

イオン機能コア制御による エネルギー変換・貯蔵材料開発

平山雅章* 鈴木耕太**

1. 背景

蓄電池(二次電池)や燃料電池などのエネルギーデバイスは、低二酸化炭素排出、エネルギー高効率利用のキーテクノロジーである。デバイスの電極や電解質にはエネルギー変換・貯蔵材料(イオン導電体)が用いられ、材料内および材料間におけるイオン導電性はデバイス性能を決定づける。これまでに Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ や O^{2-} , F^- などがイオン機能コアとして固体内を高速移動し、電気伝導を担うことが知られてきた。近年実用上重要なリチウムイオンにおいて、室温で液体内と同等の導電性を示すイオン導電体(超イオン伝導体)が見いだされた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。これを固体電解質とする全固体電池が新たなエネルギーデバイスの形態として注目されることで、イオン導電体の開発がより活発化している。

近年、原子・ナノスケールの構造の観察手法や計算手法の進展により、セラミックスの微細構造と機械特性、光学特性、電磁気特性などの機能との関係が明らかとなってきた⁽⁴⁾。イオン機能コア(可動イオン)は、原子配列や化学組成、結晶欠陥などで形成される局所的な物理場を移動する。イオン機能コアと物理場の相互作用様式やその強さを理解し制御することが、高速イオン導電の発現に重要である。現状では、実測や制御がしやすい平均構造に落とし込むことで、材料開発が進められている。平均構造からは可動イオン種の量、可動イオンの正規位置近くに存在する空隙(格子間位置)、拡散経路の大きさなどの情報が得られ、一定の条件を満たすときイオン導電性が発現する。元素置換で化学組成を変化させることで、可動イオンがより移動しやすい構造に導くことができる。そのうえで、よりイオン導電性に優れた新

物質を見いだすことが求められており、古典的な平均構造に基づく材料開発から如何に脱却できるかが鍵となると考える。本稿では結晶性リチウムイオン導電体に着目し、局所的な構造設計制御への展開と、情報科学的手法を用いた平均構造に囚われない物質探索について概説する。

2. LGPS 型イオン導電体開発-平均構造モデルの限界

リチウムイオン導電性は骨格構造を形成するアニオン種で変化する。比較的大きくやわらかい硫化物イオンを用いると、リチウム拡散に適した経路が形成されやすい。このため硫化物は酸化物よりもリチウムイオン導電性に優れる。これまでに結晶系硫化物として、チオリシコン型(β - Li_3PS_4 型)⁽⁵⁾, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型(LGPS 型)⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, アルジロダイト型⁽²⁾⁽⁸⁾, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 型⁽³⁾⁽⁹⁾の物質群が報告されてきた。いずれもイオン導電に適した平均構造を有し、 1 mS cm^{-1} 以上の高い導電率を示す。なかでも LGPS 型イオン導電体は 10 mS cm^{-1} を超える極めて高い Li^+ 導電性を示すことから、全固体リチウムイオン電池の固体電解質としての応用が期待されている。

LGPS 基本物質である $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は2011年に報告された⁽¹⁾。イオン導電に適した平均構造の条件を満たす全く新しい結晶構造を有する。図1に LGPS の結晶構造を示す⁽¹⁰⁾。 GeS_4 , PS_4 四面体と $\text{Li}(2)\text{S}_6$ 八面体がお互いに稜を共有して c 軸方向に一次的に連なった鎖状構造をとる。その一次元の鎖が隣の鎖と PS_4 四面体を通じて連結して三次元の骨格構造を形成する。骨格構造内の $\text{Li}(1)$, $\text{Li}(3)$ 位置をリチウムが部分占有され、一次的な拡散経路が形成されている。加えて、 $\text{Li}(1)\text{S}_4$ 四面体と稜共有した $\text{Li}(4)\text{S}_6$ 八面体が部分的

* 東京工業大学物質理工学院応用化学系; 教授(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259)

** 東京工業大学科学技術創成研究院全固体電池研究センター: 准教授

Development of Energy Conversion/storage Materials Based on Crystal Defect Cores; Masaaki Hirayama* and Kota Suzuki** (*Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, **Research Center for All-Solid-State Battery, Institute of Innovation Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: lithium ion conductor, structure analysis, elemental substitution, material search, machine learning

2022年7月8日受理[doi:10.2320/materia.61.666]

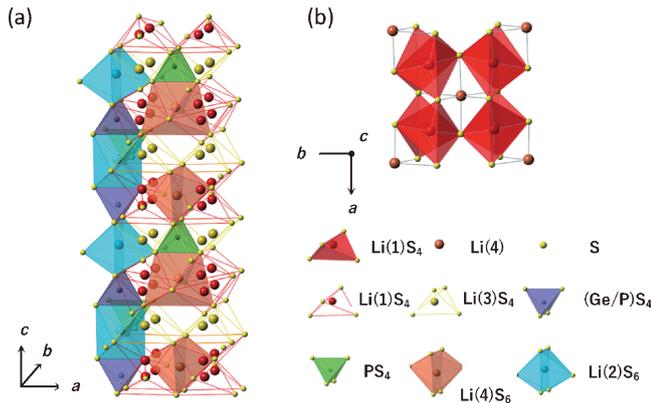


図1 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造モデル。

表1 主な LGPS 型イオン導電体の室温導電率*。

組成	室温導電率 σ (mS cm^{-1})	
基本物質	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁾	12
カチオン置換体	$\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁴⁾	14
	$\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁵⁾	11
	$\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁶⁾	6.7
	$\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	6.0
	$\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁶⁾	5.5
	$\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	4.3
	$\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	4.2
	$\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ ⁽⁶⁾	1.2
カチオン/ アニオン置換体	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.4}\text{O}_{0.3}\text{Cl}_{0.3}$ ⁽¹²⁾	28
	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ⁽⁶⁾	25
	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11.7}\text{O}_{0.3}$ ⁽⁶⁾	12
	$\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ ⁽¹⁴⁾	0.11
	$\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ ⁽¹⁸⁾	0.04

* 焼結体ペレットで測定した値。かさ密度が異なるため、導電率の絶対比較を表すものではない。

に存在することで、 ab 面内のイオン導電経路の存在も示唆される。 ab 面内での2次元拡散は LGPS 単結晶を用いた電気化学解析から確認されている⁽¹¹⁾。このため様々な結晶粒界が存在する多結晶体においても、高い導電性を発現する。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が報告されたのち、元素置換による物質展開がなされてきた。固体電解質用途として、イオン導電性や化学安定性、電気化学安定性の向上の観点、大量合成を可能とする LGPS 型組成領域の拡張、低コスト元素化など、様々な観点から調べられている。ここではリチウムイオン導電性に着目し、表1に様々な LGPS 型イオン導電体の室温における導電率をまとめた。カチオン種としては、 Ge^{4+} を同族元素の Si^{4+} , Sn^{4+} に置換でき、 P^{5+} との比率を変えることもでき、LGPS 型物質群が存在する。導電経路のサイズ ($\text{P}^{5+} < \text{Si}^{4+} < \text{Ge}^{4+} < \text{Sn}^{4+}$) やリチウム量が増加し、イオン導電性が変化すると予想される。得られたカチオン置換体のイオン導電率は $1.2 \sim 14 \text{ mS cm}^{-1}$ を示す。結晶性や不純物量、測定に用いたペレット密度が異なるため絶対値比較は難しいものの、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (12 mS cm^{-1}) に対するイオン導電

性の向上は見られず、カチオン種による導電率変化の系統性にも乏しい。一方、アニオン置換を併用する場合、イオン導電率は $0.04 \sim 28 \text{ mS cm}^{-1}$ と大きく変化する。 Li-Si-P-S で S^{2-} の $1/6$ を O^{2-} に置換すると、イオン導電率は 6.7 mS cm^{-1} から 0.11 mS cm^{-1} に大きく低下する。小さく固い酸化物イオンを導入したためと解釈できる。一方で、 S^{2-} の $1/40 \sim 1/20$ とわずかに O^{2-} や Cl^- で置換(ドーピング)した場合には、導電率が $25 \sim 28 \text{ mS cm}^{-1}$ に達する。液体並の導電性を発現するイオン導電体でも、元素置換が導電性向上に有効であることを示す。ただ、 O^{2-} と同じく Cl^- も S^{2-} よりイオン半径と分極率が小さく、導電性向上の機構を解釈することは難しい。結晶構造解析から、構造内に含まれるリチウム量は Cl^- 置換で減少し、 c 軸拡散経路のボトルネックサイズが小さくなる。カチオン置換体のリチウム量と導電率の相関からも、リチウム空孔の増加が導電性向上の主要因とは考えにくい。

作製したイオン導電体試料は焼結体であり、粒内および粒界をリチウムイオンが移動する。 O^{2-} や Cl^- の一部が LGPS 構造内に導入されず、粒子表面や粒界に析出することで粒界抵抗が減少している可能性がある。高導電性材料では交流インピーダンス装置で粒内成分を粒界と分けて抵抗測定することが難しい。近年、 -100°C 程度までの温度領域まで、 100 MHz の高周波数領域からインピーダンス測定可能な装置が汎用化され、比較的容易に抵抗分離できるようになった。 Li-Si-P-S ペレットの粒内と粒界におけるイオン導電率を分離して求めると、 Cl^- 置換、 $\text{Cl}^-/\text{O}^{2-}$ 置換で粒内導電率が向上し、活性化エネルギーもわずかながら減少した⁽¹²⁾。精密な電気化学解析からも、イオン導電性の向上は粒界ではなく、粒内のイオン導電機構の違いに由来することが示されている。

上述した LGPS 型構造モデルは中性子・X 線回折測定で決定した平均構造である。 $\text{Li}(1)$, $\text{Li}(3)$ 位置に部分占有させたリチウムは c 軸方向に熱振動が広がっているが、実際にはいくつかの安定位置が存在している可能性がある。それらの相対座標、占有率、リチウム-空孔の配列が元素置換で変化している可能性があるが、それらの時間平均情報からは詳細な構造を決定することができていない。導入量が小さい Cl^- や O^{2-} については、占有位置の決定が難しく、 S^{2-} 位置をランダムに置換する構造モデルで解析されている。拡散経路内の特定のアニオン位置を占めるとすれば、可動イオン間もしくは可動イオン-骨格アニオン間の相互作用が有意に変化する可能性もある。中性子ラジオグラフィや NMR、第一原理分子動力学シミュレーションによる拡散係数解析からも、LGPS 型イオン導電体における Li-Li 相互作用の重要性が指摘されている⁽⁷⁾⁽¹³⁾。 10 mS cm^{-1} を超えるイオン導電性の発現機構を理解するには、電子顕微鏡による局所構造観察や単結晶試料を用いた精密構造解析が有用となる。電子線照射ダメージを軽減できる観察手法や、十分な大きさの単結晶育成手法など実験技術の進展が望まれる。計算科学手法で様々な構造モデルの安定性や導電性を調べることもより重要となっ

てくる。さらに、全固体電池では、電極と電解質との界面におけるイオン導電も性能に大きく影響する。界面では電気化学ポテンシャル差を駆動力とする原子・イオン相互拡散が生じ、材料内部とは異なる構造が現れることも想定される。材料開発と反応制御の両面において、局所的な構造設計が必要となろう。

