



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Liquid-Phase Synthesis of Li ₂ S-P ₂ S ₅ Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Cecilia Marcela Calpa Ortiz
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14015号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78379
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Cecilia_Marcela_Calpa_Ortiz_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 Cecilia Marcela Calpa Ortiz

審査担当者	主 査 教 授	島田 敏宏
	副 査 教 授	忠永 清治
	副 査 教 授	安住 和久
	副 査 准教授	分島 亮
	副 査 助 教	ナタリー カロリーナ ロゼロ ナバロ

学 位 論 文 題 名

Liquid-phase synthesis of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes for all-solid-state batteries (全固体電池用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の液相合成)

再生可能エネルギーや電気自動車の普及のために、高エネルギー密度の蓄電システムの開発が不可欠である。これらの応用に向けて、リチウムイオン電池が、現在盛んに検討されている。しかし、従来のリチウムイオン電池は、可燃性の有機液体電解質を使用しているため、安全性の問題が懸念されている。液体電解質の代わりに無機固体電解質を使用した全固体リチウム電池は、エネルギー密度と安全性を満たすことが期待されている。

硫化物系固体電解質は、高いイオン伝導率と優れた機械的特性を示すため、全固体電池への応用に適した固体電解質として期待されている。近年、液相プロセスによる硫化物固体電解質の合成が報告されている。液相法による硫化物固体電解質の合成は、合成法が容易であるという特徴を有するだけでなく、溶媒の選択により固体電解質の形態を制御できる可能性もある。しかし、これまでに、液相合成における反応メカニズムは解明されていない。また、液相によって合成された硫化物固体電解質の全固体電池への適用は、ほとんど検討されていない。

このような状況を踏まえ、本論文では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の液相合成に焦点を当て、全固体電池への応用を目指した研究を行っている。

第一部では、アセトニトリルを溶媒として、超音波照射を用いた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の液相合成について検討している。超音波照射により、固体電解質の主要構造単位である PS_4^{3-} が短時間で形成されることを明らかにした。その後の 180°C での熱処理を行うと、 PS_4^{3-} ユニットとアセトニトリル分子からなる錯体が形成されることがわかった。 PS_4^{3-} ユニットとアセトニトリル分子が形成する錯体は 220°C の熱処理で分解し、高イオン伝導性の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相が生成することがわかった。合成した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質は、粒径が 500 nm 未満であり、 10^{-3} S cm^{-1} の高いイオン伝導率を示すことがわかった。

液相合成における反応メカニズムを明らかにするために、 Li_2S と P_2S_5 のモル比が $50 : 50$ の組成についてアセトニトリル溶媒中における反応を検討している。 $50\text{ Li}_2\text{S} : 50\text{ P}_2\text{S}_5$ として混合した粉末は、アセトニトリルに容易に溶解し、透明な黄色の溶液が得られた。この溶液を 180°C で乾燥し、 220°C で熱処理すると、 $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ ユニットをもつ $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶相が析出した。これより、 Li_2S と P_2S_5 がアセトニトリル中で反応し、溶解度の高い $[\text{PS}_3]_n$ ポリマー鎖が形成されたことが推定され、熱処理により $[\text{PS}_3]_n$ 鎖が反応し、 $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ ユニットが形成されたと考えられる。 $50\text{ Li}_2\text{S} : 50\text{ P}_2\text{S}_5$ よりも Li_2S 含量を増加させると、 $[\text{PS}_3]_n$ ポリマー鎖の P-S-P 結合が破壊されて PS_4^{3-} ユニットが形成され、その後アセトニトリル分子と錯体を形成すると推定された。同様の反応プロセスは、高イオン伝導相に

含まれる $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニットの形成にも期待できるが、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニットは、 180°C を超える温度での熱処理後にのみ観察された。 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニットの形成メカニズムは、 PS_4^{3-} ユニットとアセトニトリル分子の錯体の分解で起こる酸化還元プロセスに関連している可能性があるとして推定している。

第二部では、液相によって合成した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体電解質を、全固体電池の正極複合体の作製に適用した。NCM (LiNbO_3 でコーティングされた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) を高電位の正極材料として使用し、液相法あるいはメカニカルミリング法で作製した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相固体電解質を正極と混合し、正極複合体を得た。液相によって合成された固体電解質は、粒子サイズが約 500 nm であり、メカニカルミリングによって合成された固体電解質の粒子サイズ (約 $10\text{ }\mu\text{m}$) 十分小さい。液相プロセスによって得られた固体電解質を使用した正極複合体は、固体電解質と活物質の分散性に優れていることがわかった。NCM と液相で合成した固体電解質を使用した全固体電池は、メカニカルミリングで合成した固体電解質を使用した全固体電池よりも優れた電気化学的性能を示し、液相法の優位性を明らかにした。液相によって合成された $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体電解質は、充放電後においても顕著な構造変化は観察されず、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相を含む固体電解質が充放電プロセスに対して安定であることを明らかにした。

本論文は、硫化物固体電解質の液相合成において、超音波処理による反応を促進するという新しいアプローチを提案している。超音波照射は、反応に必要な時間を数日から数分に短縮する有用な手法であることが実証された。この研究で提案された液相プロセスにより、高いイオン伝導率と小さな粒子サイズの硫化物固体電解質を得られることがわかった。さらに、液相合成における詳細な反応メカニズムも明らかにしている。全固体電池の正極複合体に、液相法により合成した固体電解質を適用することにより、液相法により合成される $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質の利点を明らかにした。

これを要するに、著者は、全固体電池用電解質として期待されている $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の液相合成に関しての新知見を得たものであり、今後の全固体電池の研究の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。