

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01610

研究課題名（和文）液相法による硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質合成の化学

研究課題名（英文）Chemistry of Lithium-ion conducting sulfide-based solid electrolyte by solution process

研究代表者

忠永 清治（Tadanaga, Kiyoharu）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90244657

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：硫化物固体電解質の液相合成において、出発原料や構成成分の溶液中での反応を明らかにし、それらをもとに液相による様々な硫化物固体電解質の反応経路を設計すること、および、新奇固体電解質化合物の探索を行うことを主な目的とした。

液相合成途中で形成される前駆体錯体の構造解析を行い、その熱分解挙動と生成相の関係を明らかにした。サスペンションを経る方法と、前駆体の溶解-再析出を組み合わせる方法により硫化物固体電解質を合成し、得られる固体電解質の粒径を制御できることを明らかにした。アルコールを反応溶媒に用いることにより、酸素が構造内に導入されたオキシチオリン酸系固体電解質が合成でき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

液相法を用いて硫化物系固体電解質を合成する場合に、その前駆体の構造や前駆体の溶解挙動を理解することにより、固相法で合成が困難な結晶相を合成できること、あるいは、得られた固体電解質の粒径を制御できることを示し、液相法の特徴を活かした硫化物系固体電解質を合成できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The main objectives of the present study are to elucidate the reactions of precursors and solvents in solution during the liquid-phase synthesis of sulfide-based solid electrolytes, to design reaction pathways for various sulfide solid electrolytes, and to explore novel solid electrolytes.

The structure of the precursor complexes formed during the liquid-phase synthesis was analyzed, and the relationship between their thermal decomposition behavior and the resulting phase was clarified. By using both a suspension process and a dissolution-precipitation process, we demonstrated that the particle size of the resulting sulfide solid electrolytes can be controlled. We also showed that by using alcohol as a reaction solvent, oxythiophosphate-based solid electrolytes with oxygen incorporated into their structure were obtained.

研究分野：無機材料化学

キーワード：硫化物固体電解質 全固体電池 液相法

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体電解質 - 電極活物質間の安定な固体 - 固体界面を利用した全固体リチウム二次電池が、安全性・信頼性の高い蓄電デバイスとして注目を集めている。この全固体リチウム二次電池においては、電極活物質と固体電解質の接触界面を増加させるために、通常、電極活物質と固体電解質を混合した電極複合体が用いられる。この電極複合体において、電極活物質と固体電解質の間で良好な接触界面を形成することは極めて重要である。リチウムイオン伝導性固体電解質として、酸化物、硫化物、水素化物、ハロゲン化物など、様々な系が検討されている。その中で、硫化物は、液体電解質に匹敵する高いイオン伝導度を有すること、また、優れた成形性を有するために、電極活物質と固体電解質粉末を混合し、プレス成型するだけで比較的広い接触面積が得られ、全固体電池が動作することが知られている。よって、これまでに、硫化物固体電解質を用いた全固体電池が全固体電池の典型例として研究されている。

現在、高出力化、高エネルギー密度化が重要課題となっており、電極活物質の表面に非常に膜厚の小さい固体電解質薄膜を形成することによる、優れた電極 / 電解質界面の構築が重要であると考えられる。さらに、よりイオン伝導度の高い固体電解質の開発、固体電解質の効率的な合成に向けた手法の開発なども必要とされている。

液相を用いた固体電解質の合成プロセスを使用する場合、固体電解質前駆体溶液が電極活物質を被覆し、熱処理すれば、電極活物質 / 固体電解質界面構築が構築できることから、非常に効率的に界面構築を行うことができる。液相合成法は液相中の構造が凍結された非晶質もしくは錯体から、結晶が析出するために、熱力学的安定相ではなく、準安定相が得られる場合がある。また、組成制御が容易であるために、多成分系の材料合成にも比較的適していると考えられる。

