物、窒化物ガラス Li_3BX_a ($X = \text{S}, \text{O}, \text{N}$) を比較することによって、相対密度とイオン伝導度がガラスを形成している X の電気陰性度と相関のあることを明らかにした。上述の 3 種類の電解質の中で硫化物が成形性と導電率の観点で最も優れていることを示した。
- (2) 硫化物電解質の組成探索を行い、新規な硫化物結晶である Li_5GaS_4 , Li_3AsS_4 , Li_3SbS_4 , $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}$ を発見し、Rietveld 解析により結晶構造を明らかにした。 Li_5GaS_4 と Li_3SbS_4 については、それぞれ準安定相の析出とガラス化によってイオン伝導度が 3 桁増大することを見出した。
- (3) 代表的な硫化物電解質群である thio-LISICON Li_xMS_4 ($x = 3-5$, $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) を作製し、大気曝露時の経時変化について評価した。曝露生成物やそれらを真空乾燥した試料の構造評価により、水和物の構造は中心元素 M の周期や族に依存することが示唆された。複数存在する未知の水和物の 1 つである $\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を同定した。これを熱処理により脱水した無水物が曝露前と同等のイオン伝導度を有することを明らかにした。
- (4) エチレンジアミン溶液を介して合成した電解質前駆体の熱分解により、 Li_3PS_4 の中温相である β 相が得られた。溶媒分子を含む前駆体結晶の熱処理により、熱力学的に準安定な結晶が析出することを明らかにした。
- (5) 高イオン伝導性を示す高温安定相の析出を目指し、ガラスの熱処理温度に加えて、昇温速度による析出結晶相の変化について検討を行った。急速加熱による熱処理が Li_3PS_4 の高温相である α 相の析出に重要であることを見出し、 α 相を室温安定化させることに初めて成功した。ガラスの結晶化において昇温速度が析出結晶相に影響を与え、高い導電率を示す高温相の室温安定化を目指す上で重要なファクターとなることを示した。

以上の諸成果は、リチウムイオン伝導性硫化物電解質の開発指針に関して重要な知見を与えたものであり、全固体電池分野の学術的かつ産業的な発展に大きく寄与し、さらにガラスを経由した様々な機能性固体材料の開発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最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。