



2023年10月3日

短時間合成可能な硫化物固体電解質材料の多様化に成功

～高イオン伝導性 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の高速合成～

<概要>

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学専攻の博士前期課程 小川 海斗、博士後期課程 蒲生 浩忠（ともに、2023年3月修了）、草場 育代 研究員、引間 和浩 助教、松田 厚範 教授らの研究グループは、全固体リチウムイオン二次電池用 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の高速合成に成功しました。本手法は、アセトニトリル(ACN)とテトラヒドロフラン(THF)、微量のエタノール(EtOH)の混合溶媒に、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の出発原料である Li_2S 、 P_2S_5 、 GeS_2 とともに硫黄(S)を過剰に添加することで、従来では3日間程度必要だった総合成時間を7.5時間まで短縮しました。本手法によって得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は、25 °C で 1.6 mS cm^{-1} の高いイオン伝導性を示しました。本研究結果は、*Chemical Communications* に2023年5月2日付けでオンライン公開されました。

(<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/cc/d3cc01018j>)

なお、論文掲載後も改良を進めており、構造解析や全固体電池特性評価などを進めています。それらについて、2023年11月28日～30日に行われる第64回電池討論会（講演番号：1A08）にて発表予定です。

<詳細>

難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は、高い安全性や高出力特性を有するため、電気自動車(EV)用次世代電池として期待されています。全固体電池のEVへの適用に向けて、優れたイオン伝導性と可塑性を示す硫化物固体電解質の材料開発がこれまで活発に進められてきました。しかし、硫化物固体電解質は大気中で不安定であり、合成プロセスで雰囲気制御を必要とするため、低コストかつ量産に適する液相合成手法の確立が求められています。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質は高いイオン伝導性を示すため、全固体電池用固体電解質の有力候補です。しかし、従来の液相合成では不溶性 Li_3PS_4 中間体の形成が律速となるなど、長い反応時間(3時間以上)を必要とすることが課題でした。そのような背景の中、これまで当研究グループでは、可溶化剤として過剰な硫黄、有機溶媒としてアセトニトリル(ACN)とテトラヒドロフラン(THF)、微量のエタノール(EtOH)を用いた混合溶媒を用いることで、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ や $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ などの短時間合成に成功しました。本研究ではその液相合成手法を応用して、室温で高イオン伝導性を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を過剰の硫黄及び ACN-THF-EtOH 混合溶媒を用いて、短時間合成することができました。

本手法の反応メカニズムを解明するために、紫外可視(UV-Vis)分光法により前駆体溶液の状態を調査しました。その結果、 S_4^{2-} 、 S_6^{2-} 、 $\text{S}_3^{\cdot-}$ などの多硫化リチウムが形成していることが分かりました。よって、本手法における反応は以下のステップで進行すると考えられます。

まず、Li イオンが高極性溶媒である EtOH と強く配位し、多硫化物イオンが Li イオンから遮蔽されることで、高い反応性を有する $S_3^{\cdot-}$ ラジカルアニオンが安定化します。生成された $S_3^{\cdot-}$ が P_2S_5 や GeS_2 を攻撃することで P_2S_5 のケージ構造が開裂、 GeS_2 の結合が切断され、反応が進行します。その反応により形成したチオリン酸リチウムは、高い溶解性を有する ACN と THF の混合溶媒中に溶解するため、非常に短い時間で均一な前駆体溶液が得られたと考えられます。結果として、反応過程でボールミリングや高エネルギー処理を必要とせず、最終生成物である $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を総合成時間 7.5 時間で調製することができました。本手法により得られた $Li_{10}GeP_2S_{12}$ のイオン伝導性は 25 °C で 1.6 mS cm^{-1} であり、高いイオン伝導性を示すことが明らかになりました。

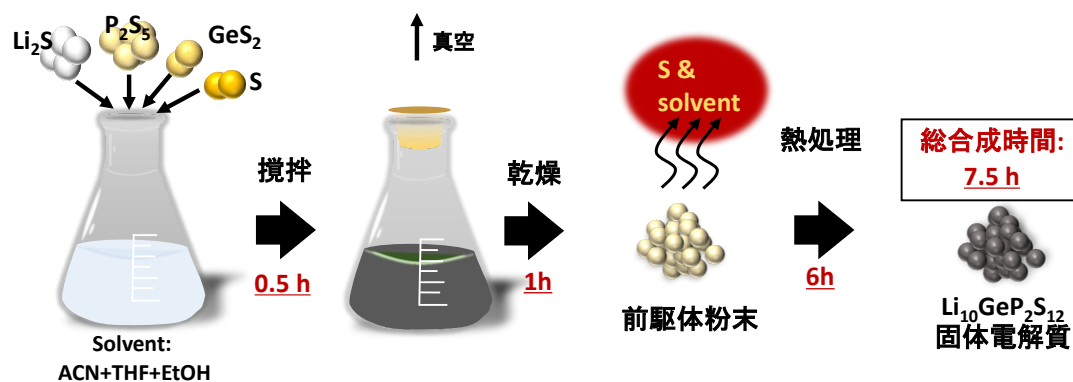
<今後の展望>

研究グループは、本研究で構築した全固体電池用硫化物固体電解質の低コスト液相合成法は、全固体電池を搭載した EV 実用化にとって重要な技術になると考えています。また、本研究では、硫化物固体電解質として $Li_{10}GeP_2S_{12}$ に注目しましたが、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 以外の高いイオン伝導性硫化物固体電解質の合成へも展開させていきます。

<論文情報>

Kazuhiro Hikima, Kaito Ogawa, Hirotada Gamo, and Atsunori Matsuda, $Li_{10}GeP_2S_{12}$ solid electrolytes synthesised via liquid-phase methods, *Chemical Communications*, **59**, 6564-6567 (2023).

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の SOLiD-EV (JPNP 18003)、JSPS 科研費新学術領域研究 蓄電固体界面科学 (JP22H04614) の助成により実施されました。



図：本手法における $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の反応プロセス
本手法の $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の液相合成工程を示す。



本件に関する連絡先
 広報担当：総務課広報係 岡崎・高橋
 TEL：0532-44-6506 FAX：0532-44-6509