

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06483

研究課題名(和文) 量子ビームを利用した充放電下全固体リチウムイオン電池の静的・動的構造の観測

研究課題名(英文) In-situ neutron and X-ray scattering investigations for lithium-ion battery materials

研究代表者

森 一広 (MORI, KAZUHIRO)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：40362412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：量子ビーム(中性子線および放射光X線)を利用し、全固体リチウムイオン電池、特に固体電解質材料の静的・動的挙動について調べた。電圧印加時の中性子回折データを得るため、専用セルを作製し、Li7P3S11固体電解質のin-situ中性子回折実験を行った。その結果、電圧印加時において本系の結晶構造が変化しないことがわかった。また、伝導経路可視化技術を用いて、Li2S-GeS2系ガラスおよびLi10GeP2S12固体電解質中のLiイオン伝導経路を可視化した。さらに、Li7P3S11固体電解質を用いて中性子準弾性散乱実験を行い、Liイオン伝導経路内のLiイオンの動きを直接観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The structural and dynamical properties of all-solid-state lithium-ion batteries, particularly solid electrolyte materials, were studied using neutron and synchrotron X-ray scattering, or quantum beams. We developed a cell for measuring neutron diffraction data of the Li7P3S11 solid electrolyte under an applied voltage (or in-situ neutron diffraction data). It was found that no structural change occurs under the applied voltage. The conduction pathways of Li ions in the Li2S-GeS2 glasses and Li10GeP2S12 solid electrolyte were visualized using the technique based on the bond valence sum approach. Furthermore, we directly observed the fast Li-ion diffusion in the Li7P3S11 solid electrolyte using quasielastic neutron scattering.

研究分野：中性子回折

キーワード：中性子 放射光X線 電池材料 イオン伝導体

### 1. 研究開始当初の背景

蓄電池は、現代社会の基盤を支える重要なキーテクノロジーの1つであり、その用途は、スマートフォンやパソコンのような小型機器から電気自動車 (EV) や家庭用蓄電システムなどの大型機器へと広がっている。特に、EV のさらなる普及に向けて、蓄電池の性能、耐久性および安全性の向上や大幅なコスト低減を目指した研究開発が進められている。例えば、リチウムイオン電池 (LIB) は 3V を超える起電力を発生するため、高いエネルギー密度を得ることが可能である。しかしながら、LIB の電解質は主に可燃性の有機電解液を使用しており、発火や漏洩の危険性を常に孕んでいる。このような問題を解決する方法として、電解質の無機物化 (不燃性固体電解質の利用) による全固体 LIB が検討されている。全固体 LIB 用固体電解質として、古くから  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  ガラス、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  ガラスおよび  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスなどの硫化物系超イオン伝導ガラスが有力候補と目されていた。また、ここ十数年の間に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  チオリシコン物質群や  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶 (ガラスセラミックス)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶といった新しい硫化物系超イオン伝導体が次々と発見されている。これらのイオン伝導度は、室温付近で  $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ S/cm}$  と従来の有機電解液に匹敵する値を示し、電位窓も広い。そのため、これらの硫化物系超イオン伝導体 (結晶およびガラス) を研究対象とし、固体中を Li イオンが高速で移動できる原因 (イオン伝導メカニズム) について明らかにすることは、学術的な興味に加えて、全固体 LIB の性能向上においても極めて重要である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、大強度陽子加速器施設/物質・生命科学実験施設 (J-PARC/MLF) や大型放射光施設 (SPring-8) の量子ビーム (中性子線及び放射光 X 線) を利用し、全固体 LIB の電池反応メカニズムについて解明することである。特に、中性子散乱は、原子・分子の配置 (構造) やその動き (ダイナミクス) を直接観察できることから、LIB 研究において強力な測定プローブとなる。本研究では、主に全固体 LIB のキーマテリアルである固体電解質に着目し、それらの電気化学特性 (電気伝導度、活性化エネルギーなど) に加えて、静的・動的構造 (骨格構造、キャリアイオンの分布、イオン伝導経路、キャリアイオンの動き、等) について明らかにする。

