

中性子回折によるリチウムイオン 伝導ガラスの構造研究

森 一 広*

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、Li₂S-GeS₂-P₂S₅チオリシコン物質群⁽¹²⁾⁽¹³⁾、Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックス⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾およびLi₁₀GeP₂S₁₂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Li₂S-P₂S₅系ガラスおよびLi₇P₃S₁₁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(⁷Li₂S)_x(P₂S₅)_{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、(⁷Li₂S)₇₀(P₂S₅)₃₀ガラスを約240°C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。

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

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、⁷Li₇P₃S₁₁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モデリングの詳細な条

* 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、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスでは 10^{-4} S/cm まで到達する。さらに、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラス

セラミックスでは、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスよりも1桁高い 10^{-3} S/cm を示す。(最近の報告では、 10^{-2} S/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 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、4 Å (0.4 nm) 以下のLi-Li相関 ($l_{\text{Li-Li}}$) を直線で描いた(図4)。 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの場合、 $l_{\text{Li-Li}}$ 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、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの場合、 x の減少に伴って $l_{\text{Li-Li}}$ が減少するため、単純に $l_{\text{Li-Li}}$ を結ぶだけで

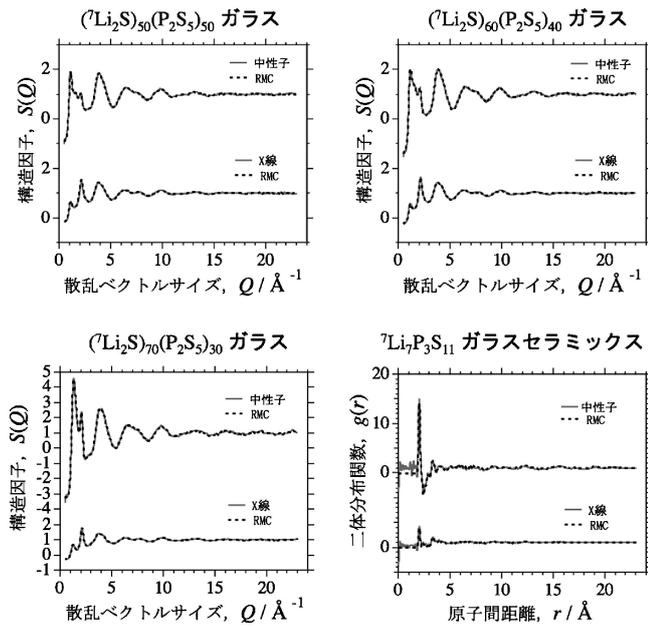


図1 リバースモンテカルロ(RMC)モデリングの結果。

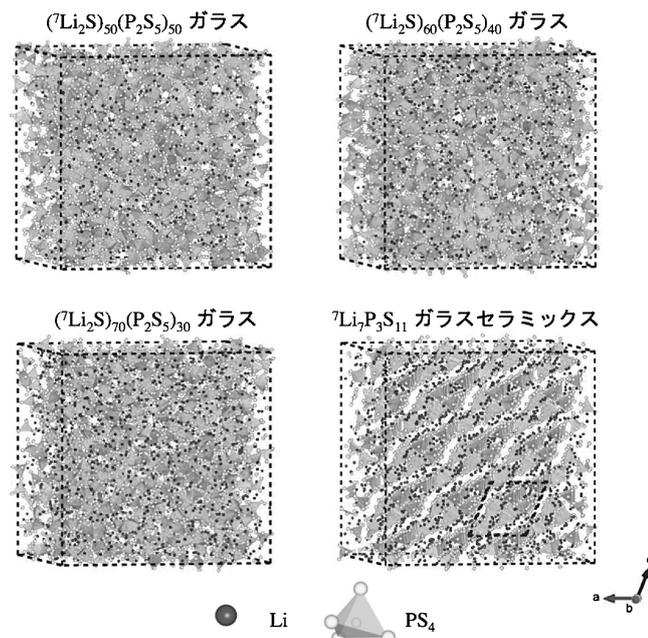


図2 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの3次元構造。

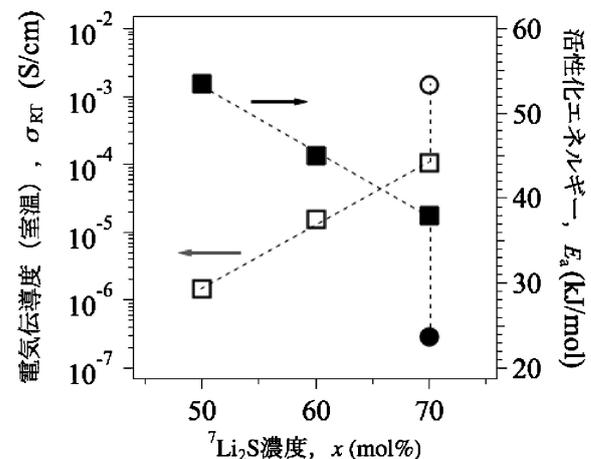


図3 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの室温での電気伝導度 σ_{RT} (□, ○) および活性化エネルギー E_a (■, ●)。

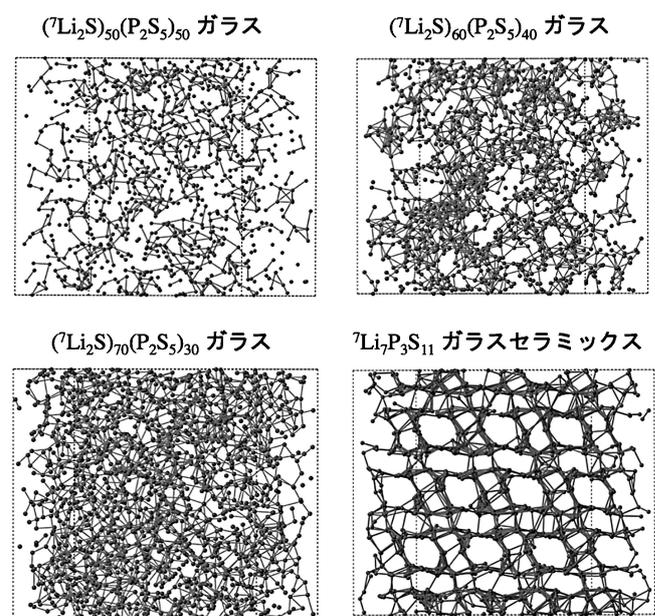


図4 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスのLi-Li相関 ($l_{\text{Li-Li}} \leq 4$ Å (0.4 nm)) の分布。

はLiイオン伝導経路を予測することは難しい。 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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⁾。

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

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($b = 0.37 \text{ \AA} (0.037 \text{ nm})$)である。この s_{ij} の総和

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (3)$$

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

$$|\Delta V| = |V_i - V_{id}| + p \quad (4)$$

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。)

$(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスおよび ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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。まず、図2のRMCセルを $250 \times 250 \times 250$ 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、 $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ 相関に関するsoftness-sensitive BVパラメータは、 $R_0 = 1.46652 \text{ \AA} (0.146652 \text{ nm})$ および $b = 0.653 \text{ \AA} (0.0653 \text{ nm})$ 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 $6 \text{ \AA} (0.6 \text{ nm})$ 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 $|\Delta V|_{\text{max}}$ 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($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$)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、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x = 50, 60, 70$)および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、 $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ 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、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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($|\Delta V| < 0.04$)および準安定領域($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$)の分布と ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度 x および $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスから $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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

