

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18824

研究課題名（和文）高リチウムイオン伝導性ガラスファイバ/固体電解質複合体の創製と極薄シート化

研究課題名（英文）Development and thin film formation of highly Li-ion conductive glass fiber/solid electrolyte composites

研究代表者

松田 厚範（Matsuda, Atsunori）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：70295723

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：液相加振法を用いて、Li7P2S8I（LPSI）電解質にガラスファイバを添加した膜厚40～50μmのシートを作製し、熱処理温度の最適化を行った。その結果、室温導電率0.47 mS/cmが得られた。次に、LPSIよりも導電率の高いLi7P3S11/SiO2ファイバ電解質シートの作製に取り組んだ。その結果、室温で0.94mS/cmの非常に高い導電率が達成された。正極活物質にNi1/3Mn1/3Co1/3O2、セパレーターに熱処理温度150 oCで作製したLPSI/SiO2ファイバ電解質シート、負極活物質にグラファイトを用いて、全固体電池を試作し、優れた電池動作を初めて確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液相から調製したガラスファイバ/硫化物系固体電解質複合体が絶縁性のガラスファイバを含むにもかかわらず、非常に高いリチウムイオン伝導性を示すという興味深い知見を得た。これに基づいて、界面構造解析と高伝導性・極薄電解質膜創製を行い、全固体電池に応用することで研究のブレークスルーをもたらすことができる。本手法によって作製した電解質シートは高い伝導性を示し、これを用いて構築した全固体リチウム電池は、優れた充放電特性を示した。以上の成果は、全固体電池の研究開発分野に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：Using the liquid-phase shaking method, a sheet with a film thickness of 40～50μm was prepared in which glass fiber was added to the Li7P2S8I（LPSI）electrolyte, and the heat treatment temperature was optimized. As a result, a room temperature conductivity of 0.47 mS/cm was obtained. Next, we worked on fabricating Li7P3S11/SiO2 fiber electrolyte sheets with higher conductivity than LPSI. As a result, a very high conductivity of 0.94 mS/cm was achieved at room temperature. We fabricated an all-solid-state battery using an LPSI/glass fiber electrolyte sheet a heat-treated at 150 oC, the positive electrode active material of NMC and the negative electrode active material of Graphite. The fabricated battery showed very high performance for the first time.

研究分野：機能性無機材料科学

キーワード：全固体電池 固体電解質 リチウムイオン ガラスファイバ 極薄シート Li7P2S8I Li7P3S11 電気化学安定性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン電池の用途は拡大し、高容量化、大型化にあたっては、耐久性・安全性が求められている。有機電解液に代わって固体電解質を用いた全固体リチウム電池 (ASSLIB) は、液漏れや発火などの心配がない。特に、 Li_2S を主成分とする硫化物系固体電解質は高い導電率を示し、塑性変形を示すことから、加圧によって固体活物質と良好な接触界面を形成できる特徴を有する。これまで硫化物系固体電解質の調製方法は、遊星型ボールミリングを用いて原材料粒子を化学反応させるメカニカルミリング法が主流であるが、処理時間が長く、大量生産に不向きである。われわれは、液相から硫化物系電解質を調製する有用な手法として独自の液相加振 (Liquid-phase Shaking; LS) 法を開発した。LS 法は、有機溶媒中で出発原料とジルコニアボールを振とう処理することで硫化物系固体電解質を調製する方法である。LS 法による高伝導性 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (LPSI) 電解質の合成では、 Li_2S 、 P_2S_5 および LiI を物質量比で 3 : 1 : 1 になるように秤量してプロピオン酸エチル (EP) 溶媒に加え、ジルコニアボールと共に遠沈管に入れて、1 時間程度加振処理を行うことで、固体電解質前駆体サスペンションを得る。固体電解質前駆体を室温から 170°C で減圧乾燥を行い、固体電解質粉末を得る。この LS 法による固体電解質合成の際に、電解質膜の補強材としてガラスファイバを添加してガラスファイバ/LPSI 固体電解質複合体を調製したところ、絶縁物であるガラスファイバを添加しているにも関わらず、得られた複合体が LPSI 固体電解質と同等の非常に高い伝導性を示す現象を見出した。この複合体の前駆体スラリーをキャストすることによって得られる複合体シートは、極薄化 (実効抵抗の低減) が可能であり、低抵抗で良好な機械特性を併せ持つことから、全固体リチウム電池の電解質膜として有望である。本課題では、高伝導性・極薄電解質膜の作製と全固体電池特性評価と反応機構・ガラスファイバ/固体電解質界面構造解明について取組んだ。

