

論文 / 著書情報

Article / Book Information

題目(和文)	Siを骨格元素とする硫化物固体電解質の液相合成
Title(English)	
著者(和文)	伊藤智裕
Author(English)	Tomohiro Ito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12895号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,荒井 創,東 正樹,館山 佳尚,鈴木 耕太,菅野 了次
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12895号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	伊藤 智裕		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Si を骨格元素とする硫化物固体電解質の液相合成」と題し、硫化物固体電解質の液相合成において組成領域を拡張し、新たな知見をもたらした。 第 1 章「序論」では、簡便な液相合成は、硫化物固体電解質を次世代電池として期待される全固体 Li イオン電池へ実用化する上での課題である量産化を実現し得るが、Si を骨格元素とする高 Li 伝導性の硫化物は、原料の有機溶媒への溶解性が乏しく液相法の適用が進んでいないことを説明した。本研究では SiS₂ 原料の有機溶媒中での溶解性、及び反応性を明らかにした上で、Si を骨格元素とする高 Li 伝導性硫化物まで液相合成の組成領域拡張と、液相合成品の特徴が電気化学特性に及ぼす影響の調査を目的としたことを記述した。 第 2 章「実験手法」では、硫化物固体電解質の液相合成、固相合成の手順、そして、得られた試料の元素分析、物性評価、及び電気化学評価の手法について述べた。 第 3 章「Si を含む均一溶液の作製と各種挙動」では、有機溶媒中への SiS₂ の溶解条件と、得られた均一溶液が形成する構造ユニットについて記述した。これまで有機溶媒への溶解条件が見つかっていなかった SiS₂ が、Li₂S: SiS₂ = 1: 2 の mol 比にて、アセトニトリル (ACN) 中で高い溶解性を示すことを見出した。得られた均一溶液 (Li-Si-S 均一溶液) は、液中で可溶な中間体であるアダマンタン型の Si₄Si₁₀⁴⁺ ユニットを形成することが、²⁹Si NMR 測定、Raman 測定、及び Li-Si-S 均一溶液が各元素の mol 比 (Li: Si: S = 1: 1.04: 2.56) から示唆された。そして、Li-Si-S 均一溶液を液相合成に応用する上での重要な性質として、Li イオン化合物と混合しても新しい結合を形成することなく均一溶液の安定性が高いことが Raman 測定から示唆され、テトラヒドロフラン、酢酸エチルでも ACN と同様に SiS₂ が溶解した均一溶液が得られ、非プロトン性極性溶媒の中では、溶解性に対する溶媒種への依存が無いことを確認した。 第 4 章「Si を含む均一溶液を用いた Li-Si-P-S-Cl 系 LGPS 型固体電解質合成」では、Si を骨格元素とする硫化物固体電解質までの組成領域拡張と、液相合成品の特徴が電気化学特性に及ぼす影響について記述した。これまで液相法の適応が進んでいなかった Si を骨格元素とする高 Li 伝導性の硫化物として、超イオン伝導体である Li₁₀GeP₂Si₁₂ (LGPS) 型相を示す Li-Si-P-S-Cl 系 LGPS 型固体電解質 (LSiPSCI) の液相合成を試みた。Li-Si-S 均一溶液を用いた精密な組成制御と、過剰 S 量の調整にて LSiPSCI を単相で得るために必要な合成条件を見出し、仕込み組成を Li_{10.02}Si_{11.47}P_{1.56}Si_{11.7}Cl_{0.3} とすることで、298 K でのイオン伝導度が 6.6 mS cm⁻¹ と高い値を示す液相合成品 (L-LSiPSCI) の合成に成功した。 従来の機械混合を経由した固相合成品 (S-LSiPSCI) のイオン伝導度 (8.8 mS cm⁻¹) と差が見られたが、この違いは L-LSiPSCI の粒間抵抗が S-LSiPSCI より 2.4 倍大きい値を示すことに由来することを、190 K でのインピーダンス測定から明らかにした。L-LSiPSCI が高い粒間抵抗を示した理由は、SEM 観察、及び Raman 測定と酸素気流中燃焼-NDIR 法によりそれぞれ明らかにした、多数の粒子界面や細孔が存在する粒子形態、及び炭化物の存在が、バルク結晶部分の間の Li イオン伝導の障害となるためと推察した。一方で、L-LSiPSCI を全固体電池の固体電解質に適応したところ、S-LSiPSCI を用いた場合と比べ正極層由来の抵抗成分にわずかな改善が見られ、液相合成品の特徴的な粒子特性が、固体電解質を正極層で用いる際の利点となり得ることが示唆された。 第 5 章「総括」では、本論文を総括した。有機溶媒中で SiS₂ が可溶なアダマンタン型構造ユニットを形成することが示唆され、得られた Si を含む均一溶液を用いることで、Si を骨格元素とする硫化物固体電解質まで液相合成の組成領域が拡張された。そして、液相合成品が示す特徴的な粒子形態及び炭化物の存在に起因する、固相法の試料とは異なる電気化学特性を明らかにした。本研究で構築した合成技術は、Si 元素を含む様々な硫化物固体電解質の液相合成に展開可能であり、また得られた成果は液相合成品ならではの使い方を考える上での指針となる。
--

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	伊藤 智裕		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Simple liquid-phase synthesis can realize large-scale production, which is key to practical application of sulfide solid electrolytes in all-solid-state Li-ion batteries. However, high Li-conducting sulfides composed of Si as a framework element have not been applied to the liquid-phase method due to the low solubility of raw materials in organic solvents. In this study, the solubility and reactivity of SiS₂ raw material in organic solvents was examined, and the chemical compositional space of liquid-phase synthesis was extended to high Li-conducting sulfides composed of Si as a framework element. Consequently, the characteristics of the liquid-phase synthesized sample were revealed and their effects on electrochemical properties were investigated.

SiS₂ was found to be highly soluble in acetonitrile at a specific SiS₂: Li₂S molar ratio of 2: 1. The analysis of chemical bonding suggested that a soluble intermediate, namely the adamantane-type Si₄Si₁₀⁴⁺ unit, formed in the homogeneous solution. Liquid-phase synthesis was attempted for the Li₁₀GeP₂S₁₂-type phase in the Li-Si-P-S-Cl system (LSiPSCl), which is a high Li-conducting sulfide composed of Si as a framework element. Synthetic conditions to obtain LSiPSCl in a single phase were found by the precise composition control using homogeneous solutions and adjustment in the excess S amount. A liquid-phase sample (L-LSiPSCl), which was obtained at the nominal composition of Li_{10.02}Si_{11.47}P_{1.56}S_{11.7}Cl_{0.3} in the sample preparation, showed a high ionic conductivity of 6.6 mS cm⁻¹ at 298 K. In the L-LSiPSCl sample powder, numerous particle interfaces, pores, and carbides were observed more clearly than in the solid-phase sample. Electrochemical tests suggested that while these morphological features act as an obstacle for Li-ion conduction at the boundaries between the bulk crystalline particles, they can be advantageous for the use as the solid electrolyte in the cathode layer.

The synthesis techniques developed in this study are applicable to the liquid-phase synthesis of various sulfide solid electrolytes containing Si element, and the obtained results provide a guideline for the unique usage of liquid-phase synthesized samples.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).