

氏名: 本間健司

所属: 東京工業大学 総合理工学研究科 物質電子化学専攻 博士課程 2 年

課題番号: 2008A1749

ビームライン: BL02B2

課題名:  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の相転移挙動と結晶構造

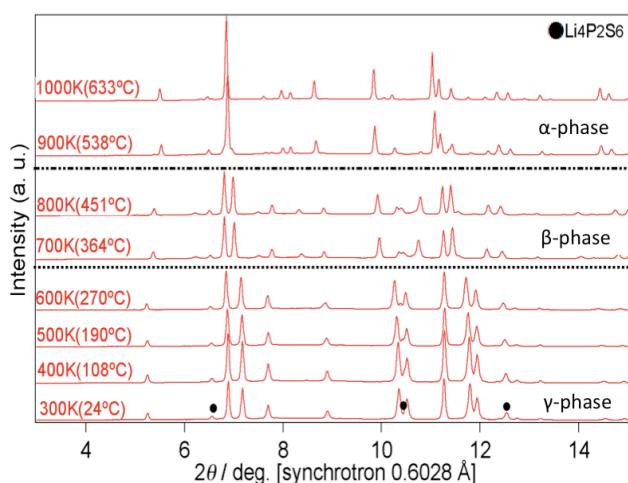
## 研究概要:

## ・目的と背景

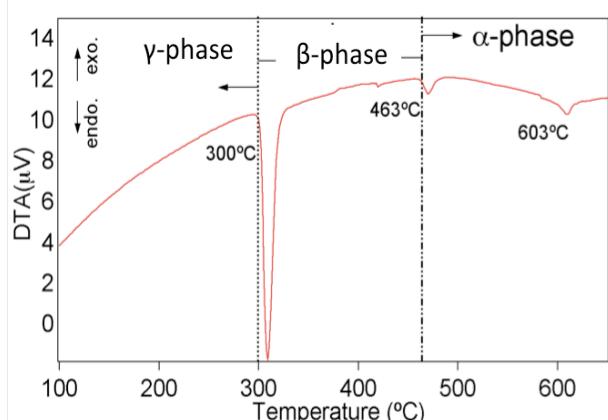
全固体電池は安全性に優れた究極の電池形態である。しかし、液体電解質を用いたリチウムイオン電池に比べ、その電池特性は遠く及ばない。その律速過程は、電解質そのものの材料特性に起因する。本研究では、安全性を確保し高出力・高エネルギー密度が可能な全固体リチウム電池を開発するため、イオン導電率  $1.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  を目標として硫化物系の新規固体電解質の開発を行っている。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$  の三成分系において、 $x = 0.065 \text{ Li}_{3.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_4$  は比較的高いイオン導電率を示すことが[1]報告されている。しかし、この結晶性高イオン導電体チオリシコンがどのような Li 導電機構や結晶構造を持つのか明確になっていなかった。そこで、本研究では母構造となる  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の相関係と構造の解明と新規相の発見。高イオン導電を発現するための必要条件を見いだし、合成条件の指針を得る事を目的とした。

## ・実験

測定試料は  $0.2 \text{ mm}\varphi$  の石英キャピラリーに減圧封入した。ゴニオヘッドにキャピラリーを取り付け約  $0.6 \text{ \AA}$  に調整された X 線を透過させデバイシェラーカメラを用いて回折線を得る。正確な波長は  $\text{CeO}_2$  を標準試料として測定し波長構成を行った。高温の測定には窒素ガス吹き付け型高温装置をキャピラリー直下に設置し、温度調整されたガスを吹き付け目的温度に調整した。温度プロファイルは温調設定値 300K–1000K の範囲で測定を行い 100K の上昇/下降毎に 3 分の緩和時

Fig. 1 低温相  $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$  の放射光による高温

X 線回折図形

Fig. 2 低温相  $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$  の DAT 曲線

間を置いて測定を行った。吹き付け窒素ガスの温度は設定値と実測値に誤差がある為、測定前にキャリブレーションを行い温度校正した。Fig. 1 に測定によって得られた高温 XRD 測定の昇温を示す。また相転移情報の比較として低温相  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の DTA 曲線を Fig.2 に示す。室温から 633°C までに二回の相変化が観測された。これは DTA の吸熱ピーク位置と一致し、分解ではなく相転移挙動と確認できた。これらの三つの相を高温相側から  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、と付与した。