このような状況から、液相法を用いた硫化物の合成は注目されている。これまでに、様々な硫化物固体電解質の液相合成が行われ、全固体電池への適用が行われている一方で、その溶液の化学に関する系統的な理解は十分でない状況であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、硫化物固体電解質の液相合成において、出発原料や構成成分の溶液中での反応を明らかにし、それらをもとに液相による様々な硫化物固体電解質の反応経路を設計すること、そして、新奇固体電解質化合物の探索を行うことを主な目的とした。

3. 研究の方法

溶液系を用いた硫化物の合成は、主に以下の3つの方法に分類される。

1. サスペンション法
2. 溶解・析出法
3. サスペンション法と溶解・析出法を組み合わせた方法

1. のサスペンション法では、不均一系の反応により溶媒中に前駆体(錯体の場合が多い)が分散した懸濁液(サスペンション)を得て、溶媒の留去および加熱処理により硫化物固体電解質を得る手法である。2. の溶解・析出法では、あらかじめ別の手法で合成した硫化物固体電解質前駆体を溶媒に完全に溶解し、溶媒の除去および加熱により固体電解質を得る手法である。3. では、まず一つ目の溶媒を用いてサスペンション法で硫化物固体電解質前駆体を合成し、これに他の溶媒を加えることにより固体電解質前駆体を完全に溶解させ、その後、溶媒の除去および加熱により固体電解質を得る手法である。

本研究では、これらの3つの方法を目的に応じて使い分けて研究を実施した。

4. 研究成果

(1) 前駆体錯体の構造解析と熱分解挙動の解明

β - Li_3PS_4 相は、比較的高い Li^+ 伝導性をもつことが知られている。固相反応で合成する場合、 β - Li_3PS_4 相は、高温での狭い温度範囲でしか形成されないが、液相法を用いて合成する場合、 PS_4^{3-} ユニットと様々な有機溶媒からなる錯体の低温での熱分解によって β - Li_3PS_4 相を容易に得ることが知られている。

本研究では、アセトニトリルおよび1,2-ジメトキシエタンを溶媒とし、サスペンション法により前駆体錯体である $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{アセトニトリル}$ ($\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{ACN}$)および $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 1,2$ -ジメトキシエタン($\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{DME}$)を合成し、これらの錯体を熱処理した場合に β - Li_3PS_4 相が生成するメカニズムを検討した。

放射光X線回折により、いずれの錯体においても、交互に配置された Li_2PS_4^+ 層と Li^+ -ACNあるいは Li^+ -DME層からなる類似の層状構造をもつことが明らかになった。これらの錯体を加熱すると、錯体内からACNあるいはDME分子が除去され、 β - Li_3PS_4 相が形成されることを確認した。この前駆体錯体が、室温で安定な γ - Li_3PS_4 相よりも、高温での安定相である β - Li_3PS_4 相に比較的類似した構造を有していることが、錯体の熱分解によって高温安定相である β - Li_3PS_4 相が生成しやすい理由であることを明らかにした。

(2) サスペンション法と溶解 - 再析出法を組み合わせた $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 結晶の合成と粒径制御

アルジロダイト型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体電解質をサスペンション法と溶解 - 再析出法を組み合わせる手法により合成した。このプロセスでは、まず、アセトニトリル中で Li_2S 、 P_2S_5 、および LiCl を超音波処理することにより、前駆体錯体を含むサスペンションの作製を行った。続いて、このサスペンションにエタノール/アセトニトリル混合溶媒を添加し、前駆体錯体を溶解させて均一溶液を得た。この溶液を加熱によって溶媒を留去し、さらに熱処理することによって $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 相を得た。

この合成プロセスにより得られた $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ は、イオン伝導度が $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーが 0.22 eV、Li に対して最大 5 V の電気化学的安定性を持つことを確認した。また、溶解 - 再析出プロセスにおいて、界面活性剤を添加することにより、粒子サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径の揃った粒子が得られることを明らかにした(図1)。このような小さな粒径の固体電解質が得られるのは、液相法の大きな利点である。

