

## 2023年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

|                |                                                                            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 研究課題名          | 結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導性と微細構造 |
| 重点課題           | Ⅲ－B（省エネルギーと構造）                                                             |
| 新規・継続          | 継続                                                                         |
| 研究代表者          | モリ シゲオ                                                                     |
| 氏名             | 森 茂生                                                                       |
| 所属機関・<br>部局・職名 | 大阪公立大学・大学院工学研究科・教授                                                         |

## 研究目的

高エネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を示すリチウムイオン二次電池は、最近、携帯型電気機器に利用されている。しかし、現在のリチウムイオン電池では、可燃性の有機液体電解質が使用されているため、深刻な安全性の問題がある。そのため、近年、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体電池を実用化するには、不燃性、化学的安定性、および高いイオン伝導率を有す固体電解質の開発が非常に重要である。酸化物系固体電解質は、有機電解液に匹敵する高いイオン伝導率を示し、化学的安定性、高い大気安定性と低い毒性というメリットを有している。一方、酸化物系固体電解質は成形性が低いため、電極材料と固体電解質間に良好な界面を構築することが難しいという課題がある。高温焼結法を用いると、電極材料と固体電解質との間で化学反応が生じ、副次的な化合物が生じることがあり、低温で合成できる高い成形性とイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質の開発が重要である。最近の研究によると、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ は $250^\circ\text{C}$ で合成することが可能であり、空間群 $P6_3/mmc$ を有する六方晶構造を持つ結晶相が焼成できることが明らかにされている。さらに、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ に $\text{Li}_2\text{SO}_4$ を添加することにより、高いイオン伝導性を有し、さらに成形性が改善されることが報告されている。特に、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ は空間群 $Pnma$ に属するリチウム超イオン伝導体(LISICON)と同じ結晶構造を有する結晶相が得られ、 $x = 0.2$ の場合、イオン伝導度は室温で $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ を超えることが報告されている。

本研究では、結晶化ガラス  $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  における結晶相と非晶質相から構成される正極材料に着目する。結晶化ガラス材料のイオン導電性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合（結晶化分率）や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。そこで、透過型電子顕微鏡法を用いて、結晶化ガラス  $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$  の結晶構造や微細構造を調べ、イオン伝導性に与える微細構造の影響について検討し、高いイオン伝導性と良好な正極/固体電解質界面を有する正極複合材料の合成指針を得ることを目的とする。

## 実験内容と研究成果

本研究では、酸化物固体電解質 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ と $80\text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ) ガラスセラミックスから成る結晶/非晶質複合材料に着目する。結晶/非晶質複合材料のイオン導電性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合(結晶化分率)や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。本研究では、結晶化ガラス状態において、高分解能TEM観察や電子回折を用いた二体相関分布関数(PDF)解析を行うことにより、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ と $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  ガラスセラミックスの非晶質構造およびナノ結晶の構造的特徴を明らかにしていく。

Fig.1 は、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  および  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  試料の ex-situ TEM 観察を行った結果を示している。Fig.1(a)は、メカニカルミリング法で作製した  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  as-milled の暗視野像と電子回折図形である。回折パターン中にはハローパターンと Debye-Scherrer リングの共存が観察された。また、暗視野像中には、サイズが約 17nm のナノ結晶がアモルファス母相中に析出していることが分かった。一方、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  as-milled 試料は、Fig.1(b)に示すように  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  の電子回折パターン中には、ハローパターンのみが観察された、このことから、本試料は、ほぼ完全にアモルファス構造であることが分かった。このことは、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  材料に  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加すると、アモルファス相がより安定することを示している。Fig.1(c)は、 $250^\circ\text{C}$  で熱処理した  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  の暗視野像と電子回折パターンである。 $250^\circ\text{C}$  で熱処理を行うことにより結晶化が進行し、ナノ結晶のサイズが約 27nm に増加していることが分かった。 $250^\circ\text{C}$  で熱処理した  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  試料の暗視野像を Fig.1(d)に示している。結晶相の粒子サイズは平均として約 47nm であることがわかった。また、電子回折パターン中には、赤い円で示されているように、ハローパターンに上に回折スポットが観察された。これらの回折スポットは、面間距離が  $4.10\text{\AA}$  の格子間隔に対応しているおり、LISICON の(210)格子面に対応する面間隔であることが分かった。この結果から、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  は  $250^\circ\text{C}$  近傍で、LISICON 結晶相が析出することが見いだされた。

