



複合アニオンリチウム固体電解質のX線結晶構造解析

矢島 健, 越田 耕平, 佐藤 大介, 松浦 信介
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。なかでも硫化物イオンと塩化物イオンを含む複合アニオンリチウム固体電解質 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ 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 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の合成において、原料のうち低融点の P_2S_5 を過剰にした際の反応プロセスを 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

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ に対して P_2S_5 を加え、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。この試料に対し BL5S2 において波長 1.3476 Å の条件で X 線回折(XRD)測定を行った。試料を室温でチェックした後、300°C, 400°C, 500°C, 400°C, 300°C, 室温の順に 30°C/h で昇降温し、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を測定を行った。

3. 結果および考察

昇温時の 300°C では原料の回折パターンは見られず、液相由来と思われる微弱なハローパターンと $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ の生成がわずかに見られた。 P_2S_5 の融点が 288°C であることから、液相は P_2S_5 であると考えられる。400°C に昇温することで $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ の回折ピーク強度は増加した。さらに昇温し 500°C では明瞭な回折ピークは見られず、ハローパターンのみとなったことからすべてが液相となったと考えられる。

続いて 400°C に降温したところ、再び結晶相が現れた。このとき主相の相同定は、現時点では出来ていないが、昇温時には見られなかった相であり、液相を経由することによって異なる生成物が得られることが分かった。さらに降温すると、300°C では昇温時にも見られた $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ の回折ピークが強く現れた。室温まで降温したところ、 $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ のピーク強度は増加したが、新たな出現相は見られなかった。当初の目的では $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ が生成することを期待して、X 線回折実験を行ったが、原料のうち P_2S_5 を過剰にした条件下は、同物質が生成せず異なる物質が得られることが明らかとなった。

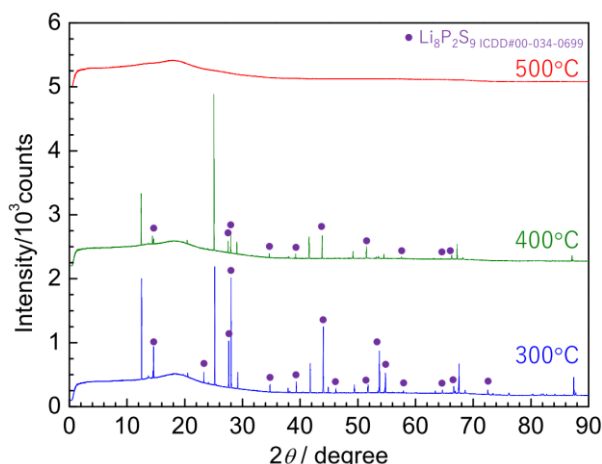


Fig.1 降温時の XRD パターン.

4. 参考文献

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