

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13810

研究課題名(和文)局所構造の原子核・電子密度分布 PDF-MEM解析による可視化

研究課題名(英文) Nuclear- and electron-density distributions of local structure - visualization by PDF-MEM analysis

研究代表者

池田 一貴 (IKEDA, Kazutaka)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別准教授

研究者番号：80451615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：Liイオン伝導特性が異なるLi7P3S11準安定結晶と(Li2S)70(P2S5)30ガラスについて室温における中性子全散乱測定を行った。構造因子S(Q)をFourier変換して得られた還元2体分布関数G(r)について結晶PDF(Pair Distribution Function)解析を実施したところ、準安定結晶とガラスは同様の局所構造であるが異なる結晶子サイズを示した。また、得られた構造情報によりBold Valence Energy Landscapeを可視化することに成功し、化学結合性や原子拡散ポテンシャルを評価できる有用な情報を得られることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Neutron total scattering measurements of Li7P3S11 metastable crystal and (Li2S)70(P2S5)30 glass were performed at room temperature. Atomic PDF (Pair Distribution Function) analysis showed different crystallite size for metastable crystal and (Li2S)70(P2S5)30 glass. Bold Valence Energy Landscape obtained from the structural information is available for investigating chemical bonding characteristics and atomic diffusion potential.

研究分野：工学

キーワード：結晶PDF解析 中性子全散乱 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の負極、電解質、正極すべてが固体から構成される全固体電池は安全性、高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池として期待されており、そのキーマテリアルは高いイオン伝導性を示す固体電解質である。全固体電池には 10^{-3} S/cm 以上の伝導度を示す電解質が望ましく、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系において室温でそれ以上の伝導度を示す $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスが合成され、これを結晶化させて得られる $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶がさらに一桁高い伝導度を示すことが報告されている。さらに高イオン伝導度を有する材料が探索されているが、機能発現の要因を明らかにする構造解析手法が不十分である。これに対して、ガラスや準安定結晶の局所構造について還元 2 体分布関数 $G(r)$ の MEM (最大エントロピー) 法による原子核・電子密度分布の導出を試みたが、束縛関数の位相情報が失われているために収束させることが難しいことがわかった。そこで、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の $G(r)$ が類似であることに着目して、結晶 PDF (Pair Distribution Function) 解析に着手した。

2. 研究の目的

本研究では、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶について高強度中性子全散乱測定から構造因子 $S(Q)$ およびを得て、その Fourier 変換から導出される $G(r)$ について結晶 PDF 解析を実施して、イオン伝導度と局所構造との相関を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

研究協力者により合成された $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶について、J-PARC MLF BL21 (高強度中性子全散乱装置 NOVA) における中性子全散乱測定を室温で実施して、得られた $S(Q)$ の Fourier 変換から導出された $G(r)$ を結晶 PDF 解析することにより Li イオン伝導特性に関連する局所構造を調べた。

4. 研究成果

$(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の中性子全散乱測定から得られた $S(Q)$ を図 1 に示す。 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスは $0.8 < Q < 60 \text{ \AA}^{-1}$ の Q 領域において特有のハローパターンから成る非晶質構造であることを確認した。また、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は合成の出発物質 (Li_2S 、 P_2S_5 (P_4S_{10})) および不純物相 (Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_7PS_6) が混在しておらず、報告されている結晶構造と同等の $S(Q)$ が検出された。それぞれの $S(Q)$ を Fourier 変換して導出された $G(r)$ を図 2 に示す。 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の $r < 4 \text{ \AA}$ における $G(r)$ は類似しており双方が同様な局所構造を有していることが推測されるが、 $r > 4 \text{ \AA}$ の $G(r)$ は結晶に対してガラス

の距離 r に依存する減衰が著しい。ここで、結晶子サイズが異なる 3 種の Anatase 型 TiO_2 (石原産業株製 ST-01: $\sim 7 \text{ nm}$ 、ST-21: $\sim 20 \text{ nm}$ 、ST-41: $\sim 200 \text{ nm}$) について結晶 PDF 解析による結晶子サイズの定量評価を検証したところ、図 3 に示すように、十分に精密化できた場合の結果は公表値とよく整合した。そこで、同様にして $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の結晶子サイズを評価したところ、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の結晶子サイズは $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの約 7 倍程度であった。一方、それぞれの局所構造解析により得られた構造パラメータによると、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスは $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶と同様な局所的規則構造を有する微細結晶で構成されていることがわかった (Li-Li 原子間距離を比較すると、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に対して $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスは $-1.1 \sim -3.8\%$ の差)。すなわち、Li 伝導が粒界の乱れた原子配列によって妨げられることが $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に対する $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの室温で一桁低い Li イオン伝導度に現れていると推察される。

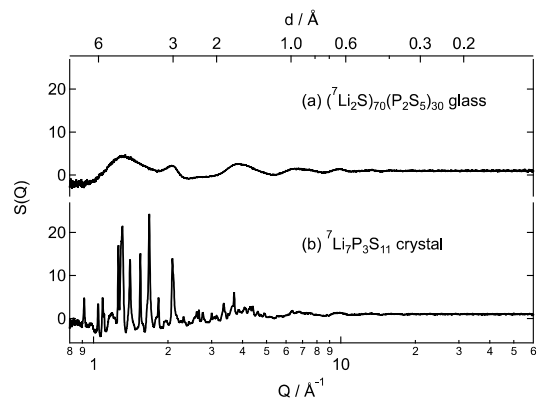


図 1 (a) $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと (b) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の中性子全散乱測定から得られた $S(Q)$ 。

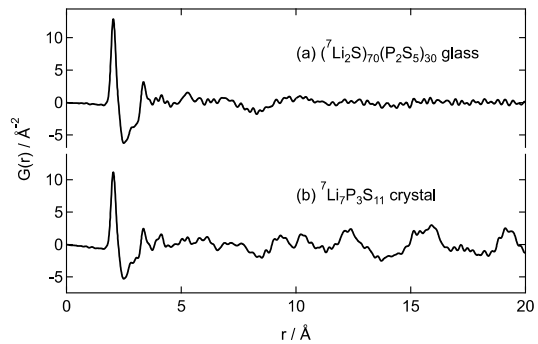


図 2 (a) $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと (b) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の還元 2 体分布関数 $G(r)$ 。

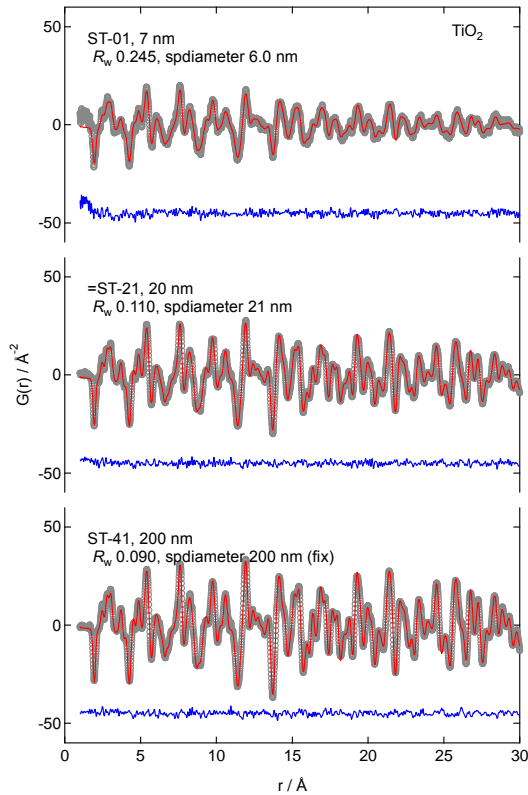
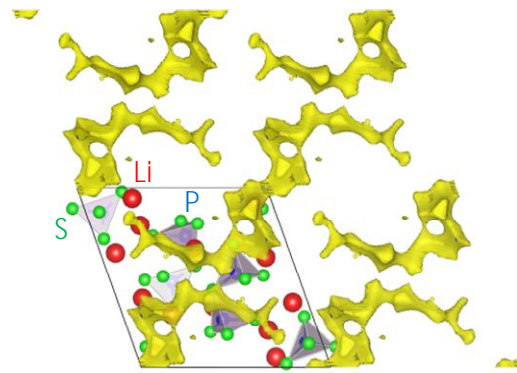
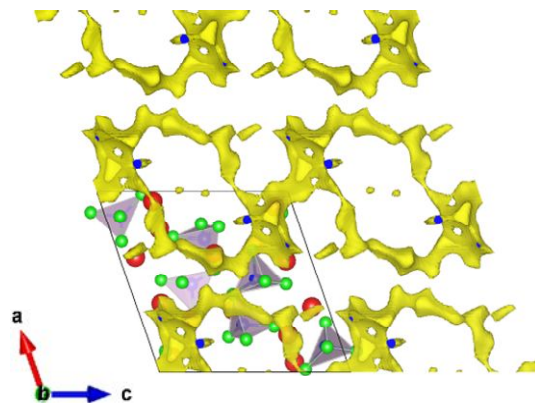


図 3 Anatase 型 TiO_2 (石原産業(株)製 ST-01: ~7 nm、ST-21: ~20 nm、ST-41: ~200 nm) の結晶 PDF 解析による結晶子サイズの定量評価。