### 3. 研究の方法

J-PARC/MLF の中性子回折装置 SPICA (BL09) および NOVA (BL21)、SPring-8 の放射光 X 線回折装置 BL04B2 を利用して、硫化物系固体電解質材料 ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶および  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  ガラス、等) の構造および Li イオン伝導経路について調べた。また、J-PARC/MLF の中性子準弾性散乱

装置 DNA (BL02) を用いて、Li イオン伝導経路内の Li イオンの動きを直接観測した。なお、固体電解質材料の作製および特性評価試験 (交流インピーダンス測定、X 線回折実験、等) は、京都大学原子炉実験所で行った。

### 4. 研究成果

(1) 電圧印加時の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の結晶構造

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の結晶構造は、放射光 X 線回折実験および中性子回折実験により明らかにされている [1, 2]。しかしながら、現在得られている結晶構造は電圧が印加されていない状態であり、電圧印加時 (もしくは、充放電時) における本系の結晶構造については未だ不明である。そこで、電圧印加時の中性子回折データを測定するための専用フランジを作製し、*in-situ* 中性子回折実験を行った。

図 1 に *in-situ* 中性子回折実験用フランジおよび専用セルの写真を示す。専用セルの前方に設置されている中性子ビームスリットにより、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質のみに中性子ビームを照射することが可能である。この専用フランジを用いて測定した電圧印加前後の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の中性子回折データを図 2 に示す。なお、印加電圧は 4V である。結晶構造解析 (リートベルト解析) を行った結果、電圧印加時において  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の結晶構造は変化しないことがわかった。そのため、全固体 LIB として使用している場合でも、格子歪みが殆どないと考えられる。

(2) 固体電解質中の Li イオン伝導経路の可視化

結晶系超イオン伝導体において、リートベルト法や最大エントロピー法 (MEM) は、結晶構造やイオン伝導経路を可視化するための強力なツールとして広く利用されている。一方、非晶質系超イオン伝導体の場合、リートベルト法や MEM の利用は難しいため、別の

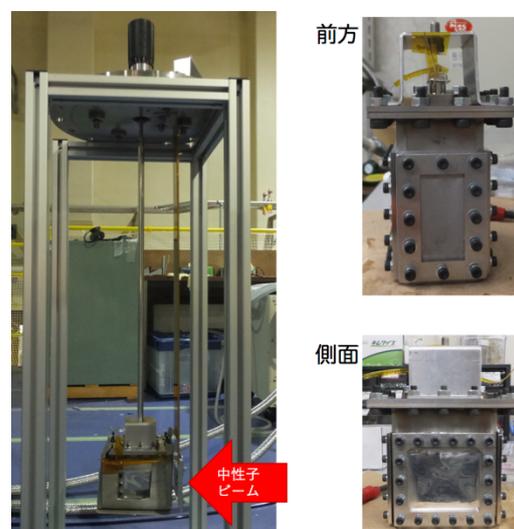


図 1 本研究で作製した *in-situ* 中性子回折実験用フランジ (左) および専用セル (右)。

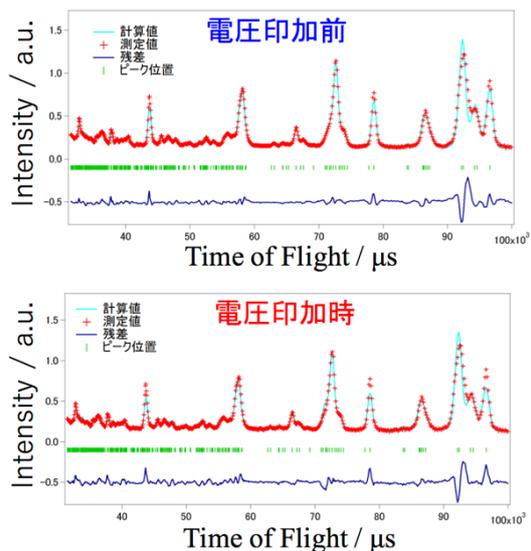


図2 電圧印加前後の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の中性子回折データ。赤色の+印が測定値、水色の実線が計算値、緑色の|印がブラッグ反射の位置、青色の実線が測定値と計算値の差を示している。

