

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年 5月27日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656403

研究課題名（和文） 硫化物系高リチウムイオン伝導材料の液相合成

研究課題名（英文） Preparation of sulfide-based lithium ion conducting materials by a solution process

研究代表者

辰巳砂 昌弘（TATSUMISAGO MASAHIRO）

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50137238

研究成果の概要（和文）：

本研究は、液相系からリチウムイオン伝導性硫化物を得ることを目的として行った。その中で、リチウム含量の大きいリチウムイオン伝導性硫化物ガラスがNメチルホルムアミドに溶解することを見出した。得られた溶液を150℃で真空乾燥すると結晶が析出し、約 $3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示した。また、前駆体溶液に電極活物質を分散後、乾燥させることにより、活物質表面に硫化物固体電解質をコートすることができた。この活物質を用いて全固体電池を構築したところ、良好に作動した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of the present study is the preparation of sulfide-based lithium ion conductive solid electrolyte from liquid phase. Powders of sulfide-based solid electrolyte (SE) with high lithium concentration were dissolved into N-methylformamide (NMF) and a homogeneous solution was obtained. The NMF solution was dried at 150°C for 3 hours under vacuum to obtain precipitates. The ionic conductivity of the precipitates was $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Sulfide-based SE was coated onto positive electrode particles by using an NMF solution of SE. The all-solid-state cell using the electrode particles coated with the SE showed good charge-discharge behavior.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料物性

キーワード：液相合成、リチウムイオン伝導体、固体電解質、硫化物、薄膜

1. 研究開始当初の背景

全固体電池に代表される革新的蓄電池は、低炭素社会実現のためのキーデバイスとして大きな注目を集めている。申請者らは、世界に先駆けて高いイオン導電率と電極活物質との高い安定性を有する硫化物系固体電解質を開発し、全固体二次電池用固体電解質として有望であることを報告してきた。また、電極活物質微粒子をこの硫化物固体電解質膜で覆うことによって、良好な電極-電解質界面が形成できることを、気相法である PLD

法を用いて実証した。しかし、気相法による微粒子へのコーティングは容易ではなく、コスト面でも問題がある。そこで液相法による合成が望まれるが、非金属硫化物リチウム塩の液相合成には誰も成功していない。

2. 研究の目的

全固体電池の構築に向けて、研究代表者らの開発した $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{SiS}_2$ 系や $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系材料が最有力な固体電解質材料として広く認識されている。これらの系の硫化物を液相から

合成することができれば、電解質の合成と同時に界面も形成することになり、スムーズな電気化学反応の実現によって、全固体電池の画期的な高性能化が期待できる。

本研究では、リチウムイオン伝導性の高い $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の液相合成に向けた前駆体化合物の合成と、それを用いた硫化物固体電解質の作製条件を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

P_2S_5 とブチルリチウムを出発原料とした硫化物系リチウム塩の液相合成、リチウムイオン伝導性硫化物ガラスの有機溶媒を用いたウェットミリングによるリチウムイオン伝導性硫化物スラリーの作製、さらに、リチウムイオン伝導性硫化物ガラスの溶媒への溶解・再析出によるリチウムイオン伝導性硫化物の作製について検討した。

得られた粉末を錠剤成型機により加圧成形して、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を決定した。

4. 研究成果

(1) P_2S_5 とブチルリチウムを出発原料とした硫化物系リチウム塩の液相合成

P_2S_5 とブチルリチウムを出発原料とした硫化物系リチウム塩の液相合成では、アルゴン中で3時間反応させることにより、リチウムイオン伝導性硫化物塩の前駆体溶液を得ることができた。これを真空乾燥すると淡黄色の固体が得られた。得られた固体は混合物であり、真空乾燥後に固体は、室温で 10^{-7}Scm^{-1} オーダーの導電率を示すことがわかった。

(2) ウェットミリングによるリチウムイオン伝導性硫化物スラリーの作製

有機溶媒を用いたウェットミリングでは、トルエンを溶媒に用いた場合について検討した。ボールサイズ $4\text{mm}\phi$ 、トルエンの重量比が硫化物ガラスに対して5倍としてウェットミリングした場合、得られたスラリーからトルエンを除去すると、一次粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、二次粒径約 $10\mu\text{m}$ の硫化物ガラスが得られることがわかった。

(3) リチウムイオン伝導性硫化物ガラスの溶媒への溶解・再析出

メカノケミカル法により、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の固体電解質を合成した。この粉末の圧粉体のリチウムイオン伝導性は、 $2.3\times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ であった。

