

硫化物全固体電池湿式プロセス用溶媒の検討

Comprehensive Study of Solvents for Wet Process Applied to Sulfide-based All Solid State Battery

銭 朴¹
Pu QIAN
前 山 裕 登²
Hiroto MAEYAMA

酒 井 洋²
Hiroshi SAKAI
古 田 照 実²
Terumi FURUTA

小 川 篤²
Atsushi OGAWA

要 旨

硫化物全固体電池の湿式プロセスを構築するにあたり、それに適した溶媒を探索する必要性から、固体電解質と溶媒の反応性を系統的に検討した。高いリチウムイオン伝導性を示すハロゲンドーピング型アルジロダイト固体電解質は、極性基を有しない炭化水素化合物とは反応しなかった。一方、エーテル類、エステル類、ケトン類、およびニトリル類はそれぞれの極性基に存在する酸素原子と窒素原子が固体電解質と強く相互作用し、電解質中のリチウムイオンと錯体を形成することが想定されたが、アルキル鎖長が炭素数4の溶媒は、錯体の形成が見られず、固体電解質のイオン伝導度を著しく低下させることはなかった。アルキル鎖が長くなることにより、溶媒分子中の配位酸素原子のアプローチ可能な表面積が減少することにより、溶媒が固体電解質の表面にアプローチすることが阻害されたためであると考えられ、溶媒の探索指針として、アルキル基の鎖長を炭素数4以上とすることで湿式プロセス実用化の方向性が得られた。

ABSTRACT

In the process of creating a wet process for a sulfide-based all solid state battery, it was necessary to search for suitable solvents. A systematic examination was therefore made of solid electrolytes and the reactivity of solvents. A halogen-doped argyrodite solid electrolyte that shows high lithium-ionic conductivity did not react with a hydrocarbon compound containing no polar group. With ethers, esters, ketones, and nitriles, however, the oxygen atoms and nitrogen atoms in their respective polar groups interact strongly with the solid electrolyte and were expected to form complexes with the lithium ions in the electrolyte. However, solvents having an alkyl chain length with a carbon number of four were not found to form complexes and the ionic conductivity of the solid electrolyte had not been markedly diminished. This is thought to occur because the increase in length of alkyl chains decreases the surface area accessible to coordinating oxygen atoms in the solvent molecules, thereby inhibiting the approach of the solvent to the surface of the solid electrolyte. Setting the carbon number of four or greater for the alkyl group chain length as a solvent search index yielded a direction to pursue for practical application of a wet process.

1. まえがき

リチウムイオン電池は電気エネルギー貯蔵デバイスにおいて、高いエネルギー密度と出力密度が両立するため、携帯型電子デバイスへの応用のみならず、電動自動車への応用も広がっている⁽¹⁾。同時に、さらなる高エネルギー密度、高出力密度および高い安全性をあわせもつエネルギー貯蔵デバイスの探求は常に続いており⁽²⁾、その候補の一

つとして全固体電池が注目されている。特に硫化物固体電解質はリチウムイオンの輸率が1であり⁽³⁾、しかも現行のリチウムイオン電池用電解液と同等以上のイオン伝導度を有する⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。そのため、次世代電池材料の候補として、硫化物固体電解質とともに実用化を目指す研究がなされている⁽⁷⁾。

全固体電池の作製法は乾式法と湿式法に分類することができる。実験室レベルの小規模試験では溶媒を使用しない

¹ 先進技術研究所, 博士 (工学)

E-mail: boku_sen@jp.honda

² 先進技術研究所

乾式法が適用され、粉体を直接プレスして電池を作製している^{(4), (5)}。一方、工業的生産においては現在のリチウムイオン電池製造には大型ミキサーを使用した、スラリー調製、ロール・トゥ・ロールの塗工・乾燥・プレス工程を含む湿式法が採用されている。そのため全固体電池の製造にも生産性の向上とコスト低減が期待できる湿式法の適用が期待されている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。しかしながら、湿式法を用いた場合、硫化物固体電解質が極性の大きい溶媒と反応するという課題が残っている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁷⁾。湿式法に使用する溶媒は高分子バインダーを溶解する役割と、構成材を分散する役割も兼ねるため、極性溶媒の使用も想定される^{(9), (10)}。そのため、硫化物固体電解質と反応しないあるいは反応性が弱い極性溶媒が求められている^{(8), (17)}。

極性溶媒と固体電解質の反応は一種の固液界面反応と理解することができる。このタイプの反応は溶媒分子の固体電解質表面へのアプローチ、溶媒分子と固体電解質の反応、および反応生成物の溶媒への溶解などのステップを経て進行する^{(18), (19)}。極性基が固体電解質中のリチウムイオンと反応することがわかっているが、固体電解質表面へのアプローチを阻害すれば、反応が阻害できると予想される。この場合、溶媒分子が持つ無極性のアルキル基が、極性を示す固体電解質表面と反発しあうことが予想され⁽²⁰⁾、立体障害として溶媒分子のアプローチを阻害すると期待される。

今まで報告された溶媒と固体電解質の相互作用の研究に溶媒のドナー数⁽⁸⁾あるいはSP値⁽¹⁰⁾を極性の指標とする報告がある。しかし、溶媒の極性基と硫化物固体電解質との反応メカニズムを明らかにし、反応を阻害する因子に言及したものはまだ見当たらない。

そこで本論文では、硫化物固体電解質と反応しないあるいは反応性の低い溶媒を探索することを目的とし、溶媒分子内の極性基と固体電解質の反応メカニズムを明らかにし、アルキル基が立体障害として機能することを実験および計算科学の手法で実証したことを報告する。

2. 実験

2.1. 材料

固体電解質には化学式 $\text{Li}_{7-y}\text{PS}_{6-y}\text{X}_y$ ($\text{X} = \text{Cl or Br}$, $0 < y < 2$) で表されるハロゲンドープ型アルジロダイト化合物を使用した⁽⁶⁾。溶媒分子内の極性基と固体電解質の反応メカニズムを明らかにし、アルキル鎖の立体障害を明らかにするために、Fig. 1 に示す5 カテゴリー計14種類の化合物を溶媒として浸漬試験に使用した。カテゴリー I はエーテル類であり、酸素の数と側鎖アルキル鎖のかさ高さの効果を検討するために Fig. 1 図中の (1) から (4) の化合物を使用した。カテゴリー II のエステル類は側鎖の立体障害を検討するために、カルボン酸側の炭素数が2と4のもの、

