

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22558

研究課題名（和文）高耐湿性/イオン導電率の両立に向けた全固体電池用新規硫化物ガラス電解質の探索

研究課題名（英文）Preparation of Sulfide Glass Solid Electrolytes with High Air Stability/Ionic Conductivity for All-Solid-State Batteries

研究代表者

乙山 美紗恵 (Otoyama, Misae)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：50880746

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：硫化物型全固体電池に用いられる硫化物固体電解質は、大気にさらすと硫化水素が発生することが課題である。そこで、硫化水素が発生しづらく、耐湿性が高いとされているLi₄SnS₄電解質をベースに、各種特性を向上させる材料を添加することで、高耐湿性と高イオン導電率を両立した新規電解質材料を探索した。メカノケミカル処理により作製した、Li₄SnS₄にLi₃PS₄およびLiIを添加した材料は、Li₄SnS₄と同程度の耐湿性で、Li₄SnS₄よりも高い導電率が得られることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、耐湿性の高い電解質として、固相合成により作製したLi₄SnS₄をベースとした結晶材料が多く報告されてきた。Li₄SnS₄はガラス化しづらいが、各種特性を向上させる材料をメカノケミカル処理により混合させ、多成分化することで、ガラス材料が合成できることを明らかにした。また、硫化物電解質の耐湿性の課題を解決することにより、電解質作製時の環境を厳しく制御する必要がなくなるため、作製コストを低くすることができる。よって、本研究で開発した材料系が全固体電池の実用化に大きく貢献できることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries have low stability to moisture and emit H₂S gas when exposed to air. It is necessary to develop novel solid electrolytes exhibiting high air stability and high ionic conductivity. Li₄SnS₄ has reported as an air-stable solid electrolyte. In this study, Li₄SnS₄ with Li₃PS₄ and LiI prepared by mechanochemical treatment showed higher ionic conductivity than Li₄SnS₄ and similar air stability to Li₄SnS₄.

研究分野：無機材料化学

キーワード：硫化物固体電解質 ガラス ガラスセラミックス 全固体電池

1. 研究開始当初の背景

全固体電池は、現行のリチウムイオン電池に用いられている可燃性の有機液体電解質を、難燃性の無機固体電解質に置き換えた次世代型電池であり、車載用などの大型電源用途として期待されている。近年、有機電解液を超える高いLi⁺イオン導電率(2.5×10⁻² S cm⁻¹)を示す硫化物固体電解質が報告されており[1]、硫化物型全固体電池が実用化に向けて注目されている。しかし、実用化を阻む課題として、大気に曝露した際に硫化水素が発生することが挙げられる。この課題に対し、耐湿性の高い硫化物固体電解質として、直方晶および六方晶のLi₄SnS₄結晶が報告されている[2,3]。六方晶Li₄SnS₄はLi₂SとSnS₂のメカノケミカル(MC)処理により作製される準安定相であり、焼結体の導電率は直方晶よりも高い[3]。一般的にMC処理等により作製されるガラス材料は、結晶材料よりも自由体積が大きく、導電率が向上しやすい。また、固体界面を形成する上で重要な因子である成形性も向上する。よって、ガラス状態のLi₄SnS₄を作製することにより、高い導電率と成形性が得られると期待される。しかし、Li₂SとSnS₂のみを原料に用いた場合、MC処理をしてもガラス化しづらく、六方晶Li₄SnS₄が生じやすいため、Li₂S-SnS₂系ガラスを作製することは難しい。Li₄SnS₄を含むガラスとしては、液相法でLi₄SnS₄とLiIを混合させたものだけが唯一報告されている[4]。

2. 研究の目的

MC処理条件等の調整によるLi₂S-SnS₂系ガラス材料の作製、および多成分化によるガラス化の促進を検討し、高い耐湿性およびイオン導電率を有する新規硫化物固体電解質を開発し、その新規材料の構造を評価してこれら特性の両立を図る。

3. 研究の方法

Li₂SとSnS₂などをMC処理することにより固体電解質を作製した。また、多成分化によるガラス化と導電率の向上に向けてP₂S₅とLiIを混合することも検討した。特にガラス化した試料に対しては、示差走査熱量(DSC)測定により結晶化温度を調べ、熱処理によりガラスセラミックスも作製した。X線回折(XRD)測定、ラマン分光分析、二体分布関数(PDF)解析により、得られた電解質の構造を評価した。得られた電解質をペレット成形してイオン導電率を測定した。耐湿性評価として、電解質粉末もしくは電解質粉末を蒸留水に溶かして作製した水溶液を、調湿した密閉容器内に置き、発生した硫化水素量を調べた。

