

称号及び氏名 博士（工学） 大友 崇督

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「**Stabilization in air of Li₂S-P₂S₅ based solid electrolytes and their application to all-solid-state rechargeable batteries**
(Li₂S-P₂S₅系をベースとする固体電解質の大気中における安定化とその全固体二次電池への応用)」

論文審査委員 主査 教授 辰巳砂昌弘

副査 教授 井上 博史

副査 教授 高橋 雅英

論文要旨

近年、環境問題への意識の高まりから、CO₂などの温暖化ガスの排出削減が望まれている。特に、自動車産業では、走行中の CO₂ 排出量の削減のため、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車の開発が活発化している。携帯機器に広く用いられているリチウムイオン電池は、小型軽量、高エネルギー密度であるため盛んに応用が検討されている。しかし、従来の二次電池を用いた電気自動車の走行距離はガソリンを用いた場合より短く、その拡大のために更なる高エネルギー密度を有する次世代電池が強く求められている。そのひとつとして、従来の電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が注目を集めている。固体電解質は液漏れがなく、電池構造の簡素化が可能であるため、全固体電池は高エネルギー密度化が期待できる。

全固体電池の実現には、高イオン伝導性で広い電位窓を有する固体電解質が望まれる。その中で、Li₇P₃S₁₁や Li₁₀GeP₂S₁₂などの硫化物は電解液を凌駕する約 10⁻² S cm⁻¹の高イオン伝導性を示すことが報告されている。特に、Li₇P₃S₁₁のようなリンと硫黄のみでフレームワークを構成する材料は電位窓が広いため有望である。しかし、硫化物は大気中で容易に加水分解して硫化水素を発生するため、Arなどの不活性雰囲気中での取り扱いに限定されている。

また、硫化物固体電解質は電解液並みの高イオン伝導性を有するが、これらを用いた全固体電池は乏しい出力特性しか得られていなかった。最近になって、正極活物質と固体電解質の間に LiNbO_3 などの緩衝層を形成することで、全固体電池の出力特性を大幅に向上できることが報告された。また、緩衝層がない場合には、硫化物固体電解質と正極活物質の界面で化学反応が起こり、高抵抗の金属硫化物が生成するために、電池の出力特性が低下することも報告されている。よって、固体電解質には活物質に対する化学的安定性も要求されると考えられる。

本研究では、電位窓が広い $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラス固体電解質の構造と大気中での安定性、すなわち化学的安定性の関係を調査した。また、安定性の高い構造をベースとして、添加剤や元素置換の検討を行うことで、より一層の安定性の向上を試みた。さらに、元素置換で安定性が向上した材料について、 LiI を添加することで、化学的安定性と高リチウムイオン伝導性の両立を検討した。また、得られた固体電解質を用いて全固体電池を作製し、固体電解質の化学的安定性やリチウムイオン伝導度と電池特性の関係について調べた。

本論文はその成果をまとめたものであり、6章からなる。

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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスの組成と化学的安定性の関係を調べた。また、組成を変化させたガラスの構造解析を行うことで、ガラスの構造と化学的安定性の関係を考察した。さらに、化学的安定性やイオン伝導度の異なる固体電解質を用いた電池の特性評価を行い、固体電解質の特性が電池特性に与える影響を調べた。

メカニカルリング法を用いて、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%; $67 \leq x \leq 80$) ガラスを合成した。 x を 67 から増加させると大気中での硫化水素発生量が減少し、 $x=75$ のときに極小値を示すことを見出した。更に x を増加させると硫化水素発生量は増加した。よって、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスは優れた化学的安定性を有すると言える。構造解析の結果、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ や Li_2S を多く含有するガラスは硫化水素発生量が多く、 Li_3PS_4 から構成されるガラスは硫化水素発生量が少ないことが分かり、構造と化学的安定性の関係を明らかにした。また、イオン伝導度は、 x を 67 から増加させると増加し、 $x=75$ のときに室温で $5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の極大値を示した。更に x を増加させるとイオン伝導度が低下した。

