

# 全固体リチウム電池関連材料の開発における X線回折測定とデータの活用

鈴木 耕太\*, 平山 雅章\*, 菅野 了次\*\*\*

## 1. はじめに

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度と良好な出力特性を兼ね備えた電池として、モバイル機器から電気自動車まで、幅広い用途で活躍する二次電池である。近年では、このリチウム電池の電解液をリチウム導電性の固体材料に置き換えた、全固体型のリチウム電池の実現に向けた研究が盛んに行われている(図1)。リチウムイオン電池を含む既存の多くの電池系では、様々な溶媒に支持塩を溶解させた電解液が電極間のキャリアイオンの輸送を担うが、全固体型の電池では固体電解質によりイオン輸送が行われる。これと同時に外部回路に電子が流れることで、目的とする機器が作動する。電解質の固体化により、電解液を用いた場合に生じる可能性のある液漏れや液枯れ、発火といった問題が本質的に解消されるため、安全性、信頼性が向上すると考えられている。一方で、全固体リチウム電池の実現には、それを達成させるための固体電解質材料が必要となる。つまり、固体内でリチウムイオンのみが高速に拡散し、電子伝導は発現しないような純粋なイオン導電体である。固体電解質としてはガラス、ガラスセラミックス、結晶、ポリマーなど様々な物質系が開発されてきている<sup>(1), (2)</sup>。その中でも、既存の電解液に匹敵( $\geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )するようなイオン導電特性を示す物質系は硫化物系材料に限られる<sup>(3)-(5)</sup>。筆者らは特に結晶性の材料に着目し、電極材料や固体電解質の開発、解析などを進めてきた。リチウム電池の固体化により、全ての構成部材が結晶性固体材料となる可能性が出てきたことで、X線回折測定による相同定や結晶構造解析の重要性がさらに高まっている。本テクニカルノートでは、全固体電池関連材料の物質探索においてX線回折測定とそのデータがどのように活用されているのかについて、筆者らの研究の実例に沿って紹介する。

## 2. 機械学習を活用した物質探索事例の紹介

全固体リチウム電池実現のため、リチウム導電性を示す固体電解質の材料開発が行われている。イオン導電率の高い硫化物系材料が現在の主役であるが、大気下での安定性が高い酸化物系材料の開発も望まれている。酸化物系ではLISICON型、ペロブスカイト型、ガーネット型などの比較的高い室温イオン導電率( $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )を示す結晶材料をベースとして、合成条件や組成最適化がその開発の中核となっている。一方、2018年に新しい組成と結晶構造を有する新物質 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  ( $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )が報告され<sup>(6)</sup>、酸化物系の探索においても新組成、新構造を有する材料発見の可能性が示唆された。しかし、未開拓組成の物質探索は多くの労力を要し、さらにその成功の可否は研究者の経験や勘に強く依存する。そのため、物質発見に至るプロセスを短縮する、高効率な材料探索法の開発が望まれている。

筆者らは京都大学の田中功博士、世古敦人博士らと共同で機械学習を活用した効率的な物質探索法の開発に取り組んできた。機械学習の中でも、推薦システムによる安定組成予測<sup>(7), (8)</sup>と、合成化学の観点(元素選択)、を組み合わせた、新物質探索法の開拓に焦点を当てた。研究目標は、酸化物系材料において優れたリチウムイオン導電性を示す新物質を効率的に見出すことである。推薦システムは、商品の購入履歴やインターネットなどの閲覧履歴から、趣味嗜好にあった未購入商品を推薦することなどに活用されており、非常に身近な機械学習手法の1つである。この推薦システムを材料開発に応用する場合、ICSDなどの既知材料データベースに含まれる化学組成を学習データとして、データベースに含まれない未知組成の中から存在可能性の高い組成を提案させる。例えば $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_d$ という既知の $\text{M}, \text{M}', a, b, c, d$ の組み合わせを学習することで、その類似度から未報告の元素と組成比の組み合わせを予測(推薦)することができる。予測された組成には存在確率に関連する情報(期待値)が含まれる