4. 研究成果

(1) Li₄SnS₄ガラスの作製とLi含有量増加に向けた取り組み

まずは、Li₄SnS₄ガラスの合成を試みたが、MC処理条件や原料等を変更しても、六方晶Li₄SnS₄が得られ、ガラス化できないことがわかった。また、イオン導電率の向上を目指して、Li含有量を多くするために、70Li₂S·30SnS₂および80Li₂S·20SnS₂(mol%)の組成を検討したが、Li₂Sが残存し、イオン伝導度がLi₄SnS₄(67Li₂S·33SnS₂)よりも低下することを明らかにした。

(2) xLi₄SnS₄·(1-x)Li₃PS₄の作製と構造評価

多成分化を検討するために、P₂S₅を添加して、Li₃PS₄とLi₄SnS₄の混合材料を作製した。Li₃PS₄は、Li₄SnS₄よりも導電率が高く、耐湿性もLi₂S-P₂S₅系材料の中で最も高いため[5]、両者を混合することにより、導電率と耐湿性の高い材料を作製できると考えた。MC処理により作製したxLi₄SnS₄·(1-x)Li₃PS₄のXRDパターンとラマンスペクトルを図1に示す。XRD測定より、x=0-0.5まではガラス化し、x=0.6-1までは六方晶Li₄SnS₄由来の回折パターンを示すことがわかった。また、ラマン分光分析より、構造中にPS₄四面体とSnS₄四面体を含むことが明らかとなった。x=0-0.5の組成で得られたガラスについて、DSC測定により結晶化する温度を調べ、熱処理によりガラスセラミックスを作製した。x=0.1-0.4はx=0と類似したXRDパターンを示し、格子定数が増大していたが、x=0.5ではXRDパ

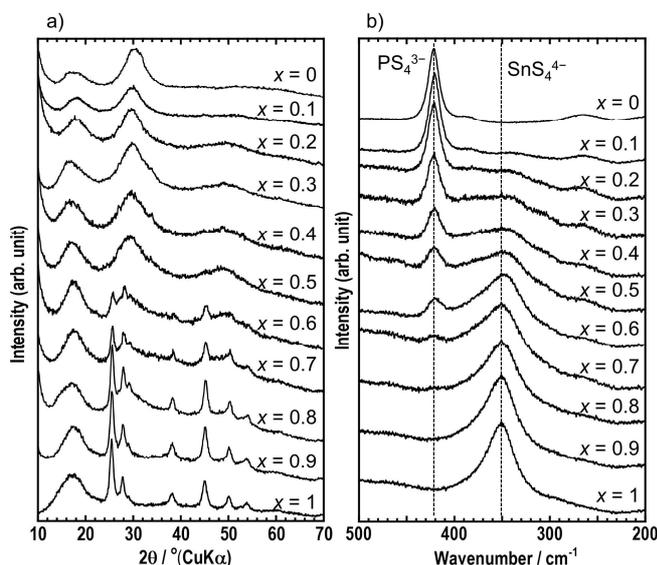


図1 MC処理後のxLi₄SnS₄·(1-x)Li₃PS₄のa) XRDパターンとb) ラマンスペクトル。

ターンが異なり、より対称性の高い構造が得られた。

図 2 a) に、作製した電解質の室温でのイオン導電率を示す。MC 処理後のサンプルでは、 $x = 1$ から、P の量が増えるにつれて導電率が向上していることがわかった。特に $x = 0.1$ で高い導電率を示した。ガラスセラミックスでは、 $x = 0.1-0.3$ でガラスよりも高い導電率を示すことがわかった。一方、Sn の量が増大する、 $x = 0.4$ および 0.5 ではガラスセラミックスのほうが、導電率が低下した。

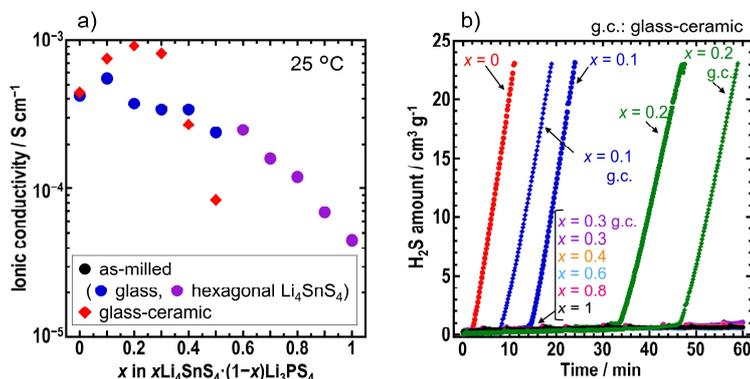


図 2 $x\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4$ の a) 25 °C でのイオン導電率と b) 水溶液の硫化水素発生量。

