

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05025

研究課題名(和文) 精密な時分割PDF解析と3次元構造構築に基づく硫化物ガラスの液相合成機構の解明

研究課題名(英文) Liquid-phase synthesis mechanism of sulfide glasses based on time-resolved 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・回折・散乱推進室・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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、SPring-8の高強度X線を用いた時分割PDF解析によって、硫化物ガラスの液相合成過程の直接観察を試みた。10秒毎のデータ取得にて異なる溶媒における合成反応を確認し、溶液中の錯体構造の安定性と固体電解質生成速度の相関性を明らかにした。液相合成において用いる溶媒によってイオン伝導率が異なり、詳細なPDF解析よりイオン伝導率が高いものほど溶液中で硫化物ガラスも早い段階で形成される傾向にあった。当該内容は、Physica Status SolidiB誌(2020, Vol. 257, 2070041)および、同誌のInside Front CoverPictureにて掲載された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電解液を用いない全固体電池の実用化は、硫化物ガラス電解質の開発進捗に依存すると言っても過言ではない。さらに大量合成を目指す上で、液相合成中の合成プロセスの可視化は重要となる。これまで、ガラス構造の評価は合成後が主であり、合成プロセス中の構造に関するその場観察は例がなく、本技術開発研究により、合成溶液中の錯体構造の安定性とガラス電解質生成速度の相関性解明が得られた。これは今後の液相合成による固体電解質開発の重要な指針となり得る。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to directly observe the liquid-phase synthesis process of sulfide glasses by time-resolved PDF analysis using high-intensity X-rays at SPring-8. 10-second data acquisition confirmed the synthesis reaction in different solvents and revealed the correlation between the stability of complex structure in solution and the formation rate of solid electrolytes. The ionic conductivity of the sulfide glasses varied depending on the solvent used in the liquid-phase synthesis, and detailed PDF analysis showed that the higher the ionic conductivity, the earlier the sulfide glasses were formed in the solution. The results were published in Physica Status SolidiB (2020, Vol. 257, 2070041) and in the Inside Front CoverPicture of the same journal.

研究分野：非晶質構造解析

キーワード：時分割PDF解析 液相合成 硫化物ガラス

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。全固体電池の性能は固体電解質の性能に左右されるため、そ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。固体電解質には、原子が規則正しく配列した結晶材料と、長周期的な原子配列が乱れているガラス材料の大きく2種類が存在する[参照:1-1,1-2,1-3]。ガラスに注目すると、近年は分極性の高い硫黄を含んだ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系が注目されており、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物ガラスは結晶化させることにより、室温で有機電解液に匹敵するほど高いイオン伝導性を示す[参照:1-2]。

研究実施者はこれまでに、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物ガラス構造について、量子ビーム(放射光 X 線や中性子)やラマン分光実験で調べ、硫化物ガラスの骨格構造の高い分極性(電荷の偏り)効果がり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報告した。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と考えられる。そのリンの割合が最も少ない $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスは、結晶化直前にイオン伝導率を向上、結晶化後に減少させる。そのガラス構造を PDF 解析より追跡したが、変化はなかった。ゆえに、研究実施者は、結晶、ガラスの各構造にイオン伝導に寄与する因子はなく、粒子表面にできる微結晶がその因子である可能性を報告した。こうした硫化物ガラス構造と高イオン伝導率との相関は依然不明であり、ガラス骨格構造は Li イオンにどのような影響を与えるか、ガラス構造は合成条件で制御できるのかという疑問も残る。

