産業界で活躍する結晶学 (6)

固体電解質探索と結晶構造解析

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 米村雅雄

Masao YONEMURA: Crystal Structure Refinements Using Powder Diffraction Data for New Solid-State Electrolytes

Crystalline-ionic conductors of lithium ions have been investigated since 1970s. They showed lower conductivity than silver and copper ones. Recently, new super lithium ionic conductor, LGPS system was designed and developed. This material showed quite high conductivity, 12 mS/cm, but, its structure was completely new and unknown. By the assistance of crystallographic software using an *ab initio* method, the unknown structure was solved from multi-probe powder diffraction data. That type of software is really necessary on the material searching field.

1. はじめに

イオン導電体は、固体の中をイオンが移動できる材料を指す。代表的な材料には、教科書的な材料である α -ヨウ化銀が有名である。146℃以上で相転移し、その高温導電相のイオン導電率は、1.3 S/cmと液体中のイオンと同程度以上に伝導する。¹⁾ 可動イオンとして、銀イオンだけでなく、銅イオン、^{2),3)} ナトリウムイオン、^{4),6)} リチウムイオン^{7),8)} や多価の陽イオン、⁹⁾ さらに酸化物イオン、フッ素イオンといった陰イオン¹⁰⁾ が導電する導電体など、現在でも多くの材料が研究されている。固体イオン導電体のおもしろさは、イオンが固体中をまるで液体の中のように移動できることである。この現象は、結晶性材料だけでなく、非晶質材料のガラス、ポリマーにおいても観測されている。しかし、この固体内で起こる高速イオン移動現象がどのような微視的過程を経て起こるのかなど、基礎科学的研究はまだ不十分であり、電気化学、固体化学、物理といった分野での理解を必要としている。一般に固体電解質は、イオン導電体として研究されており、電池の電解質だけでなく、各種センサーなどにも応用されている。

近年、持続可能な社会を目指して、化石燃料を極力使わない環境にやさしい製品開発が活発である。その1つとしてハイブリッド自動車や電気自動車がある。現在の車載用蓄電池の性能では1回の充電で走れる航続距離が短いのが問題となっている。そのため航続距離を長くするエネルギー密度の高い蓄電池開発が熱望されている。現在、その有望な電池システムとしてはリチウムイオン二次電池が1つの候補であり、高出力、高エネルギー密度化を目指して研究されている。しかし、高い性能を求めると安全性が問題となる。記憶に新しいところ

として、飛行機に搭載されたリチウムイオン二次電池の発煙事故が発生した。¹¹⁾ これは電池に流入する電流値が異常になるなどの理由で電池内部が高温になり熱暴走という状態になったためと考えられている。市販のリチウムイオン二次電池では、有機溶媒系の電解液が用いられており、熱暴走すると内部の有機溶媒電解液が急激に高温に加熱され燃焼してしまう危険性が指摘されている。そのため電池システムにはさまざまな安全装置を組み込むことで安全を担保しているため、事故になることは稀であるが、携帯電話やパソコンに搭載されている電池からの発煙・発火事故は少なからず発生している。より安全性を高めるためにも、不燃性の固体電解質の開発が急務となっている。しかし、これまで多くの研究がなされてきているがリチウムイオンの固体電解質のイオン導電率は、銀イオンや銅イオンに比べて非常に低い。本記事では、固体電解質として主にリチウムイオン導電体を取り扱い、結晶性のリチウムイオン導電体の研究の歴史を概観する。そして、非常にパワフルな結晶学ソフトウェアが、最近発見されたイオン導電率が液体系電解質に匹敵する新規超リチウムイオン導電体、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}^{4+}_{1-x}\text{P}^{5+}_x\text{S}_4$ の一般式で表せるLGPS系という物質群の未知構造解析およびイオンの導電経路を推測するのに役立った研究例を紹介する。

2. リチウムイオン導電体 (固体電解質)

イオン導電体においては、これまでガラスと結晶のイオン導電体が多数研究されてきた。しかし、それらガラスと結晶性のイオン導電体では材料設計がまったく異なる。ガラス系では、その構造を乱れさせることでイオン導電性を向上させる。その一方で、結晶性材料ではイオン導電により適した構造を構築することでイオン導

表1 結晶性リチウムイオン導電体の導電率. (Conductivity of glassy lithium ionic conductors.)