\*東京工業大学 物質理工学院

\*\*東京工業大学 科学技術創成研究院

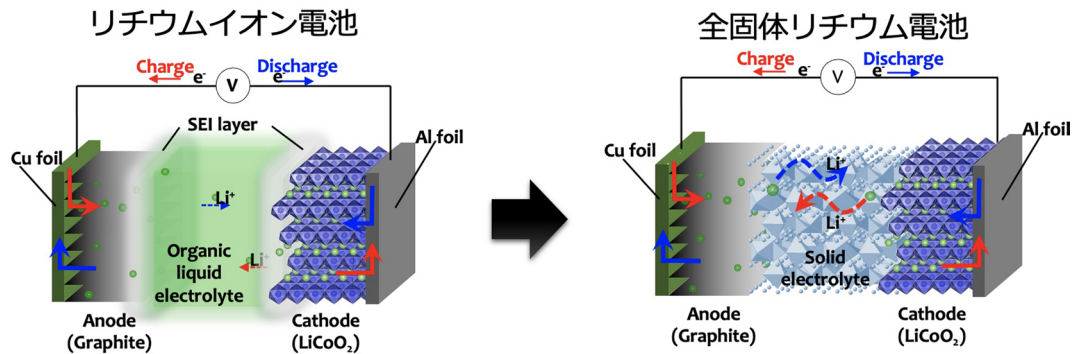


図1. リチウムイオン電池と全固体リチウム電池の構成材料と反応の模式図。

## 相図選定: Li-Zn-Ge-O→LISICON系Li導電体

P.G. Bruce, A.R. West, *Mater. Res. Bull.*, 15, 379-385 (1980).

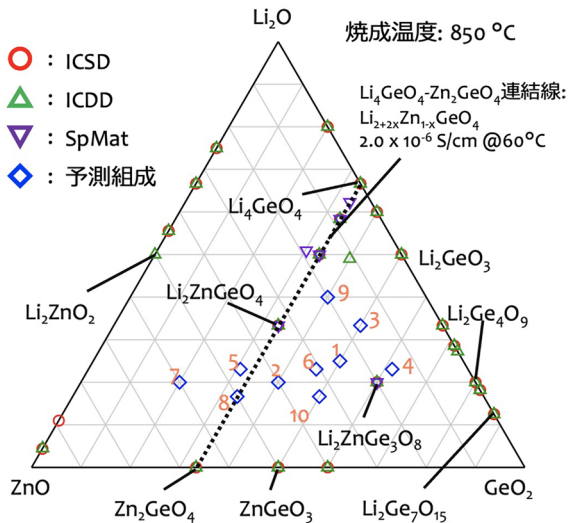


図2. Li-Zn-Ge-O系組成における推薦システムを活用した物質探索の例：擬三元相図内に既報物質と予測組成をプロットしたマップを参照しながら、合成と評価を行う。

ため、未知組成材料の存在可能性について相対的な期待値が得られる。購入したことのある商品と類似度や関連度が高い商品が、お薦めの商品の欄に出てくことに相当すると考えればイメージが捉えられる。すなわち、化学組成データベースに関する機械学習から推薦される情報は、新材料探索において元素の組み合わせを選択した後に、具体的な探索領域（組成比）を決める上で重要な指針を与えてくれる。

実際の物質探索のプロセスを説明する。まず高イオン導電特性が期待される構成元素を選択する必要がある、この例では酸化物系におけるリチウム超イオン導電体（LISICON）<sup>(9), (10)</sup>が報告された、Li-Zn-Ge-O系の相図に着目した<sup>(11), (12)</sup>。はじめに、図2に示すような形でLi<sub>2</sub>O-ZnO-GeO<sub>2</sub>の擬三元相図を作成し、既報物質をプロットする。古典的な手法では、既報物質の連結線上を探索し固溶体を合成する方法や、網羅的に組成を選択して合成するアプローチがある。この場合、新組成を有する未知材料の存在確率については、研究者の知識や経験、感覚に基づいて予測するのみであり、実際

表1. Li-Zn-Ge-O系組成において推薦システムから予測された化学組成リスト。

| No. | 予測組成                                                            | 安定性指標  |
|-----|-----------------------------------------------------------------|--------|
| 1   | Li <sub>2</sub> ZnGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                | 0.1467 |
| 2   | Li <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 0.0914 |
| 3   | Li <sub>4</sub> ZnGe <sub>3</sub> O <sub>9</sub>                | 0.0156 |
| 4   | Li <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>21</sub> | 0.0135 |
| 5   | Li <sub>6</sub> Zn <sub>6</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>17</sub> | 0.0099 |
| 6   | Li <sub>6</sub> Zn <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>19</sub> | 0.0095 |
| 7   | Li <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>18</sub> | 0.0093 |
| 8   | Li <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | 0.0092 |
| 9   | Li <sub>4</sub> ZnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                | 0.0086 |
| 10  | Li <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub>  | 0.0077 |

に新物質を見いだせる可能性は低い。このような状況において推薦システムをうまく活用すると、新規な安定相を見いだす可能性が高い組成を知ることが出来る。具体的には、表1に示した、推薦システムにより予測された未知化学組成を同様にプロットして行く。図中に菱形で示された点が推薦システムによる予測組成であり、横に示された数字は相図内における存在確率の順位に相当する。ここから有望な探索領域や組成を具体的に決定し、実際に合成と評価を進める。この指針を基に探索を行い、著者らはLi-Ge-P-O系、Li-Zn-Ge-O系、などにおいて新規なリチウム導電体を見いだしている。

ここでは、当該擬三元相図中における探索の過程で実際に得られたX線回折図形を紹介する（図3）。測定はSmartLab（Rigaku, Cu Kα）を用いて、2θ走査範囲10-50°でステップ間隔0.01°として計測した。また、得られたX線回折パターンはPDXLソフトウェアで相同定を行い、各組成で得られた結晶相を既知相と未知相に帰属させ、表2にまとめた。これにより予測組成4および予測組成10の仕込み比で合成した場合において、未知相（Unknown I, II）が得られていることが分かった。一方で、他の仕込み組成比で合成した場合は、既知物質の混相のみが得られた。検出された既知物質は出発物質や、リチウムを含有しない複合酸化物、も

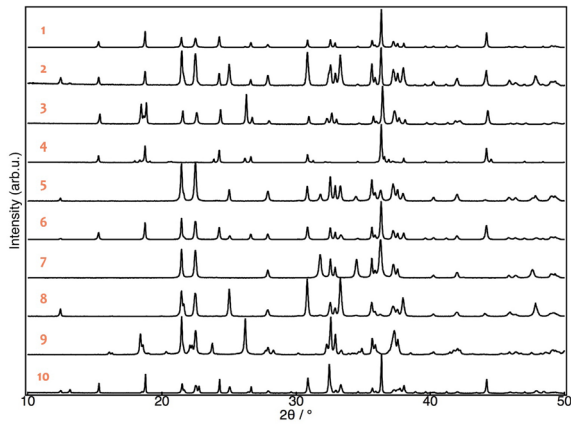


図3. Li-Zn-Ge-O系組成における物質探索で得られた材料のX線回折図形。

しくはLISICON関連相が主であった。新物質創出のため未知相に着目し、特によりLi含有量が高いと考えられるUnknown Iを含む予測組成4に焦点を当てた。

予測組成4 ( $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{Zn}_2\text{O}_{21}$ ) では、既知相である $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ と未知相 (Unknown I) の混相が確認された。主発物質の仕込み比を予測組成に固定して、前駆体の処理条件、焼成温度、焼成時間、など検討を進めたが、不純物量を低減することは困難であった。そのため、未知相 (Unknown I) の有する組成が予測組成4とは大きく異なると考え、その推定を試みた。

PDXLを用いて既知物質の存在比を回折線の強度比から推定し、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3 : \text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8 = 23 : 77$ であることが分かった。この情報を基に、この原理によって不純物全体の正味組成を計算した。この正味組成と仕込み組成 (No. 4:  $\text{Li}_6\text{Zn}_2\text{Ge}_8\text{O}_{21}$ ) とを結んだ延長線の領域に、未知相が存在すると考え、探索領域を広げて合成と相同定を行った (図4)。最終的に、 $\text{Li}_{13}\text{Zn}_{0.65}\text{Ge}_{4.35}\text{O}_{10.85}$ において未知相 (Unknown I) をほぼ単相化できた。図4下部に示すように、最適化した組成と合成条件においては、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ や $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ に帰属される回折ピークはほぼ消失した。また、SEM/EDX観察によって、合成した試料がほぼ均一の元素分布を示すことが確認され、得られた材料は新規組成と未知構造を有する新材料であることが分かった。

この新材料のイオン導電率を交流インピーダンス法で評価した (図5)。圧粉体試料での評価では、バルクおよび粒界を含んだ室温でのイオン導電率は $2.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、その活性化エネルギーは $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。バルク成分と粒界成分を分離するために、同様の試料に対して、再度焼結した後にイオン導電率を評価した。検討した条件では抵抗成分の分離は困難であったが、バルクおよび粒界を含んだ抵抗は減少し、そのイオン導電率は室温で $1.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ となった。再焼成プロセス前後のX線回折データを確認すると、回折線のピークが鋭くなり、

