

令和元年6月19日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18444

研究課題名(和文) In situ PDF構造解析による硫化物ガラス電解質の完全可視化

研究課題名(英文) Observation of glassy sulfide electrolytes using in situ PDF analysis

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・主幹研究員

研究者番号：00625486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では差分PDF解析・in situ PDF解析技術を確立し、硫化物ガラスの結晶化過程におけるガラス・結晶双方の構造変化を可視化することで、高速イオン伝導発現のメカニズム解明を目指した。差分PDF解析は、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>ガラスの結晶化過程の構造分離へ適用した。混在構造の分離に成功し、Liイオン伝導の向上はガラスや結晶の構造変化ではなく、粒子表面に形成された微結晶の存在が要因である可能性を明らかにした。また、SPRING-8のBL04B2とBL08Wにて、秒スケールの時分割PDF解析の開発を進めた。Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>ガラスの結晶化に至る構造変化の加熱速度依存性について、可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、硫化物固体電解質のガラスと結晶が混在した構造について、差分PDF解析技術を使ってそれぞれの構造を分離・抽出できることを報告し、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>における構造とイオン伝導の相関の要因を明らかにした。当該解析手法は、固体電解質開発のみならず、多くの混在材料の構造分離解析技術としても応用できるため、今だ構造メカニズムの解明が進んでいない材料開発に有用となり得る。

また、本研究は秒スケールの時分割PDF解析装置も開発・整備した。当該装置も硫化物固体電解質開発のみならず、液体やガラスなど様々な非晶質材料の基盤研究に、秒スケールの局所構造変化の理解を可能とした。

研究成果の概要(英文)： We reported the glassy structure of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> immediately before the crystallization by using the differential pair distribution function (d-PDF) analysis of high-energy X-ray diffraction. Moreover, we developed a dedicated apparatus for studying structural changes in amorphous and disordered crystalline materials in a second scale. The apparatus, which can be set up at BL04B2 and BL08W in SPRING-8, mainly consists of a large two-dimensional (2D) flat panel detector and high-energy X-rays, enabling us to carry out time-resolved PDF analysis. We succeeded the observation of the crystallization for Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> sulfide glass upon annealing at the different annealing rates by using the time-resolved PDF analysis.

研究分野：非晶質構造解析

キーワード：時分割PDF解析 硫化物ガラス 差分PDF解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

車載用の次世代電池として、全固体電池は高出力・高エネルギー密度が実現可能であり有望である。そのため、同電池を構成する固体電解質の構造と高いイオン伝導率の相関解明は新規電解質設計を行う上で極めて重要となる。申請者はこれまでに、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系のガラス構造について、量子ビーム (放射光 X 線や中性子) やラマン分光などの実験で調べ、得られたデータをもとにした逆モンテカルロ(RMC)・第一原理(DFT)計算を通じ、硫化物ガラスの骨格構造の高い分極性 (電荷の偏り) 効果がリチウムイオンの伝導性に重要な役割を果たしていることを発見した。ガラス構造に含まれるリン(P)の割合を減らすことが骨格構造の分極性効果を高めること、添加物として電子をより多く含む元素を加えることが、さらに高いイオン伝導率を持つ硫化物ガラスの作製の鍵となり得る。これらの成果より、リンの割合が一番少ない  $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$  を結晶化させることにより、さらに高いイオン伝導率を得られると期待したが、アニール温度  $180^\circ\text{C}$  を極大としてイオン伝導率は減少した。ゆえに、結晶構造が高速イオン伝導の支配要因ではなく、結晶とガラスが混在する構造中の高速イオン伝導のメカニズム解明が重要と考える。これまで結晶とガラス構造の双方を統一的に研究した例はない。