本研究で掲げる秒・分オーダーの時分割 PDF 法は、米国が 15 年程度前より、欧州や英国が数年前より展開しており、日本は大幅に遅れを取っている。一方、理化学研究所の放射光科学研究グループは、分光器を用いないピンクビームの分光技術[参照:1-4]を 2018 年 3 月に報告した。この技術はエネルギー分解能が従来に比べ 50 倍程度落ちるものの、現状のおよそ 20 倍強度の X 線利用をユーザーへ提供し、ガラス構造解析では統計精度の向上が期待される(回折ピークがブロードになるため、結晶構造解析は難しい。図 1 は研究実施者が試算した結果。ガラスの PDF 解析は影響がない)。ピンクビームを用いたガラス PDF 解析技術は、未だ世界で報告されておらず、当該分野の世界で初めての手法提案といえ、大きなブレークスルーを与えられる。硫化物ガラス材料の時分割 PDF 解析に関しては、米国の放射光施設 APS にてラマン分光と組み合わせ実施され、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ の熱処理過程の PS_x アニオンの骨格構造変化が報告されている[参照:1-5]。また、マイクロウェーブ 利用による硫化物ガラス合成についても最近報告された[参照:1-6]。しかし、合成プロセスの直接構造観察については報告されていない。

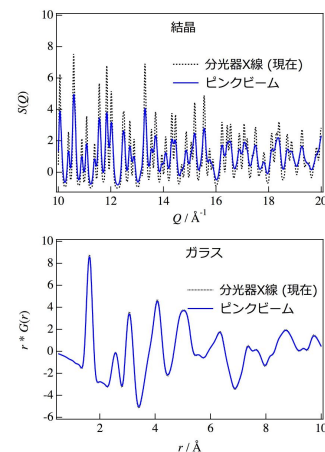


Fig. 1 ピンクビームを用いた X 線回折と PDF 解析シミュレーション

[1-1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa *et al.*, Nature Materials, 10 (2011) 682.

[1-2] Y. Seino, M. Tatsumisago *et al.*, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 627.

[1-3] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki *et al.*, Nature Energy, 1 (2016) 16030.

[1-4] http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2018/180301/

[1-5] C. Dietrich, D. A. Weber *et al.*, J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 18111-18119.

[1-6] K. Suto, P. Bonnick *et al.*, J. Mater. Chem. A, 6 (2018) 21261-21265.

2. 研究の目的

本研究では、硫化物ガラスの(液相)合成プロセス機構の可視化を目的とする。これまで、ガラス構造の評価は合成後が主であり、合成プロセス中の構造に関するその場観察はほとんど例がなかった。しかし、研究実施者が近年進めた時分割 PDF 解析装置開発から、ガラス構造形成のその場観察が可能となってきた[参照:2-1]。本装置の高度化により、ガラス形成機構の理解はさらに大きく進むと期待される。具体的には、時分割 PDF データの統計精度を上げるために、超高強度 X 線(ピンクビーム)を PDF 解析へ適用し、精密な時分割 PDF データに基づきガラス合成機構を理解する。

[2-1] K. Ohara, S. Tominaka *et al.*, J. Synchrotron Rad., 25 (2018) 1627-1633.

3. 研究の方法

本研究では、大きく分けて下記の 2 項目を順実行した。

【 】超高強度ピンクビームのガラス PDF 解析への適用

すでに、ピンクビーム評価を 2018 年度より着手しており、プリズムを用いたエネルギー分光の評価が十分でないものの、従来の分光器を用いた手法より 10 倍以上高強度の X 線が取り出せることを確認している。今後、プリズムを用いた計測技術&解析の最適化を進め、ピンクビームを用いたガラス PDF 解析が可能であることを示す。具体的には、石英ガラスの時分割 PDF 解析をサブミリ秒にて行い、既存分光技術により得られたデータと比較し検証を行う。

【 】液相合成プロセスにおける硫化物ガラスの形成機構の解明

硫化物ガラスの新しい合成（液相合成、従来は固相合成）プロセスの可視化を行う。すでに、特定溶媒（THF：環状エーテル化合物）により、硫化物ガラスを合成できることを確認している。さらに、マイクロウェーブ合成促進装置を導入したため、溶媒と原料を均一攪拌しながら温度を 300、圧力を 30bar まで変化させる合成も実施できる状況にある。現在、本装置を放射光実験用にカスタマイズ（入射・散乱窓を改良）している。本装置を用いたその場合全散乱計測・PDF 解析を実施し、液相合成プロセスにおける 2 つの因子（温度・圧力）に対するガラス構造の変化と高イオン伝導の相関解明を図る。仮に、ピンクビーム PDF 解析利用が上手くいかない場合においても、100keV 以上の高エネルギー・高強度の X 線を用いれば、液相合成下のガラス構造形成を確認できると考えられる。

