



アンチペロブスカイト型リチウム電解質の高温 X 線解析

矢島 健, 島 颯一, 越田 耕平, 秋元 彩希, 佐藤 大介
名古屋大学

キーワード：全固体電池, 固体電解質

1. 背景と研究目的

全固体リチウムイオン二次電池は高い電力密度や安全性を実現可能な次世代電池と目されているが、その実用化には、高いイオン伝導率を示す固体電解質材料が重要な役割を果たす。とくに硫化物のリチウムイオン伝導体は、高いイオン伝導率や成型が容易な可塑性に富むことから、優れた固体電解質として有望視される。なかでもアンチペロブスカイト型類縁構造を有する $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ は、高いリチウムイオン伝導率を示し、全固体電池に向けた固体電解質として盛んに用いられている物質である。同物質はこれまでに様々な合成法が提案されているが、同じ目的組成に対しても、そのプロセスによってイオン伝導率は大きく変化するため、反応プロセスの理解が非常に重要である^[1]。本研究は固相反応法による $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ の合成において、反応初期の非平衡な状態を *in-situ* でとらえることを目的として、高温の X 線回折測定を行った。

2. 実験内容

$\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 1.75$) の組成となるように化学量論比で原料を十分に混合した試料を、直径 0.5mm の石英ガラス製キャピラリーに封入した。これらの試料に対し BL5S2 において波長 1.34759 Å の条件で X 線回折(XRD)測定を行った。試料を室温, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C の順に 30°C/h で昇温し、各温度で 2 分間保持後、2 分間 X 線に露光し回折パターンの測定を行った。

3. 結果および考察

いずれの試料も室温から 200°C では原料のパターンののみが見られたが、300°C に昇温することにより原料ピークに加え、液相由来のハローパターンが生じた。さらに昇温を続け、500°C まで昇温したところ、一部の試料で $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ 由来の回折パターンが現れた。Fig.1 に $x = 0, 1, 1.75$ の試料を 500°C で測定した際の XRD パターンを示す。 $x = 0$ では保持時間が 2 分であるにもかかわらず、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ の回折ピークが明瞭に見られ、ほぼ主相となっていた。同様に $x = 1$ においても $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ の回折ピークが見られたが、LiCl の回折ピークも見られた。これらの強度はハローピークに対して微弱であることから結晶相の割合が低く、 $x = 0$ と比べて反応が遅いことを示唆する。一方で、Cl の割合が増加すると、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ の回折ピークは見られず、結晶相はほぼ LiCl のみであった。これらの結果は、 x の小さな組成、つまり Cl が少ない組成において反応が速く進行することを示唆しており、500°C 程度の温度では $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ は数分程度で十分に合成可能であることを示している。

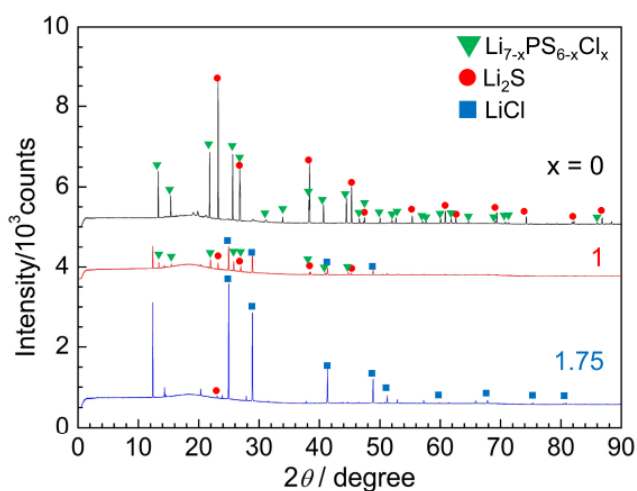


Fig.1 500°Cにおける XRD パターン.

4. 参考文献

[1] X. Randrema, C. Barcha, M. Chakir, V. Viallet, & M. Morcrette (2021) Solid State Sciences, 118, 106681.