Compound	Conductivity at r.t. (σ/Scm^{-1})	Reference
LiI	5.5×10^{-7}	Schlaikjer <i>et al.</i> (1973) 14)
Li ₃ N	1.0×10^{-3}	Lapp <i>et al.</i> (1983) 15)
Li- β -alumina	1.3×10^{-4}	Whittingham <i>et al.</i> (1972) 16)
Li ₂ CdCl ₄	1.1×10^{-6}	Kanno <i>et al.</i> (1988) 17)
La _{0.5} Li _{0.5} TiO ₃	1.0×10^{-3}	Inaguma <i>et al.</i> (1994) 18)
LISICON Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄	6.0×10^{-7}	Hong <i>et al.</i> (1978) 19)
0.6Li ₄ GeO ₄ -0.4Li ₃ VO ₄	3.0×10^{-5}	West <i>et al.</i> (1980) 20)
0.5Li ₃ PO ₄ -0.5Li ₄ SiO ₄	4.0×10^{-6}	Hu <i>et al.</i> (1977) 21)
0.4Li ₄ SiO ₄ -0.6Li ₃ VO ₄	1.7×10^{-5}	Kuwano <i>et al.</i> (1981) 22)
Li ₃ PS ₄	3.0×10^{-7}	Tachez <i>et al.</i> (1984) 23)
Li ₂ SiS ₃	2.0×10^{-6}	Huggins <i>et al.</i> (1989) 24)
Li ₄ SiS ₄	5.0×10^{-8}	Huggins <i>et al.</i> (1989) 24)

電性を向上させる設計指針を用いる。銀イオン導電体では、ガラス系材料 (AgI-Ag₂MoO₄)¹²⁾ および結晶性材料 (RbAg₄I₅)¹³⁾ において、ほぼ同等のイオン導電性 ($10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$) を示す材料が発見されているが、一般的にガラス系材料が先行して研究がされ、結晶性材料のイオン導電率が追いつき、追い抜く傾向がある。結晶性材料は、物質設計に従って材料合成を行っても、期待される組成と構造になることは少なく、高導電性を示す結晶構造を構築するのが非常に難しいからである。しかし、銀イオンや銅イオンでは、ガラス系に比べ、結晶性のイオン導電体のほうが最終的には高イオン導電性材料が発見されている。リチウムイオン導電体もその傾向があった。本記事では結晶性材料のリチウムイオン導電体に絞って、これまでのリチウムイオン導電体を紹介する。まず、代表的な例を表1に示し、各リチウムイオン導電体について短くまとめることにする。

2.1 ヨウ化リチウム, LiI

リチウム導電体の探索は1970年代頃から始まり、LiX (X = F, Cl, Br, I) のハロゲン化リチウムが最初と言える。LiIの結晶構造は、ほかのハロゲン化リチウムと同様のNaCl型の構造であるが、I-イオンの分極が大きいため、 10^{-7} S/cm というイオン導電性が発現する。これは液体に比べれば非常に低いイオン導電率であったが、1972年にペースメーカー用電池の電解質として実用化されている。電池内で、正極(ヨウ素錯体)と負極材料(金属リチウム)を接触させた界面において自動的に薄膜の固体電解質相が生成し、固体電池を形成する。自然に固体電解質が界面上に生成するため、内部短絡しにくく固体電池として高い信頼性があった。

2.2 窒化リチウム, Li₃N

この材料は、図1aに示すように、Li₂N層とLi層が交互に積層する六方晶系層状構造である。²⁵⁾ Lappらが単結晶による導電率測定を行い、*c*軸方向 (10^{-5} S/cm) に対して、*ab*平面のイオン導電率 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) が2桁高く、Li層のLiが*ab*平面の二次元拡散が主に導電に寄与

図1 Li₃N(a)とLi- β -アルミナ(b)の結晶構造. (Crystal structures of Li₃N (a) and Li- β -alumina (b).)

していることを明らかにした。²⁶⁾ しかし、この系の導電率は、合成条件などで大きく変化する矛盾した報告が多

く、不純物の混入や組成の変化により、特性が大きく変化すると考えられる。この材料の実用化が難しかったのは、0.45 V という低い分解電圧にあった。そのためさまざまな窒化物誘導体が合成され、分解電圧を上げる試みがなされた。Li₃N-LiI-LiOH の3成分系において1.6 ~ 1.8 V の分解電圧が見出された。²⁷⁾ さらにLi₃Nに遷移金属のCo, Ni, Cuといった遷移金属イオンをドーピングして得られる分解電圧が1 V 以上の材料も研究された。²⁸⁾