#### ・ 解析と考察

得られた回折線は室温と相転移後の設定温度 700K(364°C)時について結晶構造解析を行った。未知の結晶構造であった低温相  $\gamma$  は酸化物  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の低温相をモデル構造として解析を行い、 $a = 7.728(2)$  Å  $b = 6.553(3)$  Å  $c = 6.120(3)$  Å、空間群  $Pna2_1$  (33)の結晶構造を持つ事が明らかになった。700K(364°C)の  $\beta$  相は Mercier[2]らが報告している  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の単結晶をモデル構造として解析を行い、格子定数が  $a = 12.83(1)$  Å  $b = 9.229(9)$  Å  $c = 6.130(7)$  Å、空間群  $Pnma$  (62)の結晶構造を持つことが明らかになった。室温時の低温相  $\gamma$  と 364°C の時の高温相  $\beta$  のリートベルト解析結果と結晶構造図をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す。また、解析から得られた結晶構造図を Fig. 5 に示す。

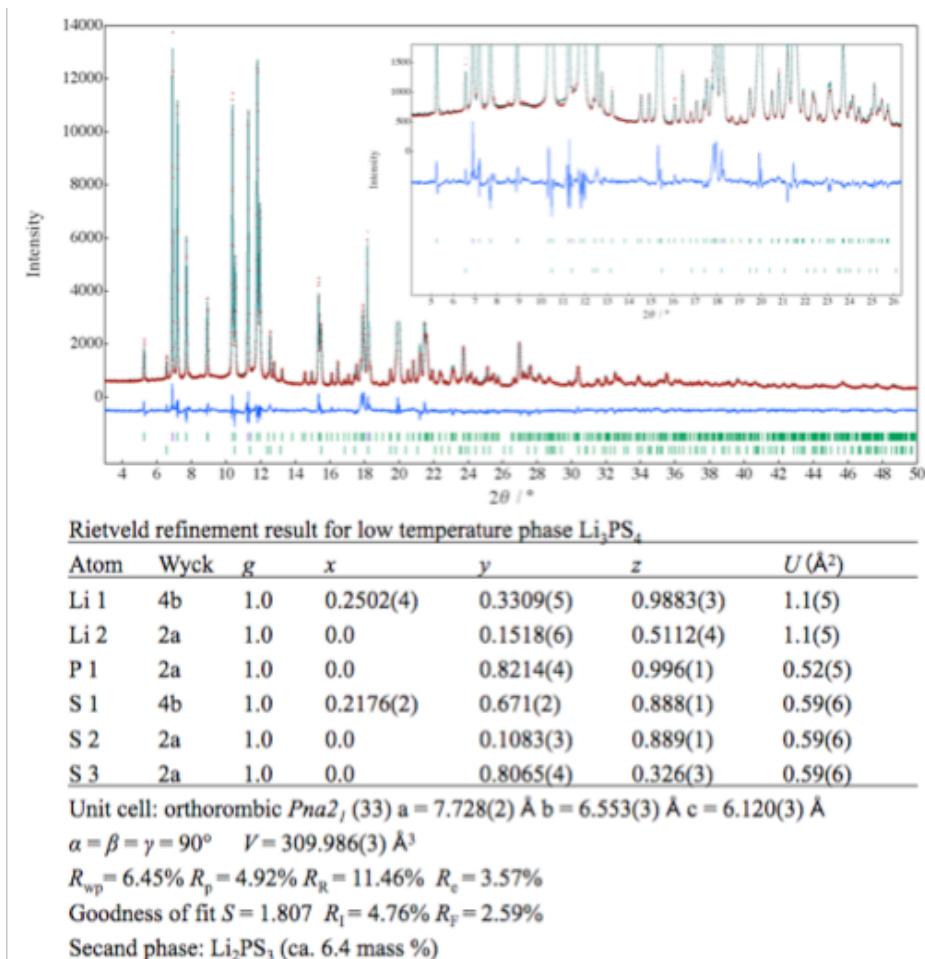
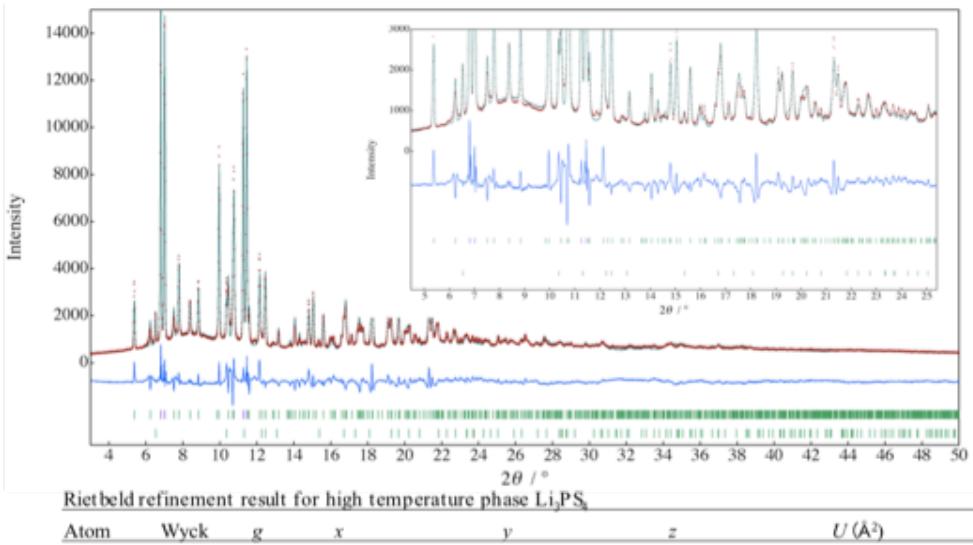