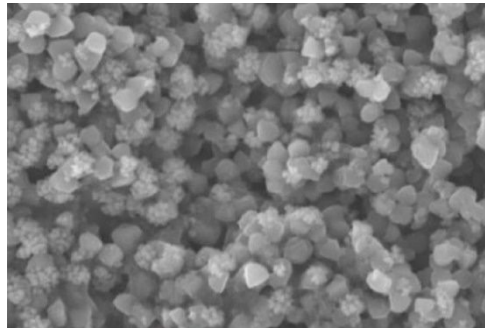


図1 界面活性剤を添加し、サスペンション法と溶解 - 再析出法を組み合わせる手法により合成した $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の SEM 写真

(3) アルコールを溶媒に用いたオキシチオリン酸系固体電解質の合成

Li_2S および P_2S_5 を原料として、様々なアルコールを用いてサスペンション法により硫化物固体電解質の合成を行った場合、酸素が導入された硫化物固体電解質が最終的に生成することがわかった。

その中で、 Li_2S と P_2S_5 を出発原料とし、2-プロパノールを溶媒として用いた液相プロセスを用いることにより、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型構造を有し、 PS_4 ユニットの一部分に酸素が導入された、オキシチオリン酸系硫化物固体電解質が合成できることを明らかにした。合成では、 Li_2S と P_2S_5 の混合粉末を2-プロパノールに加え、得られた溶液を加熱しながら真空乾燥して溶媒を溜去し、得られた前駆体を熱処理することにより試料を得た。XRD および ^{31}P NMR の結果から、合成された化合物は PS_4^{3-} 中の硫黄が部分的に酸素に置換された構造単位を結晶格子内に含む、LGPS 型結晶構造をもつことが分かった。また、結晶の組成は $\text{Li}_{10}\text{P}_{2.8}\text{S}_{10}\text{O}_2$ であると推定され、これまでに固相法で合成されている同じ系の結晶相よりも、酸素導入量が大きいことがわかった。300°C で熱処理して得られた試料のイオン伝導度は、25°C で $1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。また、サイクリックボルタモグラム測定により、Li 金属に対して比較的安定であることを確認した。以上より、溶媒のアルコールと Li_2S および P_2S_5 との反応を制御することにより、 PS_4^{3-} 中の硫黄が部分的に酸素に置換された結晶相の新たな合成手法を明らかにした。アセトニトリルなどの比較的溶媒との相互作用が小さい系では $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 相が得られるが、2-プロパノールを用いることにより、 PS_4 ユニットの一部分に酸素が導入されることにより、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 相ではなく、イオン伝導度が高いことが知られている LGPS 型構造の結晶が得られることが大きな特徴である。

(4) 液相法による硫化物固体電解質合成の電極複合体合成への応用

液相法を用いた硫化物合成の一つの応用として、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ をシリコン負極表面に被覆し、これを用いた全固体電池の評価を行った。電極上へのコーティングには、電極表面上に Li_2S のみを液相法によりコーティングしたのち、他の固体電解質を溶液系からコーティングする SEED 法を用いた。そのプロセスを図2に示す。まず、エタノールに Li_2S を溶解した溶液に Si 電極粉末を分散し、加熱しながら真空乾燥することにより、 Li_2S がコートされた Si 電極を得た。次に、アセトニトリルに Li_2S 、 P_2S_5 、 LiI を加えてサスペンションを得たのち、 Li_2S がコートされた Si 電極を分散し、加熱しながら真空乾燥した。この手法により、Si 表面上の Li_2S と後からコーティングした Li_2S 、 P_2S_5 、 LiI が反応することにより、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 相が Si 電極上に形成されることを確認した。電池の電極複合体を得る場合には、導電助剤のアセチレンブラック (AB) も同時に加えた。 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ がコーティングされた Si 電極を用いて全固体電池を構築し、電池のサイクル特性を調査したところ、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を用いた負極複合体よりも 100 サイクル後の容量維持率が高く、安定した充放電挙動を示すことがわかった。