解析手法が求められる。そこで、本研究では得られた構造情報から bond valence sum (BVS) 解析を応用した Li イオン伝導経路の可視化技術を利用し [3, 4]、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  ガラス ( $x = 40, 50, 60$ ) および  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶の局所的な Li イオン伝導経路について調べた。

図3に  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  ガラスの中性子および放射光 X 線回折データを用いた逆モンテカルロ (RMC) モデリングの結果を示す。RMC モデリングにより  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  ガラスの3次元構造情報を得ることができたので、さらに BVS 解析により本系の Li イオン伝導経路を可視化した (図4)。その結果、 $\text{Li}_2\text{S}$  濃度 ( $x$ ) の増加に伴って Li イオン伝導経路内の  $|\Delta V|$  が減少しており、 $(\text{Li}_2\text{S})_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$  ガラスでは Li イオンが最も動きやすい状況であることがわかった。これは、 $x$  の増加により、Li イオンが移動しやすい環境が固体中に形成されていることを意味している。

さらに、固体電解質材料として最も有力である  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶についても RMC モデリングおよび BVS 解析を行った (図5)。本系は、Li イオン欠損が含まれているため、RMC モデリングにより、Li イオン欠損を含む3次元構造を可視化した。さらに、BVS 解析を利用して  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶中の Li イオン伝導経路を可視化した (図6)。その結果、これまでに報告されている Li イオン伝導経路よりも [5]、さらに局所的な Li イオン伝導経路を示すことに成功した。図より、Li イオン欠損や格子歪みによって、複雑な Li イオン伝導経路が形成されている様子がわかる。

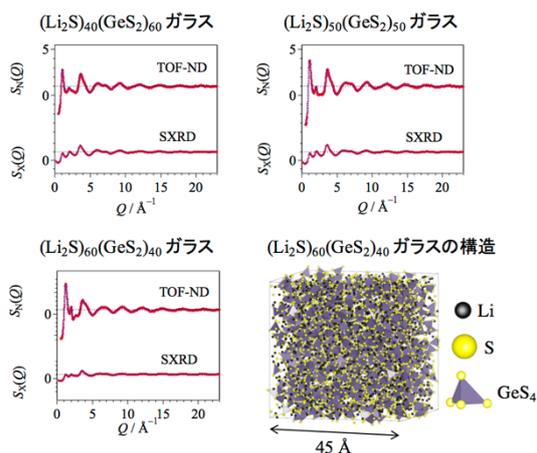


図3  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  ガラス ( $x = 40, 50, 60$ ) の逆モンテカルロ (RMC) モデリングの結果。

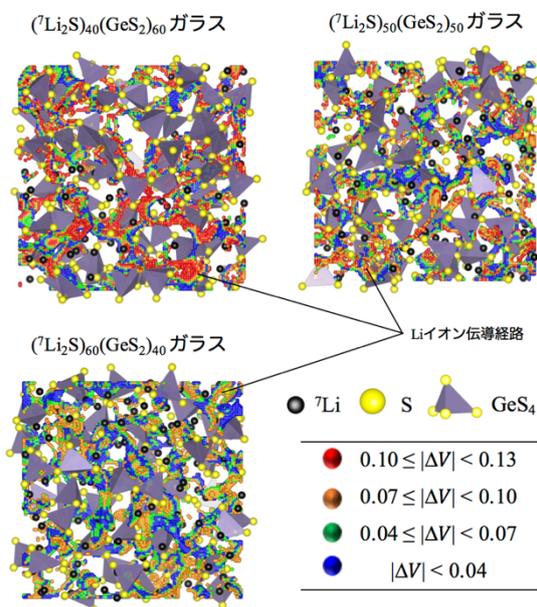


図4 bond valence sum (BVS) 解析により得られた  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  ガラス ( $x = 40, 50, 60$ ) の Li イオン伝導経路。