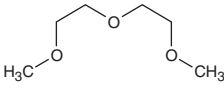
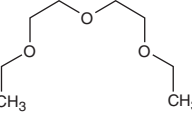
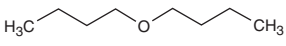
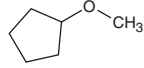
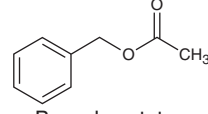
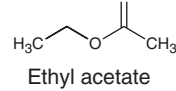
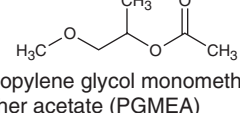
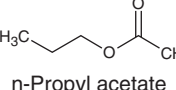
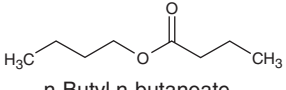
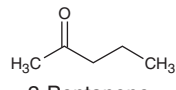
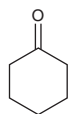
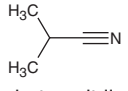
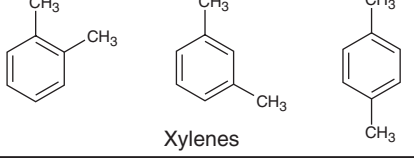
No.	Solvents	Chain length of side groups		
(1)	 Diethylene glycol dimethyl ether	C1	C1	I
(2)	 Diethylene glycol diethyl ether	C2	C2	
(3)	 Dibutyl ether	C4	C4	
(4)	 Cyclopentyl methyl ether	C5	C1	
(5)	 Benzyl acetate	-	C2	II
(6)	 Ethyl acetate	C2	C2	
(7)	 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)	C1	C2	
(8)	 n-Propyl acetate	C3	C2	
(9)	 n-Butyl n-butanoate	C4	C4	
(10)	 2-Pentanone	C1	C3	III
(11)	 Cyclohexanone	-	-	
(12)	 Cyclopentanone	-	-	IV
(13)	 Isobutyronitrile	C4	0	
(14)	 Xylenes			V

Fig. 1 Solvents used for immersion tests

アルコール側のアルキル鎖の炭素数が2から4のものを検討した [Fig. 1 図中の (5) から (9)]. カテゴリーⅢのケトン類については、鎖状のものと環状のものの違いを検討した [Fig. 1 図中の (10) から (12)]. カテゴリーⅣのニトリル類 [Fig. 1 図中の (13)] についてはニトリル基と固体電解質の相互作用を検討するために用いた. カテゴリーⅤの芳香族炭化水素は低極性溶媒として検討した. 溶媒として使用された化合物はそれぞれの市販試薬をモレキュラーシーブで脱水した後に蒸留したものを使用した. すべての溶媒中の残存水分量は 30 ppm 未満であった. キシレン [Fig. 1 図中の (14)] の市販品は異性体の混合物であり, o-, m-, p- キシレンが含まれていたが, キシレンと記述する. 以下文中では溶媒を Fig. 1 図中の番号で記述する.

2.2. 溶媒と固体電解質の反応性評価

溶媒と固体電解質の反応性を評価するための, 溶媒浸漬試験は次のようにおこなった. アルゴンガスで常時パージされているグローブボックスの中で, 固体電解質 2 g と溶媒 4 g をガラス容器中で混合した後, 12 時間静置した. その後, 混合物をガラスチューブオープンに移し, 溶媒を減圧でとり除いた. すべての操作は大気非曝露で実施した.

溶媒浸漬試験前後の固体電解質の性能を評価するため, それらのイオン伝導度を測定した. 内径 10 mm のジルコニア製チューブ内で固体電解質の圧粉ペレットを作製し, 交流インピーダンス法でイオン伝導度を測定した. 交流インピーダンス測定時の印加電圧は 10 mV, 周波数は 1 MHz から 0.1 Hz の範囲であった. 溶媒浸漬試験後の固体電解質の伝導度値を浸漬前のものの値で割った数値を伝導度維持率とした.

2.3. 赤外吸収スペクトル

溶媒分子による固体電解質の分解反応は, 溶媒分子中の極性基の固体電解質への配位, それに後続する配位した中間体が溶媒へ溶解することによって生じると考えられる⁽¹⁵⁾ -⁽¹⁷⁾. これらの反応過程を検証するために, 固体電解質を各溶媒にそれぞれ浸漬した後, 真空乾燥する前後の赤外吸収スペクトル (IR spectra) を測定した. 極性基が固体電解質中のリチウムイオンと配位した場合, その赤外吸収バンドのシフトが予想される^{(21), (22)}. また, 配位した中間体が溶媒へ溶解することにより, 固体電解質の骨格構造が破壊され, 固体電解質の吸収バンドの変化も予想される. 測定は Bruker 社製 TENSOR 37 赤外分光光度計を用い, ダイヤモンド全反射アタッチメント Platinum ATR を用いて実施した. サンプルのセッティングおよび測定はオリジナルの気密サンプル室を使用し, 大気非曝露で実施した.

2.4. ガスクロマトグラフィ質量分析

溶媒の分解反応を評価するため, 溶媒のガスクロマトグ

Table 1 Calculation conditions of DMol³

Basis function	dnp
Pseudopotential	None (All electron)
Functional	GGA-blyp
Orbital cutoff length	3.7 Å
SCF tolerance	1 x 10 ⁻⁶

ラフィ質量分析 (GCMS) をおこなった. 測定には株式会社島津製作所製 GCMS-QP2010 Ultra を用いた. カラムには RESTEK Rtx-5MS, 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 被膜厚さ 0.25 μm のガラスキャピラリーカラムを使用し, キャリアーガスには He ガスを使用した. 化合物の同定は装置付属解析ソフト GCMS solution Ver.2.70 の NIST08 ライブラリーを用いておこなった. 試験の過程で混入した不純物のピークは分析結果から除外した.

2.5. 計算科学による配位酸素原子の反応性の見積もり

溶媒分子が固体電解質表面へのアプローチを阻害するアルキル鎖の立体障害の影響を明確にするために, 溶媒分子中の配位酸素原子がアプローチ可能な表面積を分子モデル構造から見積もった. 分子モデルの構造決定には Materials Studio 2020 の第一原理電子状態計算プログラムである DMol³⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾ を用いた. 主な計算条件は (Table 1) に示した. 決定された分子構造に対しアプローチ可能な配位酸素原子の表面積を Connolly surface⁽²⁵⁾ (Fig. 2), すなわち球体原子で表した分子モデル上をプローブとする球体を接触させながら転がした時にプローブとする球体が描いた軌跡を表面積とするもの, の考え方をもとに見積もった. この見積もりは Python 言語を用い, 自ら開発したプログラムコードを作成して計算を実施した. 立体障害の影響を検討するため, 計算対象を Fig. 1 図中カテゴリーⅡのエステル類 (6), (8), (9) とカテゴリーⅢのケトン類 (10) とした.

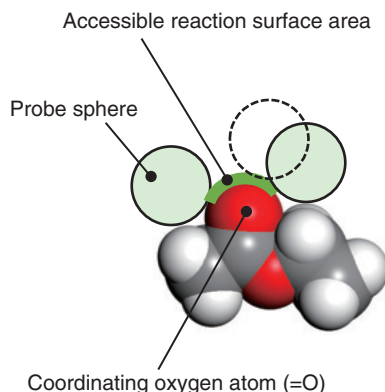


Fig. 2 Accessible reaction surface area based on Connolly surface

3. 結果

3.1. 溶媒浸漬試験の結果

浸漬後の固体電解質のイオン伝導度測定の結果を Fig. 3 に示す。浸漬前の固体電解質のイオン伝導度に対する浸漬後のもののイオン伝導度維持率を棒グラフで示している。カテゴリー I のエーテル類の中では、ジブチルエーテル [Fig. 1 溶媒 (3)], カテゴリー II のエステル類の *n*- 酪酸 *n*- ブチル [Fig. 1 溶媒 (9)], カテゴリー IV のイソブチロニトリル [Fig. 1 溶媒 (13)], およびカテゴリー V の低極性溶媒であるキシレン [Fig. 1 溶媒 (14)] に浸漬したものが 98% 以上の維持率を示した。また、カテゴリー I のエーテル類のシクロペンチルメチルエーテル [Fig. 1 溶媒 (4)] とカテゴリー II のエステル類の酪酸 *n*- プロピル [Fig. 1 溶媒 (8)] に浸漬したものがそれぞれ 87% と 79% の維持率を示した。これらとは対照的に、カテゴリー I のエーテル類のジエチレングリコールジメチルエーテル [Fig. 1 溶媒 (1)], カテゴリー III のケトン類のシクロヘキサノン [Fig. 1 溶媒 (11)], シクロペンタノン [Fig. 1 溶媒 (12)] に浸漬したものは、イオン伝導性をほとんど示さなかった。そのほかの溶媒を用いた場合はイオン伝導度維持率が 17% から 47% の間であった。

