

結晶性硫化物固体電解質の結晶構造、相転移挙動とイオン導電性の相関 Structure, Phase Transition and Ionic Conductive Property of lithium Ion Conducting Crystalline Sulfides

菅野 了次, 平山 雅章, 鈴木 耕太, 水野 善文, 田港 聡, 堀 智
Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Kota Suzuki, Yoshifumi Mizuno, Sou Taminato, Satoshi Hori

東京工業大学大学院総合理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

固相法により合成した結晶性硫化物固体電解質 Li_4GeS_4 の相転移挙動を X 線回折測定により調べた。298 K および 100 K の温度条件で測定を行った結果、測定温度によらず Li_4GeS_4 の空間群は斜方晶 $Pnma(62)$ であり相転移反応は進行せずに単位格子の膨張収縮のみを示すことが明らかになった。硫化物リチウム超イオン導電体 thio-LISICON 群に属する Li_3PS_4 は温度により、構造内の PS_4 四面体配列の変化を伴う相転移が進行する。 Li_4GeS_4 は $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ と類似の結晶構造を有するが、その熱力学的安定性が大きく異なることが明らかになった。

キーワード： 全固体リチウム電池、リチウム導電体、結晶構造解析、硫化物結晶

背景と研究目的：

高い安全性と高容量を兼ね備えた全固体リチウム二次電池が求められる。鍵を握るのは、固体電解質である。我々はこれまでに、 $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を示す硫化物リチウム超イオン導電体 thio-LISICON 群[1]および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)型固体電解質[2]を開発し、全固体電池の電解質としての有用性を示してきた。今後は thio-LISICON および LGPS を母構造とした材料探索が、イオン導電性・電気化学的安定性・コスト面で優れた固体電解質を開発する上で重要である。LGPS は、 $\text{L}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ 擬似二成分系上に存在する。Thio-LISICON 型構造を持つ両端成分である L_3PS_4 と Li_4GeS_4 の相挙動の理解は、LGPS と thio-LISICON 群の複雑な相関係を知る上で重要である。この相関係の把握が精密な合成を可能にする。本課題では、回折データから得られる結晶構造情報に基づき、 Li_4GeS_4 の相挙動を把握することを目的とした。

実験：

Thio-LISICON 群の一つ、 Li_4GeS_4 の放射光 X 線回折測定を BL19B2 で行った。放射光の波長は 0.5 \AA (24.795 keV) とした。 $\phi 0.3 \sim 0.5$ リンデマンガラス製キャピラリーに封入した試料をサンプルホルダーに取り付け、装置室内カメラで確認しながらキャピラリーの軸調整を行った。検出器にはイメージングプレートを用い、測定後にこれを暗室に設置されたスキャナで読み取り一元化することで回折データを得た。測定は室温(298 K)と低温(100 K)で実施した。

結果および考察：

これまでに採択された申請課題[課題番号 2008A1749]の高温 X 線回折測定(297-906 K)により、 Li_3PS_4 の室温相(γ)、中温相(β)、高温相(α)の存在が確認された(Fig.1)。これらの構造は、hcp に類似のアニオン配列を示すが、 PS_4 四面体配列の違いにより特徴付けられる。 γ 相は全ての PS_4 四面体と同じ方向を向く秩序性の高い配置を、 β 相は四面体の向きが上下互い違いに並んだ ZigZag の配置を、 α 相では歪みの大きい硫黄原子の hcp 配列とリン原子から成る、より乱れた ZigZag 四面体配置を示す。今回の測定対象である Li_4GeS_4 は、室温で GeS_4 四面体が β 相と同じ四面体配列を示すことが中性子回折測定を用いた先行研究で報告されている[3]。今回 298 K で測定したデータを用いて行った Rietveld 解析から得た構造は概ね先行研究と一致した。Rietveld 解析の初期構造モデルは先行研究で報告されている構造を用いた。Fig.2(a)に精密化した結果を示す。空間群は斜方晶 $Pnma(62)$ であり、格子定数は $a = 14.0509(2) \text{ \AA}$, $b = 7.75248(15) \text{ \AA}$, $c = 6.14867(11) \text{ \AA}$ であった。また、不純物相がないことから、試料が単一相であることが確認された。100 K で測定した回折データ