作製した電解質の PDF 解析を行ったところ、ガラスからガラスセラミックスにすることで、四面体内の P-S および Sn-S 相関に対応するピークがシフトしなかったため、 PS_4 および SnS_4 四面体内の結合距離は熱処理によって変化しないことがわかった。また、Sn を含むガラスセラミックスでは、 PS_4 四面体だけでなく、 SnS_4 四面体もオーダリングしていることが示唆された。

続いて、作製した電解質を水に溶かした際の硫化水素発生量を調べることで、電解質の耐湿性評価を行った。図 2 b) に、調湿した密閉空間内で、各水溶液から発生した硫化水素量を示した。Sn の含有量が多いほど、硫化水素発生までに至る時間が長くなり、 $x = 0.3-1$ では、硫化水素発生がほとんど観測されなかった。よって、 $x = 0.3$ ガラスセラミックスでは $8.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の比較的高い室温イオン導電率を示しながら、高い耐湿性も併せ持つことがわかった。

以上の結果より、 $x\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4$ 電解質では、 $x = 0-0.5$ の組成でガラス化し、熱処理によりガラスセラミックスにすることで、 $x = 0.1-0.3$ の組成では、特異的に導電率が向上することを明らかにした。また、電解質構造中に SnS_4 四面体を含むことは、耐湿性の向上に寄与するだけでなく、格子体積を増加させ、イオン伝導に有利な構造を与えることができると結論付けた。

(3) $y\text{LiI} \cdot (1-y)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ および $z\text{LiI} \cdot (1-z)(0.6\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 0.4\text{Li}_3\text{PS}_4)$ の作製と構造評価

Li 含有量を増加させ、イオン導電率を向上させることを目的として、 Li_2S と SnS_2 、 LiI の MC 処理により、 $y\text{LiI} \cdot (1-y)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ を作製した。図 3 にその XRD パターンを示す。LiI を添加することで、回折ピークが低角度側へシフトし、 $28-29^\circ$ 付近に新たな回折ピークが現れることがわかった。これらは、イオン半径の大きな I が格子中に入ったことと、Li/Sn 比が増加したことが原因であると考えられる。 $y = 0.40-0.45, 0.50$ の組成を検討したところ、 $y = 0.43$ で最も高い室温イオン導電率を示し、 $y = 0$ のときよりも導電率が 3.6 倍増加することを明らかにした。一方、 $y = 0.45$ および 0.50 では LiI が固溶せず、導電率が低下することがわかった。

さらに、原料に P_2S_5 を加えることで、 $\text{LiI-Li}_4\text{SnS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系電解質を作製した。高い耐湿性を得るために、 Li_4SnS_4 と Li_3PS_4 の組成を 60:40 (mol%) に固定したうえで、LiI を添加することを検討した。 $z\text{LiI} \cdot (1-z)(0.6\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 0.4\text{Li}_3\text{PS}_4)$ において、 $z = 0.37, 0.40, 0.43, 0.50$ では、いずれもガラス化し、室温で約 $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン導電率を示すことがわかった。さらに、熱処理温度を検討したところ、 Li_4SnS_4 の量が最も多くなる組成である、 $z = 0.37$ ($0.37\text{LiI} \cdot 0.38\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 0.25\text{Li}_3\text{PS}_4$) では、XRD 測定より、 200°C までは分解反応が生じず、六方晶 Li_4SnS_4 に由来するパターンを観測した (図 3)。この電解質は、 30°C で $5.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示し、六方晶 Li_4SnS_4 をベースとした電解質材料の中で最も高いイオン導電率を示すことがわかった。また、大気に電解質粉末をさらした際の硫化水素発生量を調べたところ、耐湿性も Li_4SnS_4 と同程度であることがわかった。作製した電解質を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を用いた複合体中に使用して、全固体電池を作製したところ、 $z = 0.37$ の組成の電解質を用いた電池が最も高いレート特性を示すことを明らかにした (図 4)。

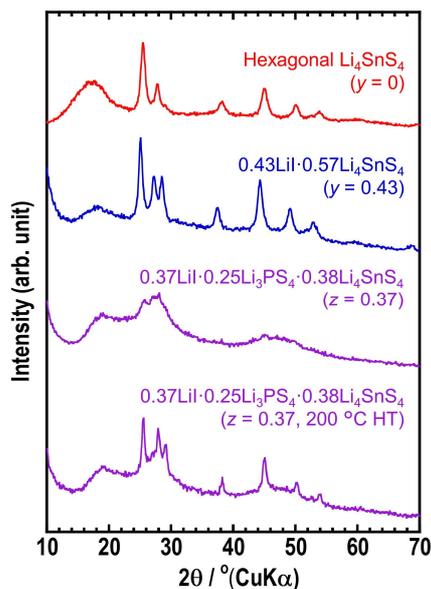


図 3 $y\text{LiI} \cdot (1-y)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ における $y = 0, 0.43$ の XRD パターンと、 $z\text{LiI} \cdot (1-z)(0.6\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot 0.4\text{Li}_3\text{PS}_4)$ における $z = 0.37$ の 200°C 熱処理前後の XRD パターン。