本研究で使用した固体電解質は薄いベージュ色の粉末であった。Fig. 4 にいくつかの溶媒に浸漬した固体電解質の写真を示す。酪酸エチル [Fig. 1 溶媒 (6)] に 12 時間浸漬したものは溶媒が黄色くなり、粉末が褐色に変色した [Fig. 4 図中 (6)]。溶媒 (9), 溶媒 (13) に 12 時間浸漬した結果、溶媒がそれぞれ薄い黄色と薄い青色になったが、固体電解質の色はほぼ変化しなかった [Fig. 4 図中 (9), (13)]。溶媒 (11) に固体電解質を浸漬したものは溶媒が黄色くなり、粉末が粘性のあるペースト状に変化した [Fig. 4 図中 (11)]。写真を示さないが、ほかの溶媒に浸漬したものは、イオン伝導度維持率が低いものに变色や粘性の増加などの変化が見られる傾向があった。

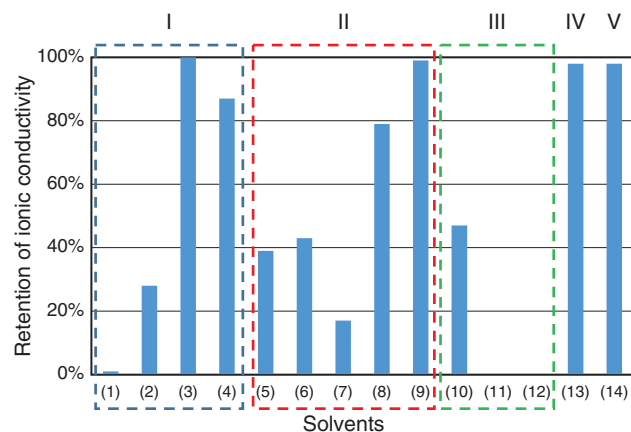


Fig. 3 Retention of ionic conductivity of solid electrolyte after immersion tests

3.2. 乾燥前の固体電解質の赤外吸収スペクトル

極性基の効果とアルキル鎖の立体障害の効果を比較するために、カテゴリー I と II からそれぞれ 2 種類、カテゴリー III から 1 種類の計 5 種類の溶媒の結果を比較した。Fig. 5 に溶媒と浸漬前後の固体電解質のスペクトルを上下に並べて比較した。浸漬試験後固体電解質のイオン伝導度が大きく低下した溶媒 (1) と溶媒 (6) は、浸漬前のものと比較して大きな変化が見られた [Fig. 5(a), (c)]。溶媒 (1) の場合 [Fig. 5(a)], 溶媒の吸収ピークのほとんどが分裂し、溶媒分子が固体電解質に配位していることが示唆された⁽²²⁾。また、560 cm^{-1} にある固体電解質の P-S 結合に由来する吸収のシフト⁽²⁶⁾が見られ、固体電解質骨格に変化が起きていることが示唆された。溶媒 (6) の場合 [Fig. 5(c)], 560 cm^{-1} の固体電解質の P-S 結合に帰属されるピークがブロードになり (○印), また、溶媒に由来するピークの中、酪酸エチルの C=O 結合に帰属されるピーク (1736 cm^{-1}) がショルダーピーク (1707 cm^{-1} , ▼印) を持つようになった。これは溶媒の一部が固体電解質成分に配位していることを示唆している⁽²¹⁾。また、カテゴリー III の溶媒 (12) を用いた場合 [Fig. 5(e)], 溶媒と固体電解質の吸収ピークよりも、 H_2O に由来する一連のピーク (▼印) の強度が大きかった。このことから、溶媒と固体電解質の分解および H_2O の生成が推定できる。

これらとは対照的に、溶媒 (3) [Fig. 5(b)], 溶媒 (9) [Fig. 5(d)] を溶媒に使用した場合、溶媒分子の固体電解質への配位および固体電解質分子の骨格崩壊によるスペクトルの変化は見られなかった。グラフは示さないが、溶媒 (13) および溶媒 (14) を用いた場合でもスペクトルに変化は見られなかった。

3.3. 乾燥状態の固体電解質の赤外吸収スペクトル

溶媒浸漬前の固体電解質および各溶媒にそれぞれ浸漬した後、真空乾燥後、すなわち揮発成分と不揮発成分を分離した後のものの赤外吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。固体電解質 ($\text{Li}_{7-y}\text{PS}_{6-y}\text{X}_y$, $0 < y < 2$) 分子中の P-S 結合に帰属される吸収が 560 cm^{-1} にメインピーク (▽印) として現

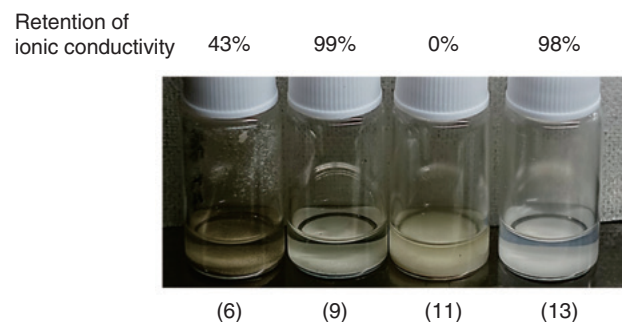


Fig. 4 Photographs of solid electrolyte immersed in solvents (6), (9), (11), and (13)

