

硫化物系固体電解質ガラスセラミックス $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の構造解析

出光興産株式会社 山口 展史

1. Introduction

現在、実用化されているリチウムイオン電池は、電解質が可燃性有機液体であるため、安全性が低いという欠点がある。そのため、無機固体電解質を利用し、安全性の高い、高容量の全固体リチウムイオン電池の開発が活発になされている。固体電解質の中でも、特に硫化物系固体電解質 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスは、液系電池に匹敵するイオン伝導度を有し、実用化が見込めることから、X線や中性子を用いた結晶構造解析や中性子準弾性散乱による Li イオン伝導機構の解明など多くの研究がなされている。この系はガラスセラミックス(結晶)状態でもガラス(非晶)成分が含まれるため、実験データを基にした構造モデリングは、逆モンテカルロ法 (RMC) が主流となるものの、電子状態を考慮していない点で課題が残っている。一方で、第一原理計算のみによる構造モデリングでは、実験データを再現することが困難である。また、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスは、ガラス基質な相を内包していることは、回折実験や NMR、TEM により知られており、構造モデリングに用いる材料やデータの改善も課題である。申請者グループは放射光 X 線回折データを用いた非晶部と結晶部の構造データを分離解析し、電子状態を考慮した逆モンテカルロ法による精密構造解析法の開発を進めており [1][2]、最も確からしい $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの構造モデル構築を目指している。

また、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の工業生産に向けた課題として量産化製造技術がある。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相は原料を非晶化後熱処理することで得られる。非晶化の製造法として、原料粉末を機械混合し化学反応を起こすメカニカルミリング法 (MM 法、以下、ラボ品) が一般的であるが、大量生産に課題がある。そのため、溶媒を使用した製法 (新プロセス法、以下、量産試作品) なども検討されている。しかしながら、量産試作品は、ラボ品よりもイオン伝導度やサイクル特性が劣る場合がある。この原因の解明には、製造法に由来する非晶および結晶の構造把握が必須であり、製造条件等の改良指針を得ることが重要である。

本課題の最終目的は、ラボ品と量産試作品の違いを構造から理解することである。本課題においては、X 線回折では情報の少ない Li を含めた構造データを取得するため、まずは ^7Li を用いたラボ品で中性子回折データの分離解析技術構築を第一の目的とした。量産試作品は使用原料量の多さから、一般に中性子回折で用いられる ^7Li を原料とすることは困難である。そのため、 ^6Li を含む天然 Li (存在比 $^7\text{Li}:^6\text{Li}=92:8$) を用いた量産試作品の中性子回折データ取得のトライアルも合わせて実施した。

2. Experiment

非晶部と結晶部の構造データ分離解析用データ取得を主目的とする試料として、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ の組成比でガラスとそれを結晶化したガラスセラミックスを準備した。

表 1. 測定試料一覧

通し番号	サンプル名	組成 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$	Li	製法	熱処理	測定時間
1	MM_7Li_G	70:30	^7Li	MM法	なし	約4時間
2	MM_7Li_GC	70:30	^7Li	MM法	あり	約4時間×2
3	New_Li_G	70:30	天然Li (^6Li 約8%含む)	新プロセス法	なし	約6時間
4	New_Li_GC	70:30	天然Li (^6Li 約8%含む)	新プロセス法	あり	約4.5時間

MM 法では中性子の吸収が少ない ^7Li を原料とする Li_2S を用いた。新プロセス法では天然 Li を原料とする Li_2S を用いた。測定試料は、露点 -80°C の Ar 雰囲気下グローブボックス内において、直径 6.0 mm バナジウム製試料管に約 20mm の高さとし、テフロンパッキンを用いて密封した。測定は、BL21 高強度全散乱装置 (NOVA) で実施した。測定試料や測定時間は表 1 の通りである。申請者らの最新の放射光 X 線 PDF 解析結果において、ガラスセラミックス試料の非晶質構造データを精度良く

測定することが必要であることが判明したため、ガラスセラミックスの測定時間を長くした。構造解析データは、パルス中性子飛行時間法により得られた散乱強度データの一次解析データを用いて、構造因子 $S(Q)$ 算出後、 $Q=35 \text{ \AA}^{-1}$ までのデータを用いて還元二体分布関数 $G(r)$ を算出した。