3. 酸化物系リチウムイオン導電体の探索

硫化物系リチウムイオン導電体は、既に高イオン導電性を発現する結晶構造が見いだされている。それらの構造を基に元素置換からさらなる高導電性物質を探索できる。酸化物系リチウムイオン導電体は、硫化物よりも大気安定性に優れ、デバイス应用到に適用しているが、硫化物系よりもイオン導電性に乏しい。高イオン導電性を発現する結晶構造を見いだすことが必要である。手法としては、既知の結晶構造にリチウムイオンを導入することで、新規物質を作り出すことが一般的である。具体的には、ICSD(無機結晶構造データベース)やMaterials Projectなどに登録された構造から、構造中のイオン導電経路の有無を判断し、選定する。イオン導電性を示すことが分かれば、元素置換による最適化が進められていく。この戦略は、合成化学、理論計算、情報科学、いずれのアプローチにおいても有効である。これらを総じて、「結晶構造に基づく探索」と考えることができる。

一方で、これまでに知られていない組成や結晶構造を有する新材料は、「結晶構造に基づく探索」の開始点となり得るため、その重要度は高い。しかし、未知の組成と構造を有する材料の探索は、合成、理論、情報の全分野において難解な課題となっている。この探索では、目的の可動イオンに適したイオン拡散経路を形成する陽イオンおよび陰イオン副格子の選択から、その組成比率決定まで行う。そのため、ここでは「結晶構造に基づく探索」と対比して「組成に基づく探索」と呼称する。以下に著者らが取り組んだ、合成化学と情報科学を組み合わせたアプローチについて酸化物系リチウム導電体探索の研究例を紹介する⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾。

(1) 結晶構造に基づく物質探索の最前線

リシコン(リチウム超イオン導電体)は酸化物系リチウム導電体の代表例であり、 γ - Li_3PO_4 型構造を中心に合成、計算、情報学的手法で擬二元系の物質群(Li-M1-M2-O)が網羅的に研究されており、探索の余地はほぼ無いと考えられていた⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。しかし近年、さらに複雑な組成系への展開が一つの可能性として指摘されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。リシコン系材料では、擬四元系(Li-Al-Si-Ge-P-O)においてイオン導電率が大幅に向上することが理論予測され、岩塩型材料では高エントロピー組成(Li-Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O)における高イオン導電材料が報告された。新たな探索領域として複雑組成への期待は高まっているが実証例は限られる。著者らは、擬三元系リシコンにおいて元素組み合わせを系統的に変化させて合成し、擬二元系との比較検証を行った⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。Li-Ge-P-V-O、

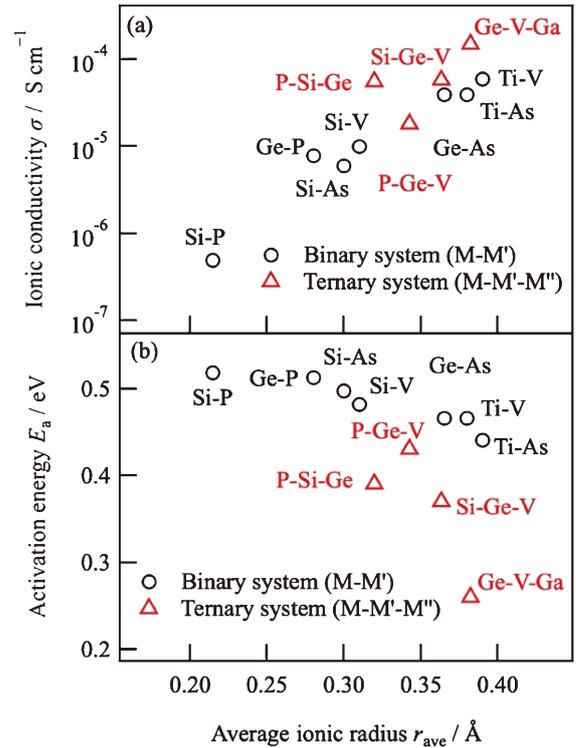


図2 擬二元系および擬三元系リシコンのイオン導電率(a)と活性化エネルギー(b)のリシコンを形成する陽イオンイオン半径の平均値に対するプロット。

Li-Ge-Si-V-O, Li-Ge-P-Si-O, Li-Ge-V-Ga-Oの四相図を選択し、擬二元系リシコン(Li-M1-M2-O)組成を開始点として、周辺のリシコン相の生成領域を調べた。

Gaを含有しない相図では、擬三元相図内の広い領域でリシコン相が生成することが分かった。 Ga^{3+} は他の元素と比べてイオン半径が大きく(0.47\AA (0.047 nm), 四配位), 電荷補償のためにより多くのリチウムを構造内に含む必要があるため、狭い固溶域でリシコン相が生成したと考えられる。

図2に擬三元系リシコンのイオン導電率(σ)と活性化エネルギー(E_a)を骨格元素の平均イオン半径に対してプロットした図を示す⁽²⁰⁾。擬二元系材料で報告されている様に⁽²⁴⁾, 骨格元素の平均イオン半径とイオン導電特性が正の相関を示すことが分かった。一方で、同程度の平均イオン半径で比較すると、擬二元系材料とは異なった三元系材料の特徴が確認できる。特に活性化エネルギーの低下が著しく、擬二元系では全て 0.43 eV 以上の値となるが、擬三元系では 0.3 eV 以下の値を示す組成が確認された。最も高い特性を示したGe-V-Ga系では、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン導電率と、 0.26 eV の低い活性化エネルギーを達成した。

さらにアレニウスプロット($\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$)における前指数項(σ_0)と E_a の相関を調べると、擬三元系材料は擬二元系と比べて、低い E_a と高い σ_0 を有することが明らかになった。組成の多元化により、活性化障壁の低減と同時に、イオン導電に寄与する正味のキャリア数を増大させることが、優れたイオン導電特性発現に寄与することが見いださ

れた。これらの結果より、さらなる組成の複雑化が、材料設計の有効な指針になることが実証された。

(2) 情報科学的手法を用いた組成に基づく探索

合成化学から情報科学的な手法まで、アプローチによらず、「組成に基づく探索」は最も難易度が高く、今のところブレイクスルーには至っていない。結晶構造が規定されないため、理論計算による具体的なイオン拡散障壁や拡散係数の算出は不可能である。元素の組み合わせと組成比だけから、結晶構造情報無しに、特定の組成において結晶相の安定性予測も困難である。この難問に対し、筆者らは京都大学の計算材料科学者と連携して機械学習の中でも推薦システムによる安定組成予測⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾と、合成化学の観点(元素選択)を組み合わせた、新物質探索法の開拓に取り組んできた⁽¹⁹⁾。推薦システムの活用により、Li-Ge-P-O系およびLi-Zn-Ge-O系において新規相を見だし、情報科学的な手法の有効活用が物質探索の効率を向上させることを実証した。一方で、次の課題も浮かび上がってきた。具体的には、新物質のイオン導電率は室温で $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、電池への実装には少なくとも2桁以上の特性向上が必要である。構成元素(相図)はイオン導電特性を考慮して選択するが、あくまで経験や感覚によるもので、定量性はない。さらに、探索対象の相図中のイオン導電率分布が未知であることも、原因の1つとして予想される。

そのため、任意の化学組成を有する材料のイオン導電率が予測出来ると、材料探索の成功に大きく近づくことが期待される。ここでは、化学組成情報からイオン導電率を予測する手法の開発とそれを用いた物質探索について紹介する⁽²³⁾。新規なイオン導電性結晶材料の発見には、未知の組成、構造かつ、イオン導電率が高い、という特徴を両立させる指針が必要である。任意の化学組成における導電率予測が可能となれば、推薦システムとの組み合わせで、その達成に近づく。ここでは、化学組成と導電率の相関解析の可能性に着目し、化学組成のみからイオン導電率を予測する機械学習モデルの構築を行った。既知のリチウム導電体、256件の化学組成と

