

超 Li イオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ と関連物質の結晶構造、および電池応用の展望

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Lithium Superionic Conductors: Crystal Structures and Application to All-solid-state Batteries

Key-words : All-solid-state battery, Lithium ionic conductor, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, LGPS, Superionic conductor, Sulfide, Solid electrolyte

堀 智・菅野 了次

Satoshi HORI and Ryoji KANNO
(Tokyo Institute of Technology)

1. はじめに

固体電解質に要求される性能は多岐にわたる。要求性能を満たす、もしくはバランスのとれた材料を見出すための着実なアプローチは、実用化の前提条件である高イオン導電性を示す物質を開拓することである。粒界抵抗部分を含まない、バルクのイオン導電率が室温で 10 mS cm^{-1} を超える固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)¹⁾ がよく知られており、2011年に Li イオン導電体で初めて見出された結晶構造型として、無機結晶構造データベース (ICSD) に「 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型」

として登録されている。このようにユニークな結晶構造を持つ LGPS は、応用研究だけでなく固体電気化学および固体イオニクスの興味深い研究対象である。全固体 Li イオン電池の開発の進展に伴い、固体電解質の探索およびその手法の研究、ならびに最先端の分析技術を取り入れたイオン導電機構の分析などの研究領域が広がっている。本稿では LGPS および同型構造の物質に関する筆者らの研究を、構造と設計を切り口にして報告する。結晶構造とイオンの動的挙動の対応、およびエネルギー密度の点で魅力的な電池設計である「厚膜型の全固体 Li 金属電池」の検討について述べる。

2. LGPS の結晶構造から観えるイオン導電機構

図 1 に LGPS の結晶構造と導電経路について示す。正方晶の対称性 ($P4_2/nmc$) を持つ LGPS の結晶構造の特徴は、図 1(a) に描いた独立した $[\text{Ge/P}]_4\text{S}_4$ および PS_4 四面体ユニットが形成する骨格中の空間を、Li イオンが広く分布するところにある。図 1(a) に示した五つの Li サイトは 10 K における単結晶中性子回折測定で決定された²⁾。c 軸方向に三つの Li サイト (Li1, Li3a, Li3b) が連なっている。図 1(b) および (c) は、この数珠状のサイト群が Li4 または Li2 を介して繋がることを示している。図 1(d) に示したのは、室温における測定データを最大エントロピー (MEM) 法を用いて解析することで可視化された、Li 原子の核密度分布である。c 軸方向の数珠状のサイト群近傍の Li 分布は連続的であり、この方向の導電経路を担うと推定される。一方、Li4 および Li2 サイト付近の Li 分布は *ab* 平面方向に扁平に広がっており、Li イオンが *ab* 平面方向に移動する際は両サイト (のどちらか) を経

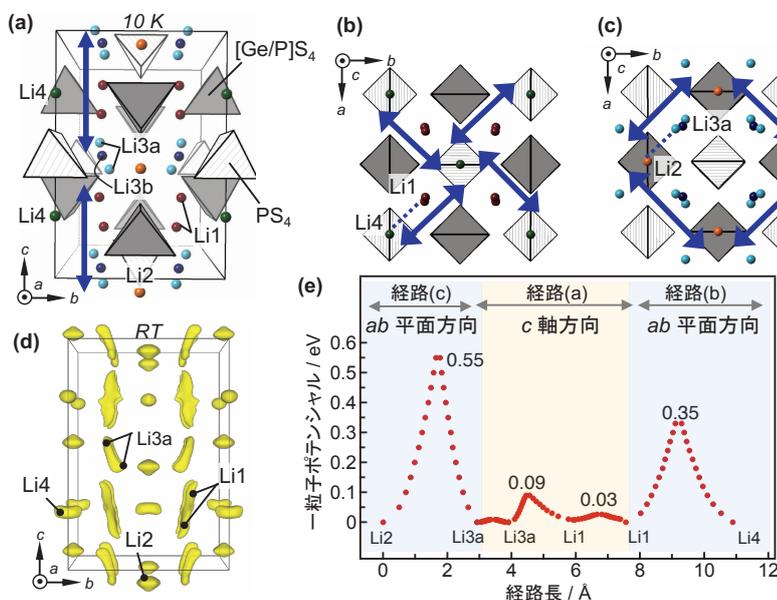


図 1 LGPS の結晶構造 (10 K) と OPP (室温) で評価した Li のサイト間障壁。 (a) Li1, Li3a, Li3b サイトを経由する c 軸方向の移動経路。 (b) Li4 を介した *ab* 平面方向の経路。 (c) Li2 を介した *ab* 平面方向の経路。 (d) MEM 法で明らかにした室温での Li サイトの分布。 (e) 経路 (a-c) におけるサイト間のポテンシャルの鞍点を移動する際のポテンシャルプロファイル。数値は障壁の高さ。出典：文献²⁾，許諾を得て一部改変して掲載 (the Royal Society of Chemistry)。