2. 研究の目的

我々が最近見出した、液相から調製したガラスファイバ/硫化物系固体電解質複合体が絶縁性のガラスファイバを含むにも関わらず、非常に高いリチウムイオン伝導性を示すという興味深い萌芽的知見に基づいて、界面構造解析と高伝導性・極薄電解質膜創製を行い、全固体電池に応用することで研究のブレークスルーをもたらす、当該分野に貢献することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ /ガラスファイバ自立固体電解質シートの作製と全固体電池の試作評価

$\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (LPSI) は液相加振法で比較的低温で合成でき、金属リチウムに対して電気化学的に安定である。そこで化学的に安定で、しなやかさを有する多成分系ガラスファイバを補強材として LPSI に添加することによる自立固体電解質シートの作製を試みた。

図1に LS 法によるガラスファイバ/LPSI 電解質シートの作製プロセスの概略を示す。出発物質である Li_2S 、 P_2S_5 および LiI を化学量論比で 3:1:1 となるように秤量し、プロピオン酸エチル EP (10 ml) と攪拌メディアである 4 mm ジルコニアボール (約 30 g) と共に遠沈管に加えた。さらに出発物質に対する重量比で 10, 20, 30 % となるようにガラスファイバ (直径約 0.3 μm) を加え、加振処理を行った。得られた固体電解質前駆体サスペンション約 0.5 ml を直径 3 cm のテフロン製シャーレに流し込み、室温、 70°C 、 130°C で減圧乾燥した後、Ar 雰囲気常圧下 170°C で乾燥することで固体電解質自立シートを作製した。得られた粉末試料とシートについて XRD 測定および NMR 測定により構造解析を行った。また、交流インピーダンス法により導電率評価を行った。また、ガラスファイバを含む LPSI スラリーを用いて、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を活物質とする正極複合体、グラファイトを活物質とする負極複合体を作製して積層し、全固体リチウムイオン電池を構築した。

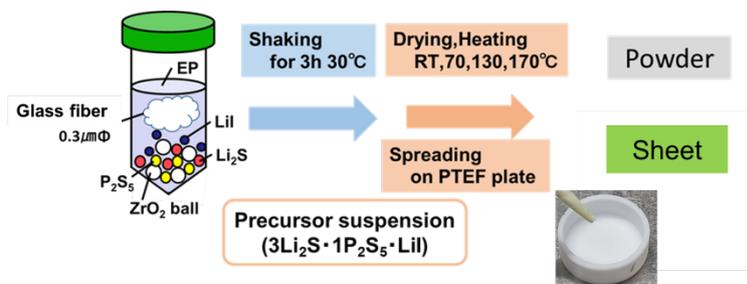


図1 液相加振 (LS) 法を用いたガラスファイバ添加 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 電解質シートの作製手順

(2) SiO_2 ファイバ添加 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体電解質の作製と電気化学特性評価

ガラスセラミックス $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ は、室温で高いイオン伝導度 ($1.7 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) を示す。しかしながら、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ は、Li 金属負極界面で電気化学劣化を引き起こす。そこで $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の Li 金属に対する安定性を向上させるため、電気化学的に安定な SiO_2 に注目した。ここでは、 SiO_2 ファイ

バを添加した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を合成し、Li イオン伝導性及び Li 金属安定性を評価した。

$\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 7 : 3$ (モル比)になるよう乳鉢に秤量し、15 分間乳鉢混合した。アセトニトリル (ACN) を投入後、攪拌前に超音波処理を行った。ホットスターラーで 70°C 、500 rpm で 3 日間攪拌・加振し、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 前駆体スラリーを調製した。また、ACN に SiO_2 ファイバを加え 0.5 時間加振したサスペンションを $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 前駆体スラリーに加え、室温で 2 時間攪拌して混合した。 80°C で減圧乾燥を行い、 270°C で 1 時間熱処理をホットプレート上で行い、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 電解質を作製した。X 線回折測定、交流インピーダンス測定、直流分極試験などにより評価した。