2.3 Li-β-アルミナ

β-アルミナはNa/S電池で実用的に使われており、典型的な二次元拡散のイオン導電体である。Li-β-アルミナ¹⁶⁾は、Na-βアルミナとのイオン交換により得られる。その構造は図1bに示したように、O²⁻の立方最密配置による八面体と四面体の間にAl³⁺が入るスピネルブロック構造である。スピネルブロックは交互に積層することで、Liイオンを含む導電レイヤーが構築される構造となっている。

2.4 Li₂MCl₄

AB₂X₄で表現されるスピネル構造は、AイオンとBイオンが四面体位置と八面体位置に存在するXイオンの立方最密充填構造であることは説明の必要はないだろう。この材料系は、四面体位置と八面体位置の半分をリチウムイオンが占める逆スピネル型である。四面体位置のリチウムは、スピネルの骨格構造の作る三次元に広がるトンネル構造に位置する。そのため、Li₂MCl₄ (M = Cd, Mg, Mn, V) のハロゲン化物は、比較的低温で高いリチウムイオン導電性を示すことが報告されている。¹⁷⁾

2.5 La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃

ABO₃の一般式で表されるペロブスカイトは三次元構造を有しており、BO₆八面体が頂点共有し、12配位のAサイトによる骨格構造を有している。リチウムイオン含有ペロブスカイト (La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃) 系¹⁸⁾は、高リチウムイオン導電体として広範囲に研究されてきた。この系で

は、Liイオンはより大きいLa³⁺イオンとともにAサイトを占有する。Liイオンは、Aサイトの中心を占有するのではなく、Aサイトが2つの歪んだ四面体位置の1つに偏っている。その結果、リチウムイオンの偏りによって生じるAサイト位置周辺の多くの欠陥が構造中に現れる。そのため、リチウムイオンが欠陥を介して移動でき、高い導電率 (10⁻⁵ ~ 10⁻³ S/cm) を示すことになる。

2.6 LISICON

リチウムイオン導電体において、LISICON (Lithium Super Ionic CONductor)¹⁹⁾と呼ばれる酸化物の物質群がある。Li₄GeO₄を母構造とした材料に、Znが固溶したxLi₄GeO₄-(1-x)Zn₂GeO₄で表されるイオン導電体に付けられた総称である。現在はγ-Li₃PO₄ (高温相) 型のLiO₄, GeO₄, SiO₄, PO₄, ZnO₄, VO₄という四面体とLiO₆八面体により形成される骨格構造をもつ酸化物物質群全体の名称として使われている。この物質群には広い固溶領域がある。異なる価数のイオンと置換することでLi欠損や過剰Liの導入が容易であり、構造と組成をさまざまに変化させることができるのが特徴である。例えば、Li₄GeO₄を母構造にして、Li欠損を導入するにはAl³⁺を部分置換させ、Li_{4-3x}Al_xGeO₄固溶体を合成でき、格子間Liを導入するには、P⁵⁺をGe⁴⁺と部分置換することでLi_{3+x}P_{1-x}Ge_xO₄固溶体を合成できる。

2.7 Thio-LISICON

2.6で示したLISICONは、酸化物系材料である。イオン導電率をより向上させるために、酸素の代わりにより分極率の高い硫黄を用いることが次に検討された。菅野と入江らは、Li₂S-GeS₂, Li₂S-GeS₂-ZnS, Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃といった硫化ゲルマニウム系を基本とする物質群を探索した。このときに、Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃で高

図2 Li₂MCl₄の結晶構造。(Crystal structures of Li₂MCl₄.)

図3 La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃の結晶構造。(Crystal structures of La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃.)

図4 γ - Li_3PO_4 の結晶構造. (Crystal structures of γ - Li_3PO_4 .)

い導電率を示す物質を発見したが、そのX線回折図形は、LISICONに酷似していることに気づき、酸化物のLISICONとこの硫化物の物質系の構造が同じであることを発見した。それで、菅野らはこの物質系を酸化物のLISICONに対して、硫化物を示すThioを付け加えてThio-LISICONと命名した。その後の研究において、 $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'_y\text{S}_4$ ($M = \text{Si, Ge, M}' = \text{P, Al, Zn, Ga, Sb, V}$) が探索された結果、これらの物質が γ - Li_3PO_4 型の骨格構造を有し、室温で $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の導電率を示すことを明らかにした。¹⁸⁾ さらに村山らは、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_3\text{S}_4$ の固溶体で、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ という材料を発見した。²⁹⁾ この $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_3\text{S}_4$ の固溶体が、現在、世界最高のリチウムイオン導電体、LGPS系の発見へとつながった材料である。³⁰⁾