由すると考えられる。図1(a), (b), (c)に示した c 軸方向および ab 平面方向 2 種類の導電経路における、サイト間の移動障壁を有効一粒子ポテンシャル (OPP) 法で解析した結果を図1(e)に示す²⁾。計算には室温の単結晶中性子回折データを用いた。図1(e)において、横軸は Li がサイト間を移動する際の経路長、縦軸は移動時のポテンシャルの変化を表す。各移動経路のポテンシャル障壁は、 ab 平面方向の Li2 から Li3a に移動する経路 [図1(c)], もしくは Li4 から Li1 へ移動する経路 [図1(b)] ではそれぞれ 0.55 eV または 0.35 eV, c 軸方向に沿った Li3a から Li1 への経路では 0.09 eV [図1(a)] である。したがって c 軸に沿って Li が導電しやすいと推察され、MEM 解析から得られる直感と一致する。

3. 結晶構造とイオンの動的挙動の対応

上述の OPP で計算された 0.09 eV という極めて低いサイト間移動障壁が実際の Li の動きと関わっているかを、中性子準弾性散乱 (QENS) 測定の結果を基に検証した³⁾。中性子散乱時のエネルギー移動に着目する QENS 測定の特徴は、相互作用の時間が 100 ps スケールの短い現象を補足することである⁴⁾。図2(a)に示した散乱スペクトルにおいて、150 K の基準データに比べて 614 K の測定データではスペクトルに広がりが見られる。この広がりは QENS 由来であり、本測定では Li の動きに起因する。拡散モデルを仮定して広がり散乱ベクトル依存性を解析することでジャンプ距離と滞在時間が定められる。ジャンプ距離は測定温度の 338 K において 2.4 Å であり、この値は c 軸方向に分布した Li1-Li3b のサイト間距離 2.35 Å (測定温度における格子定数を基に推定) に帰属可能であっ

た。同測定温度で得られた滞在時間 120 ps と合わせると、無相関ジャンプモデルの下に 338 K における拡散係数が算出される。図2(b)に示した拡散係数のアレニウスプロットから定めた活性化エネルギーは 0.13 eV であり、OPP で求めた c 軸方向の経路のサイト間障壁 (0.09 eV) とよく一致した。また、QENS 測定と同じく局所的なイオンの動的挙動の測定法である、ミュオン・スピン緩和 (muon-spin relaxation; μ^+ SR) の測定結果からも、0.09 eV の熱活性化エネルギーで特徴づけられる Li の動きの存在が報告されており⁵⁾、OPP で求めた c 軸方向の導電経路の低いサイト間障壁が Li の運動と関わっていることが示唆された。

以上、静的な結晶構造情報と動的挙動の観測に基づく研究から、LGPS は基本的には c 軸方向に Li イオンが動きやすい構造であると捉えられる。室温導電率の異方性を単結晶試料の交流インピーダンス法により実測した結果、 c 軸方向は 27 mS cm^{-1} , ab 平面方向は 7 mS cm^{-1} であり、LGPS の導電率には異方性があることが明らかになっている⁶⁾。ただし、この異方性は、典型的な二次元イオン導電体 Li_3N (導電層方向は 2.8 mS cm^{-1} , 層と垂直方向はその 0.1% 程度の値) に比べると弱い⁷⁾。加えて、LGPS の両導電方向の活性化エネルギーは温度範囲に依らず互いに等しく、253-293 K の範囲では 0.3 eV, 193-243 K の範囲では 0.4 eV である。これらの実験事実を踏まえると、長距離の Li イオン輸送には隣接サイト間の移動障壁以外の、例えば Li イオン同士の相関などの移動障害要因が存在すると考えられる²⁾。よりイオン導電率の高い固体電解質の開発を目指す立場から見ると、置換体の合成により結晶構造を調整し、 c 軸方向の隣接サイト間での Li の動きがより直接的にイオン導電現象につながれば、イオン導電率は向上すると期待される。