表2. Li-Zn-Ge-O系組成における物質探索で得られた試料の相同定結果。

| No. | 予測組成                                             | 相同定結果                                |
|-----|--------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1   | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_6$             | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
| 2   | $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$    | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
|     |                                                  | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$            |
| 3   | $\text{Li}_4\text{ZnGe}_3\text{O}_9$             | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{GeO}_3$            |
| 4   | $\text{Li}_6\text{Zn}_2\text{Ge}_8\text{O}_{21}$ | Unknown I                            |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{GeO}_3$            |
| 5   | $\text{Li}_6\text{Zn}_6\text{Ge}_4\text{O}_{17}$ | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$            |
|     |                                                  | $\text{ZnO}$                         |
| 6   | $\text{Li}_6\text{Zn}_4\text{Ge}_6\text{O}_{19}$ | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
|     |                                                  | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$            |
| 7   | $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{GeO}_6$             | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{ZnO}$                         |
| 8   | $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$    | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$            |
|     |                                                  | $\text{ZnO}$                         |
| 9   | $\text{Li}_4\text{ZnGe}_2\text{O}_7$             | LISICON                              |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{GeO}_3$            |
| 10  | $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$    | Unknown II                           |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$          |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ |
|     |                                                  | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$            |
|     |                                                  | $\text{Li}_2\text{O}$                |

結晶性が向上していることが分かった。また、ペレットの相対密度を調べると、合成後 ( $2.62 \text{ g cm}^{-3}$ ) から再焼成後 ( $3.08 \text{ g cm}^{-3}$ ) にかけて、18%程度増大していることが分かった。イオン導電率の向上はバルク、粒界、それぞれの抵抗成分が低下したことに影響を受けていることが明らかになった。また、再焼成後のイオン導電率は類縁組成である $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4^{(10)}$ の二倍程度に達しており、他のLISICON系材料の中でも比較的高い値であった。このような推薦システムを活用した新物質探索方針と、X線回折測定と相同定、データ解釈により、Li-Ge-P-O系においても、新規組成かつ未知構造のリチウム導電体 ( $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{P}_4\text{O}_{17}$ ) が見いだされた。現在まで、フラッグシップ材料となる超イオン導電体の発見には至っていないが、機械学習と合成化学の手法や考え方を組み合わせることで、イオン導電体探索の高効率化が期待できる。また、一連の研究で見いだされた未知相の結晶構造を解き明かすことで、新材料を用いた物質探索が開始できる。

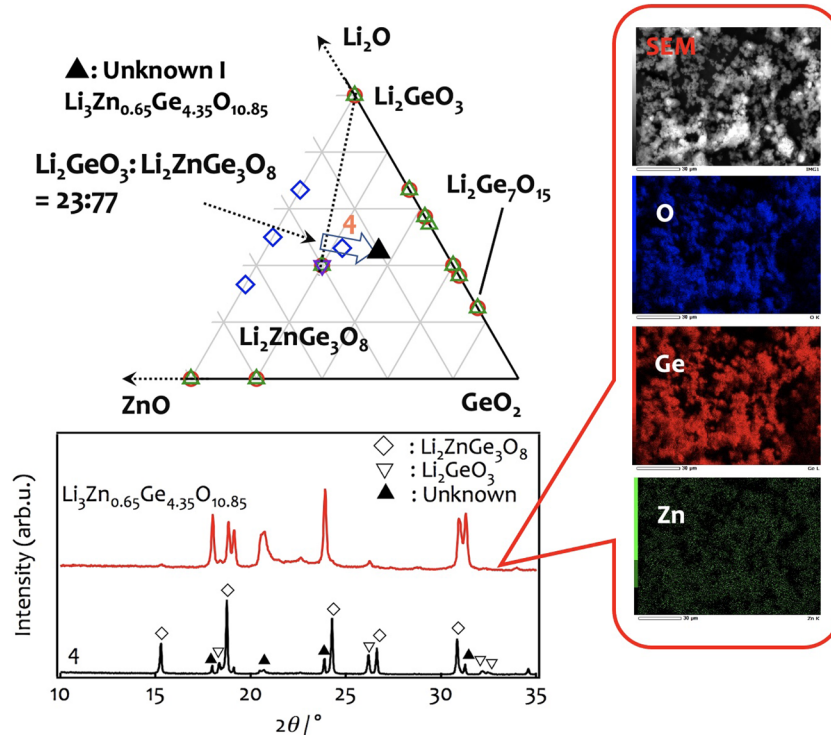


図4. 予測組成4 ( $\text{Li}_6\text{Ge}_8\text{Zn}_2\text{O}_{21}$ ) 周辺における物質探索方針と、最適化された組成における X 線回折図形, SEM/EDX 観察結果.