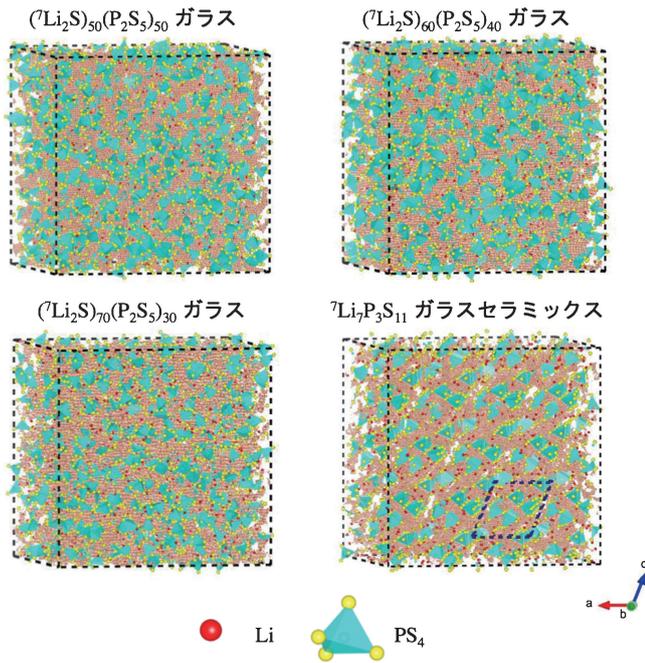


図5 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス ($x=50, 60, 70$) および ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの予測されるリチウムイオン伝導経路。金色の部分がリチウムイオン伝導経路に相当する。

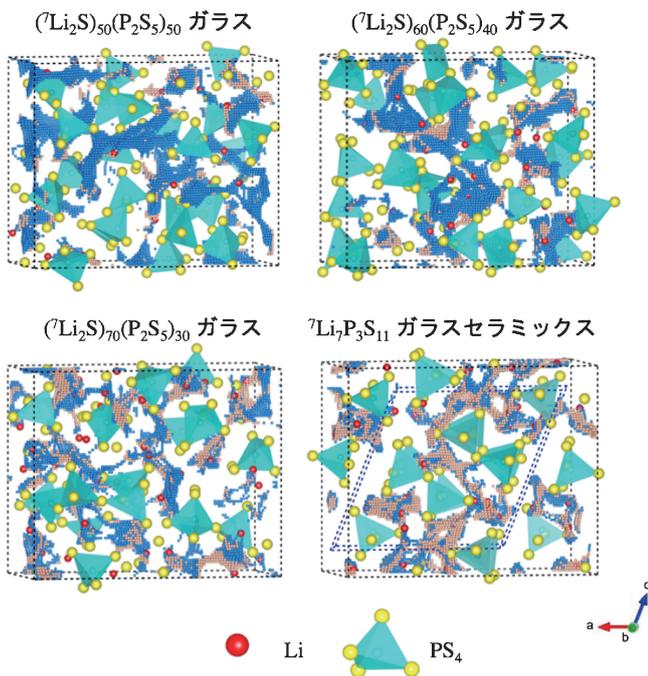


図6 リチウムイオン伝導経路内の安定領域 ($|\Delta V| < 0.04$: 橙色) と準安定領域 ($0.04 \leq |\Delta V| \leq |\Delta V|_{\text{max}}$: 青色) の分布。

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

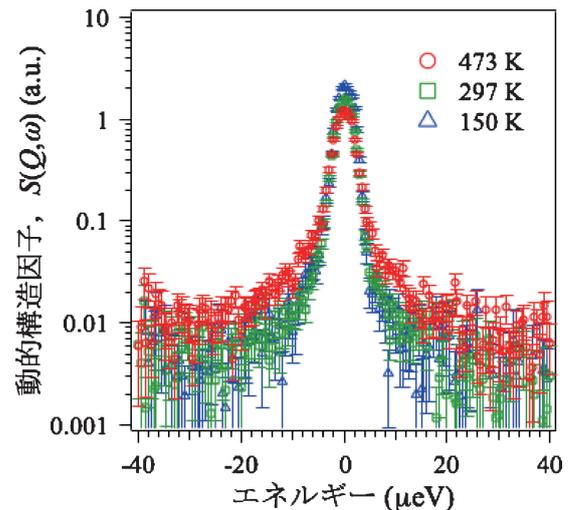


図7 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ スペクトルの温度変化 ($Q=0.32 \text{ \AA}^{-1}$)。

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、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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 $S(Q, \omega)$ に大きな違いは見られないが、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、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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 \AA (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.