3. 新規リチウムイオン導電体の設計指針

このように固体電解質としてのイオン導電体は、広く研究されており、その物性と構造には学術的にも産業的にも非常に興味もたれている。一般的には、結晶を構成する各イオン・原子は格子点上に固定され、それが結晶内を移動することは困難である。しかし、イオン導電体においてはイオンが作る副格子の中を融点よりも低い温度で、イオンが拡散することができる。そのような高速なイオン導電を実現させる材料設計指針としては、次の2点が考えられる。

- (1) さまざまな陽イオン、陰イオンを用いて部分置換することで、高イオン導電相の構造をより低温において安定化させる。
- (2) イオン導電に適した骨格構造を有した材料系を選択する。

ということが考えられる。

上記の(1)の指針によって、銅イオンや銀イオンの導電体が発見されることになり、 α -AgIの高温相の構造をより低温においても安定化させ、低温から高いイオン導

電性を示す $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ や RbAg_4I_5 の発見へとつながった。一方、(2)の設計指針によって、リチウムイオンやナトリウムイオンの高イオン導電体が発見されている。例えば、2.3で示したスピネル型リチウム遷移金属塩化物や、2.5のLISICON、さらにそのナトリウム版NASICON (Na Super Ionic CONductor)³¹⁾といった材料は、基本となる骨格構造を決定した後、一般的な固体化学の手法を用いることで、イオン導電率を急速に向上させている。その固体化学的手法とは、下記の(a)~(c)である。

- (a) 格子内に、異なる価数のイオンを導入し、欠陥もしくは格子間イオンを導入すること
- (b) イオン半径の異なるイオンと置換することでイオン拡散経路上のボトルネックを最適化すること
- (c) 高い分極率をもつイオン拡散種もしくは陰イオンによる副格子を作ること

ここで固溶体の形成について、少し考えてみたい。固溶体を作る理由は、その端成分となる材料の特性や構造を変えるためである。形式電荷が同じイオンで置換すると、結晶学的に等価な位置に異なるイオンが部分的に入れ替わることにより、イオン半径の違いからわずかに歪みを導入することができる。また異なる価数のイオンで置換すると、その結晶学的に等価な位置が置換とした場合、電荷補償のため、欠陥や格子間のイオンが導入されることになり、電子やホールが導入され材料の特性を大きく変化させることができる。

これまで(a)と(b)の材料設計指針による広範囲の物質探索により、多くの材料が発見されている。LISICON系はそのよい例である。これらの材料は、同じ骨格構造を有しながら広い固溶領域を示し、結晶学的には等価な位置に異なる価数のイオンで置換することができる。その結果として、格子間リチウムやリチウム欠損を導入することができ、イオン導電性を向上させることができた。しかしながら酸化物LISICON系では、イオン導電率が 10^{-6} S/cm 程度と低い導電性で、銅イオンや銀イオンに比べてかなり低い導電性の材料しか発見されていない。その後、導電性を向上させるために、酸素をより分極率の大きい硫黄に置換したThio-LISICON系材料の探索がなされるようになった。Thio-LISICON系材料は、先述したように、酸化物LISICONと同じ結晶構造であり、広い固溶領域をもつ物質系である。この系に対しても、異なる価数のイオンを置換する手法を適用した結果、LGPS系と呼ばれる世界最高の導電率をもつ物質系が発見されることとなった。

4. 新規リチウムイオン導電体LGPS系の発見

2000年代に入りThio-LISICON系の発見により、イオン導電率が室温で 10^{-3} S/cm にまで向上した。これは有機溶媒系の電解液の導電率、 10^{-2} S/cm にまで、あと1桁

に迫る大きな前進であった。このThio-LISICON系の材料は、1970年代に発見されていた Li_3N と同程度の導電率であるが、分解電圧が5 V程度と高く、十分にリチウムイオン二次電池の固体電解質として利用可能であるところが、 Li_3N とはまったく異なり、画期的な材料系であった。

LGPS系材料発見のきっかけは菅野らが盛んに物質探索していたこのThio-LISICON系材料に始まる。Thio-LISICON系材料は $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型の骨格構造を有した $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ の固溶体の $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ で、最も高い導電率($2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)が得られた。この固溶体から複雑な構造に起因する超格子反射を含む回折図形が得られた。菅野らは、そのような構造で、なぜイオン導電率が急激に向上するのかに注目し、この領域の材料を丁寧にさらに探索した。その結果、最終的に $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ のLGPS系という結晶構造が異なる新規相を発見することとなった。³⁰⁾