構造とイオン伝導の相関を解明するため、ブラッグピークを持たないガラスや液体などの非晶質構造解析は重要となる。ラマン散乱や NMR を利用することで構造情報を得られるように、X 線回折に基づく二体分布関数(PDF)解析も重要な解析ツールとして知られる。非晶質の散乱強度は結晶に比べ弱く、SPring-8 など大型放射光施設の高強度 X 線を利用して実施されケースが多いものの、その計測には多大な時間を要する。上記、アニール過程における PDF 解析のその場観察はできない状況である。しかし、高エネルギー領域でエネルギー分解可能な 2 次元 CdTe 検出器 (例えば、Dectris 社製: Pilatus3 X CdTe) の普及により、X 線を単色化できていないビームライン (たとえば、SPring-8 の BL04B2 及び BL08W) においても、2 次元検出器側で不要なエネルギー領域のデータ除去、定量解析データを取得できるようになった。ゆえに、上記ビームラインにおける *in situ* PDF 解析環境の整備を精力的に進めたいと申請者は考えた。これまで SPring-8 の BL04B2 の PDF 解析では 3 時間程度を要したが、この 2 次元検出器利用により 10 分程度で同程度の統計の PDF 解析が実施できる。さらに、BL08W は  $115\text{keV}$  において BL04B2 の 100 倍の高輝度 X 線を利用できるため、秒オーダーの *in situ* PDF 解析も可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、硫化物ガラスの結晶化過程におけるガラス・結晶双方の構造変化を実験的に直接観測し、その高速イオン伝導実現のメカニズムの解明を試みた。具体的には、硫化物ガラス  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) と  $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) を研究対象とし、結晶化進行による構造変化をガラスと結晶共に解明し、それらの構造とイオン伝導機構の相関に関する議論を深め、「ガラス・結晶の混在構造でなぜ高速イオン伝導が発現するのか?」という根本的な疑問へのユニバーサルな答えを出すことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、差分 PDF 解析・*in situ* (時分割) PDF 解析技術を確立し、硫化物ガラスの結晶化における構造変化とイオン伝導の相関性を明らかにするため、下記の 3 項目を順次実行した。

- 【 】 差分 PDF 解析によるガラスと構造の混在構造の分離技術確立
- 【 】 *In situ* (時分割) PDF 解析環境の整備
- 【 】 硫化物ガラス電解質の結晶化過程の構造変化と高速イオン伝導性発現機構の解明

### 4. 研究成果

【 】 SPring-8 の BL04B2 ビームラインにて、 $61.4\text{keV}$  の放射光 X 線により測定した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の構造因子  $S(Q)$  を Fig. 1 へ、それを実空間にフーリエ変換 (PDF 解析) した結果  $G(r)$  を Fig. 2 へ示す。アニール温度  $120, 180, 200, 240^\circ\text{C}$  とアニール前の 5 点の全散乱測定を実施した。差分 PDF 法を実施するため、データの統計精度を上げることを念頭に、測定時間を従来に比べておよそ 3 倍長くした。得られたデータは高  $Q$  まで統計精度の良いデータとなった。Fig. 1 を見てわかるように、アニール温度が  $200^\circ\text{C}$  以上では明瞭なブラッグピークが観測された。フーリエ変換した  $G(r)$  においても、 $200^\circ\text{C}$  以上で  $r=4, 6.5 \text{ \AA}$  に長周期秩序が確認された。一方で、 $r=2 \text{ \AA}$  付近の P-S 結合、 $r=3.5 \text{ \AA}$  付近の S-S 相関とも大きく変化しておらず、ガラスから結晶へ相変化しても本材料の骨格を形成する  $\text{PS}_x$  アニオンの局所構造は安定していることがわかった。

Fig. 3 へ  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ガラスのアニール温度  $200, 270^\circ\text{C}$  の  $G(r)$ 、及び  $270^\circ\text{C}$  の  $G(r)$  を基準として  $200^\circ\text{C}$  の  $G(r)$  よりガラス相のみを差分 PDF 解析より抽出し、アニールする前のガラス相と比較した結果を示す。混在構造におけるガラス構造は Fig. 3 に赤色で示すものであり、室温のガラス相から大きく変化しておらず、マクロなガラス構造は変化していないと考えられる。また、Fig. 4 へ差分 PDF 解析により、結晶化度を見積もった結果を示す。抽出したガラス相とアニールする前のガラス相と比較し、その差が一番小さくなる値 (結晶化度)

