



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structural Analysis of Novel Halogen-Rich Argyrodite and Verifying the Applicability as a Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	増田, 直也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16386号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94873
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MASUDA_Naoya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 増田 直也

学 位 論 文 題 名

Structural Analysis of Novel Halogen-Rich Argyrodite and Verifying the Applicability as a Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries
(新規アルジロダイト型硫化物固体電解質の結晶構造解析と全固体電池への適用性検証)

近年、リチウムイオン電池があらゆる分野で用いられている。小型用途ではスマートフォンや PC、大型用途としては自動車などで採用されている。特に自動車などの分野では 1 回あたりの充電に対する航続距離の観点から電池のさらなる高容量化が期待されている。リチウムイオン電池の中でも、全固体電池は、電池容量、出力を向上させることが期待されているため、全固体電池に関する研究が近年注目されている。全固体電池と現行の液系リチウムイオン電池の違いは主に電解質の材料であり、全固体電池用の電解質として主に、ポリマー系、酸化物系、硫化物系が現在研究されている。中でも硫化物系固体電解質は、酸化物系やポリマー系と比較して高いイオン伝導度を示すことが見出され、盛んに研究されている。硫化物固体電解質の中でも $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ および $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ が高いイオン伝導度を示すとして報告されている。これらの材料は、結晶構造および結晶内部のリチウム伝導パスに関して詳細に解析されている。それら以外の硫化物固体電解質材料として、近年アルジロダイト型の結晶構造を持つ硫化物固体電解質に関しても比較的高いイオン伝導度を示すことが報告されている。

アルジロダイト型の硫化物固体電解質は、組成として $\text{Li}_{7-\alpha}\text{PS}_{6-\alpha}\text{X}_\alpha$; ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と表記される (以降は $\text{Li}_{7-\alpha}(\text{PS}_4)(\text{S}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha)$ と表記する)。その結晶構造に関しては 4a サイト 4d サイトおよび PS_4 四面体を含むということは知られているが、4a、4d サイトの S や X (ハロゲン) といったアニオンの占有率および Li の存在位置は明確ではないという課題があった。また結晶内部のリチウム伝導パスに関しては不明確であるという課題があった。

本論文では、結晶構造が未知である、新規硫化物アルジロダイト $\text{Li}_{7-x-y}(\text{PS}_4)(\text{S}_{2-x-y}\text{Cl}_x\text{Br}_y)$ かつ $x+y > 1.0$ の結晶構造および結晶内のリチウム伝導パスを明確化することを目的とする。次に結晶構造を明確化した硫化物固体電解質の全固体電池内部での反応安定性を評価した。さらにはその硫化物固体電解質を用いた全固体電池の更なる高性能化を試みることで、新規硫化物固体電解質の全固体電池への適用性を検証した。

以下には本学位論文の内容を示す。

第 1 章では、全固体リチウム電池の重要性、これまで研究されてきた全固体電池用固体電解質について述べ、本研究に至った経緯および本研究の目的についてまとめ緒言とした。

第 2 章では、結晶構造が未知である、新規硫化物アルジロダイト $\text{Li}_{7-x-y}(\text{PS}_4)(\text{S}_{2-x-y}\text{Cl}_x\text{Br}_y)$ かつ $x+y > 1.0$ の結晶構造および結晶内のリチウム伝導パスを明確化することを目的とした。新規硫化物アルジロダイト $\text{Li}_{7-x-y}(\text{PS}_4)(\text{S}_{2-x-y}\text{Cl}_x\text{Br}_y)$ かつ $x+y > 1.0$ で示される 44 組成を合成し、イオン伝導度を測定したところ、 $x+y \leq 1.6$ では単相のアルジロダイトが得られ、格子状数も Vegard 則に従っていた。一方 $x+y > 1.6$ では単相のアルジロダイトが得られず、低イオン伝導体である LiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) が固溶せずに存在するために、イオン伝導が低下することが分かった。最もイオン伝導度が高い $x+y = 1.6$ の組成に関して、中性子回折、放射光 X 線回折などを組み合わせて、結晶構造 (4a、4d サイトの占有率や Li の存在位置) を解析した。アニオン種 (S、Cl、Br) はアニオンのサイズが大きいほど 4a サイト、小さいほど 4d サイトを占有しやすいことを明らかにした。これは