5. LGPS系の未知結晶構造解析

LGPS系固体電解質は、Thio-LISICON系の Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 の固溶体の領域に存在する1つの相である。この固溶相、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ の合成条件を最適化することで現在 $0.5 < x < 0.67$ でのみ、新規の高リチウムイオン導電であるLGPS系を出現させることができる。³⁰⁾このきわめて高いイオン導電性が、どのような結晶構造から発現し、どのようなイオン導電機構によってイオンが拡散しているのかは、さらに高性能な材料設計のための大変重要な情報となる。

LGPS系固体電解質の組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)測定による化学組成分析で、 $\text{Li} : \text{Ge} : \text{P} : \text{S} = 10 : 1 : 2 : 12$ と解析された。次に結晶構造を明らかにするために、X線回折測定を行った。図5にこの固溶体の端成分の Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 のシミュレー

図5 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系のX線回折測定図形。(X-ray diffraction patterns for $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ system.)

ション回折図形と、LGPS系イオン導電体の回折図形を示す。LGPS系イオン導電体は端成分のどちらの結晶構造とも異なることが明らかとなった。つまり、このLGPS系イオン導電体は、 Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 の固溶体であるが、どちらの構造もLGPS系固体電解質の母構造ではなかった。種々の構造データベースとも照合したが、類似の回折図形は存在しておらず、まったく未知の結晶構造であった。この材料の発見当初、LGPS系イオン導電体は単結晶ではなく粉末多結晶でしか得られていなかったため、未知構造を解くために粉末回折データを用いるしかなかった。そのため、この結晶構造を解くために、(1) 指数付けプログラムにより単位格子の格子定数と晶系を明確にし、(2) 粉末回折図形による $ab initio$ 法による構造モデルの大域最適化を行う手法を初めて試すことにした。この未知粉末材料構造解析のためにとった詳細な手順は次のようなものである。

- Step 1) 実験室系X線回折図形および放射光回折図形を測定
- Step 2) 自動指数付けプログラムDICVOL³²⁾による格子定数と空間群の推定
- Step 3) 未知構造解析ソフトウェアFOX³³⁾によるGe, P, Sにより構成される多面体配列の最適化による骨格構造を推定
- Step 4) Rietveld法により、リチウムイオンを除く骨格構造を精密化
- Step 5) 中性子回折データを測定
- Step 6) フーリエ合成とRietveld法により、リチウムイオンの位置と占有率を精密化
- Step 7) 最終的な結晶構造の確定

基礎データとなる放射光X線回折データをSPRING-8の透過型粉末回折計BL02B2ビームラインで測定した。試料を直径0.3 mmの石英キャピラリーに真空封入し、大型デバイシェラーカメラ^{34),35)}を用いて測定を行った。測定条件は、200 K、 $1.0^\circ < 2\theta < 70^\circ$ の範囲を 0.01° ステップとした。放射光X線回折図形の初期構造解析には、プログラムRIETAN-FP³⁶⁾を用いた。中性子回折データはJ-PARC/MLFのTOF型高分解能中性子回折計BL08 SuperHRPD³⁷⁾を用いて測定した。中性子回折測定条件は、室温、最高分解能バンク(背面バンク)を用い、測定範囲を $0.5 < d(\text{\AA}) < 5$ とした。結晶構造解析には、Z-Rietveld^{38),39)}を用いた。

ここからは、未知結晶構造解析を行った結果を示す。基本となる結晶格子の情報を得るために、プログラムDICVOL³²⁾を用いて指数付けを行い、空間群と格子定数を求めた。いくつかの候補の中から、消滅則： $hk0 : h+k=2n$, $hkl : l=2n$, $00l : l=2n$, $h00 : h=2n$ の関係性が得られ、この消滅則を満たす空間群として、正方晶の空間群 $P4_2/nmc$ (137)がこの回折図形と最も一致

図6 FOXによるLGPS系の結晶モデル中の GeS_4 , PS_4 の多面体分布シミュレーション結果 (a) と解析モデル (b). (The simulation results (a) of GeS_4 , PS_4 tetrahedra arrangement by the FOX program and the refinement model (b).)

した. 正方晶を仮定した格子定数は $a = 8.6975 \text{ \AA}$, $c = 12.6105 \text{ \AA}$ となり, 単位格子サイズを決定することができた. 次に, この単位格子内における Ge, P, S が生成する多面体分布を解析することとした. この解析には, プログラム FOX³³⁾ を用いた. FOX は, *ab initio* シミュレーションを取り込んだ構造解析ソフトウェアで, 単位格子中で GeS_4 , PS_4 などの多面体配置をシミュレートし, その構造因子と回折プロファイルを比較できることが最大の特徴である. このソフトウェアを利用して, 放射光 X 線回折データからリチウムイオンを除く骨格構造を導き出すための解析を行った. FOX は, 必ずしも完全な解だけを与えてくれるわけではない. 図 6a に示すように多面体がほぼ同位置に存在し, わずかに重なってズレた多面体構造を配置した結晶構造モデルを解として与えることもある. しかし, 丁寧にそのような構造モデルを見て

図7 放射光 X 線の Rietveld 解析結果. (Synchrotron XRD Rietveld refinement pattern for LGPS.)