を解析した結果(Fig.2(b))、構造に大きな変化は見られず、空間群は斜方晶 $Pnma(62)$ のままであった。格子定数は室温に比べて収縮し、 $a = 14.0136(2) \text{ \AA}$, $b = 7.71601(14) \text{ \AA}$, $c = 6.1295(11) \text{ \AA}$ であった。 Li_4GeS_4 の構造は低温で相転移を示さず、少なくとも 100 K まで安定であることが示唆された。また、これまでに $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ 擬似二成分系相図研究から[4]、 Li_4GeS_4 は高温で相転移しないことが示されている。したがって、温度変化に伴い相転移を示す $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ と異なり、 Li_4GeS_4 の構造は広い温度範囲で安定な構造であることが、今回の研究結果より示唆された。

今後の課題：

$\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ と Li_4GeS_4 の構造が類似しているにも関わらず、構造の熱力学的安定性に違いがある理由を突き詰める。そして、端成分が類似構造の $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ 擬似二成分系上に、なぜ構造の全く異なる LGPS が存在するかを明らかにする。現在、 PS_4 四面体と GeS_4 四面体の大きさの違いに着目して解析を進めている。

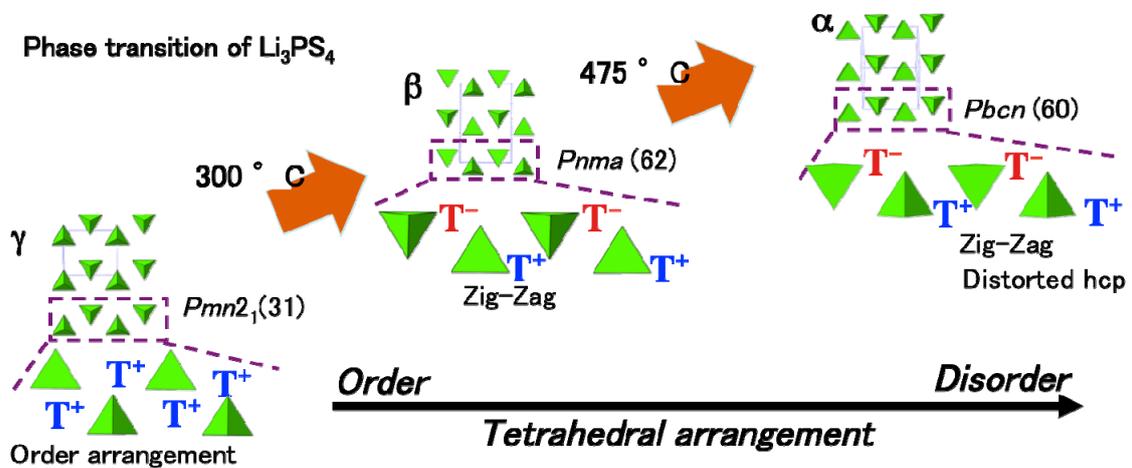
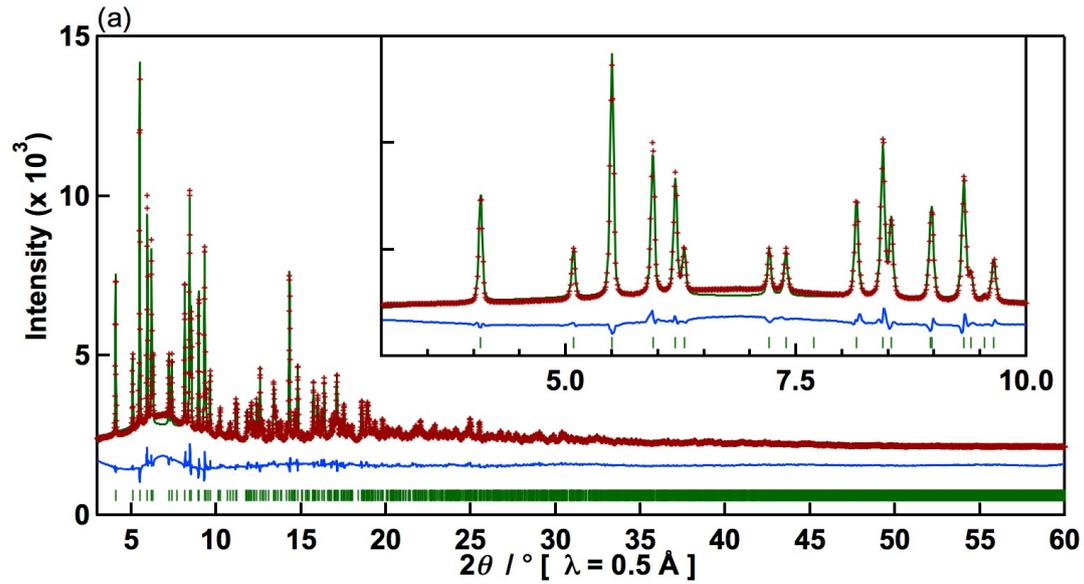
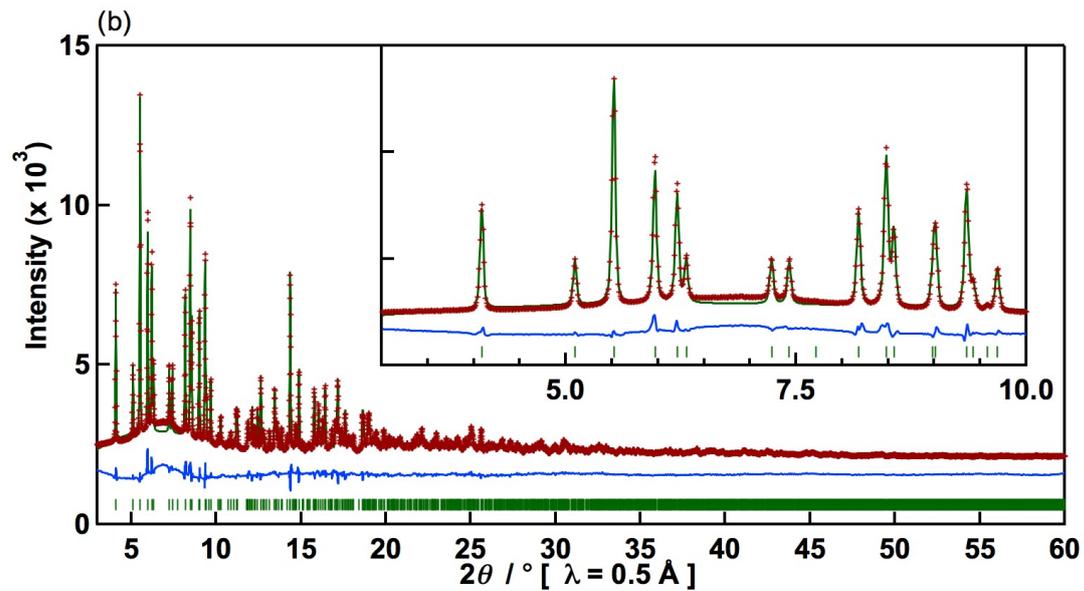