4a サイト周囲の物理的空間が 4d サイト周囲の空間よりも大きいことが要因と考えられる。また Li の存在位置に関しては、4 サイト (48h, 24g, 48h', 16e) 存在し、4d サイトをかご状に囲む Li(48h, 24g, 48h') とかごと隣接するかごの間隙に 16e サイトが存在することが明らかとなった。次に、結晶内部のリチウムイオン伝導経路を最大エントロピー法を用いて可視化すると、かごと隣接するかご間を 16e サイトを経由して伝導していることを明らかにした。新規アルジロダイト化合物の結晶構造 (4a, 4d サイトの占有率や Li の存在位置) を明確化し、リチウム伝導に関して、16e サイトの存在を初めて明示した。

第 3 章では、上記新規アルジロダイト型固体電解質、 $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を全固体電池に用い、全固体電池内部での反応安定性を評価することを目的とした。全固体電池の構成要素として、正極には $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を用い、負極には Li 金属を用い、高容量を示しうる材料と組み合わせた時の全固体電池としての安定性を評価した。活物質 (70 to 90 wt%) と電解質 (10 to 30 wt%) の混合物 (以下、正極合材) で比率を変化させたところ、活物質 90 wt%、電解質 10 wt% の時に最も高い容量 (140 mAh/g) を示すことが分かった。またこの電池のインピーダンスを調べたところ、50 サイクルの充放電前後で、抵抗成分が増加する (35 to 85 Ω) ことを確認した。この抵抗増加は既報の $\text{Li}_{6.0}(\text{PS}_4)(\text{S}_{1.0}\text{Cl}_{1.0})$ を用いた時と比べても小さい (50 to 150 Ω) ことがわかった。また充放電前後で電池ペレットを抜き出し XRD 測定を行ったところ、少なくとも 50 サイクルの充放電前後で、正極合材すべての混合比率にて結晶性の不純物は生成していないことを確認した。 Li_3PS_4 は $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ と充放電によって、活物質と電解質界面で電解質が酸化することが知られている。電解質は異なるが、 Li_3PS_4 同様、充放電に伴って活物質との界面で形成する酸化物が非晶質であり、抵抗上昇に起因すると推定した。 $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を用いた全固体電池で、正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を用いる際、充放電によって、活物質と固体電解質界面の反応により非晶質物質の生成を伴い抵抗値が上昇するが、他のアルジロダイト構造を持つ硫化物固体電解質と比較すると高い安定性を持つことを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を用いた全固体電池を更に高容量化することを目的とした。前述した電池では容量が 140 mAh/g であり理論容量である 180 mAh/g に到達していない。この要因として、高イオン伝導性を示す $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を固体電解質として用いているために正極合材のイオン伝導度は十分高いが、電子伝導度が不足している可能性があることに注目し、電子伝導性を正極合材に付与するために導電助剤である C(アセチレンブラック) を加えて、高容量化を目指した。活物質 50 vol%(70 wt%)、電解質 50 vol%(30 wt%) 比率の時に助剤の量を (0 to 25 vol%) 変化させたところ、正極合材の電子伝導度は導電助剤の量に従って上昇し、目的の電子伝導度向上に効果があることを確認した。導電助剤添加量 5 vol% で理論容量同等の 175 mAh/g を示し、50 サイクル後も容量維持率 90 % 以上と、高い容量および容量維持率を示すことを確認した。さらに、この電池の 50 サイクル前後でのインピーダンスを測定したところ、抵抗成分の増加は大幅に緩和される (53 to 56 Ω) ことが分かった。以上から、高イオン伝導性を示す $\text{Li}_{5.4}(\text{PS}_4)(\text{S}_{0.4}\text{Cl}_{1.0}\text{Br}_{0.6})$ を用いた全固体電池で、正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ を用いる場合は電子伝導性が正極合材で不足しているため、高容量化するためには導電助剤が必要であることを明らかにした。

最後に第 5 章では本論文の内容を総括した。