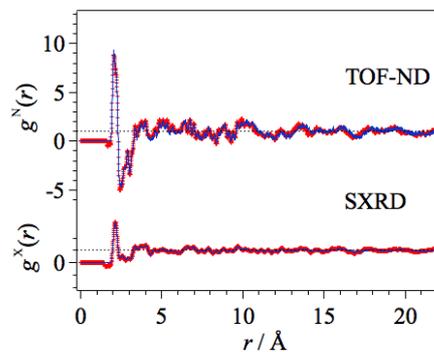


図5  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶の逆モンテカルロ (RMC) モデリングの結果。

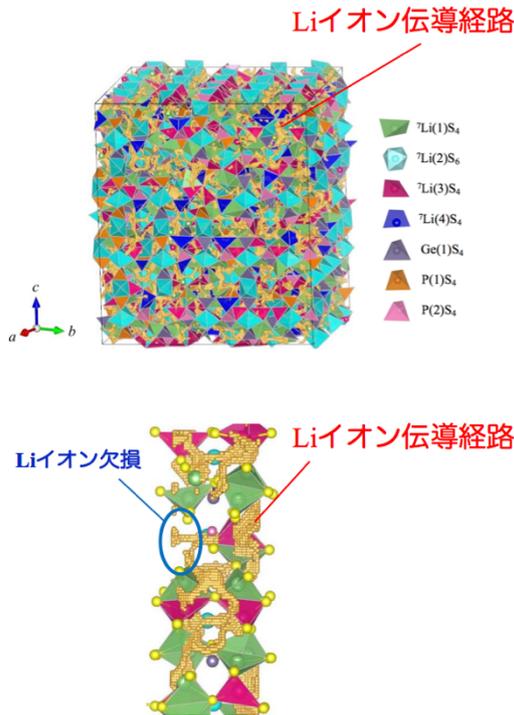


図6 bond valence sum (BVS) 解析により得られた  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶の局所的な Li イオン伝導経路。

### (3) 伝導経路内の Li イオンの動き

BVS 解析を応用することで Li イオン伝導経路を可視化した。伝導経路内の Li イオンの動きについては未だ不明である。そこで、イオン伝導度が大きい  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶に対して中性子準弾性散乱実験を行い、伝導経路内の Li イオンの動き（自己拡散）を観察した。図7に、 $Q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$  で測定した  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶の動的構造因子  $S(Q, \omega)$  の温度変化を示す。ここで、 $Q$  は散乱ベクトルの大きさである。150 K では Li イオンの拡散は殆ど生じていないと考えられるため、この  $S(Q, \omega)$  スペクトルを DNA の装置分解能（エネルギー分解能）とした。図中において、150 K と 297 K の  $S(Q, \omega)$  スペクトルの裾に大きな違いは見られないが、473 K において弾性散乱ピーク ( $\Delta E = 0$ ) の周辺でブロードなピーク（準弾性散乱成分）が出現している。中性子準弾性散乱の強度は、非干渉性散乱断面積 ( $\sigma_i$ ) に依存する。 $\sigma_i(^7\text{Li}) (= 0.78 \text{ b})$  は、試料の構成元素 ( $^7\text{Li}$ 、P および S) と本実験で使用した試料容器（石英管とアルミニウム製試料セル）の構成元素（O、Al および Si）の  $\sigma_i$  と比較して約 100 倍以上大きい。そのため、観測された準弾性散乱成分は Li イオンの自己拡散に関するダイナミクス情報と見なすことができた。

モデル式を用いて各  $Q$  値での  $S(Q, \omega)$  スペクトルに対してフィッティングを行い、準弾性散乱成分のみを抽出した。さらに、 $\Gamma$  を  $Q^2$  でプロットし、Jump diffusion モデルに従ってフィッティングを行い、Li イオンの拡散係数

( $D$ )、平均滞在時間 ( $\tau_0$ ) および平均ジャンプ距離 ( $\langle l \rangle$ ) を求めた (図8)。その結果、473 K において、 $D$  は  $5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\tau_0$  は  $5.5 \times 10^{-11} \text{ s}$ 、 $\langle l \rangle$  は  $4.3 \text{ \AA}$  であった。以上の結果から、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶内のリチウムイオンは、伝導経路内の安定領域を経由し、平均  $4.3 \text{ \AA}$  でジャンプしながら移動していると考えられる。