4. 研究成果

(1) $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 自立固体電解質シートの作製と評価

図 2 に、(a)出発原料を投入した加振前の状態、(b)加振後のスラリーの写真を示す。ガラスファイバを添加していない場合は乾燥による亀裂が多く発生しシャーレから取り出すことができなかったが、添加したものはシート状を保持したまま取り出すことができた。SEM 観察から、(c)得られた $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ シートは厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ で、(d)プレス後は約 $40\text{--}60\ \mu\text{m}$ であった。添加したガラスファイバが層全体に均一に分布していた。右の外観写真に示す通り、得られたシートは取扱いが容易で、キャスト量によってシートの厚さは調整可能である。

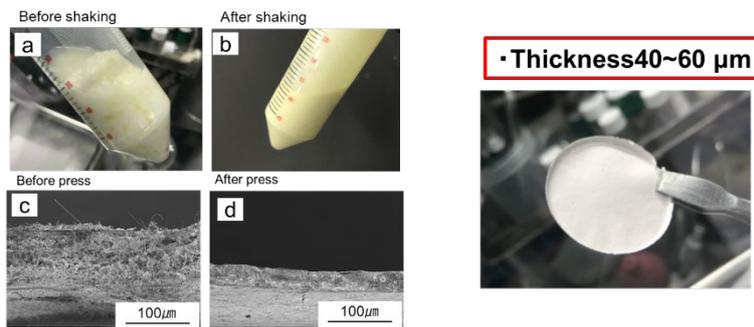


図 2 (a)加振前のスラリー、(b)加振後のスラリー、(c)プレス前シートの断面 SEM 像、(d)250MPa プレス後の電解質シート断面 SEM 像、右図は得られた電解質シートの外観

図 3 に、(a)XRD による構造解析結果と(b)導電率の温度依存性を示す。 170°C 熱処理で得られたガラスファイバ/LPSI 粉末は、液相加振によって作製したガラスファイバを含まない LPSI とほぼ同等のパターンを示した。交流インピーダンス法により測定したガラスファイバ/LPSI 粉末の室温イオン導電率は $4.7 \times 10^{-4}\ \text{Scm}^{-1}$ であった。この値は、ファイバを含まない LPSI の導電率 ($6.2 \times 10^{-4}\ \text{Scm}^{-1}$) に匹敵する値であった。また、ガラスファイバが 20wt%以上では、導電率の低下が認められた。

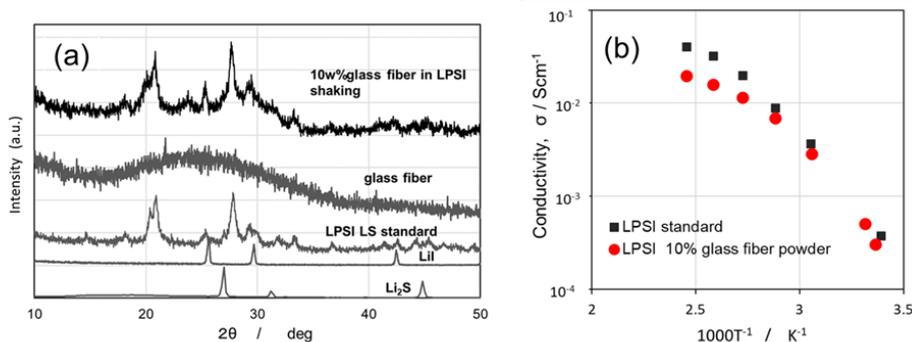


図 3 (a)ガラスファイバ 10wt%添加 LPSI 電解質およびガラスファイバ添加なし LPSI の XRD パターン、(b) ガラスファイバ 10wt%添加 LPSI とガラスファイバ添加なし LPSI の導電率の温度依存性

^7Li -MAS および ^{31}P -MAS-NMR の測定結果からガラスファイバを添加したものには、非等価な Li が存在することと、P の周りに硫黄 S と酸素 O が配位していることがわかった。これらがガラスファイバ/LPSI 電解質の高い伝導性に寄与しているものと考えられる。