Fig. 3  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の室温時の低温相  $\gamma$  のリートベルト解析



Rietveld refinement result for high temperature phase  $\text{Li}_3\text{PS}_4$

Atom	Wyck	$g$	$x$	$y$	$z$	$U (\text{\AA}^2)$
Li 1	8d	1.00	0.332(3)	0.033(2)	0.386(5)	1.0(0)
Li 2	4b	0.68	0	0	0.5	1.0(0)
Li 3	4c	0.28	0.0973(2)	0.25	0.4820(4)	1.0(0)
P 1	4c	1.00	0.0890(5)	0.25	0.1799(4)	0.52(5)
S 1	8d	1.00	0.15205(2)	0.04862(4)	0.28599(2)	0.464(4)
S 2	4c	1.00	0.9398(2)	0.25	0.2564(1)	0.11(3)
S 3	4c	1.00	0.10311(2)	0.25	0.8348(5)	0.45(5)

Unit cell: orthorombic  $Pnma$  (62)  $a = 12.83(1) \text{\AA}$   $b = 8.229(9) \text{\AA}$   $c = 6.130(7) \text{\AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   $V = 647.3(1) \text{\AA}^3$

$R_{wp} = 8.71\%$   $R_p = 6.72\%$   $R_E = 17.06\%$   $R_e = 3.32\%$

Goodness of fit  $S = 2.935$   $R_I = 5.90\%$   $R_F = 1.21\%$

Second phase:  $\text{Li}_2\text{PS}_3$  (ca. 8.5 mass %)

Fig. 4  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の 364°C 時の高温相  $\beta$  のリートベルト解析