また、高イオン伝導性であるが化学的安定性が低い $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスと、比較的高いイオン伝導性と高い化学的安定性を有する $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを用いて、 C/LiCoO_2 全固体電池の性能比較を行った。前者を電解質に用いた電池は、後者を用いた電池より優れ

た出力特性を示したため、イオン伝導性に優れた固体電解質は電池の出力向上に寄与することが分かった。また、後者を用いた電池は、前者を用いた電池より優れたサイクル特性や高温保存特性を示し、化学的安定性に優れた固体電解質は電池の寿命向上に寄与することを見出した。

第 3 章では、高い化学的安定性を示す $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスをベースとして、添加剤による更なる安定性向上を検討した。添加剤の選択には以下 3 点を考慮した。(1)Gibbs の自由エネルギーから自発的に硫化水素と反応して金属硫化物を生成する金属酸化物、(2)硫化水素を酸化分解して硫黄に変化させる触媒、(3)酸性ガスである硫化水素を中和反応で変化させる塩基性酸化物。

(1)として、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 Bi_2O_3 を添加した。得られた材料の大気中における硫化水素発生量は添加しなかった材料より低減できた。硫化水素発生に対する抑制効果は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{ZnO} < \text{Bi}_2\text{O}_3$ の順に大きくなった。これは、それぞれの硫化水素との反応の自由エネルギー変化がこの順序で大きくなるためと考えられる。また、大気中の水分と反応した後、添加剤に対応する金属硫化物 FeS 、 ZnS 、 Bi_2S_3 の生成が観測され、添加剤が硫化水素の吸着剤として機能することを確認できた。

(2)として、 FeS を添加した。 FeS 添加量が 30mol%以上のときに硫化水素発生量が大幅に低減できることを明らかにした。水と反応した後、硫黄の析出は確認できたが、 FeS の存在は観測できなかった。よって、 FeS が硫化水素の酸化触媒として機能することは確認できなかったが、硫黄の生成に寄与することで硫化水素を抑制したと考えられる。

(3)として、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 CuO を添加した。これらの中で CuO を用いた場合に硫化水素発生量が大幅に低減できることを見出した。 Li_2O 、 MgO 、 CaO などのアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物は、硫化水素と反応して対応する硫化物を生成することで硫化水素の抑制が期待されたが、これらの硫化物は水と反応するため、硫化水素抑制の効果が小さかったと考えられる。一方、水と反応した後の CuO を添加した材料には、 Cu_3PS_4 が析出し、 Cu_2S や CuS などの単純な硫化銅は確認できなかった。よって、 CuO に含まれる Cu が $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを構成する PS_4^{3-} イオンを安定化したため硫化水素の発生を抑制できたと考えられる。

第 4 章では、高い化学的安定性を示す $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスをベースとして、硫黄元素を酸素元素に置換することで、より一層の安定性向上を検討した。元素置換は、出発原料である Li_2S や P_2S_5 を Li_2O や P_2O_5 に置き換えることで行った。

P_2O_5 を用いた $75\text{Li}_2\text{S}\cdot (25-x)\text{P}_2\text{S}_5\cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスは、置換していない $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスと比べ

て硫化水素の発生速度は抑制できたが、その発生量は変化しなかった。このガラスに少量の **ZnO** を添加することによって、硫化水素の発生速度を抑えたまま、発生量を低減させることができた。これを電解質に用いた全固体電池 **In/LiCoO₂** が、優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。

