リチウムイオン二次電池材料開発の近年の進展と展望



1. はじめに

リチウムイオン電池(LIB)は現代社会の基盤を支える重要 なキーテクノロジーの1つであり、その用途は携帯電話や パソコンのような小型機器から電気自動車や家庭用蓄電シス テムなどの大型機器へと広がっている.このような背景から, LIB の大容量化,高出力化および安全性の向上がより一層 求められている. LIBは3Vを超える起電力を発生するた め、高いエネルギー密度を得ることが可能である.しかしな がら,LIBの電解質は主に可燃性の有機電解液であること から,発火や漏洩の危険性を常に孕んでいる.このような問 題を解決する方法として,電解質の無機物化(不燃性固体電 解質の利用)による全固体 LIB が検討されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾.全 固体 LIB 用固体電解質の有力な候補として、古くから Li₂S-SiS₂系ガラス⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾, Li₂S-GeS₂系ガラス⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾および Li₂S-P2S5系ガラス⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などの硫化物系リチウムイオン伝導ガラ スが知られているが、ここ十数年の間に、 Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 チオリシコン物質群⁽¹²⁾⁽¹³⁾, $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミック ス⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾および $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 結晶⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾といった新しい硫 化物系リチウムイオン伝導体が次々と発見されている. これ らのイオン伝導度は、室温付近で10-3~10-2S/cmと従来 の有機電解液に匹敵する値を示し、電位窓も広い、そのた め,これらの硫化物系リチウムイオン伝導体を研究対象と し、固体中をリチウムイオンが高速で移動できる原因(イオ ン伝導機構)について明らかにすることは、学術的な興味に 加えて、全固体 LIB の性能向上においても極めて重要であ る.

中性子散乱(回折)は,原子・分子の配置(構造)やその動き (ダイナミクス)を直接観察できることから,近年 LIB 研究 においても強力な測定プローブの1つとして位置付けられ ている.また,結晶系超イオン伝導体において,リートベル ト法や最大エントロピー法(MEM)は,結晶構造やイオン伝 導経路を調べるための強力なツールとして広く知られてい る⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.一方,非晶質系超イオン伝導体の場合,リートベ ルト法や MEM の利用は困難であることから,新たな解析 手法が模索されてきた.最近,リバースモンテカルロ (RMC)モデリング⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾によって得られた3次元構造情報 から bond valence sum (BVS)解析を応用して非晶質系およ び結晶系超イオン伝導体中のイオン伝導経路を可視化する方 法が注目を集めている⁽²³⁾⁻⁽²⁸⁾.本稿では,特に $Li_2S-P_2S_5 \propto$ ガラスおよび $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスに関する最近の 中性子回折を利用した構造研究の一例について紹介する.

2. 中性子回折および RMC モデリング

メカニカルアロイング法によって,異なる⁷Li濃度をもつ $(^{7}\text{Li}_{2}\text{S})_{x}(\text{P}_{2}\text{S}_{5})_{100-x}$ ガラス(x=50, 60, 70)を作製した.こ こで、7Li はリチウムの同位体であり、試料による中性子の 吸収を抑えるために使用している.また、 $(^{7}\text{Li}_{2}\text{S})_{70}(\text{P}_{2}\text{S}_{5})_{30}$ ガラスを約240℃で熱処理することで、7Li₇P₃S₁₁ガラスセラ ミックスを作製した. これらの試料に対して交流インピーダ ンス測定を行い、電気伝導度および活性化エネルギーを求め た. 中性子回折実験は, 大強度陽子加速器施設/物質・生命 科学実験施設(J-PARC/MLF,茨城県東海村)に設置されて いる高強度全散乱装置 NOVA を用いて行った⁽²⁹⁾. また, RMC モデリングの精度を向上させるため、中性子回折デー タに加えて、放射光X線回折データを併用した⁽³⁰⁾.回折デ ータ I(Q)に対して,吸収補正,多重散乱補正,非干渉性散 乱補正等を行い、構造因子S(Q)を求めた. さらに、 7Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスにおいては,式(1)より二体 分布関数 g(r)を求めた.

$$g(r) = 1 + (1/2\pi^2 r \rho_0) \int_0^\infty Q\{S(Q) - 1\} \sin(Qr) dQ \qquad (1)$$