いくと, 最終的に Rietveld 解析に用いられる結晶構造モデルとなる GeS_4 , PS_4 の分布が見えてくる. 重複した多面体を取り除き, 構造モデルとして図 6b に示すような多面体分布を考案した. この構造モデルが正しいかどうかを確かめるために, この構造モデルをもとに, 放射光 X 線回折図形を Rietveld 法により解析することにした. Rietveld 解析図形を図 7 に示す. 図 7 の回折図形では, 結晶モデルを用いた計算値と観測値が大変よく一致していることが示されている. このことにより FOX が導き出した (Ge , P) S_4 多面体を作る骨格構造が, この粉末結晶の基本構造であると推定した. ここまでの解析により, ステップ 4 まで解析が進み, リチウムイオンを含まない結晶構造を明らかにすることができた.

次のステップは, Li イオンの位置と量を明確にすることである. そのために中性子粉末回折測定を行った. 中性子回折実験は, 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置されている BL08 TOF 型超高分解能中性子粉末回折装置 SuperHRPD で行った. 回折データは, 直径 6 mm のバナジウムサンプル管に試料を充填し, 背面バンクおよび 90 度バンクにより測定した. リチウムイオンの位置は, GeS_4 , PS_4 による骨格構造の隙間を考察すると推測することができた. さらに中性子回折データのフーリエ合成図から位置を決定し初期構造モデルとして骨格構造とした. 図 6b の結晶モデルに, リチウム位置として 3 つの位置を追加したモデルを仮定し, Rietveld 解析により構造の精密化を行った. その結果, 計算値と観測値のよい一致が得られたため, 1 つの構造モデルとして報告した.³⁰⁾ この論文が発表された後, 短時間の間に複数の計算化学的手法による関連論文が発表された. そのうちの 1 つで Adams らが, 新たなリチウム位置を 1 つ提案した.⁴⁰⁾ その Li 位置を取り込んで解析した結果, さらによいフィッティングを行うことができ, Li 位置が 4 つある構造モデルが正しいものと考えている. 最終的に, LGPS 系固体電解質の構造は, リチウム位置 (Li1: $16h$ ($x = 0.247$, $y = 0.267$, $z = 0.198$), Li2: $4d$ ($z = 0.953$), Li3: $8f$ ($x = 0.248$),

図8 LGPSの骨格構造とリチウムイオン配置。(The framework structure and lithium ions arrangements of LGPS.)

Li4: 4c ($z = 0.266$)) とした。Ge と P 位置は2つの位置があり、Ge1 位置 (Ge1 (P1): 4d ($z = 0.688$)) は、Ge と P が同一位置を占めるが、Ge2 位置 (Ge2: 2b) は P だけが占めている。また硫黄は3つの位置 (S1: 8g ($y = 0.188$, $z = 0.409$), S2: 8g ($y = 0.295$, $z = 0.095$), S3: 8g ($y = 0.696$, $z = 0.795$)) を占める。この材料の結晶構造を図8に示す。骨格構造は、 $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ 四面体と LiS_6 八面体が稜を共有して形成された一次元鎖が PS_4 四面体によって連結された構造である。16h 位置と 8f 位置を占めるリチウムイオンが LiS_4 四面体を形成している。またそれらのイオンの原子変位パラメータが大きく c 軸方向に広がっており、 c 軸方向のリチウムイオンが拡散していると推察される。さらにMEM解析によるリチウムイオンの核散乱長密度がこのLi1とLi3を含む c 軸方向に広がっていることから、イオン導電は c 軸方向の一次元拡散であることが裏付けられた。高温においては、Li4位置のリチウムイオンがLi1とLi3の導電経路とつながり、三次元の導電へと変化することが最新のMEM解析により指摘されている。⁴¹⁾

このように合成した新規物質が未知構造であったとしても、X線と中性子線のマルチプローブ粉末回折図形から結晶学ソフトウェアを駆使することで構造解析することができ、イオン導電機構の推定まで可能になるのは結晶学の発展によるところが大きく、材料研究はその恩恵をおおいに受けることができた。

