

リチウムイオン伝導性固体電解質構造の温度依存性

中村 元宣¹、島川 祐一^{2*}、東 正樹^{2*}

住友電気工業株式会社¹、京都大学化学研究所^{2*}

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は小型携帯機器用の電源として広く用いられているが、携帯機器の性能向上に伴い、更なる高密度化、高容量化が求められている。こうした要求に応える手段として高い容量密度を有する活物質上に非晶質固体電解質を形成した材料を用いることを試みている。一般に従来の有機溶媒に電解質を溶解した電解液と比べ、固体電解質はリチウムイオン伝導率が低いため、電池内部抵抗となり電流密度低下の原因となる。実用化を図るためにはイオン伝導性を高める必要がある。

イオン伝導性が良好なリチウムイオン二次電池用固体電解質として、Li-P-S系リチウムイオン伝導性非晶質材料が検討されている^{1),2)}。この材料は熱処理などによりリチウムイオン伝導性が変化するなどのマクロな電気的特性の評価はなされているが、電解質中のイオン移動などのマイクロな研究視点での検討はまだ十分になされていない。イオン伝導性を担う構造がどのような構造単位であるのかを明らかにすることにより、固体電解質の伝導性向上のための材料設計指針が得られ、安全性の高い、高容量の固体リチウムイオン二次電池への応用が期待できる。

本研究では、リチウムイオン伝導性固体電解質のX線回折実験を行い、通常のX線源を用いたX線回折測定装置では検出されないナノサイズの微小結晶構造の有無を確認すること、またその結晶化の過程を温度変化とともに観察することを目的とした。

なお、本実験で対象とする固体電解質は軽元素が多いことから回折ピークの検出には SPring-8 の高輝度放射光が有効であると考えている。

実験：

実験は SPring-8 の BL02B2 ビームラインのX線回折装置を用いて行った。試料である固体電解質は硫化リチウムと硫化リンの固固反応によって得た Li 含有硫化物ガラス（以下、硫化物ガラス）からなるイオン伝導性材料を用いた。この材料は空気中の水分と反応し劣化するのでそれを防止する必要があるため、ガラスキャピラリー中に Ar 雰囲気中で導入後、封止した状態で測定に供した。

X線回折に用いた入射X線の波長は 0.775 Å に調整し、デバイシェラー光学系に試料を取り付け、イメージングプレートにより回折像を撮像した。高温でのX線回折測定は窒素ガス吹き付け型の温度可変装置を用い、試料周辺雰囲気温度を 300、500、570K と調整して測定した。

結果と考察：

Figure1 に室温(300K)と 500K、570K に昇温しつつ測定した硫化物ガラスのX線回折パターンを示す。300K では未反応の硫化リチウムのピークのみが検出されており他の結晶層は放射光を用いても検出されていない。固固反応により得られた反応生成物は非晶質であると推察される。高温窒素ガス吹き

付けによりキャピラリーの雰囲気温度を 500K に上げて測定した X 線回折パターンにも弱いピークであるが依然として未反応の硫化リチウムのピークが見られる。この条件では Figure1 に▲で示したピークが観測されているが、過去の結晶データにはない未知の構造となっていると考えられる。また、570K では未反応原料のピークは見られず、Li₄P₂S₆ 結晶層（図中○）と、△で示した 500K とは異なる構造が少なくとも存在していることがわかった。

今後の課題：

570K まで昇温していく過程において複数の準安定な結晶相が表れることから、これらの構造がリチウムイオン伝導性に大きく作用しているものと考えられ、詳細な構造解析を継続していく予定である。それぞれの構造を精密に決定し、量子化学計算シミュレーションによる理論的なアプローチによりリチウムイオン伝導のメカニズムを明らかにしていくことにより、高性能な材料設計を目指していきたい。

参考文献：

- 1) A. Hayashi et al., *Electrochem. Comm.* **5**(2003) 111
- 2) H. Morimoto et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **82**[5] (1999) 1352

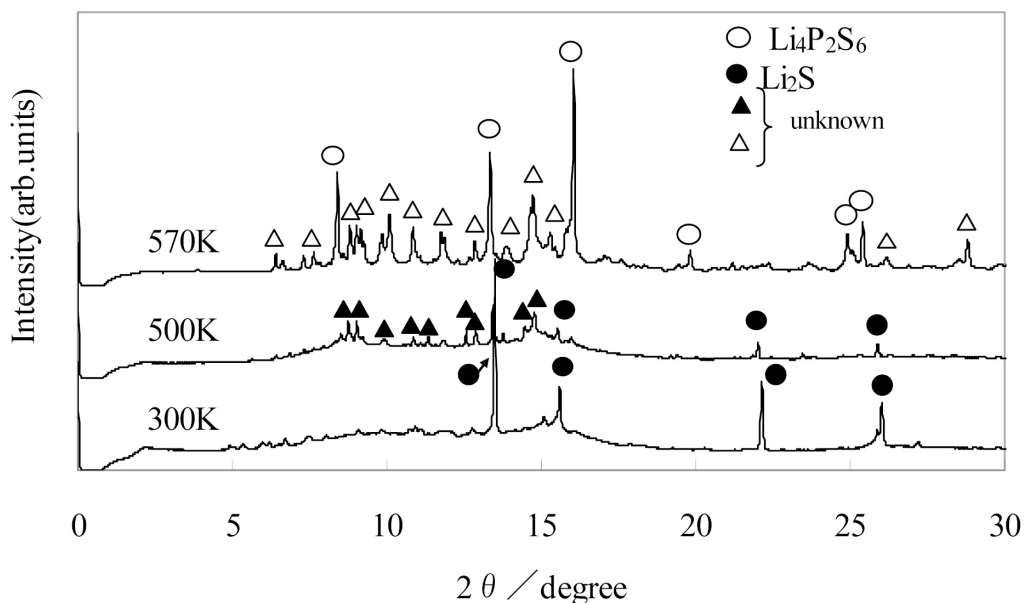


Figure1. Temperature dependence of powder X-ray diffraction patterns for solid electrolyte