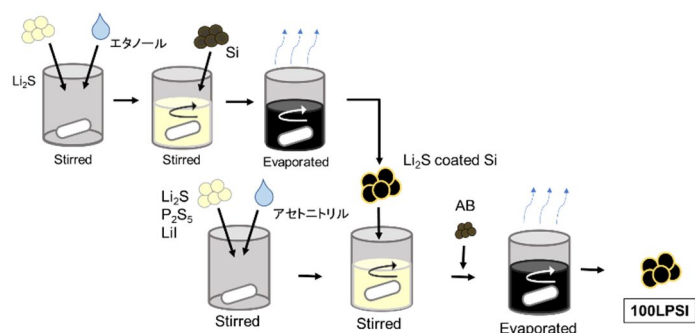


図2 SEED 法による電極活物質への硫化物固体電解質コーティング

(5) 無機 - 有機ハイブリッド固体電解質の合成

異なる機械的特性の付与、あるいは、よりイオン伝導性の高い固体電解質の合成を目標として、ハロゲン化有機カチオンの一つであるヨウ化テトラメチルアンモニウム (TMAI) を $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物系固体電解質にドーピングした新規無機 - 有機ハイブリッド固体電解質の合成を試みた。

TMAI と Li_2S , P_2S_5 , LiI を出発原料として、ボールミル法および液相法により無機 - 有機ハイブリッド固体電解質の合成を行った。しかし、メカノケミカル法に比べて液相法での合成は困難であり、メカノケミカル法による合成を主に検討した。得られた固体電解質は非晶質であり、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーのイオン伝導度を示した。TMAI の含量が増えるに従って結晶化温度は低下し、TMAI が非晶質構造に組み込まれていることを確認した。TMAI の含量が少ない場合には、イオン伝導度は大きく低下しないことがわかった。

ヨウ化テトラメチルアンモニウムに加え、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウムおよびヨウ化テトラブチルアンモニウムを含む $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系無機 - 有機ハイブリッド固体電解質を合成した。得られた固体電解質はいずれの場合も非晶質であり、有機鎖の種類により、機械的特性が異なることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shiba Shunichiro, Miura Akira, Fujii Yuta, Tadanaga Kiyoharu, Terai Kota, Utsuno Futoshi, Higuchi Hiroyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of lithium oxy-thiophosphate solid electrolytes with Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ structure by a liquid phase process using 2-propanol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 22895 ~ 22900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RA03929C	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 -

