

## イオン伝導性硫化物ガラスの X 線回折解析

### XRD analysis of the solid lithium ion conductive glass

中村 元宣<sup>a</sup>、島川 祐一<sup>b</sup>

Motonori Nakamura<sup>a</sup>, Yuichi Shimakawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友電気工業株式会社、<sup>b</sup>京都大学化学研究所

<sup>a</sup>Electronics & Materials R&D Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd.

<sup>b</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University

リチウム二次電池は従来電池と比較して高容量でかつサイクル寿命が長いため、多くの研究機関で研究が進められている。更なる高容量化、信頼性向上を目指し、難燃性材料である硫化物ガラスを電解質として用いることを検討している。その構造を明らかにするために、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使って、X 線回折の測定を行った。室温と 150°Cでの測定では硫化物ガラスのブロードなピークが観測された。

Lithium secondary batteries attract much attention in their high capacity and long cycle life. The use of inorganic solid ion conductive materials as electrolytes into this battery is expected to reduce the danger of combustion. Sulfide glasses are candidate materials for the solid electrolytes. XRD measurement with highly bright SPring-8 X-ray is used to detect the fine crystalline structure in the sulfide glass. Diffraction patterns at room temperature and 150°C show the broad peak around  $2\theta=42^\circ$  , due to amorphous structures of the glass.

#### 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<sup>1),2)</sup>。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ミ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。

本研究ではその第一段階の実験として、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も回折ピークの検出には SPring-8 の高輝度放射光が必須である。

## 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には 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。

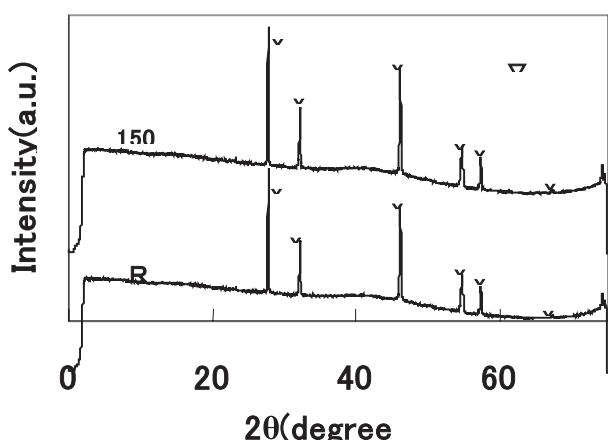


Figure 1. XRD patterns of the ion conductive sulfide glass at different temperatures

X線回折に用いた入射X線の波長は  $1.0\text{\AA}$  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調整しながら測定した。

## 結果と考察

Fig1 に室温と  $150^{\circ}\text{C}$  で測定した固体電解質である硫化物ガラスのX線回折パターンを示す。硫化物ガラスの基材に用いた銅によるシャープな回折パターン ( $\nabla$ ) がいずれの結果にも検出されている。しかし、その他の結晶性のパターンは検出できておらず、硫化物由来の回折パターンは  $2\theta = 42^{\circ}$  付近のブロードなピークのみが見られる。また、室温と  $150^{\circ}\text{C}$  ではX線回折パターンにほとんど違いが見られない。SPring-8 の高輝度放射光を用いたX線回折測定においても結晶性パターンが得られていないことから、今回の測定温度範囲では微小結晶核形成も含めて、硫化物ガラスの結晶化はほとんど進行していないことがわかった。

## 今後の課題

室温から  $150^{\circ}\text{C}$ までの範囲では固体硫化物ガラス電解質はほとんど結晶化しておらず、微小結晶核生成もないものと考えられる。今後継続して  $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った試料のX線回折により結晶化過程を調べ、リチウムイオン伝導性と結晶化との関係を明らかにしたい。また、硫化物ガラスからの回折をより明確にするために基材から分離してキャピラリーに封入し測定試料の密度を高める工夫も行う予定である。非晶質状態での局所

構造を明らかにするために EXAFS などの実験も検討していく。

### 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