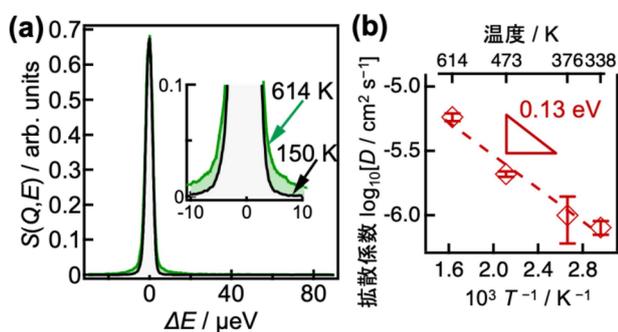


図2 LGPS の中性子準弾性散乱 (QENS) 測定。(a)弾性散乱領域 (energy transfer $\Delta E \approx 0$) の規格化した散乱スペクトル。一例として、散乱ベクトルの大きさ $Q = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ について表示。挿入図は $\Delta E = 0$ 近く近傍の拡大図。(b)QENS で定めた拡散係数のアレニウスプロット。出典: 文献³⁾、一部改変して掲載 (CC-BY 4.0, the American Chemical Society)。

4. LGPS 型構造の物質群開拓

元素置換は要求性能の改善手段であり、構成元素に応じた特性の違いが総説にまとめられている⁸⁾。四面体中心の骨格元素、または四面体頂点の硫黄 (S) をさまざまに置換することで、オリジナルの LGPS と同じ構造の特徴を持つ一連の LGPS 型物質が合成される。図3(a)に示す報告された被置換元素と導入元素の組合せには、Ge と Si および Sn, P と Sb, S と O, Cl または Br が挙げられる。ヨウ素 (I) の導入も報告されている。

イオン導電率向上を目指した開発では、LGPS の報告後、まず構成元素の Ge を安価な Si または Sn で置換した、単一の置換体が合成された。しかし報告され

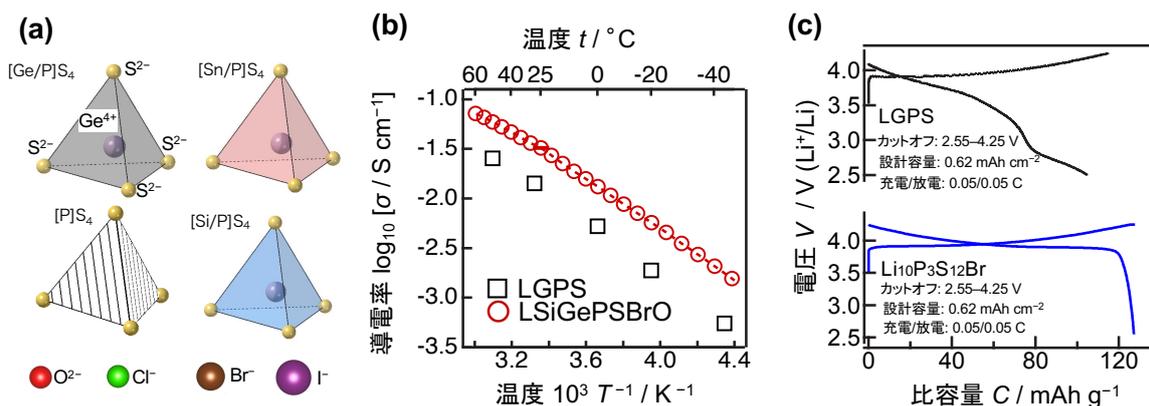


図3 LGPSと同型構造の結晶相合成による電気化学特性の向上。(a)報告された種々の元素置換体における骨格の構成要素。(b)LSiGePSBrOおよびLGPSのイオン導電率のアレニウスプロット。(c)セパレータの固体電解質種が異なる全固体Li金属セルの充放電曲線。上:LGPS;下:Li₁₀P₃S₁₂Br。図(b)の典拠:文献¹⁵⁾, 許諾を得て一部改変して掲載(American Association for the Advancement of Science)。

た導電率はおよそ半減した値であった^{9),10)}。次にSiとSnの双方を取り入れた二重置換体の導電率が元のLGPSと同レベルの11 mS cm⁻¹であることが見出された。続いて、GeのすべてをSiで、Sの一部をClで置き換えた二重置換体、Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}が開発された¹¹⁾。ハロゲンは置換量が少量であっても効果が大きく、導電率は置換前の2倍の25 mS cm⁻¹に達した。これらの結果を元素種の数に着目して単純化すると、四元(Li-M1-P-S)から五元(Li-M1-M2-P-S)またはLi-M1-P-S-X: M1, M2=Si, Ge, Sn; X=Halogen)へと増やすことで導電率が向上しており、イオンの混合効果^{12),13)}、近年では高エントロピー化と呼ばれるアルカリイオン導電体の設計指針とよく対応する¹⁴⁾。この指針について計算科学を用いた研究で、結晶性の物質に対して「構造中に局所的歪みが適量導入される場合、Liサイトのポテンシャル分布が平滑になりLiイオンの移動障壁が下がる」という機構が提唱されている¹⁴⁾。