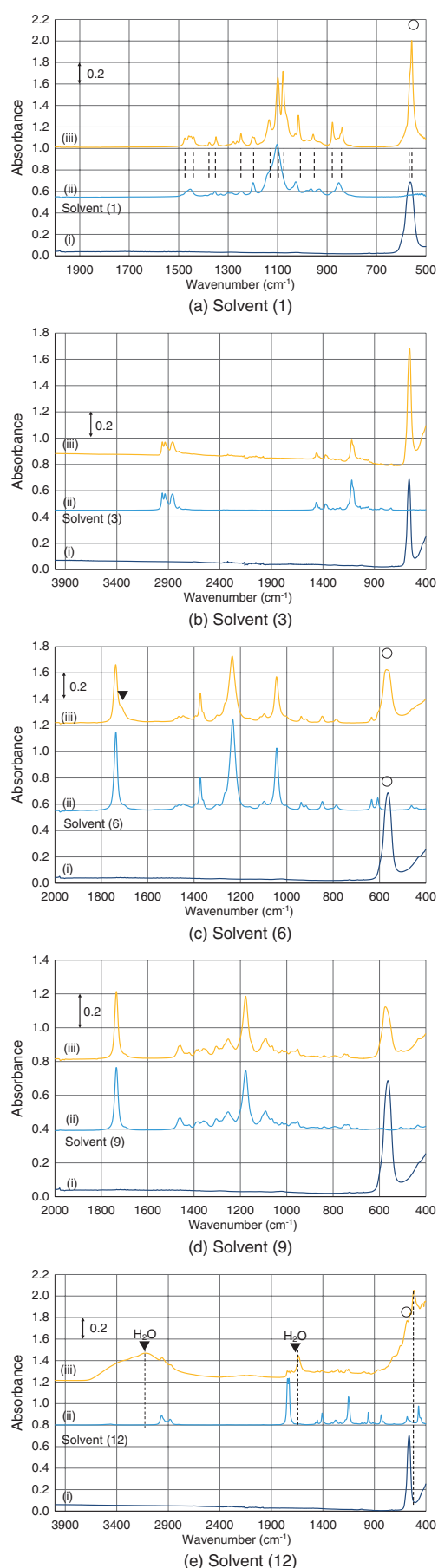


Fig. 5 Infrared absorption spectra of argyrodite solid electrolyte (i), solvents (ii), and wet electrolytes after immersion tests (iii)

れた⁽²⁶⁾。一方、Li-S や Li-X 結合の吸収は 250 cm^{-1} の遠赤外領域に現れるため、ここでは省略する。また、 1033 cm^{-1} に P-O 結合に帰属される小さいピーク (●印) が確認された⁽²⁷⁾。

Fig. 6 図中に示す溶媒 (1) に浸漬した後の固体電解質の赤外吸収スペクトルは、 560 cm^{-1} のメインピークが 563 cm^{-1} と 574 cm^{-1} の二つに分裂し Fig. 6(a) (◆印)、アルジロダイト骨格の分解が示唆された。また、 800 から 1500 cm^{-1} の範囲において新たなピークが多数現れ、分解生成物の存在が示唆された。同じカテゴリー I に帰属する溶媒 (3) は、浸漬・乾燥後も赤外吸収スペクトルに変化がほとんど見られず [Fig. 6 図中 (3)], 固体電解質の溶媒による分解が起きていないと考えられる。この溶媒は浸漬後も固体電解質のイオン伝導度は低下しなかった。これ以外の溶媒では、溶媒 (13) [Fig. 6 図中 (13)], および溶媒 (14) [Fig. 6 図中 (14)] に浸漬したものに顕著な変化が認められず、これらの溶媒に浸漬後も固体電解質のイオン伝導度が 98% 以上維持されていた。

次にカテゴリー II に属する 2 種類のエステル、溶媒 (6) と溶媒 (9) に浸漬後の固体電解質のスペクトルを比較する。エステル分子中、アルコール側とカルボン酸側の炭素

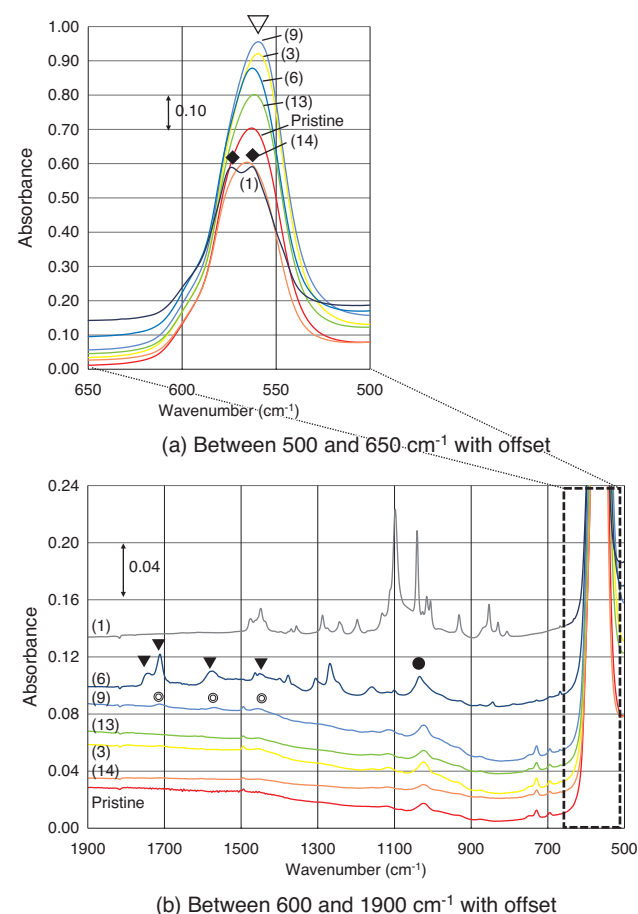


Fig. 6 Infrared absorption spectra of argyrodite solid electrolyte before and after immersion tests in solvents (1), (3), (6), (9), (13), and (14)

数がともに2である溶媒(6)のスペクトル[Fig. 6 図中(6)]には、 560 cm^{-1} のメインピークに変化は見られなかった。しかし 1743 , 1711 , 1574 , 1451 cm^{-1} に新しいピーク(▼印)が現れ、 1033 cm^{-1} (●印)の吸収強度が増大した。 1743 cm^{-1} の吸収は残留溶媒のエステル結合に帰属でき、 1711 cm^{-1} の吸収は溶媒分子が固体電解質に配位している状態と帰属できる⁽²¹⁾。残りの 1574 cm^{-1} の吸収はエステルの加水分解生成物である酢酸リチウム塩に帰属できる。 1451 cm^{-1} のブロードなショルダーピークと 1033 cm^{-1} の吸収(●印)はP=OあるいはP-O-Liに帰属できる⁽²⁷⁾。また、 1100 から 1400 cm^{-1} の範囲内に帰属できていないピークが数本あったが、分解生成物のものと推定される。これらの結果から、溶媒(6)に固体電解質を浸漬することにより、エステル分子の一部が固体電解質と配位し、固体電解質の一部を分解したが、メインの骨格は保たれていると推定される。

アルコール側とカルボン酸側の炭素数がともに4である溶媒(9)に浸漬した固体電解質はイオン伝導度が99%維持していることは前述のとおりである。その赤外吸収スペクトルは 560 cm^{-1} のメインピークに変化が見られず、[Fig. 6(a) 図中(9)]。1707および1562, 1438 cm^{-1} に新しい吸収が見られ[Fig. 6(b) 図中(9)(◎印)]、それぞれ硫化物固体電解質に配位した溶媒分子と加水分解生成物であるn-酢酸リチウム塩に帰属できる。しかしこれらの吸収ピークの強度は溶媒(6)のケースに比較して弱く、配位した溶媒と加水分解生成物はわずかであることがわかった。 1748 cm^{-1} に吸収が見られなかったため、フリー溶媒の残存は認められないことが示された。

3.4. 浸漬後溶媒の質量分析

浸漬試験による溶媒の分解生成物を把握するために、浸漬後に真空乾燥により溶媒を含む揮発成分と固体電解質を含む不揮発成分を分離し、揮発成分の定性分析をGCMSでおこなった。Fig. 7に揮発成分のGCMS分析結果を示す。