ここで、Qは散乱ベクトルの大きさ、rは原子間距離、 ρ_0 は 原子数密度である。(⁷Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラスについては S(Q)データを、 $^{7}Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスについては g(r)データを用いて RMC モデリングを行った。ここで、 RMC セル(立方体)の一辺のサイズは約 46 Å(4.6 nm)、原 子の総数は約5000個である。(RMC モデリングの詳しい条

^{*} 京都大学原子炉実験所;准教授(〒590-0494 泉南郡熊取町朝代西 2-1010)

Structure Studies of Lithium Ion Conducting Glasses Using Neutron Diffraction; Kazuhiro Mori*(*Research Reactor Institute, Kyoto University, Sennan gun, Osaka)

Keywords: *lithium-ion conductor, amorphous structure, neutron diffraction, reverse Monte Carlo (RMC) modeling, bond valence sum (BVS)* 2017年2月23日受理[doi:10.2320/materia.56.443]

件については,文献⁽²⁵⁾を参照のこと.)図1にRMCモデリ ングの結果について示す.これらの解析結果から, (7Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x=50, 60, 70)および7Li₇P₃S₁₁ ガラスセラミックスの3次元構造を得ることができた(図2).

図 3 に、(7Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x=50,60,70)および 7Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスの室温での電気伝導度 σ_{RT} および活性化エネルギー E_a を示す.ガラス領域において、xの増加に伴って σ_{RT} が急激に上昇し、(7Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ガラスでは 10⁻⁴ S/cm まで到達する.さらに、7Li₇P₃S₁₁ガラス



 $(^{(Li_{2}S)_{50}(P_{2}S_{5})_{50}} \\ \vec{J} = \mathbf{X} \\ (^{(Li_{2}S)_{50}(P_{2}S_{5})_{40}} \\ \vec{J} = \mathbf{X} \\ (^{(Li_{2}S)_{70}(P_{2}S_{5})_{30}} \\ \vec{J} = \mathbf{X} \\ (^{(Li_{2}S)_{70}(P_{2}S_{5})_{30}} \\ \vec{J} = \mathbf{X} \\ \vec{$

図2 (7Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x=50, 60, 70)および 7Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスの3次元構造.

セラミックスでは、($(^{2}Li_{2}S)_{70}(P_{2}S_{5})_{30}$ ガラスよりも1桁高い 10⁻³S/cmを示す.(最近の報告では、10⁻²S/cm付近まで 達している⁽¹⁵⁾.)このような σ_{RT} および E_{a} の振る舞いを構 造学的な視点から整理するため、RMCモデリングにより得 られた($^{7}Li_{2}S)_{x}(P_{2}S_{5})_{100-x}$ ガラス(x = 50, 60, 70)および $^{7}Li_{7}P_{3}S_{11}$ ガラスセラミックスの3次元構造からLiイオンの みを抽出し、4Å(0.4 nm)以下のLi-Li相関(l_{Li-Li})を直線で 描いた(図4). $Li_{7}P_{3}S_{11}$ ガラスセラミックスの場合、 l_{Li-Li} 分 布図から、概ねリチウムイオン伝導経路を予測することが可 能である.一方、($Li_{2}S)_{x}(P_{2}S_{5})_{100-x}$ ガラスの場合、xの減 少に伴って l_{Li-Li} が減少するため、単純に l_{Li+Li} を結ぶだけで



図3 $(^{7}\text{Li}_{2}\text{S})_{x}(P_{2}\text{S}_{5})_{100-x}$ ガラス(x=50,60,70)および ⁷Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスの室温での電気伝 導度 $\sigma_{\text{RT}}(\Box, \bigcirc)$ および活性化エネルギー E_{a} (■, ●).

(⁷Li₂S)₅₀(P₂S₅)₅₀ ガラス

(⁷Li₂S)₆₀(P₂S₅)₄₀ ガラス



図4 $({}^{7}\text{Li}_{2}\text{S})_{x}(P_{2}\text{S}_{5})_{100-x}$ ガラス(x=50,60,70)および ${}^{7}\text{Li}_{7}P_{3}\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスのLi-Li相関($l_{\text{Li-Li}} \leq 4 \text{Å}(0.4 \text{ nm})$)の分布.

は Li イオン 伝 導 経 路 を 予 測 する ことは 難 しい. (Li_2S)_x(P_2S_5)_{100-x}ガラス中に存在する"隠れたイオン伝導 経路"を見つけ出すために,再度,解析方法について検討を 重ねる必要があった.このとき見出した解析方法が,次に紹 介する BVS 解析を応用したリチウムイオン伝導経路の可視 化方法である.