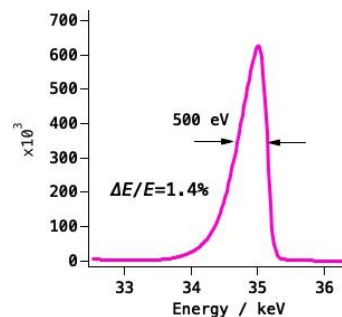


Fig. 2 ピンクビームのエネルギープロファイル

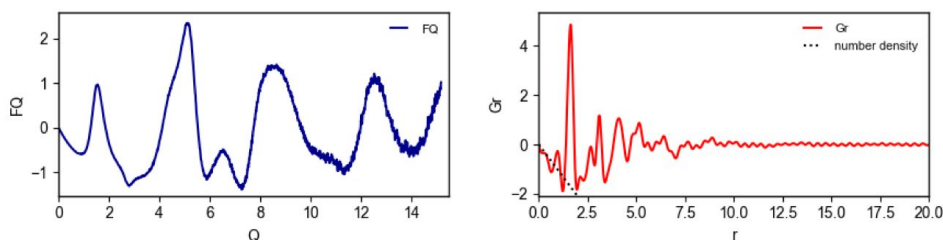


Fig. 3 ピンクビームを用いて得られた SiO₂ ガラスの構造因子 $S(Q)$ と PDF. 計測時間 80 ms.

4. 研究成果

【 】 SPring-8 にてプリズムにより生成されたピンクビームを試料へ照射し、FPD 検出器を用いて PDF 計測を実施した。図 2 ヘピンクビームのエネルギープロファイルを示す。35 keV の X 線を利用し、得られたピンクビームのエネルギープロファイルは、 $E/E = 1.4\%$ であった。従来 PDF 計測にて用いている E/E は 0.5 % であり、およそ 3 倍のバンド幅であることが分かった。このエネルギー分解能が PDF に影響するか、標準試料 SiO₂ ガラスにて評価したところ、影響はほとんどなく、図 3 へ示すように 80 ms にて十分な統計精度の PDF データを得ることができた。続けて、硫化物ガラス Li₇P₃S₁₁ の結晶化過程計測を試みた。しかし、X 線を照射するとすぐに結晶化してしまった。アブソーバーにより強度を抑えていくと、高角度側の散乱がほとんど得られなくなる程度まで強度を落とす必要があった。硫化物ガラスは準安定相であるため、ピンクビームを照射すると照射部分で結晶化が起こり、ピンクビームが合成過程の観察へ適用できないことが分かった。また従来の 35keV X 線も本材料の結晶化を誘発させたため、115keV の高エネルギー X 線を用いた時分割 PDF 解析による硫化物ガラスの液相合成過程の直接観察へ切り替えた。

【 】 SPring-8 の 115keV の高エネルギー X 線を用いて、硫化物ガラスの液相合成過程の直接観察を試みた。異なる溶媒（アセトニトリル：AN、テトラヒドロフラン：THF、酢酸エチル：EA）における液相合成過程を 10 秒毎に PDF にて確認したところ、図 4 に示すような異なる時間構造変化の結果を得た。溶媒により生成される前駆体も異なれば、溶媒そのものの差もある。そこで各溶媒の PDF を計算した（図 5）。また硫化物ガラスの PDF も併せて示した。さらに詳細に理解することを目的として、溶媒をとばさず前駆体と考えられる状態のみの構造因子および PDF を別途取得した（図 6）。見てわかるように、2.0 に硫化物ガラス特有のピークが確認され硫化物ガラスが生成されるとともに、溶媒由来の C-O や C-C 結合も確認される。そこで、硫化物ガラス特有の 2.0 に存在するピークの形成について時間依存性を溶媒毎に評価した。その結果、図 7 に示すように各溶媒で硫化物ガラス前駆体の生成速度に差があることを確認した。面白いことに、イオン伝導率が高いものほど硫化物ガラスも早い段階で形成される傾向にあった。当該内容は、Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics 誌（2020, Vol. 257, 2070041）にて掲載された。さらに、