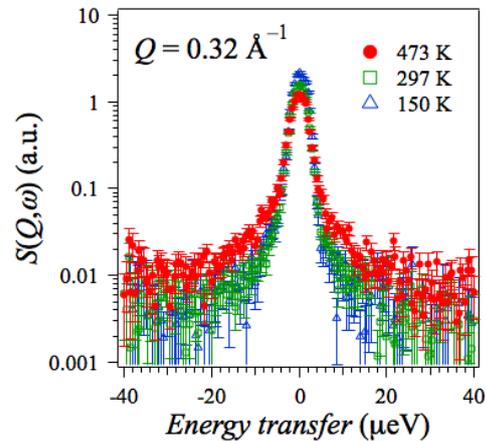


図7  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶の動的構造因子  $S(Q, \omega)$  の温度変化 ( $Q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ )。

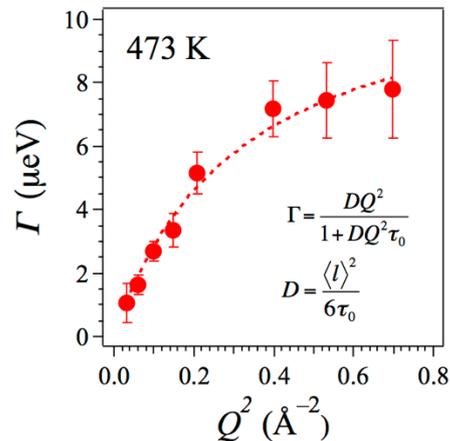


図8  $Q^2$  値に対する準弾性散乱成分（ローレンツ成分） $L(\omega, \Gamma)$  の半値半幅  $\Gamma$  のプロット (473 K)。

### (4) 新しい固体電解質の構造解析

現行の LIB は、エネルギー密度の理論限界が見えており、LIB に代わる革新的な蓄電池の創製が求められている。その有力候補の1つとして、フッ化物イオン電池 (FIB) が挙げられる。しかしながら、FIB に使用可能な材料は限られており、それらの特性も十分とは言えない。例えば、 $\text{PbSnF}_4$  固体電解質は、電位窓が狭い難点をもつ一方、フッ化物イオン伝導体の中で最も高いイオン伝導度を示す。そのため、本系の F イオン伝導メカニズムを解明することができれば、全固体 FIB 用固体電解質材料の高性能化が期待される。

本研究では、メカニカルアロイングにより作製した $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub>と、これを熱処理して得られた $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>に対して中性子回折実験および結晶構造解析を行った。なお、 $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub>の電気伝導度は $10^{-4}$  S/cm (室温)、 $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>の電気伝導度は一桁高い $10^{-3}$  S/cm (室温)である。図9に $\gamma$ -および $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>の中性子回折データを示す。これらの回折データを用いて結晶構造解析(リートベルト解析)を行った結果、 $\gamma$ 相から $\beta$ 相への結晶構造相転移により、 $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>中に“ジグザグ”ネットワークをもつFイオン伝導経路(Pb層とSn層の層間)が形成されていることを明らかにした(図10)。今後、得られた構造情報をベースに、全固体FIB用の新しい固体電解質の探索を行う予定である。

<参考文献>

- ① H. Yamane *et al.*, *Solid State Ionics*, 178, 2007, 1163.
- ② Y. Onodera and K. Mori *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn*, 79 (Suppl. A), 2010, 87.
- ③ K. Mori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 584, 2013, 113.
- ④ K. Mori *et al.*, *Solid State Ionics*, 268, 2014, 76.
- ⑤ N. Kamaya *et al.*, *Nature Mater.*, 10, 2011, 682.