を求めたところ、本手法により得られる値は 33.1 % となった。NMR などにより報告されている同材料の結晶化度は 30.4 % であり、非常に近い値であることがわかる。ゆえに、本手法は結晶とガラス（非晶）それぞれの PDF データを抽出可能であるだけでなく、結晶化度のような混在比率を求められることも特色と言える。本手法により求めた各アニール温度の結晶化度は Fig. 5 である。結晶化後、イオン伝導率は減少するため、結晶化前のアニールによるイオン伝導率の向上はガラス構造変化の影響を期待したが、ほとんど寄与していないと考えられ、他に要因が存在する可能性が示唆された。その後、TEM と電子線回折により、微結晶が存在していることを確認した。従って、我々は「混在構造中のガラス粒子表面にて形成された微結晶がイオン伝導率を向上させた要因」ではないか、と考察した。これらの内容について、*Scientific Reports* **7** (2017) 6972 にて発表した。

【 】 SPring-8 の BL04B2 で実施されている PDF 解析の測定時間（数時間単位）と、実材料中の反応時間（秒・分単位）には大きな隔たりがあり、非晶質材料の反応過程に関する in situ（時分割）構造解析はほとんど展開されていなかった。そこで、これまで計測不可能であった非晶質材料の秒オーダーの経時構造変化の観察を実現することを目的として、大面積かつ高速連続露光の機能を兼ね揃えた検出器、および、カメラ長と検出器位置の変更可能な架台を整備した（Fig. 6 参照）。Fig. 7 へ、サンプルを石英ガラスとして、この装置にて得られた全散乱・PDF データを示す。丸が従来の装置にて、線が本装置にて取得した結果であり、得られたデータは非常に一致する。少なくとも 1 分程度計測すれば、本研究にて開発した装置にて十分な統計のデータを得られることを確認した。続けて、計測の時間分解能を評価したところ、10 秒程度計測すれば十分な統計データが得られることを確認した。これらの内容について、*J. Synchrotron Rad.* **25** (2018) 1627-1633 にて発表した。

【 】 整備した時分割 PDF 解析装置を用いて、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  の時分割 X 線全散乱計測を実施した。計測時間は 10 秒毎に行い、150 ~ 610°C まで 5 °C/min の昇温レートにて加熱した。Fig. 8 へその時分割データを示す。左上は 2 次元検出データを表示しており、右上の 2 次元図が全散乱（回折）の時間依存性を示している。図を見るとわかるように、2,500、4,500 秒にて、ピーク位置が大きく変化している。この時間に対応する試料温度は、300、440 °C 程度であり、それぞれ  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  がガラスから結晶相へ、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  が  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  と S に分解したと考えられる。異なる昇温レート（2, 10 °C/min）の同種データと比較し、昇温レート違いにおける構造変化について時分割 PDF 解析より検証し、*J. Synchrotron Rad.* **25** (2018) 1627-1633 にて発表した。

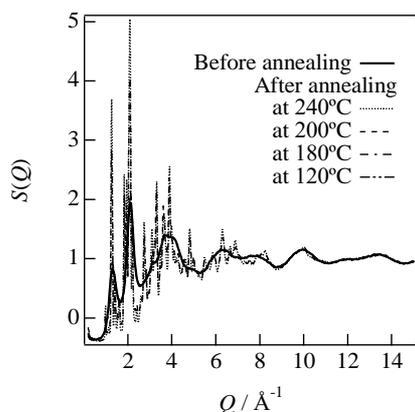


Fig. 1  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の構造因子  $S(Q)$ 。アニール温度条件違いの 4 点（120、180、200、240 °C）とアニール前の比較。