高エントロピー化を物質探索に取り入れ、ベース物質のLGPSの組成を複雑化することで、導電率が改善された物質Li_{9.54}[Si_{0.6}Ge_{0.4}]_{1.74}P_{1.44}S_{11.1}Br_{0.3}O_{0.6}(LSiGePSBrO)を合成した¹⁵⁾。組成の選択は、LGPS型相を生成し得るよう既報のLGPS型の単相組成が満たす組成の条件を満足し、かつ既報の超Liイオン導電体(LGPS型相, argyrodite型相)よりも配置エントロピーが高くなり得るように定められた。合成には固相法を用い、出発物質の6試薬(Li₂S, SiS₂, P₂S₅, GeS₂, P₂O₅, LiBr)を機械混合した後に475℃で焼成して試料を得た。粉末X線回折測定の結果から、LSiGePSBrOがLGPS型の単相(P4₂/nmc)であることを確認した。ホットプレスにより得られた単相試

料の焼結体を対象に、交流インピーダンス法を用いてバルクイオン導電率を測定した。図3(b)は導電率の温度依存性である。導電率は、25℃で32 mS cm⁻¹であり、-50℃から55℃の温度範囲においてオリジナルのLGPSの導電率の2.3~3.8倍の値であった。

以上で述べた14族(Si, Ge, Sn)元素を含む物質は高導電率であるものの、耐還元性が低いことが、Li金属電池セルの試験から明らかになっている。図3(c)上段にLGPSをセパレータに用いたLi金属セルの充放電曲線を一例として示す。正極活物質として用いたLiNbO₃で被覆したLiCoO₂の重量から計算した比容量は、2.55 V-4.25 V (vs. Li⁺/Li)のカットオフ電圧の範囲の理論値(約140 mAh g⁻¹)に達せず、また大きな過電圧が観察される。耐還元性の問題を解決するために14族元素を用いずに、Li, P, Sを基本組成にしてハロゲンまたは酸素元素を加えたLGPS型の固体電解質が合成された。図3(c)下段にLi₁₀P₃S₁₂Br¹⁶⁾をセパレータの固体電解質として用いたセルの充放電曲線を示す。理論容量近くの放電容量が得られ、過電圧も大幅に低減された。このLi-P-S-Br系¹⁷⁾に加え、Li-P-S-I系^{18),19)}のLGPSと類似の構造を持つ固体電解質は、5 mS cm⁻¹以上の高い室温導電率を示すことがわかっており¹⁶⁾、適切な構成元素の選択により、高導電率が発現する結晶構造を維持したまま、元のLGPSの欠点である耐還元性が克服できることが示されている。

5. 高イオン導電率の固体電解質を活かした全固体電池の設計

一連のLGPS派生物質の室温におけるイオン導電率は、少数の例外はあるものの、1-10 mS cm⁻¹オーダー

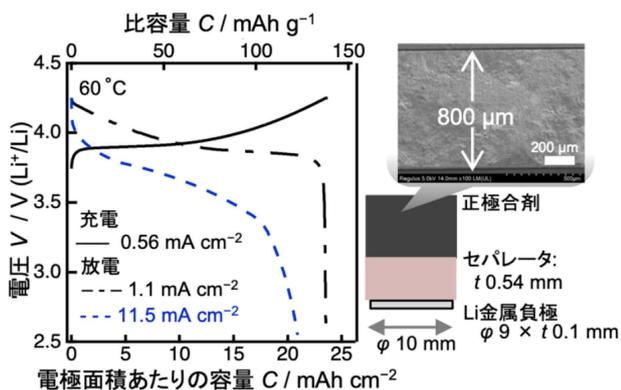


図4 作製した厚膜型の全固体Li金属セルの寸法(右)および60 °Cにおける充放電曲線(左). 右上画像の出典: 文献¹⁵⁾, 許諾を得て一部改変して掲載(American Association for the Advancement of Science).

の高い値である. この特徴を活かして出力特性の高い厚膜電極が作製できれば, バイポーラ化と組み合わせることで, 活物質以外の部材の体積比率削減を通じた電池モジュールあたりのエネルギー密度向上が期待される. なお, 単位面積あたりの充電量の大きい厚膜正極を設計できれば, Li金属に代表されるエネルギー密度の大きな金属負極の利点がより発揮される. ただし, 厚みが大きな電極複合体で用いられる固体電解質には, 極めて高いイオン導電率が要求されることがシミュレーションを用いた研究で指摘されている²⁰⁾.