6. 次世代の固体電解質探索と結晶学

固体電解質だけでなく機能性材料全般において新規材料を探索している現場において、さまざまな合成条件により多くの新物質を合成されている。合成した試料は、回折測定、物性測定をルーチンワークとして行い、常に物性と構造の関係性を確認している。このLGPS系の固体電解質のように新物質が合成された場合、予想もつかない構造が現れることがある。それも多くの場合、得られる結晶は単結晶ではなく多結晶粉末であり、結晶構造解析は容易ではない。材料研究者の多くは結晶学が専門ではないため、その構造解析のハードルは壁のように高く、研究推進の障壁となる。しかし、構造は物性の発現と直結しており、その材料の機能をさらに引き出すための材料設計には、構造情報が必要不可欠である。つまり、せっかくよい材料を作り出しても、その構造が解けなければ大きな発見も世界との競争の中で開花せず、埋もれていってしまう可能性もある。そのような状況で、粉末回折図形を用いた構造解析の手法として、直接法が比較的容易にできるツールが存在しているということは、材料研究者にとってはきわめて重要である。たとえ直接法により構造が完全に解けないとしても、ほかの手法を借りながら、最終的に構造が解けることが重要だ。そのため材料研究者は、おそらく結晶学を専門とする研究者よりも、構造解析ソフトウェアに期待するものは大きい。材料研究において、粉末構造解析で主に使われるRietveld解析ソフトウェアとして、GSAS-II,⁴²⁾ FullProf,⁴³⁾ RIETAN-FP、Z-Rietveldなど多くのソフトウェアが切磋琢磨しながら、解析の精度や使い勝手を向上していただけているのは、今後の材料研究のうえで非常に頼もしい。しかしRietveld解析は結晶モデルが必要なため、既知構造を解析するには強力なツールであるが、まったくの新規物質に対して無力に近い。今後、多結晶粉末の未知構造を解くために、直接法の開発がさらに進むことを期待したい。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の構造科学グループでは、Z-Codeという粉末構造解析ソフトウェアの総合パッケージを開発するプロジェクトを進めている。結晶学だけでなく、数学、物理、化学、材料の研究者が集まり、知恵を出し合いながら、どの分野の最先端の研究にも役立ち、どのレベルのユーザにも満足できるよう使い勝手を向上させている。このプロジェクトでは直接法開発も1つの目標である。最近、この直接法開発の最初の1歩とも言える指数付けプログラムconograph^{44),45)}が富安によって開発され公開された。グラフ理論という手法を用いたこれまでとは違ったアプローチによる指数付けプログラムである。直接法による構造解析技術はEXPO⁴⁶⁾やFOXなど海外が先行してい

るが、国内からも是非そのような革新的なアプローチによる研究が進むことを期待している。結晶学は材料研究の推進になくてはならない研究分野である。材料研究のさらなる展開のために、結晶学が今後も進歩することを期待する。