3. Results

図 1 に、 ^7Li を用いて MM 法で合成したガラス (MM_7Li_G) および、ガラスセラミックス (MM_7Li_GC) の中性子 PDF 解析: $G(r)$ を示す。MM_7Li_G と MM_7Li_GC のいずれも、 PS_4 、 P_2S_7 分子構造由来の P-S、S-S 相関が同位置であることが確認できるが、それらの相関ピーク強度は異なった。熱処理の有無に関わらず、基本分子ユニット構造は変わらないため、 $S(Q)$ 導出時の補正の影響と推定した。MM_7Li_G の $S(Q)$ を ref[1] と比較したところ (図 2)、低波数の強度が大きく見積もられていることが分かった。

今後、本課題により得られた中性子回折データの再補正を行い、 $S(Q)$ 及び $G(r)$ を再算出する。その後、非晶結晶分離を行い、電子状態を考慮した中性子回折、XRD を満足する逆モンテカルロ法により、最も確からしい構造モデル構築を行う。

図 3 に、天然 Li を用いて新プロセス法で合成した量産試作品ガラスセラミックス (New_Li_GC) と ^7Li を用いて MM 法で合成したラボ品ガラスセラミックス (MM_Li_GC) の中性子 PDF 解析: $G(r)$ を示す。 $S(Q)$ の補正の課題が残っているものの、同条件下で解析した $G(r)$ の定性比較ではそれぞれの相関ピーク位置は同じであり、大きなノイズ等も確認されないため、 ^7Li を用いたガラス、ガラスセラミックスで分離解析技術を構築後、量産試作品ガラスセラミックスにも同技術を適用する。

4. Conclusion

^7Li を用いて $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=70:30$ の組成比で MM 法合成した試料の中性子回折測定を行い、非晶結晶分離技術に必要なデータを得た。今後、 $S(Q)$ の補正を検討後、中性子回折、X 線回折、第一原理計算、RMC 法を組み合わせた詳細構造解析を実施する。

Reference

- [1] K Ohara, et al, Scientific Reports volume 6, Article number: 21302 (2016), doi:10.1038/srep21302
- [2] 第 43 回固体イオクス討論会、中田謙吾ら、3A-05 (2017)

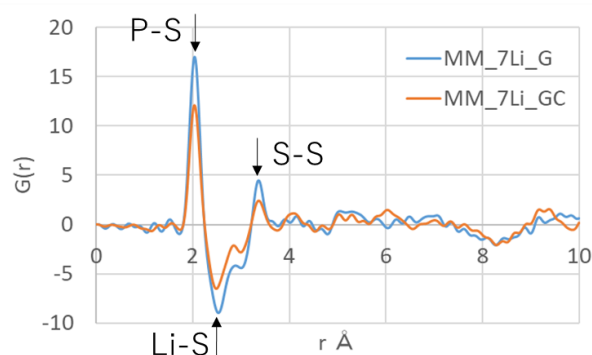


図 1. 還元二体分布関数 $G(r)$.

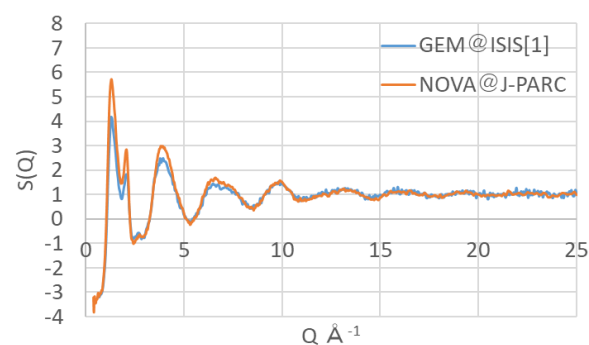


図 2. 構造因子 $S(Q)$ の比較.

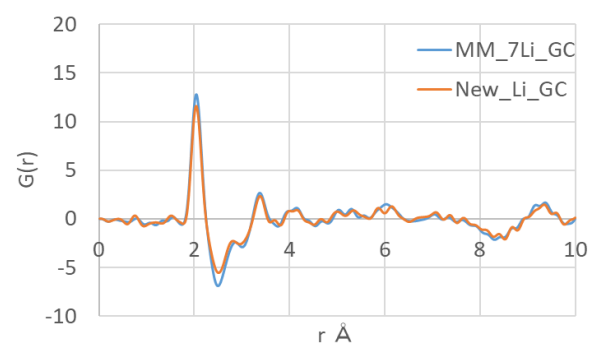


図 3. 異なる製造プロセスによる還元二体分布関数 $G(r)$ の比較.