バルク導電率が 30 mS cm^{-1} に達する LSiGePSrO を用いて, 厚膜型の全固体Li金属電池セルの特性を検証した. 粉末の LSiGePSrO と LiNbO_3 で被覆した LiCoO_2 を重量比 30 : 70 の割合で混合して作製した厚み $800 \mu\text{m}$ の正極合剤と, Li-P-S-Br-I 系固体電解質^{16), 21)} のセパレータを組合せたLi金属負極セルを作製し, 60 °Cにおいて2.55–4.25 Vの電圧範囲で定電流充放電試験を実施した. 充放電曲線を図4に示す. 作製した全固体Li金属セルは0.05 C相当の電流密度 1.1 mA cm^{-2} の下で理論値に近い容量 23.5 mAh cm^{-2} を放電した. さらに, 0.5 C相当の 11.5 mA cm^{-2} の大きな電流密度下においても 20 mAh cm^{-2} を超える容量を放電した. 既報の対称セルを含む全固体Li金属セルのうち, Li金属とセパレータの界面に修飾層が無いセルとの比較において, 本研究のセルが示した放電容量と電流密度の値は過去の報告値を上回った. 本研究により, エネルギー密度の向上が可能な電池形態である「厚膜型の全固体Li金属電池」が特性向上の余地が大きい有望な電池形態であることが示された.

6. おわりに

本稿で述べた拡散と導電現象の機構の研究は,

J-PARC など大型施設の発展により可能になった. 本稿では議論がLGPSに限定されているが, 今後ビーム強度が向上すれば多様な物質の結果を比較した統合的な解釈が進むと期待される. 良好な初期特性が確認された厚膜型の全固体Li金属電池においては, 安定性の検証が必須であり, 接触界面の性質および力学特性の観点からの材料選択が必要になり得る. どちらの研究課題においても, 化学組成および形態が制御された多様な固体電解質の開拓と, 物性の比較研究による帰納的考察を継続することが今後も望まれる.

謝辞 本稿では多くの共同研究の成果を引用した. 特に, 単結晶を用いた研究は東京大学の廣井善二博士と矢島健博士(現在は名古屋大学 所属)のもとで行われ, 中性子ビームを用いた実験はJ-PARCにて実施された.

文献

- 1) N. Kamaya, et al., *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
- 2) T. Yajima, et al., *J. Mater. Chem. A*, **9**, 11278 (2021).
- 3) S. Hori, et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 9518 (2022).
- 4) P. Heitjans, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1257 (2003).
- 5) J. Sugiyama, et al., *Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance ($\mu\text{SR}2017$)*, **21**, 011016 (2018).
- 6) R. Iwasaki, et al., *Chem. Mater.*, **31**, 3694 (2019).
- 7) R. A. Huggins, *J. Mater. Edu.*, **10**, 207 (1988).
- 8) Y. Kato, et al., *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002153 (2020).
- 9) P. Bron, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15694 (2013).
- 10) J. M. Whiteley, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1812 (2014).
- 11) Y. Kato, et al., *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- 12) M. Tatsumisago, et al., *Solid State Ionics*, **31**, 41 (1988).
- 13) Y. Deng, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 7050 (2017).
- 14) Y. Zeng, et al., *Science*, **378**, 1320 (2022).
- 15) Y. Li, et al., *Science*, **381**, 50 (2023).
- 16) S. Song, et al., *Chem. Mater.*, **34**, 8237 (2022).
- 17) S. Yang, et al., *Solid State Ionics*, **377**, 115869 (2022).
- 18) Y. Ujii, et al., *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 675 (2012).
- 19) M. Takahashi, et al., *Chem. Mater.*, **33**, 4907 (2021).
- 20) A. Bielefeld, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 12821 (2020).
- 21) Y. Wang, et al., *Energy Storage Materials*, **19**, 80 (2019).

筆者紹介

堀 智 (ほり さとし)

東京工業大学 特任准教授. 新規Liイオン導電体, 特に硫化物系の結晶の探索に取り組み, 結晶化学, イオン拡散, 固体電気化学の研究を, 物質を中心に展開することを目指している.

菅野 了次 (かんの りょうじ)

東京工業大学 特命教授. 電気化学デバイスである電池・燃料電池に代表されるエネルギー変換デバイスの材料開発を, 固体化学・電気化学に基づいて進めている.

[連絡先] 〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 G1-1 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

E-mail : hori.s.ad@m.titech.ac.jp