

称号及び氏名 博士（工学） 島本 圭

学位授与の日付 令和2年9月25日

論文名 「Development of Sulfide-Based Quasi-Solid
Electrolytes with Organic Additives」
(有機添加剤を用いた硫化物系擬似固体電解質の開発)

論文審査委員 主査 林 晃敏
副査 井上 博史
副査 松岡 雅也

論文要旨

ポータブル機器で広く使用されてきたリチウムイオン電池は電気自動車や蓄電デバイスへの応用が期待されており、更なる高エネルギー密度化および高安全性が求められている。この要求を達成するために無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されており、世界中で開発が行われている。

全固体電池の開発において固体電解質の開発が最も重要であり、電解質に求められる特性は、イオン伝導性、成形性、および電気化学的安定性である。硫化物固体電解質は粉末を室温で圧縮することのみで緻密化できるほど成形性が高く、リチウムイオン伝導性も高いため、高エネルギー密度を有するバルク型全固体電池用固体電解質の最有力候補として注目されている。これまでに数多くの硫化物固体電解質が開発されてきたが、現状ではいずれの電解質も一長一短がある。全固体電池を実用化するためには、求められる特性すべてを満足した固体電解質の開発が必要である。一方、液系のリチウムイオン電池では、電解液に対して少量の添加剤を加えることで電池の様々な課題を解決し、電池のエネルギー密度の改善に大きく貢献している。硫化物固体電解質を用いた全固体電池においても現行のリチウムイオン電池と同じ電極材料を用いているため、添加剤による特性改善の可能性は十分にある。しかし、硫化物固体電解質は反応性が高く、有機化合物と容易に反応し、分解するため、従来のリチウムイオン電池用の添加剤の転用が適切ではなく、硫化物固体電解質を用いた全固体電池に適した添加剤を見出す必要がある。

本研究では、全固体電池の特性改善に向けて、固体電解質に有機添加剤を用いることが有効であることを示し、硫化物固体電解質に適した有機添加剤が備えるべき特徴や構造を明らかにすることを目的とした。硫化物固体電解質と種々の有機添加剤の一つからなる複合擬似固体電解質を作製し、成形性とイオン伝導性を評価することによって、有機添加剤が硫化物固体電解質に及ぼす影響を調べた。有機添加剤の構造の違いが、硫化物固体電解質の特性や反応性に及ぼす影響を明らかにすることによって、硫化物固体電解質を用いた全固体電池用の添加剤設計指針の確立を目指した。また、その指針に基づき選定した有機添加剤を用いて、全固体電池の実用化に向けて重要な要素である硫化物固体電解質の成形性の改善に取り組んだ。

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、硫化物固体電解質と種々の有機化合物の一つからなる複合擬似固体電解質を作製し、成形性とイオン伝導性を評価することによって、有機化合物が硫化物固体電解質に及ぼす影響を調べた。硫化物固体電解質としてオルトチオリン酸リチウム (Li_3PS_4 , 以降は **LPS** と表記) ガラスを選択し、有機化合物としては、炭酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、エーテル化合物を用いて、官能基や立体構造の異なる添加剤が **LPS** ガラスの特性に与える影響を調査した。極性基であるカルボニル基を有し、誘電率の高い環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルを用いた複合擬似固体電解質では、**LPS** ガラスの成形性とイオン伝導度が低下した。一方で、誘電率の低い鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、および極性の小さいエーテルを用いた複合擬似固体電解質では、少量添加で成形性とイオン伝導度が向上することを明らかにした。**LPS** ガラスと有機添加剤の間で生じる分解反応についてはプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) 分析を用いて調べた。環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルおよびメチル基を有する鎖状炭酸エステル、酢酸エステルの場合、チオアルキル基を有する反応生成物が検出され、これらの有機添加剤と **LPS** ガラスが副反応を起こすことを明らかにした。一方で、よりアルキル基の長い鎖状炭酸エステル、 α 炭素を嵩高くしたカルボン酸エステル、および極性の小さいエーテルでは、チオアルキル基を有する反応生成物は検出されなかった。この結果から、カルボニル基等の極性基を有する添加剤においても、極性基の周辺を嵩高くすることによって、添加剤と **LPS** ガラス間の分解反応を抑制できることを明らかにした。更に、カルボン酸エステルの場合、アルコキシ基の鎖長を大きくするよりも α 炭素を嵩高くすることで、より効果的に分解反応を抑制できることを見出した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定において有機添加剤との分解反応が確認された **LPS** ガラスの構造は、本来のアモルファスとは異なる構造が新たに生じていることがわかり、その **LPS** ガラスの相対密度とイオン伝導度はともに低下することが明らかになった。一方で、分解反応が確認されなかったアルキル基の長い鎖状炭酸エステルや α 炭素を嵩高くしたカルボン酸エステルを用いた場合の **LPS** ガラスは、アモルファス構造が維持されており、イオン伝導度の低下はほとんど見られなかった。この結果から、**LPS** ガラスと有機添加剤の間で分解反応が起こり、それによって生成したイオン伝導度の低い反応物が複合擬似固体電解質のイオン伝導度を低下させることがわかった。