カテゴリーⅠのエーテル4種類から、揮発性の溶媒分解生成物は検出されなかった。Fig. 7(a)に一例として溶媒(1)の結果を示す。一方、カテゴリーⅡのエステルからは、加水分解生成物であるアルコールが検出された。一例として溶媒(6)の結果をFig. 7(b)に示す。エタノールが検出され、浸漬試験中に加水分解の発生が推定される。この結果は赤外吸収スペクトルの結果と一致している。カテゴリーⅢのケトン類からは、それぞれのケトンのアルドール縮合生成物が検出された。溶媒(12)の例をFig. 7(c)に示す。アルドール縮合の副生成物として H_2O が発生するため、この結果は赤外吸収スペクトルの結果と一致している[Fig. 7(c)]。

一方、カテゴリーⅣの溶媒(13)[Fig. 7(d)]、カテゴリーⅤの溶媒(14)[Fig. 7(e)]の浸漬後揮発成分からは、新たな反応生成物は検出されず、浸漬試験によって溶媒が分解さ

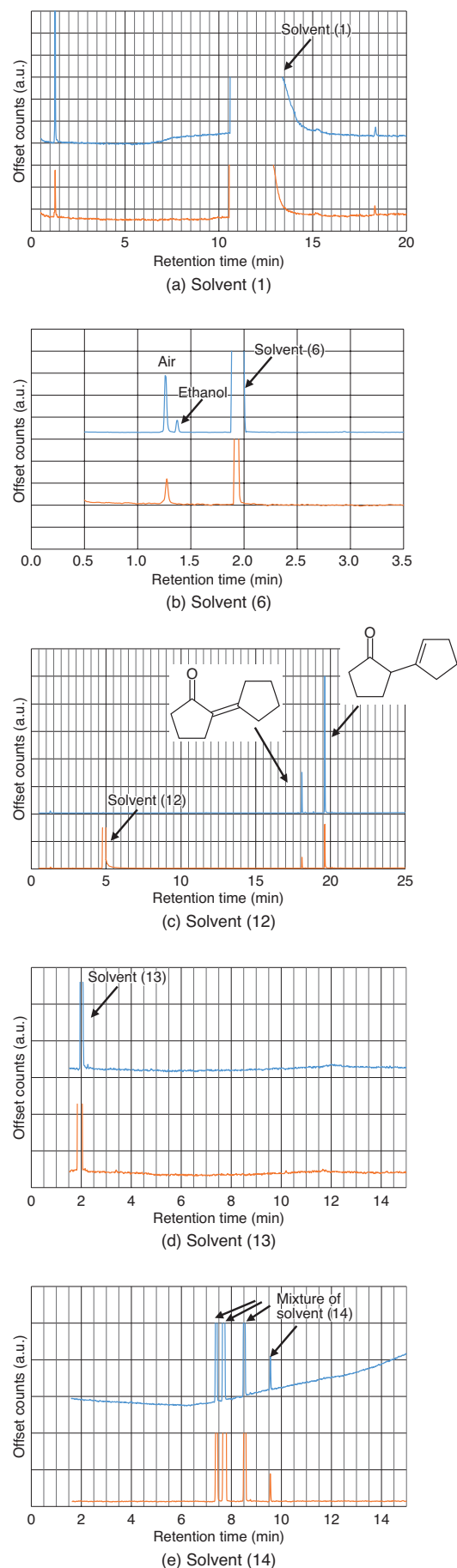


Fig. 7 GCMS chromatograms of solvents before (lower) and after (upper) immersion tests

れなかった,あるいは分解生成物が揮発性でなかったことが示された。

3.5. 配位酸素原子へアプローチ可能な表面積

計算対象としたカテゴリーⅡのエステル類(6), (8), (9)とカテゴリーⅢのケトン類(10)について, DMol³によって計算した分子構造モデルと, それから算出した配位酸素原子へアプローチ可能な表面積を Fig. 8 に示した。なお, アプローチする分子(プローブ)の大きさは半径 1.82 Å の Li 原子と固体電解質の表面の凹凸を想定した半径 10 Å の球体を仮定してそれぞれ算出している。溶媒(9)については

直線状ではない構造となる場合が想定されるため折り畳まれた構造を計算し, Fig. 8 図中(9)'として追加で計算をおこなった。アルキル鎖の折り畳まれた構造(9)'においては, 折り畳まれていない構造(9)とこの面積はわずかに異なるだけで大きな差はなかった。

この配位酸素原子へアプローチ可能な表面積は, アルキル鎖が長くなると小さくなることが示された。また, プローブ半径 10 Å の場合, 浸漬試験後の固体電解質のイオン伝導度が維持されている溶媒(9)の値が, イオン伝導度が低下した溶媒(6), (8), (10)の値の半分以下であることがわかった。

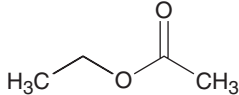
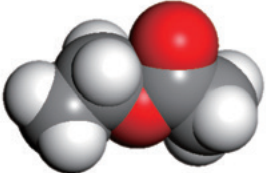
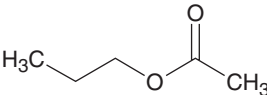
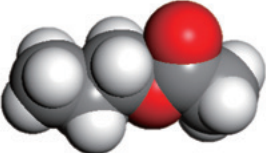
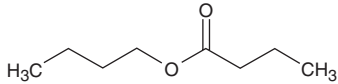
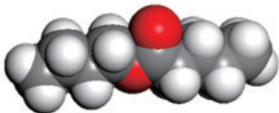
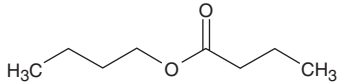
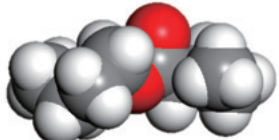
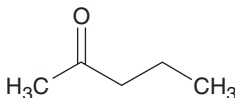
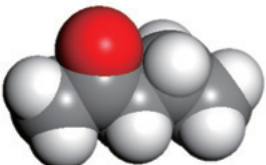
No.	Solvents	Molecular model	Reaction surface area (Å ²)		
			Probe radius 1.82 Å	Probe radius 10 Å	
(6)	 Ethyl acetate CH ₃ -C(=O)O-C ₂ H ₅		10.55	4.94	II
(8)	 n-Propyl acetate CH ₃ -C(=O)O-C ₃ H ₇		10.41	4.94	
(9)	 n-Butyl n-butoate CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C(=O)O-C ₄ H ₉		6.47	1.69	
(9)'	 n-Butyl n-butoate CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C(=O)O-C ₄ H ₉		6.31	1.53	
(10)	 2-Pentanone CH ₃ -C(=O)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		9.43	4.58	III

Fig. 8 Calculation results of molecular structure and accessible reaction surface area

4. 固体電解質と溶媒の反応メカニズム考察

脂肪族、芳香族を含む炭化水素は硫化物固体電解質と反応しないことが知られている^{(8), (10)}。本研究では、芳香族炭化水素である溶媒(14)による浸漬後、固体電解質のイオン伝導度が98%保持し、固体電解質の赤外吸収スペクトル[Fig. 6 図中(14)]と溶媒のGCMS分析[Fig. 7(e)]から反応生成物が検出されなかったなどの結果から、固体電解質と溶媒(14)は反応しなかったと考えられる。