以上の結果より、既報告である $0.4\text{LiI}\cdot 0.6\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ガラスの 30°C でのイオン導電率 ($4.1\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$) よりも[4]、高い導電率を示す Li_4SnS_4 をベースとしたガラスを作製することができた。さらに、作製した電解質は、 Li_4SnS_4 と同程度の高い耐湿性を示す。本研究において、 LiI や Li_3PS_4 との混合により、 Li_4SnS_4 を含むガラスが作製できることを明らかにし、高耐湿性と高イオン導電率を両立できる電解質を作製可能であることを実証した。

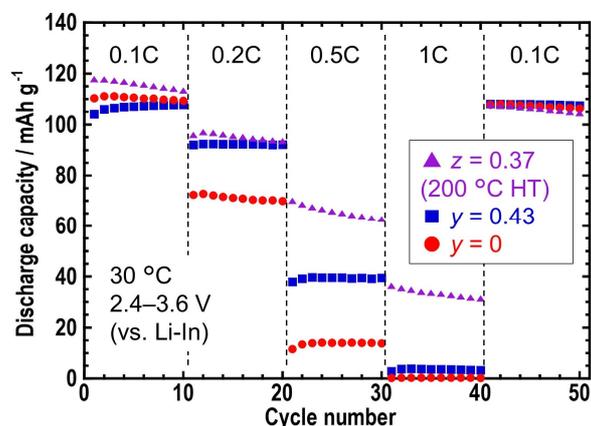


図4 $y\text{LiI}\cdot(1-y)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ における $y = 0, 0.43$ と、 $z\text{LiI}\cdot(1-z)(0.6\text{Li}_4\text{SnS}_4\cdot 0.4\text{Li}_3\text{PS}_4)$ における $z = 0.37$ の 200°C 熱処理後の電解質を用いた全固体電池のレート特性。

(参考文献)

- [1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- [2] T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schröder, H. Eckert, B. Roling, and S. Dehnen, *Chem. Mater.*, **24**, 2211–2219 (2012).
- [3] K. Kanazawa, S. Yubuchi, C. Hotehama, M. Otoyama, S. Shimono, H. Ishibashi, Y. Kubota, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Inorg. Chem.*, **57**, 9925–9930 (2018).
- [4] K. H. Park, D. Y. Oh, Y. E. Choi, Y. J. Nam, L. Han, J. Y. Kim, H. Xin, F. Lin, S. M. Oh, and Y. S. Jung, *Adv. Mater.*, **28**, 1874–1883 (2016).
- [5] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **182**, 116–119 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Otoyama Misae, Kuratani Kentaro, Kobayashi Hironori	4. 巻 47
2. 論文標題 A systematic study on structure, ionic conductivity, and air-stability of $x\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4$ solid electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 28377 ~ 28383
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2021.06.255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Otoyama Misae, Kuratani Kentaro, Kobayashi Hironori	4. 巻 11
2. 論文標題 Mechanochemical synthesis of air-stable hexagonal Li_4SnS_4 -based solid electrolytes containing LiI and Li_3PS_4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 38880 ~ 38888
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra06466e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Otoyama Misae, Kuratani Kentaro, Kobayashi Hironori
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis and Characterization of $x\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4$ Solid Electrolytes
3. 学会等名 240th ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 乙山 美紗恵, 倉谷 健太郎, 小林 弘典
2. 発表標題 メカノケミカル法により合成した $x\text{Li}_4\text{SnS}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4$ 電解質の耐湿性とリチウムイオン伝導性の評価
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Otoyama Misae, Kuratani Kentaro, Kobayashi Hironori
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis and Characterization of Hexagonal Li4SnS4-Based Solid Electrolytes
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 乙山 美紗恵, 倉谷 健太郎, 小林 弘典
2. 発表標題 高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 乙山 美紗恵, 倉谷 健太郎, 小林 弘典
2. 発表標題 メカノケミカル処理を用いたSnを含む硫化物固体電解質の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ヨウ素含有リチウムスズ硫化物及びその製造方法	発明者 乙山 美紗恵、倉谷 健太郎、小林 弘典	権利者 国立研究開発法 人産業技術総合 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-035150	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 スズ含有リチウムリン硫化物及びその製造方法	発明者 乙山 美紗恵、倉谷 健太郎、小林 弘典	権利者 国立研究開発法 人産業技術総合 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-039391	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------