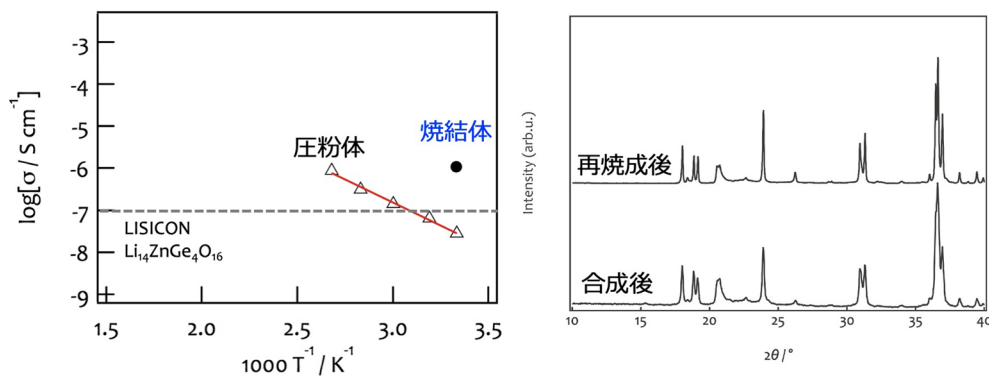


図5. 再焼成前後の  $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.65}\text{Ge}_{4.35}\text{O}_{10.85}$  のイオン導電率評価結果と X 線回折図形.

### 3. おわりに

本テクニカルノートでは全固体リチウム電池関連材料、特に電解質の探索を例に、物質探索における X 線回折測定や回折データの役割を紹介した。冒頭に述べたように、全てが固体からなる電池の材料探索や評価において、X 線回折法は強力な手法の1つである。材料探索の手法としては機械学習を活用した最新の取り組みであるが、その中での回折データの取得や解釈については古典的な手法や考え方を中心に行っている。もちろん最先端では、自動サンプル交換機や二次元検出器を用いた高速測定や、自動ピークサーチによるデータ解析とクラスタリング解析を組み合わせたインフォーマティクス手法の運用、なども進んでいる。つまり材料探索指針の決定、データ取得と解析の全てにコンビナトリアル手法と機械学習手法を取り入れることも可能になってきている。一方で、全てを可能とする

唯一万能の手法は今のところ存在しない。新しい時代の物質探索のあり方としては、すでに確立された信頼度の高い古典的な探索法と実験や解析手法と、最先端のコンビナトリアル実験やインフォーマティクス手法を有機的に連携させることで、目的とする物質や材料系に合わせた形で探索効率を向上させることが最も重要である。

### 参考文献

- (1) Y. Kato, S. Hori and R. Kanno, *Adv. Ener. Mater.*, **10** (2020), 2002153.
- (2) Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao and L. A. Archer, *Nat. Rev. Mater.*, **5** (2020), 229–252.
- (3) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, *Nature Energy*, **1** (2016), 16030.
- (4) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M.

- Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.*, **7** (2014) 627–631.
- (5) M. A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koerver, S. P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B. J. Morgan and W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018), 16330–16339.
- (6) J. Kim, J. Kim, M. Avdeev, H. Yun and S.-J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018), 22478–22482.
- (7) A. Seko, H. Hayashi, H. Kashima and I. Tanaka, *Physical Review Materials*, 2018, **2**.
- (8) A. Seko, H. Hayashi and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **148** (2018), 241719.
- (9) P. G. Bruce and A. R. West, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980), 379–385.
- (10) U. v. Alpen, M. F. Bell, W. Wichelhaus, K. Y. Cheung and G. J. Dudley, *Electrochim. Acta*, **23** (1978), 1395–1397.
- (11) K. Suzuki, K. Ohura, A. Seko, Y. Iwamizu, G. Zhao, M. Hirayama, I. Tanaka and R. Kanno, *J. Mater. Chem. A*, **8** (2020), 11582–11588.
- (12) 鈴木耕太, 菅野了次, 電気化学, **88** (2020), 3–8.