エーテル類、エステル類、およびケトン類に含まれる酸素原子、ニトリル類に含まれる窒素原子はそれぞれの電子供与性から、リチウムイオンに配位することが知られている^{(21), (22), (28)}。また、これらの化合物の中で、アルキル鎖長が炭素数2程度のものが硫化物固体電解質中のリチウムイオンと配位して電解質成分を溶解させるあるいは膨潤させることが知られている⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾。前述のように赤外吸収スペクトルで一部の溶媒の配位が観察されていることから、本研究の条件下でも、溶媒の配位が起きていることがわかった。しかし、これらの極性基を有する化合物の中でも、固体電解質のイオン伝導度を大きく低下させたものと、ほぼ低下させなかったものが存在した。具体的には官能基の両側に炭素数4のアルキル鎖を持つ化合物は固体電解質のイオン伝導度をほぼ低下させなかったが、アルキル鎖の炭素数が2のものはイオン伝導度を大きく低下させた。これらの結果から、アルキル鎖の炭素数が4のものが、その立体障害で溶媒分子と固体電解質の反応を阻害していると推察される。

立体障害の定量化は種々の手法を用いられおり、分子のファンデルワールス半径に基づいて求めた体積を基準とする報告がある^{(32), (33)}が、本研究では配位原子が固体電解質へのアプローチのしやすさの指標として、アプローチ可能表面積を用いた。本章でアルキル鎖長が炭素数2から4のものを主な対象にし、アルキル鎖の炭素数と表面積の関係で議論する。

4.1. 固体電解質とエーテル類との反応機構

エーテル分子中の酸素はその電子供与性から、リチウムを含むアルカリ金属イオンに配位することが知られている^{(22), (28)}。また、エーテル酸素が Li_2S のリチウムイオンに配位して Li_2S を溶解させること、 Li_3PS_4 と錯体を形成することも報告されている^{(12), (13), (28)}。したがって、エーテルが溶媒として硫化物固体電解質と接触した場合、固体電解質の表面のリチウムイオンに配位すると考えられる。浸漬後の固体電解質および溶媒の赤外吸収スペクトル[Fig. 5(a), および Fig. 6 図中(1)]から、ポリエーテルである溶媒(1)が固体電解質成分に配位したまま錯体として表面から脱離し、固体電解質の分解を引き起こしたと考えられる[Fig. 9(a)]。同じポリエーテル類に分類される溶媒(2)の

スペクトルをグラフに示していないが、溶媒(1)と同様な傾向を示すことが実験結果でわかった。これらの分子の中で、酸素原子に結合しているアルキル鎖長は炭素数1と2である。一方、酸素分子に結合しているアルキル鎖長が炭素数4の溶媒(3)は、赤外吸収スペクトルの結果[Fig. 5(b), および Fig. 6 図中(3)]から、エーテル酸素がリチウムイオンに配位していないことが明らかになった。配位酸素原子へのアプローチ可能な表面積の計算結果を勘案すると、アルキル鎖の立体障害によって、溶媒分子の固体電解

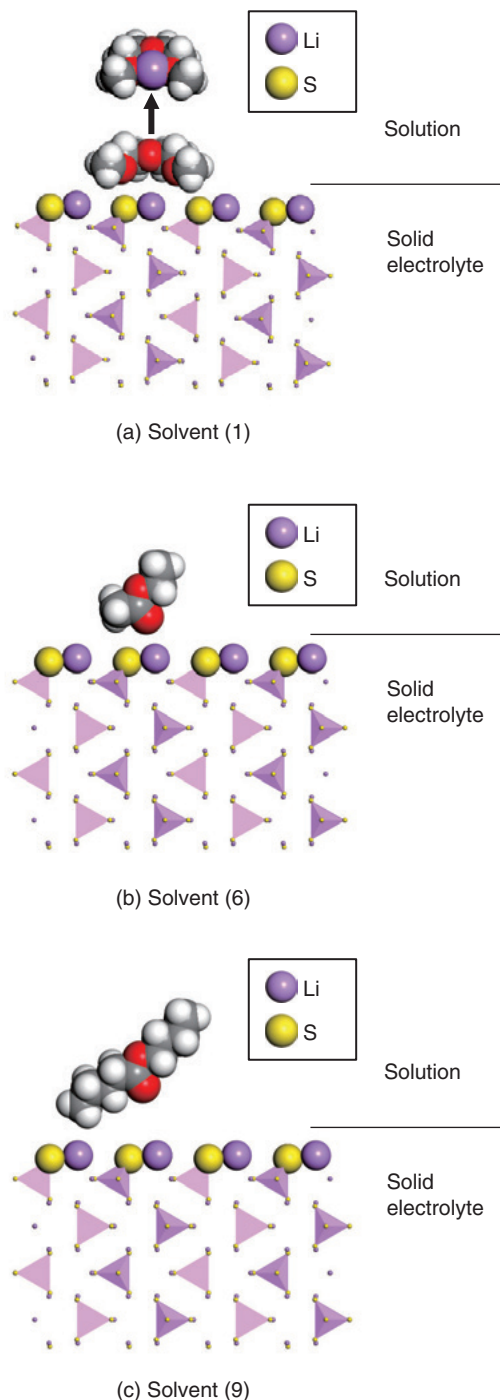


Fig. 9 Schematic chart of interaction between solid electrolyte and solutions

質表面へのアプローチが阻害され、リチウムイオンに配位する能力が弱くなっていると考えられ、硫化物固体電解質中のリチウムイオンを固体から引き離せないと考えられる。そのため、乾燥後の固体電解質表面に溶媒分子が残留していなかった [Fig. 6 図中 (3)]。その結果、固体電解質の分解が起きておらず、溶媒 (3) による浸漬ではイオン伝導度の低下が見られなかったと考えられる。

固体電解質と溶媒の反応は固液界面で起きる反応であり、反応が進行するためには常に新規な活性界面が液と接触する必要がある。溶媒 (1), (2) のポリエーテルの場合、電子供与性の酸素が分子内に複数あり、錯体形成能力が高いため、錯体が生成して溶液に溶け出しやすく [Fig. 9(a)], 新規な固体表面が常に露出すると考えられる。一方、分子内酸素原子が 1 個しかなく、アルキル鎖長が炭素数 4 のエーテル、溶媒 (3) の場合、錯体が生成されず、固体電解質成分が溶媒に溶け出しにくい。そのため、反応が進行しなかったと考えられる。

4.2. 固体電解質とニトリル類との反応機構

アルキル鎖長が炭素数 2 のアセトニトリルが固体電解質を溶かすことはすでに報告されている^{(30), (31)}。これはニトリル基の窒素原子が硫化物固体電解質中のリチウムイオンと錯体を形成し、自身が溶媒として錯体を溶解するためであると考えられる⁽²¹⁾。一方、本研究で使用した炭素数 4 の化合物である溶媒 (13) は、浸漬によって溶媒が一部変色したものの、揮発性成分にニトリルの分解生成物が見られず [Fig. 7(d)], 固体電解質のイオン伝導性を大きく低下させることはなかった (Fig. 3)。溶媒が青く変色したことは Li_2S が一部溶け出していることを示したが⁽³⁰⁾、赤外吸収スペクトルでニトリルのリチウムイオンへの配位が見られなかったことと、固体電解質のイオン伝導度が低下しなかったことは、 Li_2S 成分の溶け出す度合いが小さかったことで説明できる。このことはアルキル鎖の立体障害の大きいものが、固体電解質の分解を妨げていると考えられ、エーテルのケースと同様であると考えられる。