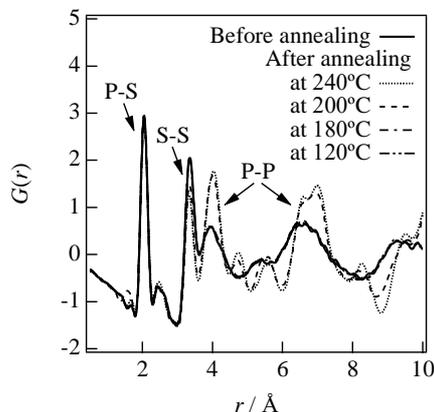


Fig. 2  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の二体分布関数  $G(r)$ 。アニール温度条件違いの 4 点（120、180、200、240 °C）とアニール前の比較。

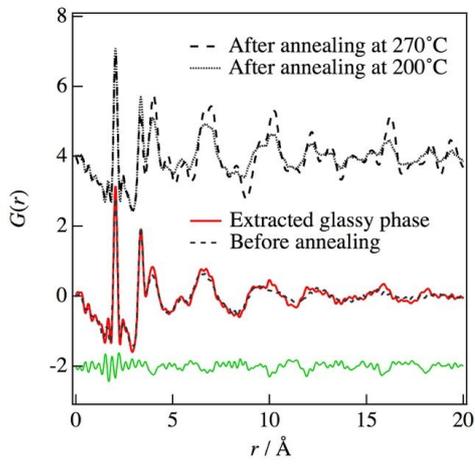


Fig. 3  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  のアニール温度 200、270 °C の  $G(r)$ 、及び差分 PDF 解析よりガラス相を抽出し、アニールする前のガラス相と比較した結果。

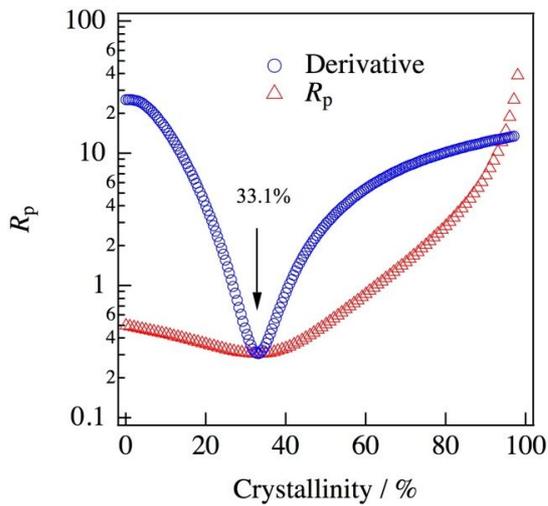


Fig. 4 差分 PDF 法により、ガラスと結晶が混在した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  より抽出したガラスとアニール前のガラスの  $G(r)$  の差。赤：ピーク強度の差、青：差分の log-Fitting 結果。

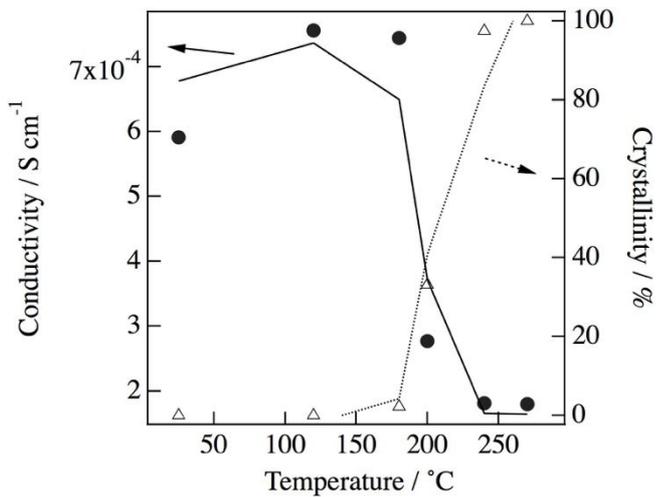


Fig. 5 差分 PDF 法により求めた  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  のアニール条件による結晶化度。270°C の結晶化度を 100 % とみなした。