1. 著者名 Fang Tong, Tokiwa Hikaru, Miura Akira, Tadanaga Kiyoharu	4. 巻 7
2. 論文標題 Inorganic-organic hybrid solid electrolytes in the tetramethylammonium iodide-Li ₁ -Li ₂ S-P ₂ S ₅ system for all-solid-state lithium batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 4297 ~ 4302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SE00453H	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 MIURA Akira, CALPA Marcela, ROSERO-NAVARRO Nataly Carolina, TADANAGA Kiyoharu	4. 巻 69
2. 論文標題 Liquid-phase Synthesis of Sulfide Electrolytes and Synthesis Mechanism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 95 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.69.95	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Calpa Marcela, Nakajima Hiroshi, Mori Shigeo, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Miura Akira, Tadanaga Kiyoharu	4. 巻 60
2. 論文標題 Formation Mechanism of -Li ₃ PS ₄ through Decomposition of Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6964 ~ 6970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00294	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 Rosero-Navarro Nataly Carolina、Niwa Hazuki、Miura Akira、Tadanaga Kiyoharu	4. 巻 62
2. 論文標題 Two-step liquid-phase synthesis of argyrodite Li6PS5Cl solid electrolyte using nonionic surfactant	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Boletin de la Sociedad Espanola de Cerrmica y Vidrio	6. 最初と最後の頁 187 ~ 193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bsecv.2021.12.001	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 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Kiyoharu TADANAGA
2. 発表標題 Preparation of sulfide-based solid electrolytes for all solid-state lithium batteries using solution processes(
3. 学会等名 International Conference on Sustainable Energy Materials,2023 Sapporo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tong FANG, Hikaru TOKIWA, Akira MIURA, Kiyoharu TADANAGA
2. 発表標題 Tetramethylammonium Iodide Doped Li7P2S8I Hybrid Electrolytes for All-solid-state Lithium Batteries
3. 学会等名 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2023), Singapore (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kiyoharu TADANAGA
2. 発表標題 Preparation of Sulfide-Based Li-ion Conductive Solid Electrolytes Using Solution Processes
3. 学会等名 International Commission on Glass Annual Meeting, Hangzhou, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 TONG FANG , Kiyoharu TADANAGA , Yuta FUJII , AKIRA MIURA
2. 発表標題 Inorganic-Organic Hybrid Sulfide Electrolytes Based on the Tetraalkylammonium Iodide-LiI-Li2S-P2S5 System
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 常盤 輝、カルパ マルセラ、藤井 雄太、三浦 章、忠永 清治
2. 発表標題 液相法による硫化物固体電解質-Si 負極複合体の合成と全固体電池への応用
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Preparation of sulfide-based solid electrolytes using solution process for all solid state battery
3. 学会等名 26th International Congress on Glass (ICG2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 常盤輝・マルセラカルパ・三浦章・ナタリーカロリーナロゼロナバロ・忠永清治
2. 発表標題 液相プロセスを用いた全固体電池用硫化物固体電解質-Si負極複合体の作製
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2022年夏季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 忠永清治
2. 発表標題 液相法による硫化物系固体電解質の合成と全固体リチウム電池への応用
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 常盤 輝、カルパ マルセラ、ロゼロナバロ ナタリーカローナ、三浦 章、忠永 清治
2. 発表標題 液相プロセスによる硫化物固体電解質-Si負極複合体の作製と全固体電池への応用
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyoharu TADANAGA
2. 発表標題 Inorganic Material Synthesis for Electrochemical Devices using solution processes or low temperature processes
3. 学会等名 MIRAI2.0 Research & Innovation Week（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴 駿一郎・三浦 章・忠永 清治・寺井 恒太・宇都野 太・樋口 弘幸
2. 発表標題 液相法によるLi-P-S-O系固体電解質の合成
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ファン トン、常盤 輝、掛須 雅子、三浦 章、忠永 清治
2. 発表標題 Preparation of organic cation-doped LiI-Li2S-P2S5-based hybrid solid electrolytes
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柴 駿一郎・大嶋 智・マルセラ カルパ・ロゼロ ナバロ ナタリー カロリーナ・三浦 章・忠永清治・寺井恒太・宇都野 太・樋口弘幸
2. 発表標題 液相法によるLi3PS4-LiCl系固体電解質の合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2021年夏季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴 駿一郎、大嶋 智、カルパ マルセラ、ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ、三浦 章、忠永 清治、寺井 恒太、宇都野 太、樋口 弘幸
2. 発表標題 液相法によるLi3PS4-LiCl系固体電解質の合成と評価
3. 学会等名 電気化学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Marcela Calpa, Nataly Rosero-Navarro, Akira Miura, Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Li2S-P2S5 Solutions for Forming Solid Electrolyte Coating Layers on Electrode Materials for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 忠永清治
2. 発表標題 硫化物系固体電解質の液相合成と全固体リチウム電池への応用
3. 学会等名 2021年度電気化学会九州支部シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Preparation of sulfide-based lithium ion conductive solid electrolyte by solution process
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Rosero-Navarro N. C., Calpa M., Miura A., Tadanaga K.	4. 発行年 2022年
2. 出版社 American Chemical Society	5. 総ページ数 440
3. 書名 Solid State Batteries Volume 1: Emerging Materials and Applications Chapter 13 "Sulfide-Based Solid-State Electrolytes", pp 319-351	

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	藤井 雄太 (FUJII Yuta) (90982653)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	ROSERO CAROLINA (ROSERO-Navarro Nataly Carolina) (50791381)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

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