一方、 NMR 測定により **LPS** ガラスとの分解反応がほとんど生じないことが明らかになった極性の低いジメトキシエタン (**DME**) などのグリコールエーテル化合物を用いた複合擬似固体電解質においても、イオン伝導度が低下することがわかった。**DME** を用いた場合の **LPS** ガラスの構造および特性を確認したところ、**DME** は **LPS** ガラスとの分解反応がみられないにも関わらず、相対密度とイオン伝導度が大きく低下した。 X 線回折測定とラマン分光測定の結果から、**LPS** ガラスと **DME** が溶媒和結晶を形成していることがわかった。よって、**LPS** ガラスとの分解反応が起こらない添加剤であっても、**LPS** ガラスと添加剤がイオン伝導度の低い錯体を形成すると、複合電解質のイオン伝導度が低下することがわかった。一方、この錯体形成は長鎖のアルキル基を有する嵩高いジブチルエーテル (**DBE**) では起こらず、**DBE**

を用いた複合電解質では高いイオン伝導度を示すことを見出した。

以上の結果から、添加剤が硫化物固体電解質と反応する官能基や配位しやすい部位を有していたとしても、その周辺を嵩高くすることで、好ましくない分解反応や錯体形成が抑制可能であることを明らかにした。適切な骨格改良を行うことで、様々な官能基を有する有機化合物を全固体電池用の添加剤として利用できる可能性がある。更に分解反応や錯体形成が起こらない有機添加剤を硫化物固体電解質に添加することによって、成形体の相対密度が低下した状況下においても固体電解質の高い導電率を保持できることがわかった。

第3章では、LPS ガラスの成形性を更に向上させることを目的として、有機添加剤として LPS ガラスと同様にリン元素を有し、相互作用が強いと考えられるリン酸エステルを用いた複合擬似固体電解質の作製を行った。第2章で得られた知見を基に、LPS ガラスとの副反応が起こりにくいと想定される嵩高いリン酸エステルを添加剤として用い、作製した複合電解質のイオン伝導性や成形性について評価した。複合電解質の成形性は、リン酸エステルを少量添加することで大きく改善された。特に、LPS ガラスに少量のトリブチルホスフェート (TBP) を添加すると、相対密度は 90.6% から 93.9% に増加することがわかった。また、ペレットの断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果から、空隙や粒界の少ない緻密成形体の形成を確認した。トリエチルホスフェイト (TEP) やトリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスフェイト (TFEP) を用いた場合、成形性は向上するもののイオン伝導度が減少した。一方で、嵩高い構造を有する TBP との複合電解質では、成形性に加えてイオン伝導度も増加することがわかった。¹H-NMR 測定を用いて、LPS ガラスによるリン酸エステルの分解について調べたところ、TEP や TFEP は LPS ガラスと反応しているのに対して、TBP はその反応が抑制されていることがわかった。以上の結果から、長鎖のアルキル基を有する嵩高いリン酸エステルを添加剤として用いることによって、硫化物固体電解質の成形性を簡便に向上させることができた。