また、ガラスファイバを 10wt%含む LPSI スラリーを用いて、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を活物質とする正極複合体とグラファイトを活物質とする負極複合体を電解質シートに積層して ASSLIB フルセルを作製した。ここで、電極複合体中の活物質と LPSI の重量比は 60 : 40 とした。得られた ASSLIB フルセルは 30°C 、0.1C の条件で約 $120\text{mAh g}^{-1}(\text{NMC})$ の高い容量と優れた充放電繰返し特性を示した。

(2) SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ 固体電解質の作製と評価

多成分系ガラスファイバよりも耐熱性、化学的安定性に優れる SiO₂ ファイバを添加した Li₇P₃S₁₁ の検討を行った。図 4 に、(a)XRD による構造解析結果と(b)導電率の温度依存性を示す。熱処理は 270°Cで行っている。SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ の XRD パターンは、既報の Li₇P₃S₁₁ と一致していたことから、同様の結晶構造を有することが確認された。SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ の室温導電率は $9.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ で、ファイバを含まない Li₇P₃S₁₁ の室温導電率は $9.9 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ であった。したがって 10wt%程度では、SiO₂ ファイバ添加によるイオン伝導性の低下は、ほとんど見られなかった。

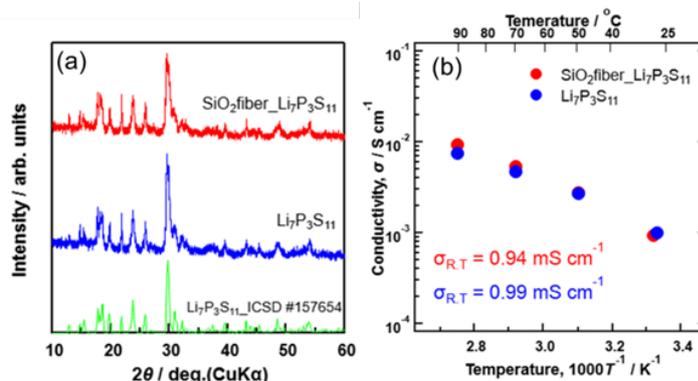


図 4 (a) SiO₂ ファイバ 10wt% 添加 Li₇P₃S₁₁ 電解質およびガラスファイバ添加なし Li₇P₃S₁₁ の XRD パターン、(b) SiO₂ ファイバ 10wt% 添加 Li₇P₃S₁₁ とガラスファイバ添加なし Li₇P₃S₁₁ の導電率温度依存性

図 5 に SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ および Li₇P₃S₁₁ の直流分極試験結果を示す。両極 Li 金属を電極として試験を行っている。電流密度を上昇ステップ 0.05 mA cm⁻²、充放電サイクルを各 1 時間として測定を行った。限界電流密度は、Li₇P₃S₁₁ で 0.40 mA cm⁻²、SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ で 0.70 mA cm⁻² であった。これ以上の電流値では、Li デンドライトの成長により短絡したと考えられる。以上より、SiO₂ ファイバ添加によって、Li 金属安定性が向上し、Li デンドライト成長が抑制されたと推測される。先の ³¹P MAS-NMR の測定結果からガラスファイバを添加したものには、リン P の周りに硫黄 S と酸素 O が配位した構造単位が認められ、これが電気化学的安定性の向上に寄与しているものと考えられた。

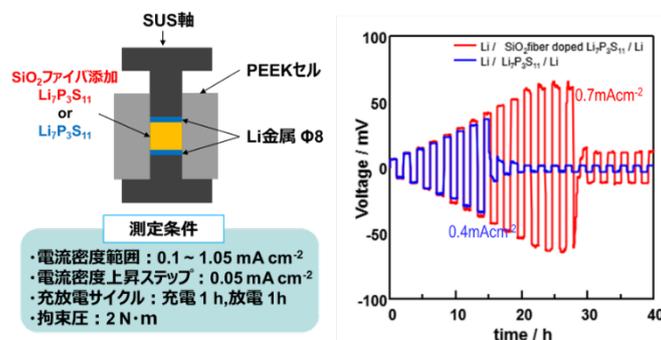


図 5 に SiO₂ ファイバ添加 Li₇P₃S₁₁ および添加なし Li₇P₃S₁₁ の直流分極試験結果

Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ を活物質とする正極複合体、SiO₂ ファイバ 10wt% 添加 Li₇P₃S₁₁ 電解質および Li 金属を負極に用いた ASSLB ハーフセルを用いて充放電特性評価を行った。ここで、正極複合体中の活物質と Li₇P₃S₁₁ 電解質の重量比は 70 : 30 とした。得られた全固体電池は 30°C、0.1C の条件で約 120mAh g⁻¹(NMC) の高い容量が確認された。