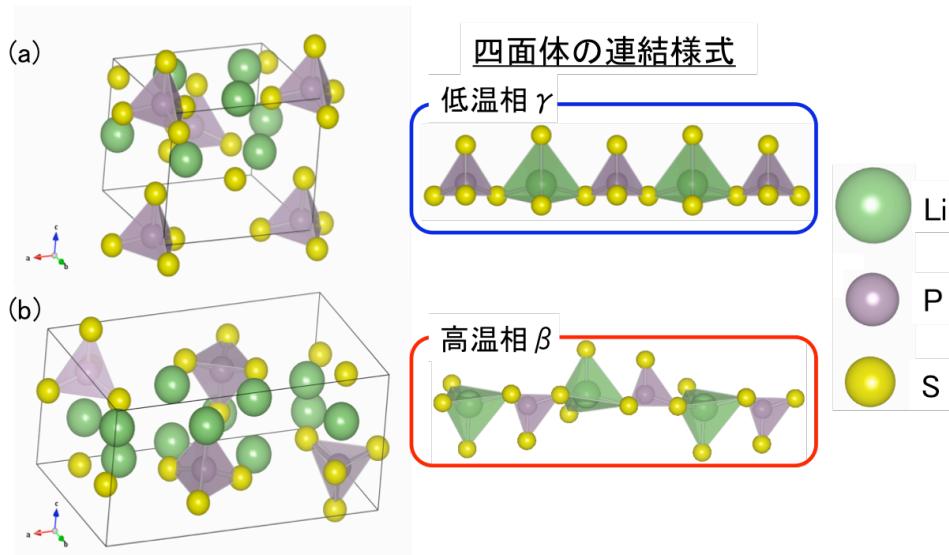


Fig. 5  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の(a)低温相  $\gamma$ 、(b)高温相  $\beta$  の結晶構造図と四面体連結様式

$\gamma$  相、 $\beta$  相違いは  $\text{LiS}_4$  および  $\text{PS}_4$  のポリアニオンの連結様式が異なり  $\gamma$  相は四面体の頂点が同一方向に揃っているに対して、 $\beta$  相は Zig-Zag の連結をしていった。

結晶構造変化と Li イオン導電率の相関を調べる為、高温の交流インピーダンス測定を行った。測定から得られたアレニウスプロットを Fig. 6 に示す。

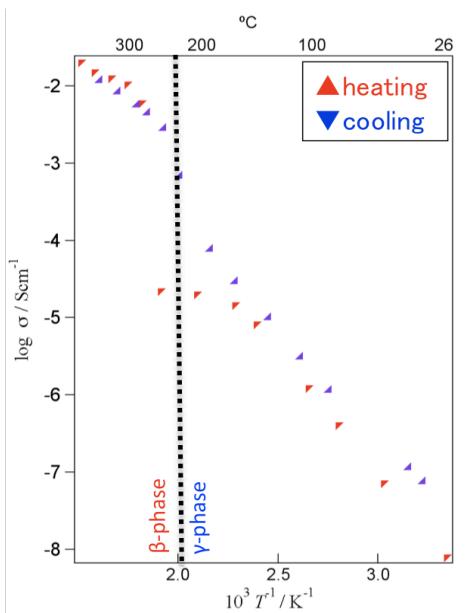


Fig. 6 低温相-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>の高温インピーダンス測定

転移によって導電率が上昇し可逆的に変化していることが観測された。活性化エネルギーは  $\gamma$  相の 25.9 kJ/mol に比べて  $\beta$  相は 15.8 kJ/mol と低い値を示した。これまでの結果と結晶構造との相関を考察すると、 $\beta$  相は Li イオン導電に適した構造を有していることが明らかとなった。今後、 $\beta$  相に近い構造を持つ様に結晶を設計、合成することが高イオン導電体を作る上で条件となる。

#### ・結論

最高温相  $\alpha$  については現在解析中であるが、よりも高い導電率を持つことが期待される。得られた結果より高温からのクエンチによって  $\alpha$  相を取り出すことを検討している。また、P サイトへの多価イオンの導入によって  $\beta$  相、 $\alpha$  相を室温に取り出す為の設計指針が得られた。  $\gamma$  から  $\beta$  の相転移は DTA 測定、導電率測定によって示唆されていたが、回折線の変化を動的に捉えたのは本報告が初めてである、また  $\alpha$  への相転移挙動を捉えたこと自体も初めてでありこの知見を基として更なるイオン導電率向上が期待される。BL02B2 デバイシェラーカメラとキャビラリーを用いた高温装置のシステムは揮発性の硫黄を扱うこの系において非常に有用なツールであり、この結果は SPring-8 でしか得られないものであった。

#### 参考文献

- [1] R. Kanno *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A742
- [2] Mercier, R et al *J. Solid State Chemistry* **43**, 151-162 (1982)