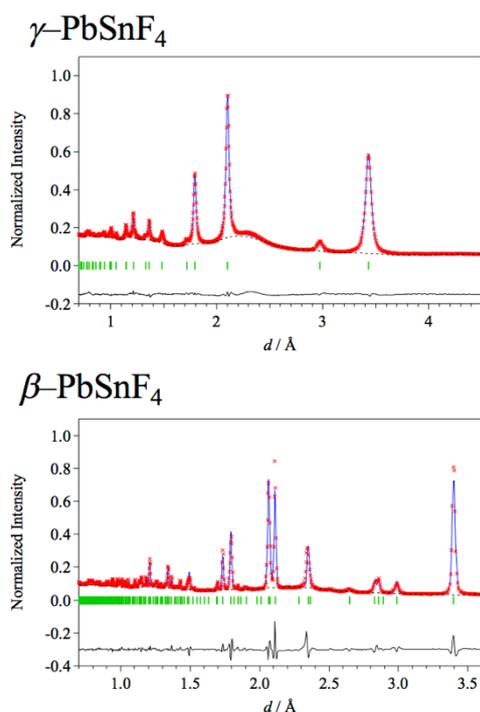


図9  $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub>および $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>の中性子回折データ。赤色の+印が測定値、青色の実線が計算値、緑色の|印がブラッグ反射の位置、黒色の実線が測定値と計算値の差を示している。

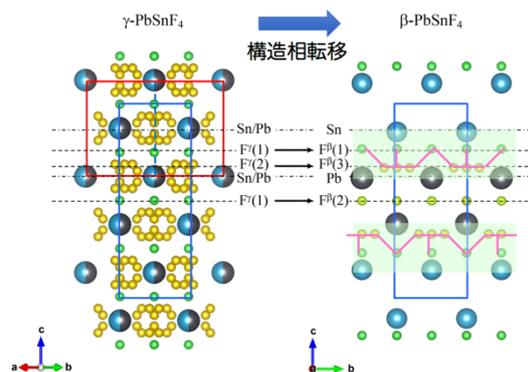


図10  $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub>および $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>の結晶構造。 $\gamma$ 相から $\beta$ 相への結晶構造相転移により、 $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>中に“ジグザグ”ネットワークをもつFイオン伝導経路(Pb層とSn層の層間:薄緑色の領域)が形成される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① K. Mori, K. Furuta, Y. Onodera, K. Iwase, T. Fukunaga, Three-dimensional structures and lithium-ion conduction pathways of  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  superionic glasses, *Solid State Ionics*, 査読有, 280, 2015, pp. 44–50 DOI: 10.1016/j.ssi.2015.08.010
- ② K. Mori, K. Enjuji, S. Murata, K. Shibata, Y. Kawakita, M. Yonemura, Y. Onodera, T. Fukunaga, Direct observation of fast lithium-ion diffusion in a superionic conductor:  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  metastable crystal, *Phys. Rev. Applied*, 査読有, 4, 2015, 054008 (pp. 1–6) DOI: 10.1103/PhysRevApplied.4.054008
- ③ 瀬戸秀紀、高木成幸、海野昌喜、森一広、J-PARC で見えたもの—大強度パルス中性子源の威力、化学、査読無、71、2016、pp. 68–69
- ④ K. Mori, T. Kasai, K. Iwase, F. Fujisaki, Y. Onodera, T. Fukunaga, Structural origin of massive improvement in Li-ion conductivity on transition from  $(\text{Li}_2\text{S})_5(\text{GeS}_2)(\text{P}_2\text{S}_5)$  glass to  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  crystal, *Solid State Ionics*, 査読有, 301, 2017, pp. 163–169 DOI: 10.1016/j.ssi.2017.01.023
- ⑤ F. Fujisaki, K. Mori, M. Yonemura, Y. Ishikawa, T. Kamiyama, T. Otomo, E. Matsubara, T. Fukunaga, Mechanical synthesis and structural properties of the fast fluoride-ion conductor  $\text{PbSnF}_4$ , *J. Solid State Chem.*, 査読有, 253, 2017, pp. 287–293 DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.007

- ⑥ 森一広、中性子回折によるリチウムイオン伝導ガラスの構造研究、まてりあ、査読有、56、2017、pp. 443-447  
<https://www.jim.or.jp/journal/m/>
- ⑦ 森一広、米村雅雄、福永俊晴、中性子を利用した  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系リチウムイオン伝導体の構造およびイオン伝導経路の可視化、日本結晶学会誌、査読有、59、2017、pp. 230-237  
<http://www.crsj.jp/journal/bookshelf-j.html#arc1>