(3) 新しい組成の硫化物電解質シートへの展開

これまでに、液相法を用いて、SiO₂ ファイバ添加 Argyrodite 型 Li₆PS₅Cl 電解質シートおよび LGPS 型 Li_{10.25}P₃S_{12.25}O_{0.75} 電解質シートなど新しい組成の硫化物電解質シートの作製に成功し、これらの電解質シートを用いて ASSLB が構築できることも実証している。

5. まとめ

LS 法を用いてガラスファイバを硫化物系電解質に添加した自立電解質シートを作製することができた。10wt%程度のガラスファイバ添加量では、導電率の低下はほとんど見られず、電気化学的安定性の向上が認められた。P に S と O の両方が配位した構造単位の存在が認められ、これが電気化学的安定性の向上に寄与していることが示唆された。さらに、種々の電解質シートを用いて構築した ASSLB は優れた充放電特性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松下琢哉・松田麗子・引間和浩・武藤浩行・松田 厚範
2. 発表標題 SiO ₂ ファイバ添加 Li ₂ S-P ₂ S ₅ -LiI 系固体電解質シートの作製と全固体電池特性評価
3. 学会等名 第62回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松田厚範
2. 発表標題 液相法による電解質および電極複合体の作製と全固体電池の構築
3. 学会等名 R&D支援センター・WEBセミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田厚範
2. 発表標題 液相法による硫化物系電解質の作製と全固体電池の構築
3. 学会等名 電子情報技術産業協会(JEITA)講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 I. Y. Malya・T. Matsushita・R. Matsuda・K. Hikima・A. Matsuda
2. 発表標題 Fabrication of Self-Standing Argyrodite Electrolyte Sheets Containing SiO ₂ Fiber by Liquid Process for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 第49回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田麗子・松下琢哉・引間和浩・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 液相加振法によるガラスファイバを添加したLi7P2S8I 自立固体電解質シートの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松下 琢哉・松田 麗子・引間 和浩・武藤 浩行・松田 厚範
2. 発表標題 SiO2ファイバ添加によるLi2S-P2S5-LiI系固体電解質シートの作製と全固体電池特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2023年度春季大会（第131回講演大会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松下琢哉・松田麗子・引間和浩・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 SiO2ファイバ添加によるLi2S-P2S5-LiI系固体電解質シートの作製と電気化学特性評価
3. 学会等名 第64回東海若手セラミスト懇話会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松下 琢哉・松田 麗子・引間 和浩・武藤 浩行・松田 厚範
2. 発表標題 SiO2ファイバ添加Li2S-P2S5-LiI系固体電解質シートの作製と電気化学特性
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Reiko Matsuda, Takuya Matsushita, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda
2. 発表標題 Fabrication and Electrochemical Properties of Li7P2S8I Solid Electrolyte Sheet Containing SiO2 Fibers
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松下琢哉, 松田麗子, 引間和浩, 武藤浩行, 松田厚範
2. 発表標題 SiO2ファイバ添加硫化物系固体電解質の作製と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田厚範
2. 発表標題 硫化物系固体電解質の量産技術 ~液相法による電解質および電極複合体の作製と全固体電池の構築~
3. 学会等名 CMCリサーチウェビナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田厚範
2. 発表標題 EV用全固体電池の開発動向 ~硫化物系全固体電池の開発動向~
3. 学会等名 ジャパンマーケティングサーベイ技術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田厚範
2. 発表標題 溶液プロセスによる硫化物系電解質の合成と全固体電池への応用
3. 学会等名 東海コンファレンス2022 in 岐阜 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松下琢哉・松田麗子・引間和浩・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 ファイバ添加 Li7P2S8I 系固体電解質シートの作製と電気化学特性評価
3. 学会等名 2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立大学法人豊橋技術科学大学 松田・武藤・河村研究室 https://ion.ee.tut.ac.jp/

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
---------	---------