謝 辞

LGPS系は、東京工業大学 菅野了次先生、平山雅章先生、鈴木耕太先生、Kwon Ohmin氏、トヨタ自動車 加藤裕樹氏、斎藤俊哉氏、川本浩二氏、KEK 神山崇先生との共同研究によるものである。放射光実験はSPring-8の透過型粉末回折計BL02B2ビームラインで実施した(Proposal No.2010A1584)。また中性子回折実験は、大強度加速器実験施設(J-PARC)の物質生命実験施設(MLF)において実施した(Proposal No.2009B0039, 2010A0060)。関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. Tubandt and E. Lorenz: *Z. Phys. Chem.* **24**, 513 (1914).
- 2) T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Yamamoto, S. Yamada and S. Hayashi: *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1654 (1974).
- 3) T. Takahashi, R. Kanno, Y. Takeda and O. Yamamoto: *Solid State Ionics* **3-4**, 283 (1981).
- 4) N. Weber and J. T. Kummer: *Proc. 21st Annu. Power Sources Conf.* **21**, 42 (1967).
- 5) D. S. Demott and P. Hancock: *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 193 (1971).
- 6) H. Reiss and J. O. McCaldin: "Progress in Solid State Chemistry 7", Pergamon Press, 141 (1972).
- 7) A. Rabenau: *Solid State Ionics* **6**, 277 (1982).
- 8) P. M. Richards: *J. Solid State Chem.* **33**, 127 (1980).
- 9) G. Adachi, N. Imanaka and S. Tamura: *J. Alloy. Compd.* **323-324**, 534 (2001).
- 10) T. H. Etsell and S. N. Flengask: *Chem. Review* **70**, 339 (1970).
- 11) <http://www.dailymail.co.uk/news/article-2263126/Dreamliner-meltdown-hi-tech-Boeing-jets-grounded-Europe-U-S-amid-fears-electric-car-batteries-trigger-fires.html>
- 12) G. Chiodelli, A. Magistris and A. Schiraldi: *Electrochimica Acta* **19**, 655 (1974).
- 13) B. B. Owens and G. H. Argue: *Science* **157**, 308 (1967).
- 14) C. R. Schlaikjer and C. C. Liang: "Fast Ion Transport in Solids" (ed. W. van Gool), p.685, North-Holland, Amsterdam (1973).
- 15) T. Lapp, S. Skaarup and A. Hooper: *Solid State Ionics* **11**, 97 (1983).
- 16) M. S. Whittingham and R. A. Huggins: *National Bureau of Standard (NBS) Spec. Publ.* **364**, 139 (1972).
- 17) R. Kanno, Y. Takeda, A. Matsumoto and O. Yamamoto: *J. Solid State Chem.* **75**, 41 (1988).
- 18) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itou and T. Nakamura: *Solid State Ionics* **70-71**, 196 (1994).
- 19) H. Y-P. Hong: *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).
- 20) J. Kuwano and A. R. West: *Mater. Res. Bull.* **15**, 1661 (1980).
- 21) Y-W. Hu, I. D. Raistrick and R. A. Huggins: *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1240 (1977).
- 22) J. Kuwano, M. Nagamine, M. Higuchi and M. Kato: *Denki Kagaku* **49**, 667 (1981).
- 23) M. Tachez, J-P. Malugani, R. Mercier and G. Robert: *Solid State Ionics* **14**, 181 (1984).
- 24) B. T. Ahn and R. A. Huggins: *Mater. Res. Bull.* **24**, 889 (1989).
- 25) F. W. Poulsen, N. H. Andersen, B. Kindl and J. Schoonman: *Solid State Ionics* **9-10**, 119 (1983).
- 26) R. A. Huggins: *Electrochem Acta* **22**, 773 (1977).
- 27) H. Obayashi, R. Nagai, A. Gotoh, S. Mochizuki and T. Kudo: *Mat. Res. Bull.* **16**, 587 (1981).
- 28) M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto and S. Kondo: *Solid State Ionics* **83**, 107 (1996).
- 29) R. Kanno and M. Murayama: *J. Electrochem. Soc.* **148**, A742 (2001).
- 30) M. Murayama, R. Kanno, Y. Kawamoto and T. Kamiyama: *Solid State Ionics* **154-155**, 789 (2002).
- 31) J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas: *Mat. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
- 32) A. Boulitf and D. Louer: *J. Appl. Cryst.* **37**, 724 (2004).
- 33) V. Favre-Nicolin and R. Cerny: *J. Appl. Cryst.* **35**, 734 (2002).
- 34) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **467-468**, 1045 (2001).
- 35) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, Y. Kubota, Y. Kuroiwa and M. Sakata: *Advances in X-ray Analysis* **45**, 377 (2002).
- 36) F. Izumi and K. Momma: *Proc. XX Conf. Appl. Crystallogr. Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- 37) S. Torii, M. Yonemura, T. Y. S. Panca Putra, J. Zhang, M. Ping, T. Muroya, R. Tomiyasu, T. Morishima, S. Sato, H. Sagehashi, Y. Noda and T. Kamiyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SB02 (2011).
- 38) R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama: *Nuclear Instruments and Methods A* **600**, 94 (2009).
- 39) R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki and T. Kamiyama: *J. Appl. Cryst.* **45**, 299 (2012).
- 40) S. Adams and R. P. Rao: *J. Mater. Chem.* **22**, 7687 (2012).
- 41) R. Kanno and Ohmin Kwon (private communication).
- 42) <https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>
- 43) J. Rodriguez-Carvajal: *Physica B.* **192**, 55 (1993).
- 44) R. Oishi, M. Yonemura, T. Ishigaki, A. Hoshikawa, K. Mori, T. Morishima, S. Torii and T. Kamiyama: *Zeitschrift für Kristallographie Supplements* **30**, 15 (2009).
- 45) http://research.kek.jp/people/rtomi/ConographGUI/web_page_JP.html
- 46) A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio: *J. Appl. Cryst.* **46**, 1231 (2013).

プロフィール

米村雅雄 Masao YONEMURA
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
High Energy Accelerator Research Organization
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方203-1
203-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan
e-mail: yone@post.kek.jp
専門分野：固体化学、中性子回折、結晶構造解析
現在の研究テーマ：機能性材料の*in situ*測定による結晶構造解析