Fig.1. Phase transition of Li_3PS_4 .



Space group $Pnma$ (62), $a = 14.0509$ (2) Å, $b = 7.75248$ (15) Å, $c = 6.14867$ (11) Å
 $R_{wp} = 4.79$ %, $R_p = 3.42$ %, $S = R_{wp}/R_e = 1.51$, $R_B = 5.64$ %, $R_F = 2.83$ %



Space group $Pnma$ (62), $a = 14.0136$ (2) Å, $b = 7.71601$ (14) Å, $c = 6.1295$ (11) Å
 $R_{wp} = 4.924$ %, $R_p = 3.52$ %, $S = R_{wp}/R_e = 1.55$, $R_B = 5.33$ %, $R_F = 2.14$ %

Fig.2. Rietveld fitting of synchrotron X-ray diffraction patterns for Li_4GeS_4 at 298 K (a) and 100 K (b).

参考文献：

- [1] R. Kanno et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742-A746 (2001).
- [2] N. Kamaya et al., *Nat. Mater.*, **10**, 682-868 (2011).
- [3] M. Murayama et al., *Solid State Ionics*, **154-155**, 789-794 (2002).
- [4] S. Hori et al., The 40th Symposium on Solid State Ionics, Tokyo, Japan, (2014), 2A-09.