このガラスが溶解可能な溶媒の探索を行

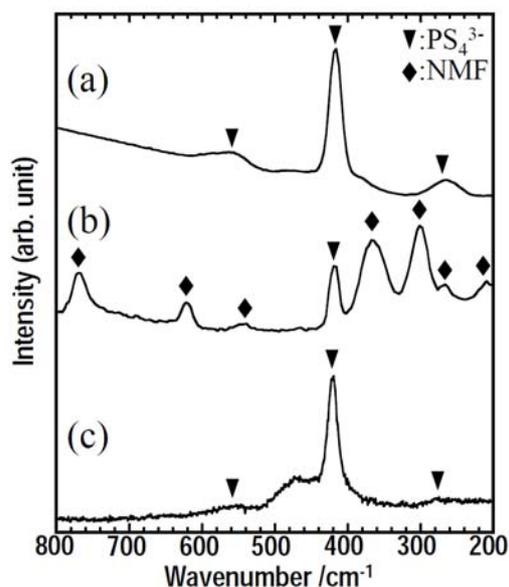


図1 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質 (a), SE の NMF 溶液 (b) および、溶液から析出した粉末 (c) のラマンスペクトル。

った。その結果、比較的誘電率の大きい N-メチルホルムアミド (NMF) に対して、硫化物ガラスは高い溶解度を示し、均一な溶液が得られることがわかった。

次に、得られた溶液を乾燥させることによって、固体電解質を再析出させた。この際の乾燥条件について検討を行ったところ、 150°C で真空乾燥を行うことがもっともよいことがわかった。

図1に、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの NMF 溶液、および溶液を乾燥することによって得られた析出物のラマンスペクトルを示す。

それぞれのラマンスペクトルにおいて 420cm^{-1} のラマンバンドは PS_4^{3-} 単位によるものと帰属される。すべてのサンプルにおいて、この単位構造が観測されていることがわかる。これより、溶液から析出した粉末には、

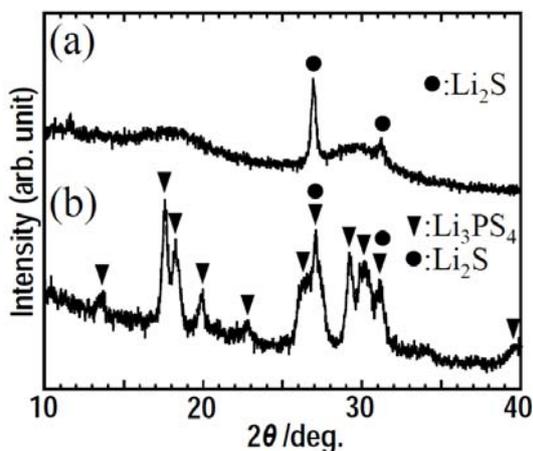


図2 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質 (a), および、溶液から析出した粉末 (b) の XRD パターン。

ガラスと同じ PS_4^{3-} 単位が含まれていることがわかった。

図2には、メカノケミカル法で作製したガラスおよび NMF 溶液から得られた粉末の X 線回折パターンを示している。(a)より、今回メカノケミカル法によって作製した $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の粉末は、アモルファス部分と Li_2S が一部残存していることがわかる。溶液から析出させて得られた粉末の XRD パターンでは、 Li_3PS_4 と Li_2S 結晶に帰属されるピークが観測された。 Li_3PS_4 と Li_2S 結晶が観察されたことから、これらのガラスは NMF と反応していないことがわかった。また、今回はリチウム含量がきわめて大きく、結晶化させる際に、“thio-LISICON”を含む結晶が析出すること期待していたが、得られたのは Li_3PS_4 と Li_2S であった。

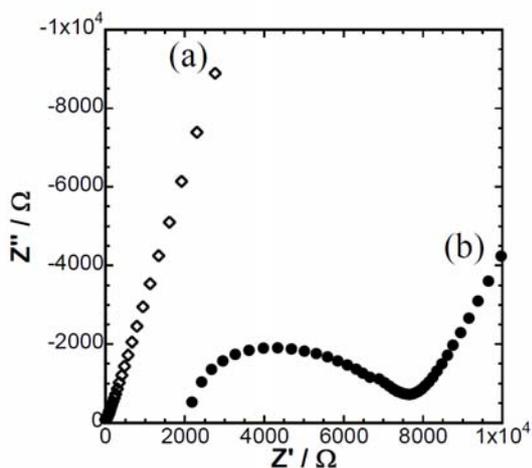


図3 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質 (a), および、溶液から析出した粉末 (b) のインピーダンススペクトル

図3には、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質および溶液から析出した粉末のインピーダンススペクトルを示す。もともとの固体電解質のイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。溶液から析出させた粉末のインピーダンススペクトルでは、高周波部分に半円が観測され、これは、粒界抵抗に帰属されると考えられる。粒界抵抗を含むリチウムイオン伝導度は、 $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。析出粉末のイオン伝導度が低かったのは、イオン伝導性の低い Li_3PS_4 結晶が析出したこと、さらに、結晶の析出により、粒界抵抗が増加したことによると考えている。

図4には、溶液からの析出により得られた粉末のイオン伝導度の温度依存性を示す。伝

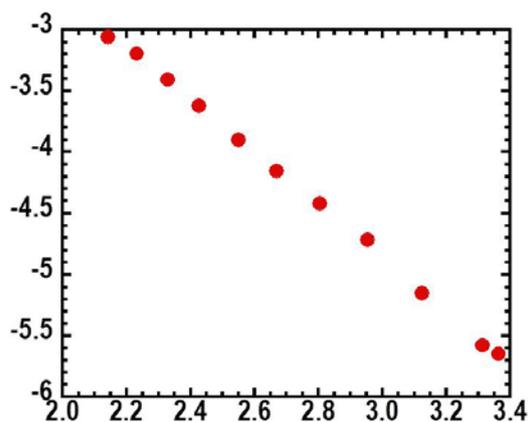


図4 溶液から析出した粉末の導電率の温度依存性。

導の活性化エネルギーは 41.7 kJ mol^{-1} となり、もとのガラスの固体電解質と比較的近い値を示すことがわかった。

(4) 電極活物質へのコーティングと全固体電池への応用

$80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの NMF 溶液に LiCoO_2 粉末を添加し、乾燥させることによって、 LiCoO_2 の表面に硫化物固体電解質をコーティングした。電子顕微鏡で観察したところ、 LiCoO_2 粒子の表面は均一に硫化物によってコーティングされていることが確認できた。

そこで、硫化物がコーティングされた LiCoO_2 を用いて、全固体電池を構築し、充放電試験を行った。

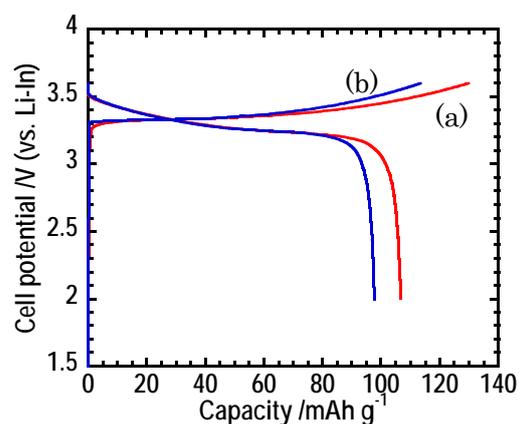


図5 液相法により硫化物固体電解質をコーティングした LiCoO_2 を用いた全固体電池(a)と硫化物をコーティングしていない LiCoO_2 を用いた全固体電池(b)の充放電曲線。

図5に硫化物がコーティングされた活物質を用いた全固体電池と、硫化物をコーティングしていない電極活物質を用いた全固体

電池の充放電挙動を示す。コートした活物質を用いたセルの容量が 107 mAh/g であったのに対し、未コートの活物質を用いた場合には、容量は 96 mAh/g であった。これより、溶液法を用いて硫化物固体電解質を電極活物質をコーティングすることにより、良好な電解質／電極界面が形成され、そのことがセルの容量の増加をもたらしたと考えられる。

(5) まとめと今後の課題

得られた固体電解質のイオン伝導度は、もとのガラスのイオン伝導度よりも約 2 桁低いことが可能となったことは大きな成果であると言える。また、実際に、電極活物質の表面に均質な固体電解質薄膜を形成することにも成功し、良好な固体電解質／電極界面を液相法によって形成するという当初の目的はある程度達成されたと評価している。

得られた固体電解質のイオン伝導度が、もとのガラスのイオン伝導度よりも約 2 桁低いことから、今後、組成の制御や乾燥条件の検討、新たな溶媒の探索などによって、さらに高いイオン伝導度を示す硫化物固体電解質を得る方法の探索が必要である。

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/>

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

1. S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Preparation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte from liquid phase and application for all-solid state battery, The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013 年 6 月 2~7 日、京都国際会議場

2. 寺川真悟, 麻生圭吾, 忠永清治, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, N-メチルホルムアミド溶液を用いた $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の作製、電気化学会第 80 回大会、2013 年 03 月 29 ~31 日、東北大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：全固体リチウム二次電池の固体電解質を含む層の形成用溶液、全固体リチウム二次電池及びその製造方法

発明者：林晃敏、辰巳砂昌弘、忠永清治

権利者：大阪府立大学

種類：特許

番号：特願 2013-064161

出願年月日：2013 年 3 月 26 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辰巳砂 昌弘 (TATSUMISAGO

MASAHIRO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：5 0 1 3 7 2 3 8

(2) 研究分担者

忠永 清治 (TADANAGA KIYOHARU)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：9 0 2 4 4 6 5 7

林 晃敏 (HAYASHI AKITOSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：1 0 3 6 4 0 2 7