

Li-P-S 系超イオン伝導体における Li 伝導パスの構造依存性

Structural dependence of Li ion conduction pathways for Li-P-S super-ionic conductors

福永俊晴、森 一広、小野寺陽平
京都大学原子炉実験所

リチウムイオン電池は携帯電話、ノート型 PC から自動車用などの電池として広く使われており、その利用形態は多種多様となっている。そのリチウムイオン電池は主として正極材料と負極材料そして有機電解液で構成されており、その有機電解液が可燃性であるが故に、リチウムイオン電池は長期安定性や安全面の信頼性で不安を抱えている。このような問題を解決し、電池の性能を上げるためには、不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン電池の実用化が期待される。

Li-P-S 系超イオン伝導体は全固体型リチウムイオン電池の固体電解質の 1 つとして評価されており、そのイオン伝導特性の研究が盛んに行われている。最近、ガラス状態から形成されるガラスセラミックス(準安定結晶)がそのガラスのイオン伝導特性よりも一桁大きいことが報告され、着目されるようになった。そこで、我々は、ガラスとガラスセラミックス(準安定結晶)内を移動する Li イオンの存在位置を明らかにするとともに、伝導経路を調べ、イオン伝導特性との関係を明らかにする試みを進めている。本報告では、ガラスと準安定結晶の3次元構造を明らかにし、(1)多面体解析によるイオン伝導経路の解明、(2)Bond Valence Sum (BVS)法を応用した Li イオンの伝導経路の解明、を行ってきた。(1)の研究では、準安定結晶で $[LiS_4]$ ユニットの周りに位置する Li イオンが移動できる空隙($[S_4]$ ユニット)が多くなることや、(2)の研究では、図に示すように Li イオンの伝導経路の視覚化に成功すると共に、伝導し易さを表すパラメータとして、伝導するイオンと理想のイオン状態の価数の“ずれ” $\cdot \alpha = \cdot |\Delta V(Li)|_{max}$ を用いると、イオン伝導の活性化エネルギー E_a と深い関係があることを見いだすことができた。

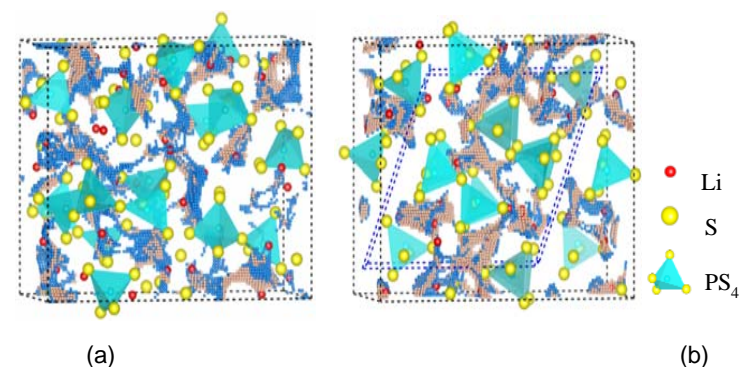


Fig. Conduction pathways of Li ions for (a) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ glass and (b) ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal.