

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：84502

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06919

研究課題名(和文) ランダム系電解質のPDF解析・ラマン分光法による研究

研究課題名(英文) Structural study for glassy electrolytes by pair distribution function and Raman spectroscopy

研究代表者

尾原 幸治 (OHARA, Koji)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：00625486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：67Li<sub>2</sub>S-33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、70Li<sub>2</sub>S-30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、75Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>硫化物ガラスについて、放射光X線回折、中性子回折、ラマン分光の実験データを再現する構造モデルを第一原理計算(density functional theory, DFT)と逆モンテカルロ計算(reverse Monte Carlo, RMC)シミュレーションを併用して構築した。電子状態を考慮したDFT計算よりPSxアニオン周りの確からしいリチウムイオン分布の再現に成功し、ガラス構造とリチウムイオン伝導の相関解析を試みた。

研究成果の概要(英文)：The structures of 67Li<sub>2</sub>S-33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 70Li<sub>2</sub>S-30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, and 75Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses are modeled by a combination of density functional theory (DFT) and reverse Monte Carlo (RMC) simulation using synchrotron X-ray diffraction, neutron diffraction, and Raman spectroscopy data. We attempted to analyze the relationship between lithium ionic conduction and the glassy structure based on the DFT/RMC structure.

研究分野：無機材料・物性/無機工業材料

キーワード：ガラス電解質 X線PDF解析 ラマン分光 イオン伝導体

### 1. 研究開始当初の背景

近年の蓄電池では、液体やガラスの様な非結晶性(いわゆる、ランダム系)材料を電解質として利用する技術が注目され、新しい高出力電池開発へ応用されている。しかし、精密な構造解析手法が確立している結晶性電解質と比較すると、このようなランダム系電解質に関する知見は限られ、その乱れた構造と優れた機能発現の相関を議論できる三次元原子配列の観察や決定法は常に求められている。

ランダム系材料の実験的構造解析手法として、放射光 X 線および中性子線を用いた全散乱測定・二体相関関数(Pair Distribution Function, PDF)解析があり、これらの実験データをベースに逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo, RMC)法を用いて3次元の構造モデルが構築され、マクロな物性とランダムな原子構造との相関性が議論されている。さらに、理論計算も併用して多角的なアプローチから物性と構造特性の関係を正しく理解することも可能となってきた<sup>[1]</sup>。しかしながら、これらのランダム系構造研究はユニークな構造モデルを決定しておらず、PDF データを再現する構造モデルの一つを示しているに過ぎない。

### 2. 研究の目的

ラマン分光による分子振動観察と PDF 解析、RMC シミュレーションの併用より、より確かなランダム系電解質構造の構築法を提案する(図1)とともに、「ランダム系電解質構造と機能発現の相関を解明する」という視点で、構造物性基礎研究を進める。研究対象とするランダム系電解質は  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスとした。本ガラスは  $\text{PS}_4^{3-}$  ( $\text{PS}_4$  四面体)と  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  アニオン(2つの  $\text{PS}_4$  四面体が連結した二量体ユニット)に加え、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  アニオン(つまり S が欠損)を含むガラス構造を持つことが示唆されている<sup>[2]</sup>。この割合はラマン分光実験により定量的に見積もることが可能と考えられる。これまで、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  アニオンが含まれる構造解析はほとんど行われておらず、高いイオン伝導実現の因子になり得る構造特性発見が期待できる。本研究より、ランダム系ガラス電解質の構造と機能発現の相関解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) サンプル準備とイオン伝導・密度測定

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスは、メカニカルミリング法によって合成した。 $^7\text{Li}_2\text{S}$ (高純度化学研究所, 99.8%)と  $\text{P}_2\text{S}_5$ (シグマアルドリッチ, 99%)粉末を原料とし、ジルコニア容器(45 ml)と10個のジルコニア球(直径: 10mm)を使って機械的にミリングした。回転速度は 370 rpm、ミリング時間は 80 時間とした。すべての合成プロセスは Ar 雰囲気下にて実施した。イオン伝導度は室温 Ar 雰囲気にて、周波数 100 Hz から 1M Hz の領域で 1260 型インピー

ダンスアナライザー(ソーラトロン社製)を使用した交流インピーダンス法によって測定した。密度はアキュピック 1330 ピクノメータ(マイクロメリティックス社製)にて、室温 He 環境下にて測定した。

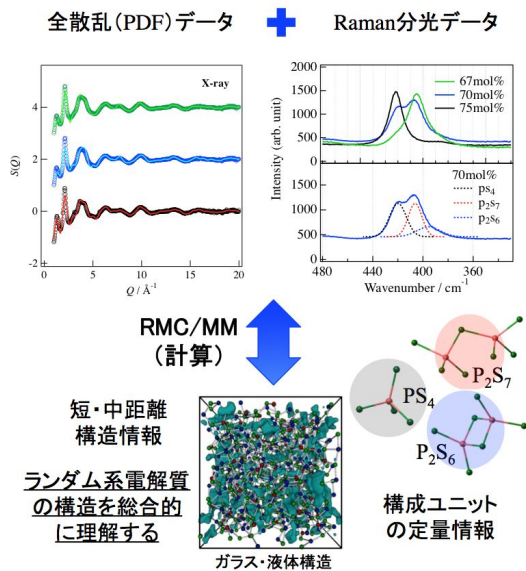


図1: 放射光 PDF 解析 + ラマン分光 + RMC による精密構造解析

#### (2) ラマン分光、高エネルギー X 線回折、中性子回折実験

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスの  $\text{PS}_x$  多面体アニオン骨格構造を調べるため、顕微レーザーラマン分光装置 LabRAM HR-800 (ホリバ-ジョバンイボン社製)を用い、励起波長 632.8 nm の He-Ne レーザーにてラマン分光実験を実施した。また、ガラスの複雑な原子配列を調べるため、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL04B2にて、大型二軸回折計を使用して 61.4 keV の高エネルギー X 線回折実験、英国ラザフォードアップルトン研究所・パルス中性子施設 ISIS の GEM 装置を使用して中性子回折実験を実施した。

#### (3) 第一原理計算、逆モンテカルロ計算を併用したシミュレーション

実験データを再現する最も確からしい構造モデルを第一原理計算(Density functional theory, DFT)と逆モンテカルロ(reverse Monte Carlo, RMC)シミュレーションの併用より構築した。初期構造はサンプルの数密度(個/Å<sup>3</sup>)を満たすように、Amorphous Cell ソフトウェア(BIOVIA Materials Studio)を使用して作成した。骨格構造を占める  $\text{PS}_4^{3-}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  イオンの割合はラマン分光の結果をベースに決定し、Li イオンの数は  $\text{PS}_x$  アニオンと化学量論的な関係を満たすようにした。DFT/RMC シミュレーションは VASP<sup>[3]</sup>および RMC++<sup>[4]</sup>を交互に実施し、両者の原子配列の差が 0.2 Å 以内となった場合、その構造を最終構造とみなした。RMC シミュレーションで使用する cut off 距

離（半径）は、回折実験の PDF 解析より得られた値とした。シミュレーションは、異なる初期構造 50 個にて実施し、その妥当性を検証した。

#### 4. 研究成果

67Li<sub>2</sub>S-33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、70Li<sub>2</sub>S-30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、75Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 硫化物ガラス（以後、67Li<sub>2</sub>S、70Li<sub>2</sub>S、75Li<sub>2</sub>S と呼ぶ）について、構造とイオン伝導の相関解析を試みた。骨格構造である PS<sub>x</sub> 多面体アニオンの割合定量的に評価するため、ラマンスペクトルをローレンツ関数でフィッティングし、PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>、P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> アニオンの割合を見積もり、図 2 へそれぞれ、でまとめた。67Li<sub>2</sub>S では P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> アニオンが支配的だが、70Li<sub>2</sub>S および 75Li<sub>2</sub>S ガラスではリチウムイオン濃度が増えるにつれ、PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> アニオンが増加することを確認した。さらに、P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> アニオンもすべての組成において存在していることが分かった（P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> アニオンの含まれる割合は、67Li<sub>2</sub>S : 33.0%、70Li<sub>2</sub>S : 18.3%、75Li<sub>2</sub>S : 4.4%）。本来、化学量論的には 67Li<sub>2</sub>S は 0% : 100%（PS<sub>4</sub> : P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>）、70Li<sub>2</sub>S は 50% : 50%、75Li<sub>2</sub>S は 100% : 0% となるべきであるが、そうならず、S 欠損が発生していることを確認し

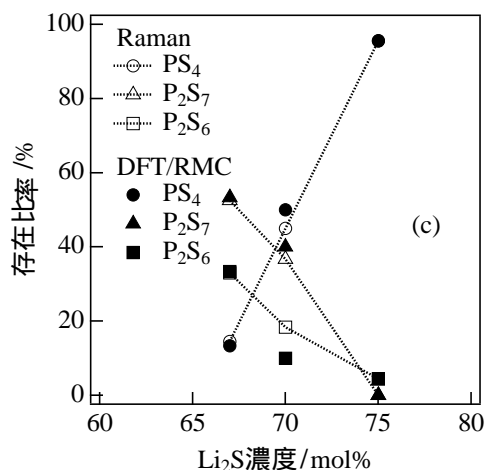


図 2 : Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ガラスの PS<sub>x</sub> アニオンの割合（白記号：ラマン、黒記号：DFT/RMC 構造モデル）

本研究では、上記ラマン分光の結果をベースとして、PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>、P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> アニオンの割合を決定し、Li イオンの数は PS<sub>x</sub> アニオンと化学量論的な関係を満たすようにし、DFT/RMC シミュレーションにより構造モデルを構築した（図 2 参照）。図 3 へ放射光 X 線回折、中性子回折によって得られた、構造因子 S(Q) を示す。X 線と中性子回折ともに高い Q 領域で振動が残っており、PS<sub>x</sub> 骨格構造の P-S 結合に由来した短距離秩序の存在を示している。DFT/RMC シミュレーションにより構築した構造モデルから計算した S(Q) も実線にて示す。図を見て明らかのように、DFT/RMC 構造モデルは X 線及び中性子の両方の実験値をよく再現している。

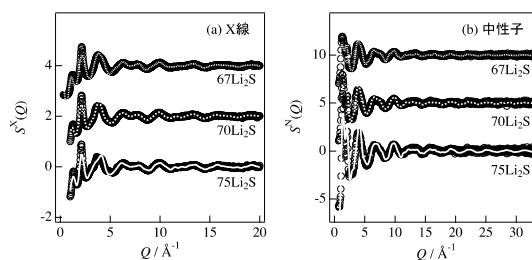


図 3 : (a) X 線と (b) 中性子によって得られた Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ガラスの構造因子 S(Q)（丸：実験データ、線：DFT/RMC 構造モデル）

これらの構造モデルから、PS<sub>x</sub> 多面体アニオンと LiS<sub>y</sub> 多面体のコネクションを、頂点もしくは稜シェアとして評価した。その結果を図 4(a) へ PS<sub>x</sub> アニオン毎に示した。実線が頂点、破線が稜シェアの組成依存性を示す。Li<sub>2</sub>S 濃度が増えるにつれ、稜シェアの割合が増えてくる。これは、Li<sub>2</sub>S 濃度が増えると、PS<sub>x</sub> アニオンの周りのフリースペースにリチウムイオンが分布していく描像を支持する。一方、コネクションの割合を PS<sub>x</sub> アニオン毎に分割して評価したものの、それぞれの割合に組成依存性がないことも分かった。具体的に言うと、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> アニオンが多くの LiS<sub>y</sub> 多面体と S をシェアしている。アニオンの比率 (P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>/PS<sub>4</sub>) は、67Li<sub>2</sub>S では 3.62、70Li<sub>2</sub>S では 0.82 であるため、その影響を受けるはずであるが、リチウムイオンの比率 (Li around P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> / Li around PS<sub>4</sub>) は 1.11 (67Li<sub>2</sub>S) と 1.28 (70Li<sub>2</sub>S) であり、PS<sub>4</sub> や P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> アニオンより P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> アニオンの周りにリチウムイオンが引きつけられていることが示唆される。そこで、Li イオン周囲の S イオンの配位数（図 4(b)）と S イオン周囲の Li イオンの配位数（図 4(c)）について計算距離を変えて比較したところ、Li イオン濃度が増加しても Li イオン周囲の S イオンの配位数は変化せず、Li イオンの配位環境は変化していないことがわかった。一方で、S イオンの配位数は 75Li<sub>2</sub>S のみ増加しており、67Li<sub>2</sub>S と 70Li<sub>2</sub>S における配位環境と異なることが分かる。75Li<sub>2</sub>S では特に PS<sub>x</sub> アニオン周りに自由体積が減少していることが示唆される。

上記のような Li イオンの配位が起こる理由は PS<sub>x</sub> アニオンの電子状態を比較することで理解できる。架橋 S イオンを含まない P-S 結合にはほぼ違いがなく、S イオンの価数もしくは S イオン周りにおける空間的な電子の分布もほぼ同様、Li イオンが S イオンから受ける静電相互作用も特に違いがない計算結果が得られている。一方で、P イオンの電子状態は異なってくる。P-S 結合のイオン性は高く、多くの電子が S イオンにとられているため P イオンの正電荷は大きい。さらに、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> アニオンでは P イオンに結合する 4 つの S イオンの内 1 つが共有結合的であり、P イオンの正電荷が比較的小さくなっている。そのた

め、P イオンからの静電的反発の小さい  $P_2S_7$  アニオン周囲では、 $PS_4$  四面体（もしくは P 原子）にカチオンである Li イオンが近づきやすくなっている（同じ状態でもよりエネルギーが低い、よりトラップされやすくなっている）のではないかと考えている。架橋 S イオンが P イオンと電子共有することにより P イオンの静電反発が弱まるため、多くの Li イオンが  $P_2S_7$  にトラップされていると考えられ、 $P_2S_7$  アニオンがほとんど存在しなくなる  $75Li_2S$  において系全体に Li イオンが活発に動ける環境が整ったと推測している。アニオンの分極性がカチオンの拡散を促進させることはよく知られている<sup>[5,6]</sup>。さらに、 $Li_2S-Si_2S_2$  ガラスに大きい分極性を持つ LiI を加えることで高いイオン伝導率が得られている<sup>[7]</sup>。従って、電子共有する  $P_2S_7$  アニオンをなくし、Li イオン濃度とアニオンの分極性をコントロールすることで、固体ガラス電解質中のイオン伝導を促進させることができると期待される。

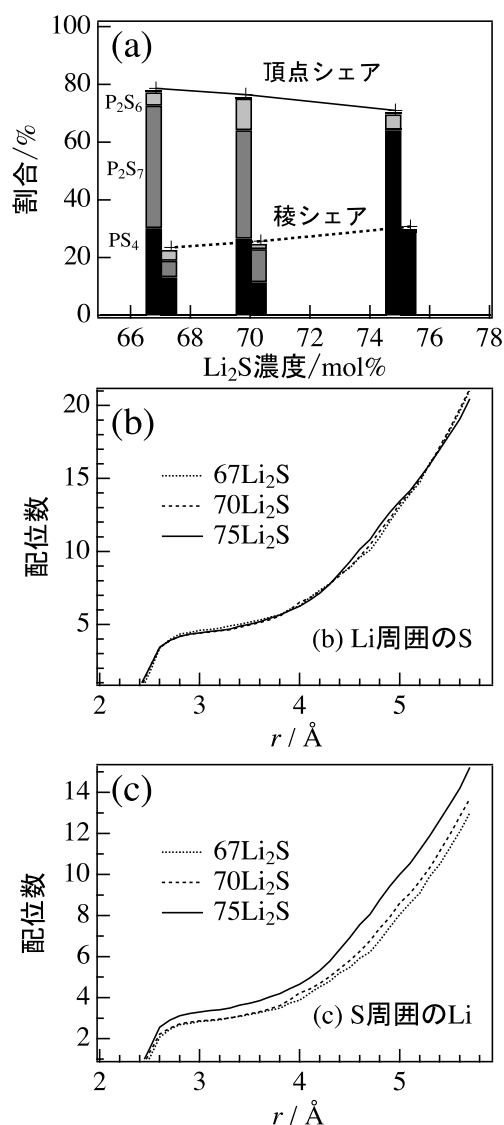


図4：(a)DFT/RMC 構造モデルから計算された  $Li_2S-P_2S_5$  ガラスの多面体 ( $PS_x-LiS_y$ ) コネクション統計(黒： $PS_4^{3-}$ アニオン、濃灰色： $P_2S_7^{4-}$

アニオン、薄灰色： $P_2S_6^{4-}$ アニオン、実線：頂点シェア、点線：稜シェア) 配位数と結合長の相関性(b)Li 周囲の S の配位状態と(c)S 周囲の Li の配位状態

#### <引用文献>

- S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, *et al.*, Nat. Commun., **5**, 2014, 5892.  
 F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Advanced Materials*, **17**, 2005, 918-921.  
 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 1996, 11169-11186.  
 O. Gereben, P. Jövári et al., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**, 2007, 3021-3027.  
 M. Wilson and P. A. Madden, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 1993, 2687-2706.  
 O. Alcaraz, V. Bitrián and J. Trullas, *J. Chem. Phys.*, **127**, 2007, 154508.  
 J. H. Kennedy and Y. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1986, 2437-2438 .

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計 1 件)

- K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori, Y. Onodera, S. Shiotani, Y. Koyama, Y. Orikasa, M. Murakami, K. Shimoda, K. Mori, T. Fukunaga, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, Structural and electronic features of binary  $Li_2S-P_2S_5$  glasses, *Scientific Reports*, 査読有, **6**, 2016, 21302.  
 DOI: 10.1038/srep21302(2016)

##### [学会発表](計 8 件)

- 尾原幸治, 三井昭男, 森正弘, 小野寺陽平, 塩谷真也, 小山幸典, 折笠有基, 村上美和, 下田景士, 森一広, 福永俊晴, 荒井 創, 内本 喜晴, 小久見 善八, 電解質材料  $Li_2S-P_2S_5$  ガラスの構造解析, 日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日~3 月 22 日, 東北学院大学 泉キャンパス(仙台).  
K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori, Y. Onodera, S. Shiotani, Y. Koyama, Y. Orikasa, M. Murakami, K. Shimoda, K. Mori, T. Fukunaga, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, Structural study of the electrolyte material  $Li_2S-P_2S_5$  glasses at SPring-8, Thermec'2016, 2016 年 5 月 29 日~6 月 2 日, グラーツ(オーストリア).

- 尾原幸治, 三井昭男, 森正弘, 小野寺陽平, 塩谷真也, 小山幸典, 折笠有基, 村上美和, 下田景士, 森一広, 福永俊晴,

荒井 創, 内本 喜晴, 小久見 善八, ガラス電解質  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  内のリチウムイオン伝導, 第 19 回超イオン導電体物性研究会, 2016 年 6 月 8 日~6 月 10 日, 山形テルサ(山形).

K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori, Y. Onodera, S. Shiotani, Y. Koyama, Y. Orikasa, M. Murakami, K. Shimoda, K. Mori, T. Fukunaga, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, Structural features of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glassy electrolyte, EMN Meeting on Power Sources, 2016 年 8 月 2 日~8 月 6 日, バリ(インドネシア).

尾原幸治, 塩谷真也, 差分 PDF 解析によるガラスセラミックス固体電解質中のガラス構造解析, 第 42 回固体イオニクス討論会, 2016 年 12 月 5 日~12 月 7 日, 名古屋国際会議場(名古屋).

尾原幸治, 原子二体分布関数(PDF)解析~ランダム系物質の構造解析~, 第 9 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ, 2017 年 2 月 2 日~2 月 3 日, 秋葉原 UDX(東京).

尾原幸治, 硫化物ガラスの構造とイオン伝導の相関性, 技術情報協会・全固体電池セミナー, 2017 年 3 月 13 日, 技術情報協会 8F セミナールーム(東京).

尾原幸治, 塩谷真也, 硫化物ガラスセラミックス中のガラス構造解析, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日~3 月 20 日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪).

#### 〔図書〕(計 1 件)

尾原幸治, 技術情報協会, 「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」, 2017, pp. 375-381.  
[http://www.gijutu.co.jp/doc/b\\_1885.htm](http://www.gijutu.co.jp/doc/b_1885.htm)

#### 〔その他〕

ホームページ等

プレスリリース: 次世代硫化物ガラス電解質の構造解明に成功 - 複雑なガラス構造中のリチウムイオン伝導制御に期待-

[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2016/160219](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2016/160219)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

尾原 幸治 (OHARA, Koji)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号: 00625486