次に、結晶 PDF 解析により精密化された構造パラメータを結晶構造情報として扱い、Bond Valence Sum Map を利用してイオン伝導経路を調べた。さらに、Bond Valence Sum から得られる価数単位を Morse 型ポテンシャルによってエネルギー単位へ変換することにより Bond Valence Energy Landscape を導出して Li イオン伝導経路の可視化を試みた。ユニットセルの原子配置と $2 \times 1 \times 2$ ユニットセルの等ポテンシャル面を図 4 に重ねて示すように、どの Li 原子サイトどうしが連結して伝導に有利なネットワークが形成されているのかがわかった。さらに、 ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の昇温にともなうイオン伝導度の上昇に対しても同様の測定および解析を実施したところ、Li イオン伝導経路および活性化エネルギーの変化に関する情報が得られた。



(a) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ glass



(b) ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystal

図 4 (a) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスと (b) ${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶の Bond Valence Energy Landscape。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

大友季哉, 池田一貴, “加速器中性子源を用いた水素貯蔵材料の物質科学研究”, 「加速器」特集 広がる加速器の利用 中性子, 13 (2016) 198-201, 査読無.

池田一貴, 大友季哉, 大下英敏, 亀田恭男, “高強度中性子全散乱装置 NOVA による構造解析”, 「表面技術」特集: 最新の表面・界面分析, 66 (2015) 653-657, 査読無.

池田一貴, 大友季哉, 大下英敏, 鈴谷賢太郎, “J-PARC における中性子全散乱装置”, 「波紋」入門講座「中性子実験装置 J-PARC 編」(9) 全散乱装置, 25 (2015) 161-165, 査読無.

〔学会発表〕(計7件)

池田一貴, 大友季哉, 大下英敏, 石川善久, 本田孝志, 金子直勝, 瀬谷智洋, 鈴谷賢太郎, “高強度全散乱装置NOVAによる結晶PDF解析”, 日本中性子科学会第16回年会, December 1-2, 2016, 名古屋大学東山キャンパス豊田講堂(愛知県名古屋市).

K. Ikeda, T. Otomo, F. Fujisaki, H. Ohshita, T. Honda, H. Abe, H. Arima, K. Sugiyama, M. Matsuo, T. Sato, H. Kim, K. Sakaki, Y. Nakamura, S. Orimo, “Structural study during the disproportionation process of $\text{NaAlH}_4\text{-TiCl}_3$ by quantum multi-probe techniques”, 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2016), August 7-12, 2016, Interlaken (Switzerland).

K. Ikeda, T. Otomo, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Seya, F. Fujisaki, K. Suzuya, “Neutron Scattering Studies of Aluminum-based Hydrides by High Intensity Total Diffractometer (NOVA)” (Invited), THERMEC'2016: 9th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, May 29-June 3, 2016, Graz (Austria).

K. Ikeda, H. Ohshita, T. Otomo, “In-situ Scattering Experiment and Structural Analysis for Advanced Hydrogen Storage Materials by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)” (Invited), the 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016 (WCSM-2016), March 4-6, 2016, Singapore (Singapore).

池田一貴, 大友季哉, 大下英敏, 金子直勝, 瀬谷智洋, 鈴谷賢太郎, 藤崎布美佳, “高強度全散乱装置NOVAにおける水素吸蔵放出反応のその場測定”, 日本中性子科学会第15回年会, December 10-11, 2015, 文化センターサンアゼリア(埼玉県和光市).

K. Ikeda, T. Otomo, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Seya, F. Fujisaki, K. Suzuya, “Structural analysis of hydrides by high intensity neutron total diffractometer (NOVA)”, the 10th International Symposium “Hydrogen & Energy”, February 21-26, 2016, ラフォーレ蔵王リゾート&スパ(宮城県刈田郡蔵王町).

K. Ikeda, T. Otomo, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Seya, F. Fujisaki, K. Suzuya, “In-situ Scattering Experiment and Structural Analysis of Hydrogen Storage Materials by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)” (Invited), Nanotechnology Congress & Expo (Nanotechnology-2015), August 11-13, 2015, Frankfurt (Germany).

〔その他〕

ホームページ等

<http://research.kek.jp/group/hydrogen/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 一貴 (IKEDA, Kazutaka)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別准教授

研究者番号: 80451615

(2) 連携研究者

大下 英敏 (OHSHITA, Hidetoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・技師

研究者番号: 00625163

大友 季哉 (OTOMO, Toshiya)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号: 90270397

(3) 研究協力者

石川 喜久 (ISHIKAWA, Yoshihisa)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究員

研究者番号: 30772579

小野寺 陽平 (ONODERA, Yohei)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号: 20531031

森 一広 (MORI, Kazuhiro)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号: 40362412

福永 俊晴 (FUKUNAGA, Toshiharu)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号: 60142072