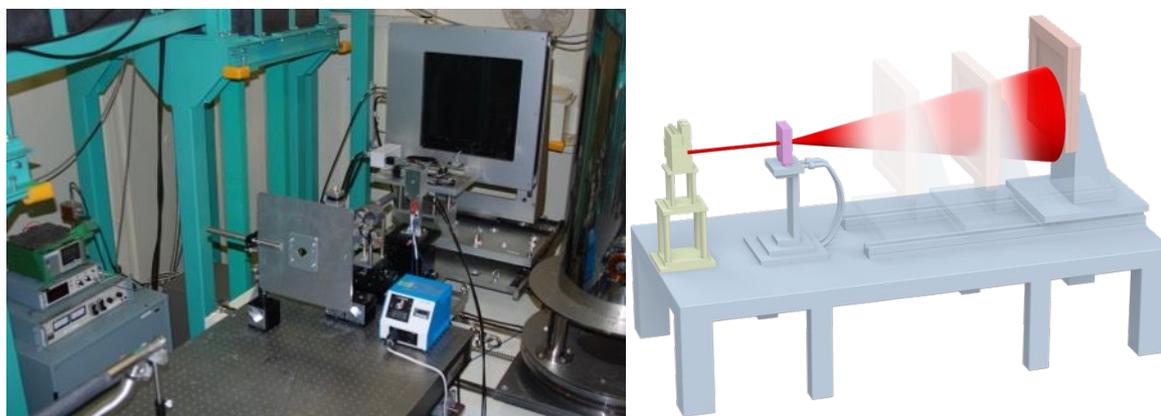


Fig. 6 BL08W における大面積 2次元検出器を用いた時分割 PDF 解析装置のセットアップ。セットアップの略図は 2次元検出器の可動範囲を示す。

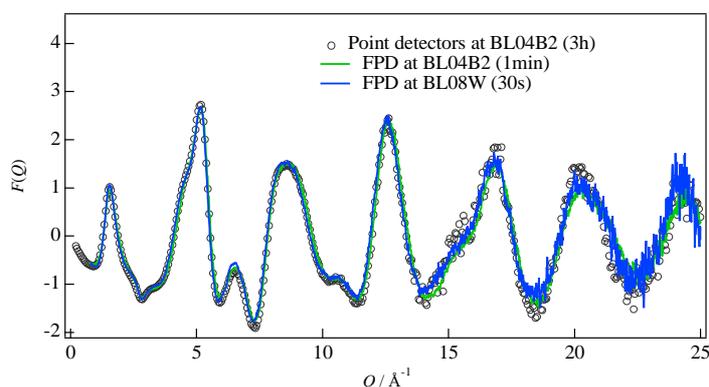


Fig. 7 時分割 PDF 解析装置にて得られたシリカガラスの構造因子。丸：BL04B2 のポイント型検出器多連システムにて得られたデータ。線：本装置により得られたデータ。