室温におけるイオン導電率の組み合わせを学習データとした。目的変数を室温におけるイオン導電率に設定し、化学組成式から得られる特徴量⁽³⁰⁾を用いて回帰学習を行った。機械学習のアルゴリズムには、無機材料関連のマテリアルズ・インフォマティクス分野で広く用いられているランダムフォレストを選択した⁽²⁹⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾。図3(a)にイオン導電率の予測結果を実データに対してプロットした。45°の対角線にデータが並ぶことが高い予測精度に対応するため、予測結果は比較的良好な精度を有する。平均平方二乗誤差(Root Mean Squared Error, RMSE)を見ると、学習データ、テストデータに対してそれぞれ $\text{RMSE}_{\text{train}} = 1.064$, $\text{RMSE}_{\text{test}} = 1.648$ であり、テストデータに対する予測精度は訓練データに比べてやや劣ることが分かった。

また、説明変数中では、有効イオン体積や分極率などが予測結果に強く影響することが分かった。機械学習モデルが、イオン導電体におけるボトルネックサイズや格子サイズ、元素の分極率の重要性を読み取ったと考えられる。この予測モデルは $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 系擬三元相図中が比較的高いイオン導電率を示す事を予測した($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)。当該相図中では、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ 連結線上の一組成でリシコン型材料が報告されているが、 $(\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4; x=0.25)$ ⁽³³⁾、ほとんどの組成領域は未開拓領域となっていた。

$\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ の生成相とイオン導電特性を図3(b)まとめる⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。 Li_4SiO_4 へのMo固溶はイオン導電率を3桁程度増大させた。また、リシコン単相の生成領域($x=0.2\sim 0.4$)は、比較的高いイオン導電率を示した。しかし、機械学習によるイオン導電率予測の値($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)とは二桁程度乖離し、機械学習モデルの予測精度に改善の余地があることが分かった。現状では「組成に基づく探索」から、デバイスに実装可能な高イオン導電性材料は得られていない。国内外問わず、合成化学、計算化学、情報科学、様々な事例が報告されているが、目標に掲げる物質探索の効率化は未だに実現していない。既存の利用可能なデータベースを用いたアプローチは一通りの検証が終わり、現状で行える手法の限界に近づいてきたとも考えられる。

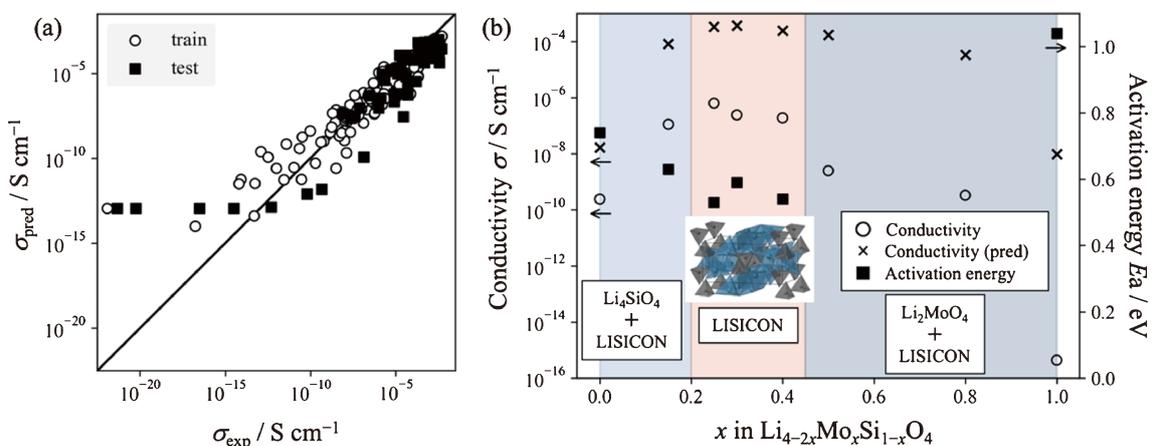


図3 機械学習モデルによるイオン導電率予測値(σ_{pred})の実験データ(σ_{exp})に対するプロット(a)と $\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ の室温イオン導電率(σ), 活性化エネルギー(E_a)と相同定結果の組成(x)依存性(b)。