4.3. 固体電解質とエステルとの反応機構

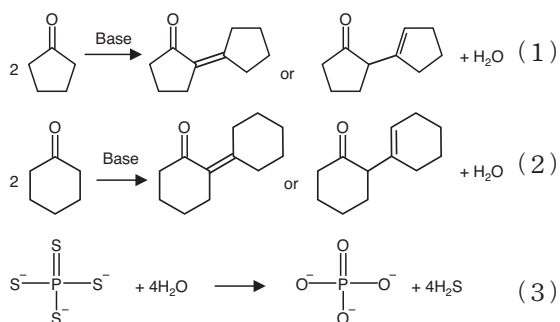
アルキル鎖長が炭素数 2 のエステルである溶媒 (6) が Li_2S , Li_3PS_4 と錯体を形成することはすでに報告されている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。本研究でも、溶媒 (6) が固体電解質のリチウムイオンに配位していることが確認された [Fig. 5(c)]。一方、アルキル鎖長が炭素数 4 の溶媒 (9) の配位は確認されなかった [Fig. 5(d)]。これに加えて、前章で述べたように本研究では、エステルによる固体電解質の浸漬により、エステルの加水分解生成物、すなわち不揮発成分としてカルボン酸およびカルボン酸リチウム塩 [Fig. 6 図中 (6), (9)], 揮発成分としてアルコール [Fig. 7(b)] が確認された。乾燥後の固体電解質からカルボン酸リチウム塩が検出された

ことから、エステルの加水分解生成物も固体電解質の分解に寄与していることが推定された。本研究で使用した溶媒の残存水分値は 30 ppm 未満であったが、この極微量な水分でも加水分解を引き起こす結果となった。一方、エステルを構成するアルキル鎖の種類や長さによって加水分解生成物の量が異なることも前述の赤外吸収スペクトルの結果からわかった。アルキル鎖のより長い溶媒 (9) のほうがアルキル鎖のより短い溶媒 (6) より加水分解生成物に帰属される赤外吸収のピーク強度が小さく、生成物の量が少ないことが示された [Fig. 6(b) 図中 (6), (9)]。また、ベンジル基を有する溶媒 (5) のほうが加水分解生成物の量が多かった。

以上の結果から、エステルによる固体電解質の分解反応はエステル基の固体電解質への配位と加水分解生成物の固体電解質への結合の両方が寄与していることがいえる。プローブ半径 10 Å の場合、溶媒 (6) と (9) の配位酸素原子へのアプローチ可能な表面積の計算結果から、アルキル鎖長が炭素数 4 の溶媒 (9) の値がアルキル鎖長が炭素数 2 の溶媒 (6) の値より小さいことが明らかになり [Fig. 8 図中 (6), (9)], 溶媒 (6) の分子は固体電解質へアプローチできた [Fig. 9(b)] が、溶媒 (9) の固体電解質へのアプローチはアルキル鎖によって阻害されたと推定される [Fig. 9(c)]。

4.4. 固体電解質とケトン類との反応機構

固体電解質のケトン類による浸漬の結果として、固体電解質のイオン伝導度が大幅に低下した [Fig. 3 図中 (10), (11), (12)]。揮発成分の GCMS 分析では、ケトンのアルドール縮合生成物が検出された [Fig. 7(c)]。ケトンは酸触媒もしくは塩基触媒存在下、アルドール縮合反応を起こす⁽³⁴⁾。この反応はケトンが 2 分子縮合し、副生成物として H_2O も生成される [式 (1), (2)]。本研究の場合、硫化物固体電解質は固体塩基触媒として作用すると考えられる。一方、硫化物固体電解質は H_2O と反応し、分解されることが知られている [式 (3)]。したがって、ケトンの浸漬による固体電解質のイオン伝導度の低下は、アルドール縮合で副生成した水による分解反応も寄与していると考えられる。



したがって、ケトン類は硫化物固体電解質成分と錯体を

形成するほかに、アルドール縮合反応による H_2O の生成が起り、二つの分解反応が同時に起こったと思われる。鎖状ケトン (10) と比較して、環状ケトン (11), (12) の浸漬によって固体電解質のイオン伝導度の低下度合いが大きいことは、環状ケトンの自己アルドール縮合反応速度がより大きい⁽³⁵⁾ ことから説明できる。上記の結果から、ケトン類を溶媒にする場合、アルドール縮合を抑制するため、触媒として作用する固体電解質表面へのアプローチを阻害する立体障害の大きいものが望ましいと予想される。

以上の結果を総合すると、溶媒と固体電解質との反応は官能基の違いによりメカニズムが異なり、溶媒分子の立体障害が反応を阻害したといえる。湿式プロセスに使用される溶媒を検討するためには、溶媒の官能基、立体障害を総合的に考える必要があるが、立体障害の大きい溶媒が固体電解質と反応しにくい傾向が本研究によって明らかになった。

5. まとめ

全固体電池の湿式プロセスに適用する溶媒を探索するため、一連の溶媒と硫化物固体電解質の反応性を系統的に検討し、溶媒と固体電解質の反応メカニズムを明らかにした。

- (1) 極性基中の酸素原子および窒素原子が固体電解質中のリチウムイオンと錯体形成し、その錯体が溶媒へ溶解することにより固体電解質の分解反応が起きる。
- (2) これらの反応と同時に、溶媒中に含まれる 30 ppm 未満の残存水分によりエステルの加水分解も起き、加水分解生成物が固体電解質と反応する。
- (3) ケトン類は固体電解質を塩基触媒とするアルドール縮合反応が起き、この反応の副生成物である H_2O が固体電解質を分解する反応も起きる。

これらの反応メカニズムから一連の反応を抑制するためには、溶媒候補として極性基を有しない炭化水素、および立体障害として働く炭素数 4 以上のアルキル基を持つエーテル類、エステル類、およびニトリル類が有効であることが明らかになった。また、溶媒中の残存水分を極小に抑える必要があることと合わせ、湿式プロセスの実用化に向けた方向性を得た。

参考文献

- (1) (a) Armand, M., Tarascon, J.-M.: Building better batteries, *Nature*, Vol. 451, p. 652-657, (2008);
(b) Balali, Y., Stegen, S.: Review of energy storage systems for vehicles based on technology, environmental impacts, and costs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 135, Article 110185, (2021)
- (2) <https://www.nedo.go.jp/content/100919683.pdf>
- (3) Kato, Y., Hori, S., Kanno, R.: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Type Superionic Conductors: Synthesis, Structure, and Ionic Transportation, *Advanced energy materials*, Vol. 10, Issue 42, p. 2002153, (2020)
- (4) Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A.: A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, Vol. 10, p. 682-686, (2011)
- (5) Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., Kanno, R.: High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, Vol. 1, p. 1-7, (2016)
- (6) Zhang, Q., Cao, D., Ma, Y., Natan, A., Aurora, P., Zhu, H.: Sulfide-Based Solid-State Electrolytes: Synthesis, Stability, and Potential for All-Solid-State Batteries, *Advanced Materials*, Vol. 31, Issue 44, p. 1901131, (2019)
- (7) Zheng, Y., Yao, Y., Ou, J., Li, M., Luo, D., Dou, H., Li, Z., Amine, K., Yu, A., Chen, Z.: A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures, *Chemical Society Reviews*, Vol. 49, Issue 23, p. 8790-8839, (2020)
- (8) Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., Takahashi, M.: Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities, *Scientific Reports*, Vol. 8, Article number 1212, (2018)
- (9) Riphaut, N., Strobl, P., Stiaszny, B., Zinkevich, T., Yavuz, M., Schnell, J., Indris, S., Gasteiger, H. A., Sedlmaier, S. J.: Slurry-Based Processing of Solid Electrolytes: A Comparative Binder Study, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 16, A3993-A3999, (2018)
- (10) Lee, K., Kim, S., Park, J., Park, S. H., Coskun, A., Jung, D. S., Cho, W., Choi, J. W.: Selection of Binder and Solvent for Solution-Processed All-Solid-State Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 9, A2075-A2081, (2017)
- (11) Chen, K., Shinjo, S., Sakuda, A., Yamamoto, K., Uchiyama, T., Kuratani, K., Takeuchi, T., Orikasa, Y., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Kimura, Y., Nakamura, T., Amezawa, K., Uchimoto, Y.: Morphological Effect on Reaction Distribution Influenced by Binder Materials in Composite Electrodes for Sheet-type