第4章では、本論文で得られた成果の総括を行った。本研究では、硫化物固体電解質を用いた全固体電池に対して有機添加剤を用いた特性改善を提案し、硫化物固体電解質へ有機添加剤を加えて作製した複合擬似固体電解質を評価することによって、有機添加剤の構造が硫化物固体電解質の特性に及ぼす影響を明らかにした。硫化物固体電解質との反応性が高い極性基や配位性が高い部位を有する有機添加剤について、それらの部位周辺を嵩高い構造にすることによって硫化物固体電解質との副反応を抑制できることを示し、硫化物固体電解質をベースとする複合電解質の設計指針を確立した。硫化物固体電解質と強く相互作用する極性基を持ち、設計指針に基づいた有機添加剤を用いることで、分解や錯形成に起因するイオン伝導度の低下を招くことなく、成形性を著しく改善できることを明らかにした。また、有機添加剤を加えることによって複合電解質の相対密度が低下した状況下においても、高い導電率を保持できることを見出した。以上の結果より、硫化物固体電解質に適した分子構造をもつ有機添加剤を利用することによって、成形性とイオン伝導性に優れた複合擬似固体電解質を作製できることがわかった。本論文で得られた硫化物系擬似固体電解質は、全固体電池の電解質セパレータ層だけでなく、電極層中のイオン伝導度を確保する上で有用な電解質であり、今後は有機添加剤の分子構造を適切に設計することによって、より一層の全固体電池の性能向上に貢献できると考えられる。

審査結果の要旨

本論文は、有機添加剤による硫化物固体電解質の特性改善に向けて、有機添加剤の分子構造の違いが硫化物固体電解質の特性に及ぼす影響の調査と、有機添加剤を用いた硫化物系擬似固体電解質の成形性とイオン伝導性改善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) 硫化物固体電解質との反応性が高い極性基や配位性が高い部位を有する有機添加剤において、それらの部位周辺を嵩高い構造にすることによって、硫化物固体電解質による添加剤の硫化反応や硫化物固体電解質との間の溶媒和結晶形成などの副反応を抑制できることを明らかにした。この結果は硫化物電解質を用いた全固体電池の添加剤として、分子構造を修飾することにより、どのような有機化合物でも使用できることを示唆しており、今後の添加剤開発の指針を確立した。
- (2) 硫化物固体電解質である Li_3PS_4 ガラスによる硫化反応が起こらず、 Li_3PS_4 ガラスと溶媒和結晶を形成しない有機添加物を少量添加した硫化物系擬似固体電解質では Li_3PS_4 ガラス電解質の成形性とイオン伝導性が改善されることを明らかにした。更に嵩高い構造を有し、かつ硫化物固体電解質と強く相互作用するホスホニル基を有するリン酸エステルを添加剤として用いた硫化物系擬似固体電解質では、イオン伝導性が低下することなく、硫化物固体電解質の成形性が著しく向上することを見出した。
- (3) Li_3PS_4 ガラスとの副反応が起こらない嵩高い有機添加剤を加えた硫化物系擬似固体電解質は、擬似固体電解質の相対密度が低下した状況においても Li_3PS_4 ガラスの高いイオン伝導度が維持されることを見出した。全固体電池において、電解質セパレータ層だけでなく複合電極層におけるイオン伝導性を維持するために、硫化物系擬似固体電解質の利用が有効であることを示した。

以上の諸成果は、硫化物系固体電解質に適した有機添加剤の開発のための重要な指針と、有機添加剤を有する擬似固体電解質の有用性を与えたものであり、この研究が全固体電池分野における学問的かつ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。