3. リチウムイオン伝導経路の可視化

BVS は,原子間距離(室温)から金属原子の酸化状態(価数)を評価する簡便な方法(経験則)として広く知られている.銅酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7- δ}の Cu の価数評価は最も有名な実用例であり⁽³¹⁾,この他にも様々な酸化物に適用されている⁽³²⁾.ここで,BVS について簡単に説明する. Brown と Altermatt は,膨大な結晶物質の構造情報を検証することで次の関係を導き出した⁽³³⁾⁽³⁴⁾.

$$s_{ii} = \exp\{(R_0 - R_{ii})/b\}$$
(2)

ここで、 s_{ij} は陽イオンiの電荷をそれに配位している陰イオ ンjに割り当てた結合原子価(bond valence)、 R_{ij} はi-j間の 原子間距離、 R_0 は結合イオンの組み合わせによって与えら れる bond valence パラメータ、bはイオンの組合せに依存 しない一定値(b=0.37Å(0.037 nm))である. この s_{ii} の総和

$$V_i = \sum_i s_{ij} \tag{3}$$

を BVS と定義し, 陽イオンiの実効的な価数とする. 一方, Adams は酸化物超イオン伝導ガラスに BVS を適用するた め、各元素の電子親和力やイオン化エネルギーを考慮し、一 定値として取扱われていたbについても R_0 と同様に結合イ オンの組み合わせによって変化する量(softness-sensitive BV パラメータ)として評価し直した⁽³⁵⁾. さらに、BVS 値と キャリアイオンの理想価数との"ずれ"を示す BV mismatch

$$|\Delta V| = |V_i - V_{id}| + p \tag{4}$$

を新たに定義し、キャリアイオンの安定度の指標とした.ここで、 V_{id} はキャリアイオンの理想価数、pは物理的に不可能な配置を排除するための関数である.通常、 $|\Delta V| < 0.04$ の場合、キャリアイオンはその領域で比較的安定に存在できると見なす.(以下、安定領域と称す.)

(⁷Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラスおよび ⁷Li₇P₃S₁₁ガラスセラミ ックスにおける V_i および $|\Delta V|$ の具体的な計算方法につい て述べる.先ず,図2のRMC セルを250×250×250個に分 割し,それらを空間要素とする.次に,物理的に不可能な配 置(P および S の近傍)に対する空間要素を排除し,残った 空間要素上の V_i を計算する.ここで,Li⁺-S²⁻相関に関す る softness-sensitive BV パラメータは, R_0 = 1.46652 Å (0.146652 nm)および b = 0.653 Å(0.0653 nm)である⁽³⁵⁾. また,計算範囲(カットオフ値)は,対象とする空間要素の中 心から半径 6 Å(0.6 nm)以内とした.さらに,式(4)よ り,各空間要素上の $|\Delta V|$ を計算した.ここで, V_{id} =1(リチ ウムイオンの価数は 1+)および p=0(物理的に可能な配置) である. さて、リチウムイオンが固体中を移動する際、必ず 安定領域を経由しなければならない. しかしながら、安定領 域だけでは RMC セル内の端から端まで完全に繋がっておら ず(すなわち、安定領域だけではパーコレートしない)、リチ ウムイオンは、安定領域からやや不安定な領域(ポテンシャ ルエネルギーが相対的に高い領域)を経由して移動しなけれ ばならない. そのため、やや不安定な領域(以下、準安定領 域と称す.) について抽出する必要がある. 安定領域のしき い値を $|\Delta V| < 0.04$ と定めたが、さらに $|\Delta V|$ の許容値を増 やすことで準安定領域を抽出することができる. その際、パ ーコレートに必要な $|\Delta V|$ の許容値を $|\Delta V|_{max}$ と定義した. 最終的に、この安定領域および準安定領域から成るパーコレ ートした空間を予想されるリチウムイオン伝導経路と見なし た.(以下、リチウムイオン伝導経路と称す.)可視化したリ チウムイオン伝導経路を図5に示す.