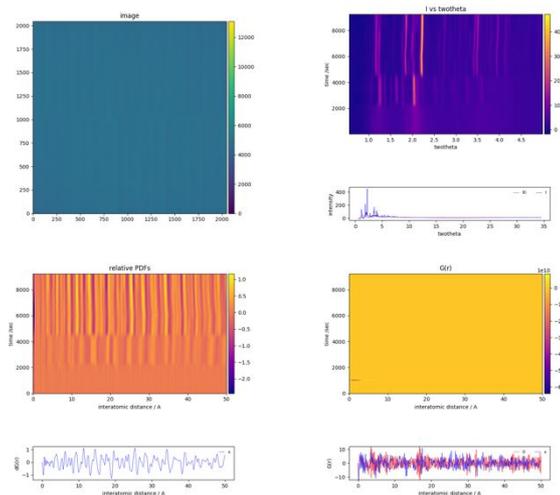


Fig. 8  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ガラスの熱処理過程における全散乱（回折）および PDF 解析の時間依存性。温度：150 ~ 610 °C、昇温レート：5 °C/min、測定間隔：10 sec。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamada, M. Takahashi, H. Yamaguchi, F. Utsuno, T. Umeki, A. Yao, K. Nakada, M. Takemoto, S. Hiroi, N. Tsuji, and T. Wakihara, Time-resolved pair distribution function analysis of disordered materials on beamlines BL04B2 and BL08W at SPring-8, Journal of Synchrotron Radiation, 査読有, 25(6) (2018) 1627. DOI:

10.1107/S1600577518011232

尾原幸治, 三井昭男, 内本喜晴, 中性子と放射光の相補利用による硫化物ガラス電解質の構造解析, 中性子産業利用推進協議会季報: 四季, 査読無, 39 (2018)9.

今井康彦, 杉本邦久, 肥後祐司, 尾原幸治, 安田伸広, 太田昇, 宇留賀朋哉, 佐藤眞直, 共用ビームラインにおける計測技術の高性能化の状況-検出器の点から-, SPring-8 利用者情報誌, 査読無, 23 (2018) 110.

S. Shiotani, K. Ohara, H. Tsukasaki, S. Mori, and R. Kanno, Pair distribution function analysis of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries: Understanding the improvement of ionic conductivity under annealing condition, Scientific Reports, 査読有, 7 (2017) 6972. DOI: 10.1038/s41598-017-07086-y

〔学会発表〕(計 11 件)

尾原幸治, 富中悟史, 山田大貴, 高橋勝國, 山口展史, 宇都野太, 梅木孝, 八百篤史, 中田謙吾, 廣井慧, 辻成希, 脇原徹, 櫻井吉晴, 大面積 2 次元フラットパネル検出器を用いた時分割 PDF 解析法の開発, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2019 年 1 月

尾原幸治, 山口展史, 宇都野太, 中田謙吾, 硫化物電解質の時分割 PDF 解析による結晶化過程観察, 第 44 回固体イオニクス討論会, 2018 年 12 月

中田謙吾, 尾原幸治, 山口展史, 宇都野太, Li 系硫化物固体電解質の S 原子の電子局在, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年 9 月

尾原幸治, 山口展史, 宇都野太, 梅木孝, 八百篤史, 中田謙吾, 時分割 PDF 解析による Li7P3S11 硫化物ガラスの結晶化観察, 第 21 回超イオン導電体物性研究会・第 70 回固体イオニクス研究会, 2018 年 6 月

尾原幸治, 高エネルギー X 線 PDF 法による硫化物ガラスの構造解析, 平成 29 年度電池材料研究会, 2018 年 1 月

尾原幸治, 塩谷真也, 塚崎裕史, 森茂生, 菅野了次, 第 31 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, 2018 年 1 月

尾原幸治, 中田謙吾, 山口展史, 宇都野太, In-situ 放射光 X 線全散乱計測による硫化物固体電解質の熱処理挙動解析, 第 43 回固体イオニクス討論会, 2017 年 12 月

中田謙吾, 山口展史, 宇都野太, 尾原幸治, 硫化物系固体電解質 Li7P3S11 の pCOHP 結合解析, 第 43 回固体イオニクス討論会, 2017 年 12 月

K. Ohara, and S. Shiotani, Structural study of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries, 2<sup>nd</sup> International Conference on APPLIED CRYSTALLOGRAPHY (招待講演), 2017 年 10 月

尾原幸治, 高エネルギー X 線全散乱による非晶質材料の動的構造変化の実現へ, SPring-8 シンポジウム 2017, 2017 年 9 月

尾原幸治, 放射光 X 線全散乱による硫化物ガラス電解質の構造解析, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム(招待講演), 2017 年 9 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://rud.spring8.or.jp/member/0020758.html>

6. 研究組織

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。