

令和 4 年 3 月 31 日現在

機関番号：84431

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05946・19K21108

研究課題名（和文）全固体電池の電極/電解質界面構築に適した硫化物多量体電解質の創製

研究課題名（英文）Preparation of sulfide polymer electrolytes suitable for the electrode/electrolyte interface of all-solid-state batteries

研究代表者

加藤 敦隆 (Kato, Atsutaka)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員

研究者番号：40826161

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、硫化物固体電解質にジスルフィド結合の柔軟な構造を付与することで、全固体電池の電極/電解質界面構築に適した新規固体電解質を創製することを試みた。Li₂S-P₂S₅系固体電解質を出発に、ハロゲンのI₂を架橋剤として用いることで、(-P-S-S-)結合の鎖でつながれた構造をもつ硫化物多量体を合成した。この硫化物多量体をバインダーとして用いることで、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂の電極複合体シートを作製することができ、153 mAh/gの初期放電容量と200サイクルの間の安定した容量維持を実現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の固体電解質の開発は、異原子置換や新規結晶構造探索により行われてきた。固体電解質を多量体化するという発想は、本研究独自の材料探索アプローチである。また、合成した硫化物多量体は、イオン伝導性をもつバインダーとして全固体電池のシート化に利用できることがわかった。全固体電池は、携帯電話の小型電源用途から電気自動車の大型電源用途まで幅広く用いることができる次世代電池であり、シート化は、その全固体電池の量産化のための重要技術である。本研究で開発した材料のような効果をもつ固体電解質はこれまでになく、全固体電池の実用化に大きく貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we are trying to create a novel solid electrolyte suitable for the electrode/electrolyte interface of all-solid-state batteries by giving a flexible structure with disulfide bonds to sulfide electrolytes. Sulfide polymers with chains of (-P-S-S-) bonds were synthesized by reacting Li₂S-P₂S₅ solid electrolytes with I₂ as a cross-linking reagent. The sulfide polymer can be applied to the binder for a composite electrode sheet with LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. The all-solid-state battery using the composite electrode sheet exhibited 153 mAh/g of the first discharge capacity and a long cycle life during 200 cycles.

研究分野：無機材料化学

キーワード：硫化物固体電解質 電極電解質界面 全固体電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体リチウム二次電池は、固体電解質の高い電気化学的安定性や難燃性の特長を活かして、高エネルギー密度かつ安全性の高い蓄電池として電気自動車などの大型電源に利用されることが期待されている。全固体電池に用いられる固体電解質の中でも、硫化物固体電解質は、 10^{-2} S cm^{-1} 台の高いイオン伝導性を有するものが発見されており、実用が有望視されている。また、硫化物固体電解質は高い可塑性をもち、加圧による変形で広い固体-固体接触界面を形成できる。そのため、電極活物質や固体電解質の粉末から構成される全固体電池の中で十分なイオン伝導経路を形成し、内部抵抗を低減させることができる。一方で、硫化物固体電解質であっても、充放電中の電極活物質の体積変化に対して、固体-固体界面を維持する柔軟性には欠けており、繰り返しの充放電で容量劣化する様子が観測されている。したがって、電極活物質の体積変化に対しても電極/電解質界面の維持ができる、従来より柔軟な固体電解質を開発することが求められている。

2. 研究の目的

本研究は、従来の $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の構造を有機物ポリマーのような高分子構造にし、柔軟な固体電解質を創製することを目的とした。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の構造は、 Li_2S 含量によって変化し、 Li^+ イオンと PS_4^{3-} や $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ といった孤立アニオン構造から成っている。このような孤立アニオン構造を出発に、酸化剤を用いてジスルフィド結合(-S-S-)を形成させ、多量体を作製することを検討する。作製した多量体は、(-P-S-S-)結合の鎖による柔軟性が期待できる。このような発想での固体電解質開発は、これまでになく、本研究独自の材料探索アプローチである。

3. 研究の方法

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を出発に、ハロゲンの I_2 を酸化剤として用いて反応させ、ジスルフィド結合(-S-S-)をもつ多量体を合成した。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の一つである Li_3PS_4 固体電解質が I_2 と反応した場合は、以下の(1)式の反応が進行すると考えられる。