得られたリチウムイオン伝導経路は、安定領域($|\Delta V| < 0.04$)と準安定領域($0.04 \le |\Delta V| \le |\Delta V|_{max}$)をそれぞれ含ん でおり、両者を区別することは容易である.図6に、(7Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x=50, 60, 70)および7Li₇P₃S₁₁ガラ スセラミックスのリチウムイオン伝導経路の拡大図を示す. (安定領域を橙色、準安定領域を青色で区別している.)図か らわかるように、(7Li₂S)₅₀(P₂S₅)₅₀ガラスでは準安定領域が 大半を占めているが、xの増加に伴って準安定領域が減少 し、代わりに安定領域が増加している.さらに、7Li₇P₃S₁₁ ガラスセラミックスでは安定領域が大半を占めるようにな る.このように、xの増加とガラスセラミックスへの結晶化 によって、リチウムイオンが移動しやすい環境が固体中に形 成されていることがわかる.これは、図3で示したxの増加 および結晶化による σ_{RT} および E_a の振る舞いとも良く一致 している.

4. おわりに

本稿では、中性子回折による $Li_2S-P_2S_5 系 ガラスおよび Li_7P_3S_{11} ガラスセラミックスの構造研究の一例について紹介 した.中性子回折実験および RMC モデリングにより、本系 の3次元構造を明らかにすると共に、得られた構造情報から BVS 解析を応用することで、リチウムイオン伝導経路を 可視化することができた.また、リチウムイオン伝導経路内 のリチウムイオン安定領域(<math>|\Delta V| < 0.04$)および準安定領域($(0.04 \le |\Delta V| \le |\Delta V|_{max})$ の分布と 7Li_2S 濃度 x および(Li_2S)₇₀(P_2S_5)₃₀ ガラスから $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスへの結晶化との関係について明らかにし、 σ_{RT} および E_a の振る舞 いとも良く一致することを見出した.以上の結果から、ガラ ス領域におけるリチウム濃度増加とガラスセラミックスへの 結晶化によって、リチウムイオンが移動しやすい環境が固体 中に形成されていることがわかった.

さて, BVS 解析によるイオン伝導経路の可視化は今のと ころ適用できる系に限りがあるが,本稿で紹介したように, 本手法に適した系を上手く見つけることでイオン伝導メカニ



図5 (⁷Li₂S)_x(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x=50, 60, 70)およ び⁷Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスの予測されるリ チウムイオン伝導経路.金色の部分がリチウムイ オン伝導経路に相当する.



図6 リチウムイオン伝導経路内の安定領域($|\Delta V| < 0.04$: 橙色)と準安定領域($0.04 \le |\Delta V| \le |\Delta V|_{max}$:青色)の分布.

ズムに関する重要な情報を引き出すことが可能である.特に 非晶質系超イオン伝導体の場合、イオン伝導経路を調べるた めの手立てが殆ど皆無であることから、本手法の開発は極め て重要であると言える.一方で、本手法だけでは伝導経路内



図7 ⁷Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスの動的構造因子 *S*(*Q*, *ω*)スペクトルの温度変化(*Q*=0.32 Å⁻¹).

のリチウムイオンの動きを直接観測することはできない.図 7に、7 $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックスに対して中性子準弾性 散乱実験を行った結果を示す⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾.図中において、150 K と 297 K では動的構造因子 $S(Q, \omega)$ に大きな違いが見られ ないが、473 K において弾性散乱ピーク($\Delta E=0$)の周辺でブ ロードなピーク(準弾性散乱成分)が確認できる.誌面の都合 上、詳細については割愛するが、この準弾性散乱成分が伝導 経路内のリチウムイオンの動き(自己拡散)に関する情報を含 んでいる.解析の結果、 $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミックス内のリ チウムイオンは、伝導経路内を平均 4.3 Å(0.43 nm)でジャ ンプしながら移動していることが明らかにされている.この ように、中性子散乱(回折)を利用した蓄電池研究は、装置の 高度化に加えて⁽³⁸⁾、解析手法も日々進化しており、今後の さらなる発展が期待される.

本研究は、京都大学の福永俊晴名誉教授(現:京都大学産 官学連携本部)ならびに福永研究室スタッフと協力して実施 した.中性子回折実験では、大友季哉教授(KEK)および NOVAグループの皆様にご協力頂いた.なお、本研究は科 学研究費助成事業(基盤研究(C)、課題番号:15K06483)お よび NEDO/RISING・RISING2事業により一部ご支援を頂 いた.誌面をお借りして心よりお礼申し上げます.