Fig.2(a)は、PDF解析結果である。 $1.79\text{\AA}$ と $3.12\text{\AA}$ に著しいピークが現れた。Fig.2(b)に $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ の六方晶構造を示す。アニオン(O)は六方最密充填構造を構築し、カチオン(Li, Ge)は四面体間隙と八面体間隙にランダム的に占有している。したがって、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ のPDF結果の中では、 $1.79\text{\AA}$ のピークは、 $\text{LiO}_4$ または $\text{GeO}_4$ 四面体の中心の原子から頂点の原子までの平均距離を表している。いわゆるLiあるいはGeとOの平均距離を表している。 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ のPDF結果では、 $1.79\text{\AA}$ のピークは、追加のS原子も四面体サイトを占めており、中心原子から頂点原子までの平均距離にほとんど変化がないことを示している。 $3.12\text{\AA}$ に2番目の目立つピークは、四面体のO-O関連の距離を表している。さらに、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  as-milledのデータでは、 $3.12\text{\AA}$ を超える鋭いピークは観察されなかった。これは、アモルファス相に長距離秩序が失ったことを意味している。一方、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ および $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックのデータの $3.12\text{\AA}$ を超えるピークは、結晶化後の構造の長距離秩序が現れることが分かった。

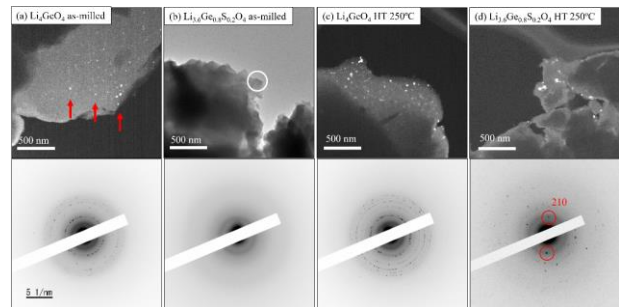


Fig. 1 (a) Dark-field TEM image of as-milled  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ , (b) bright-field TEM image of as-milled  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ , (c) dark-field TEM image of  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  HT  $250^\circ\text{C}$ , and (d) dark-field TEM image of  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  HT  $250^\circ\text{C}$ . The corresponding electron diffraction patterns of the samples are shown below their TEM images.

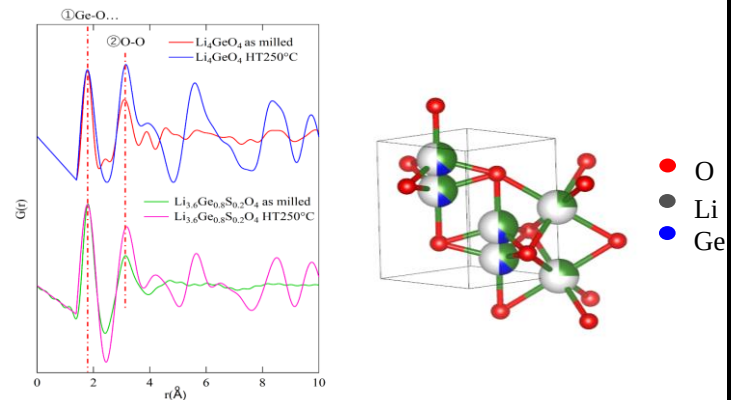


Fig. 2 (a) The PDF results of each sample. (b) Crystal structure of the hexagonal  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ , in which the hexagonal structure is shown to be constructed from O atoms, and Li or Ge atoms randomly occupy tetrahedral and octahedral sites.

## 研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

特になし