(i)式の I_2 の割合を変化させることで、架橋割合を変化させることができる。合成は、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル反応により行った。合成した硫化物多量体は、X線回折測定、Raman 分光分析により構造解析を行い、交流インピーダンス法を用いて導電率を測定した。

4. 研究成果

(1) $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 系硫化物多量体電解質の合成と評価

はじめに、原料の Li_2S と P_2S_5 を所定の割合でボールミルすることにより、出発物質の Li_3PS_4 固体電解質を作製した。このとき、報告されているものと同程度のイオン伝導度が得られていることを確認した。次に、作製した Li_3PS_4 固体電解質と I_2 をボールミルすることで、(i)式の多量体化を試みた。 I_2 割合の異なる $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 系硫化物多量体の X 線回折測定を行った結果、(i)式の副生成物である LiI に帰属されるピークが観測された。また、Raman 分光分析を行ったところ、図 1 に示すように、 I_2 割合が増加するにつれて、P-S 結合由来のピークが低波数側にシフトし、 477 cm^{-1} 付近に新たに S-S 結合に帰属されると考えられるピークが出現した。以上の結果は、目的の(i)式の反応が起こっていることを示唆するものと考えられる。交流インピーダンス法により測定した導電率は、 I_2 割合が増加するにつれて減少し、 $\text{Li}_3\text{PS}_4:\text{I}_2 = 1:1$ において、 $2.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

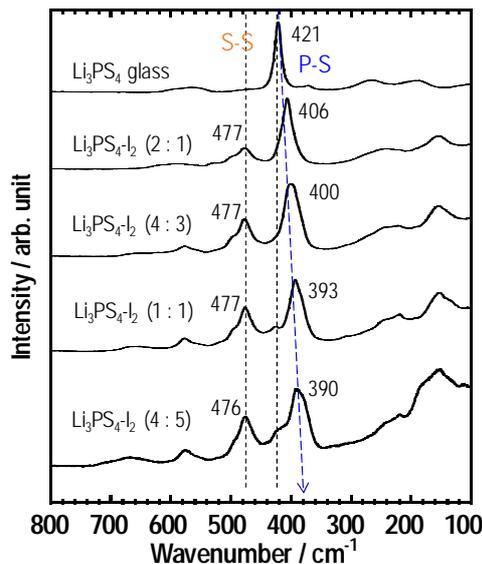


図 1 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 系硫化物多量体電解質の Raman 分析結果

(2) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{-I}_2$ 系硫化物多量体電解質の合成と評価

Li_3PS_4 電解質とは構造の異なる $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ を出発原料に用いて、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{-I}_2$ 硫化物多量体を合成し、評価を行った。Raman 分光分析においては、 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 硫化物多量体と同様に、 I_2 割合が増えるにつれて、P-S 結合由来のピークの低波数シフトおよび S-S 結合由来ピークの増大が観測された。一方で、 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 硫化物多量体と比較して、同じ I_2 割合において、P-S 結合由来ピークはより低波数にシフトしていた。X 線回折測定においては、 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-I}_2$ 硫化物多量体は、 I_2 の割合に依らず、 LiI の回折ピークが観測されていたが、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{-I}_2$ 硫化物多量体では、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7:\text{I}_2 = 4:3$ の I_2 割合までは LiI のピークが観測されず全体的に非晶質であるという違いが見られた。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{-I}_2$ 硫化物多量体の導電率は、非晶質を維持している組成においては、 I_2 割合が増加するにつれて増加し、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7:\text{I}_2 = 4:3$ において、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ となった。一方、 LiI の回折ピークが観察されてからは、 I_2 割合が増加すると導電率が低下し、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7:\text{I}_2 = 1:1$ において、 $5.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ となった。以上より、硫化物多量体中において LiI が均一分散し、X 線回折測定において非晶