文 献

- (1) J. M. Tarascon and M. Armand: Nature, 414(2001), 359–367.
- (2) M. Armand and J. M. Tarascon: Nature, **451**(2008), 652–657.
- (3) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nat. Energy, 1(2016), 16030.
- (4) A. Pradel and M. Ribes: Solid State Ionics, **18–19**(1986), 351–355.
- (5) S. Kondo, K. Takada and Y. Yamamura: Solid State Ionics, **53**–**56**(1992), 1183–1186.

- (6) H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., 82(1999), 1352–1354.
- M. Ribes, B. Barrau and J. L. Souquet: J. Non-Cryst. Solids, 38-39(1980), 271-276.
- (8) J.L. Souquet, E. Robinel, B. Barrau and M. Ribes: Solid State Ionics, **3–4**(1981), 317–321.
- (9) A. Pradel, T. Pagnier and M. Ribes: Solid State Ionics, 17 (1985), 147–154.
- (10) R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys and G. Robert: Solid State Ionics, 5 (1981), 663–666.
- (11) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., 84(2001), 477–479.
- (12) R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto and M. Irie: Solid State Ionics, **130**(2000), 97–104.
- (13) R. Kanno and M. Murayama: J. Electrochem. Soc., **148** (2001), A742–A746.
- (14) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Adv. Mater., 17 (2005), 918–921.
- (15) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Energy Environ. Sci., 7(2014), 627–631.
- (16) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: Nat. Mater., **10**(2011), 682–686.
- (17) P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J.S. Gunne, S. Dehnen and B. Roling: J. Am. Chem. Soc., **135**(2013), 15694–15697.
- (18) M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii: J. Am. Chem. Soc., **127**(2005), 3491–3495.
- (19) S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima and A. Yamada: Nat. Mater., 7 (2008), 707–711.
- (20) R. L. McGreevy: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 354 (1995), 1–16.
- (21) R. L. McGreevy: J. Phys. Condens. Matter, 13 (2001), R877– R913.
- (22) O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner and L. Pusztai: J. Opt. Adv. Mater., 9(2007), 3021–3027.
- (23) S. Adams and J. Swenson: Solid State Ionics, 175(2004), 665– 669.
- (24) S. Adams and J. Swenson: J. Phys.: Condens. Matter, 17 (2005), S87–S101.
- (25) K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera and T. Fukunaga: Chem. Phys. Lett., 584 (2013), 113–118.
- (26) K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase and T. Fukunaga: Solid State

Ionics, 268 (2014), 76-81.

- (27) K. Mori, K. Furuta, Y. Onodera, K. Iwase and T. Fukunaga: Solid State Ionics, 280 (2015), 44–50.
- (28) K. Mori, T. Kasai, K. Iwase, F. Fujisaki, Y. Onodera and T. Fukunaga: Solid State Ionics, **301**(2017), 163–169.
- (29) 大友季哉, 鈴谷賢太郎:日本結晶学会誌, 50(2008), 29-34.
- (30) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 467-468 (2001), 1030-1033.
- (31) 例えば, R. J. Cave, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr.: Physica C, 165 (1990), 419–433.
- (32) 例えば, K. Mori, R. Kiyanagi, M. Yonemura, K. Iwase, T. Sato, K. Itoh, M. Sugiyama, T. Kamiyama and T. Fukunaga: J. Solid State Chem., 179 (2006), 3286–3294.
- (33) I. D. Brown and D. Altermatt: Acta Cryst. B, 41(1985), 244– 247.
- (34) N. E. Brese and M. O'Keeffe: Acta Cryst. B, 47 (1991), 192– 197.
- (35) S. Adams: Acta Cryst. B, 57 (2001), 278-287.
- (36) K. Mori, K. Enjuji, S. Murata, K. Shibata, Y. Kawakita, M. Yonemura, Y. Onodera and T. Fukunaga: Phys. Rev. Appl., 4 (2015), 054008.
- (37) S. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima and M. Arai: JPS Conf. Proc., 8 (2015), 036022.
- (38) M. Yonemura, K. Mori, T. Kamiyama, T. Fukunaga, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, Y. Onodera, D.S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Phys.: Conf. Ser., 502 (2014), 012053.



2001年6月 高エネルギー加速器研究機構研究機関 研究員

2002年12月 京都大学原子炉実験所助手

2012年2月 京都大学原子炉実験所准教授(現職) 専門分野:材料科学,中性子散乱

◎主に、エネルギー材料を中心に構造研究および材料 開発に従事.中性子散乱に関しては、回折装置の設 計・製作等も行っている.

^{*****}