一方、**Li₂O** を用いた **xLi₂O·(75-x)Li₂S·25P₂S₅** ガラスは、**x** \geq **7** のとき、劇的に硫化水素を抑制できることを見出した。さらに、予め **Li₂S** と **P₂S₅** を反応させたガラスと **Li₂O** を反応させて **2** 段階で合成することで、硫化水素の発生がさらに抑制できることを見出した。構造解析の結果、**75Li₂S·25P₂S₅** ガラスはガラス組成に対応する **PS₄³⁻** イオンだけでなく、一部 **P₂S₆⁴⁻** イオンを含んでいることから、少量の余剰 **Li₂S** 成分を含んでいることが推測される。**Li₂O** による置換では、この余剰 **Li₂S** を **Li₂O** に置換できたため、硫化水素発生を抑制できたと考えられる。また、**2** 段階合成は、**Li₂S** を完全に反応させることができるため、**Li₂S** 存在量が減少し、更なる硫化水素発生の抑制ができたと考えられる。イオン伝導度は、**x** が増加すると単調に低下し、**x=7** では室温で **2.5x10⁻⁴ S cm⁻¹** の値を示した。よって、化学的安定性とイオン伝導度の両方の観点から、**7Li₂O·68Li₂S·25P₂S₅** の組成が望ましいと考えられる。

第 5 章では、非常に高い化学的安定性を示した **7Li₂O·68Li₂S·25P₂S₅** ガラスに **LiI** を添加することで高イオン伝導性と安定性の両立を検討した。

LiI 添加量が増加するとイオン伝導度は向上し、**LiI** 添加量が **30mol%** のときに室温で **1.3x10⁻³ S cm⁻¹** の極大値を示した。更に **LiI** 添加量が増加するとイオン伝導度が低下した。**30LiI·70(0.07Li₂O·0.68Li₂S·0.25P₂S₅)** ガラスは **LiI** を添加していないガラスと同等の高い化学的安定性を示し、これを電解質として用いた全固体電池 **C/LiCoO₂** が良好に作動することも確認できた。よって、**30LiI·70(0.07Li₂O·0.68Li₂S·0.25P₂S₅)** ガラスは高い化学的安定性と高イオン伝導性を両立した材料であり、固体電解質として非常に有望な材料を見出すことができた。

第 6 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、**Li₂S-P₂S₅** 系をベースとする固体電解質の大気中における安定化とその全固体二次電池への応用について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 硫化物固体電解質は高イオン伝導性を有するが、安定性に乏しいため大気中で容易に加水分解して **H₂S** ガスを発生する。これまでに報告例のない硫化物固体電解質の大気中にお

ける H_2S ガス発生量の評価を行い、化学的安定性評価の指標とした。化学的安定性と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラス電解質の構造の関係を明らかにし、 Li_3PS_4 から構成される $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスが高い化学的安定性を示すことが分かった。高イオン伝導性と高い化学的安定性を両立させるためには Li_3PS_4 をベース骨格とする指針を示した。また、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスに吸着剤などを添加することで、大気中における H_2S ガス発生量を低減できることも明らかにした。

(2) $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス中の硫黄原子を酸素原子に部分置換することで化学的安定性を向上できることを明らかにした。特に、 Li_2O を用いることで化学的安定性を大幅に向上できることを見出した。さらに、 LiI を添加することで電解液並みの高イオン伝導性と高い化学的安定性を両立できることを見出した。幅広い電気化学的安定性を有することも明らかにしており、非常に有望な固体電解質材料を設計することに成功した。

(3) 高イオン伝導性の固体電解質は全固体電池の出力特性向上に寄与し、高い化学的安定性を有する固体電解質は全固体電池の寿命特性向上に寄与することを明らかにした。固体電解質の特性と全固体電池の性能を紐付けし、高いイオン伝導性と化学的安定性などの固体電解質に対する要求性能の指針を示すことができた。さらに、上述の高いイオン伝導性と化学的安定性を両立した固体電解質を用いることで、優れた出力特性と寿命特性を有する全固体電池を構築し、指針を実証した。

以上の諸成果は、これまで明らかにされていなかった硫化物固体電解質の化学的安定性に関する重要な知見を与えるとともに、固体電解質の特性が全固体電池の性能に与える影響に関しての貴重なデータを提供しており、本分野の学術的・産業的の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。