[学会発表] (計 15 件)

- ① 森一広、笠井拓矢、小野寺陽平、福永俊晴、 $(\text{Li}_2\text{S})_5(\text{GeS}_2)(\text{P}_2\text{S}_5)$  ガラスおよび  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶の局所構造とイオン伝導経路、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、2015 年 9 月 16-18 日 (九州大伊都キャンパス)
- ② 村田峻、森一広、延壽寺啓悟、柴田薫、川北至信、米村雅雄、小野寺陽平、福永俊晴、中性子準弾性散乱による  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  超イオン伝導体中の Li イオン挙動の観察、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、2015 年 9 月 16-18 日 (九州大伊都キャンパス)
- ③ 森一広、延壽寺啓悟、村田峻、福永俊晴、柴田薫、川北至信、米村雅雄、中性子準弾性散乱による  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  準安定結晶中の Li イオン挙動の観測、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年 11 月 25-27 日 (北大フロンティア応用科学研究棟)
- ④ 森一広、福永俊晴、柴田薫、川北至信、米村雅雄、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  超イオン伝導体中のリチウムイオン挙動と伝導経路、日本中性子科学会第 15 回年会、2015 年 12 月 10-11 日 (和光市民文化センター「サンアゼリア」、和光市)
- ⑤ 森一広、延壽寺啓悟、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系超イオン伝導ガラスの Li イオン安定領域分布とイオン伝導との関係、日本金属学会 2016 年春期講演大会、2016 年 3 月 23-25 日 (東京理科大葛飾キャンパス)
- ⑥ K. Mori, T. Fukunaga, Visualization of conduction pathways of Li ions in a promising solid electrolyte:  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  metastable crystal, The 9<sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 1-5 August, 2016, Kyoto
- ⑦ K. Mori, T. Fukunaga, K. Shibata, Y.

Kawakita, Direct observation of fast lithium-ion diffusion in a superionic conductor:  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  metastable crystal, 14<sup>th</sup> International Conference on Applications of Quasielastic Neutron Scattering / 7<sup>th</sup> International Workshop on Inelastic Neutron Spectrometers (QENS 2016 / WINS 2016), 5-9 September, 2016, Potsdam / Berlin

- ⑧ 森一広、高橋佑理子、藤崎布美佳、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$  系超イオン伝導ガラスの構造と Li イオン伝導経路、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21-23 日 (阪大豊中キャンパス)
- ⑨ 藤崎布美佳、森一広、福永俊晴、中性子・放射光全散乱測定による  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶のイオン伝導経路の解析、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21-23 日 (阪大豊中キャンパス)
- ⑩ 塩野貴大、藤崎布美佳、森一広、電圧印加による  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  固体電解質の構造変化、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21-23 日 (阪大豊中キャンパス)
- ⑪ 森一広、古田幸三、藤崎布美佳、福永俊晴、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$  系超イオン伝導ガラスの構造と Li イオン伝導経路、第 42 回固体イオニクス討論会、2016 年 12 月 5-7 日 (名古屋国際会議場、名古屋市)
- ⑫ 森一広、柴田薫、川北至信、藤崎布美佳、福永俊晴、中性子準弾性散乱による  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶中の Li イオン挙動の直接観察、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年 9 月 6-8 日 (北大札幌キャンパス)
- ⑬ 藤崎布美佳、森一広、福永俊晴、メカニカルミリングにより合成した  $\gamma\text{-PbSnF}_4$  のイオン伝導特性と構造、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年 9 月 6-8 日 (北大札幌キャンパス)

[図書] (計 1 件)

- ① 森一広、(株)技術情報協会、全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発「中性子散乱を用いた超イオン伝導体の中でのリチウムイオン伝導経路の観察(第 11 章、第 8 節)」、2017、pp. 434-444

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 一広 (MORI, Kazuhiro)  
 京都大学・原子炉実験所・准教授  
 研究者番号：40362412