- All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with the Sulfide-based Solid Electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 123, Issue 6, p. 3292-3298, (2019)
- (12) Oh, D. Y., Nam, Y. J., Park, K. H., Jung, S. H., Cho S.-J., Kim, Y. K., Lee, Y.-G., Lee, S.-Y., Jung, Y. S.: Excellent Compatibility of Solvate Ionic Liquids with Sulfide Solid Electrolytes: Toward Favorable Ionic Contacts in Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, Issue 22, p. 1500865, (2015)
- (13) Nam, Y. J., Cho, S.-J., Oh, D. Y., Lim, J.-M., Kim, S. Y., Song, J. H., Lee, Y.-G., Lee, S.-Y., Jung, Y. S.: Bendable and Thin Sulfide Solid Electrolyte Film: A New Electrolyte Opportunity for Free-Standing and Stackable High-Energy All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Nano Letters*, Vol. 15, Issue 5, p. 3317-3323, (2015)
- (14) Rippa, N., Stiaszny, B., Beyer, H., Indris, S., Gasteiger, H. A., Sedlmaier, S. J.: Understanding Chemical Stability Issues between Different Solid Electrolytes in All-Solid-State Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 166, No. 6, A975-A983, (2019)
- (15) Yubuchi, S., Uematsu, M., Hotehama, C., Sakuda, A., Hayashi, A., Tatsumisago, M.: An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 7, p. 558-566, (2019)
- (16) Yubuchi, S., Uematsu, M., Deguchi, M., Hayashi, A., Tatsumisago, M.: Lithium-Ion-Conducting Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Solid Electrolytes Prepared by a Liquid-Phase Technique Using Ethanol as a Solvent, *ACS Applied Energy materials*, Vol. 1, Issue 8, p. 3622-3629, (2018)
- (17) Phuc, N. H. H., Totani, M., Morikawa, K., Muto, H., Matsuda, A.: Preparation of Li_3PS_4 solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium, *Solid State Ionics*, Vol. 288, p. 240-243, (2016)
- (18) Barrow, G. M.: Physical chemistry, International student edition, 7th printing, Chapter 21, Surface and heterogeneous catalysis, p. 731-754, (1983)
- (19) 藤本光一郎: 鋳物の水溶液中への溶解の反応速度論的研究: 固液界面の反応と物質輸送, *鋳物学雑誌*, Vol. 24, No. 3, p. 159-168, (1995)
- (20) Whitesides, G. M., Laibinis, P. E.: Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface, *Langmuir*, Vol. 6, Issue 1, p. 87-96, (1990)
- (21) Barthel, J., Buchner, R., Wismeth, E.: FTIR Spectroscopy of Ion Solvation of LiClO_4 and LiSCN in Acetonitrile, Benzonitrile, and Propylene Carbonate, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 29, No. 10, p. 937-954, (2000)
- (22) Seneviratne, V., Frech, R., Furneaux, J. E., Khan, M.: Characterization of Crystalline and Solution Phases of Diglyme- LiSbF_6 , *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 24, p. 8124-8128, (2004)
- (23) Delley, B.: An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, Issue 1, p. 508-517, (1990)
- (24) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, Issue 18, p. 7756-7764, (2000)
- (25) Connolly, M. L.: Analytical molecular surface calculation, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 16, Issue 5, p. 548-558, (1983)
- (26) 中山重蔵: 有機リン化合物の赤外線吸収スペクトル, *有機合成化学*, Vol. 28, No. 2, p. 132-143, (1970)
- (27) 荒井康夫, 安江任: 実験固体化学入門 (XI), 7 赤外線吸収スペクトル (2), *石膏と石灰*, No. 188, p. 47-60, (1984)
- (28) Olsher, U., Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Dalley, N. K.: Coordination Chemistry of Lithium Ion: A Crystal and Molecular Structure Review, *Chemical Reviews*, Vol. 91, Issue 2, p. 137-164, (1991)
- (29) Zhou, L., Park, K.-H., Sun, X., Lalère, F., Adermann, T., Hartmann, P., Nazar, L. F.: Solvent-Engineered Design of Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity, *ACS Energy Letters*, Vol. 4, Issue 1, p. 265-270, (2019)
- (30) Wang, Z., Jiang, Y., Wu, J., Jiang, Y., Huang, S., Zhao, B., Chen, Z., Zhang, J.: Reaction mechanism of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system in acetonitrile based on wet chemical synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 393, Article 124706, (2020)
- (31) Wang, Y., Lu, D., Bowden, M., El Khoury, P. Z., Han, K. S., Deng, Z. D., Xiao, J., Zhang, J.-G., Liu, J.: Mechanism of Formation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Solid Electrolytes through Liquid Phase Synthesis, *Chemistry of Materials*, Vol. 30, Issue 3, p. 990-997, (2018)
- (32) Qian, P., Matsuda, M., Miyashita, T.: Chiral molecular recognition in polymer Langmuir-Blodgett films

- containing axially chiral binaphthyl groups, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, Issue 13, p. 5624-5628, (1993)
- (33) Qian, P., Nanjo, H., Yokoyama, T., Suzuki, T. M., Akasaka, K., Ohrui, H.: Chiral molecular patterns of self-assembled ion pairs composed of (R, S), (S)-16-methyloctadecanoic acid and 4,4'-bipyridine, *Chemical Communications*, Vol. 20, p. 2021-2022, (2000)
- (34) Mahajan, Y. S., Kamath, R. S., Kumbhar, P. S., Mahajani, S. M.: Self-Condensation of Cyclohexanone over Ion Exchange Resin Catalysts: Kinetics and Selectivity Aspects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, Issue 1, p. 25-33, (2008)
- (35) Iwata, M., Emoto, S.: Aldol Condensation of Aldehydes with Ketones Promoted by the Copper(II) Ion. Orientation to the Chemical Model for Metalloaldolases, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 49, No. 5, p. 1369-1374, (1976)

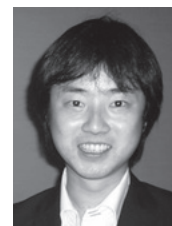
■ 著 者 ■



銭 朴



酒 井 洋



小 川 篤



前 山 裕 登



古 田 照 実