質構造を示す場合、LiI は導電率増加をもたらすが、結晶として析出すると導電率を低下させるということがわかった。

(3) 硫化物多量体電解質のバインダー利用の検討

Li₃PS₄-I₂系硫化物多量体について、有機溶剤のアニソールへの溶解性を調べると、I₂との反応量を増やし、ジスルフィド結合による架橋が進むにつれて、溶解性が向上する様子が見られた。また、Li₃PS₄-I₂系硫化物多量体にアニソールを数滴滴下すると、もとの固体粉末がペースト状になり、高分子物性の特徴である粘性が発現している様子が観察された(図2)。そこで、硫化物多量体電解質をシート型全固体電池のバインダーとして利用することを検討した。これまでのシート型全固体電池のバインダーは、有機電解液を用いた既存のリチウムイオン電池で使用される有機バインダーの転用であった。これらは、全固体電池中では、イオン伝導性や電子伝導性のない抵抗成分であり、電池の入出力特性が低下する要因となる。本研究で開発した硫化物多量体にはイオン伝導性があり、合成原料が固体電解質のため、異種材料を用いることによる界面抵抗も少ないことが期待でき、全固体電池に適したバインダーとなり得る。はじめに、Li₃PS₄固体電解質と5 wt%のLi₃PS₄-I₂系硫化物多量体を用いてスラリーを調製し、Al箔に塗工して固体電解質のシートを作製した。図3に示したように、作製した固体電解質シートは、16 mmの円筒に巻き付けできるほど柔軟性をもつことがわかった。また、作製したシートの導電率は、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台の導電率を保持できることがわかった。次に、電極活物質としてLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC)を用いた固体電解質や導電助剤との電極複合体シートを作製し、全固体電池の評価を行った。図4に、5 wt%のLi₃PS₄-I₂系硫化物多量体をバインダーとして含むNMCシートの初期充放電曲線およびサイクル特性を示す。評価は、作製したNMCシートを円形に打ち抜いた後、Li₃PS₄固体電解質ペレットに積層して、対極にLi-In箔を貼りつけることで行った。このとき、初期放電容量で153 mAh/gが得られ、200サイクル後も安定した容量を維持することができた。以上の結果より、本研究で新たに開発した硫化物多量体電解質は、その柔軟性を活かしてイオン伝導性をもつ無機バインダーとして応用可能であることがわかった。



図2 溶剤を添加したLi₃PS₄-I₂系硫化物多量体電解質



図3 Li₃PS₄-I₂系硫化物多量体を添加したLi₃PS₄固体電解質シート

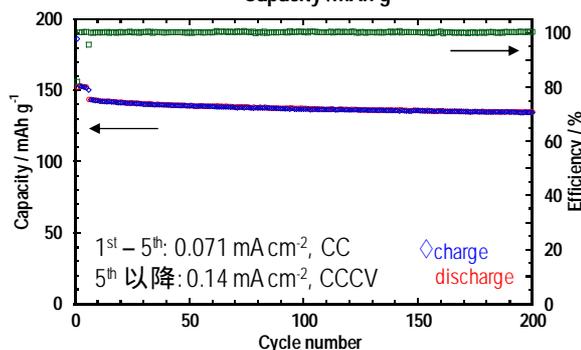
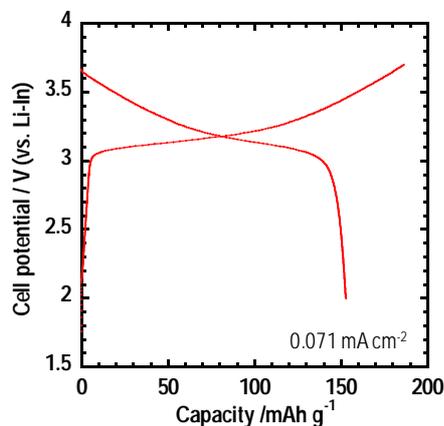


図4 Li₃PS₄-I₂系硫化物多量体を添加したNMCシートを用いた全固体電池の初期充放電曲線とサイクル特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Atsutaka Kato, Mari Yamamoto, Futoshi Utsuno, Hiroyuki Higuchi, Masanari Takahashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Lithium-ion-conductive sulfide polymer electrolyte with disulfide bond-linked PS4 tetrahedra for all-solid-state batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-021-00216-0	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤敦隆、山本真理、高橋雅也、宇都野太、樋口弘幸
2. 発表標題 Li3PS4固体電解質を出発とした硫化物多量体電解質の合成と評価
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 加藤敦隆、作田敦、林晃敏、辰巳砂昌弘	4. 発行年 2019年
2. 出版社 (株)シー・エム・シー・リサーチ	5. 総ページ数 244
3. 書名 リチウムイオン電池&全固体電池製造技術 ~ 微粒子&スラリー調整および評価を中心に ~	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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