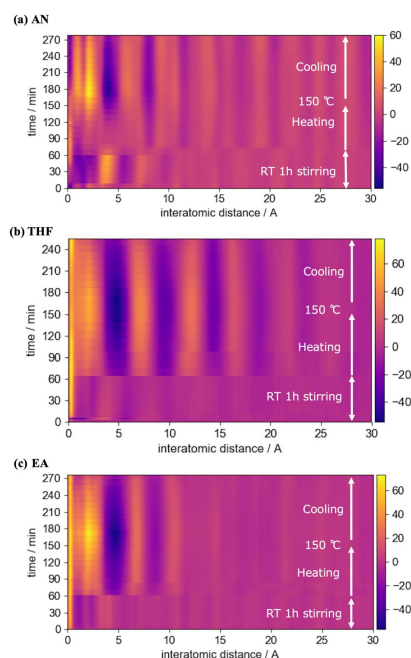


Fig. 4 各溶媒アセトニトリル(AN), テトラヒドロフラン(THF), 酢酸エチル(EA)を用いた硫化物ガラス液相合成の PDF 変化. 溶媒により溶液内で生成される錯体が異なることがわかる。

同誌の Inside Front Cover Picture にも選定された。

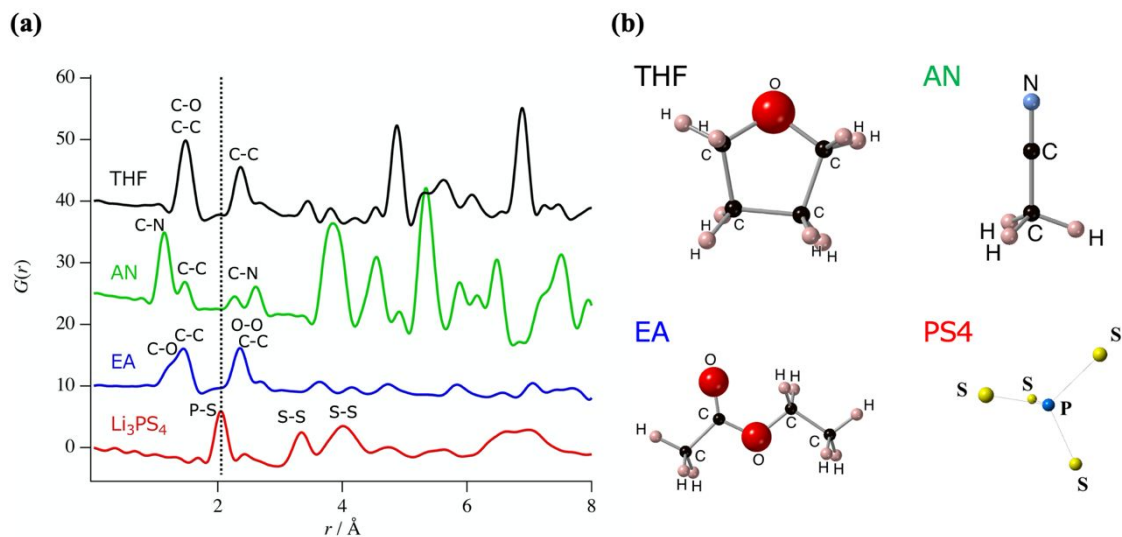


Fig. 5 各溶媒アセトニトリル(AN), テトラヒドロフラン(THF), 酢酸エチル(EA)の PDF と構造モデル

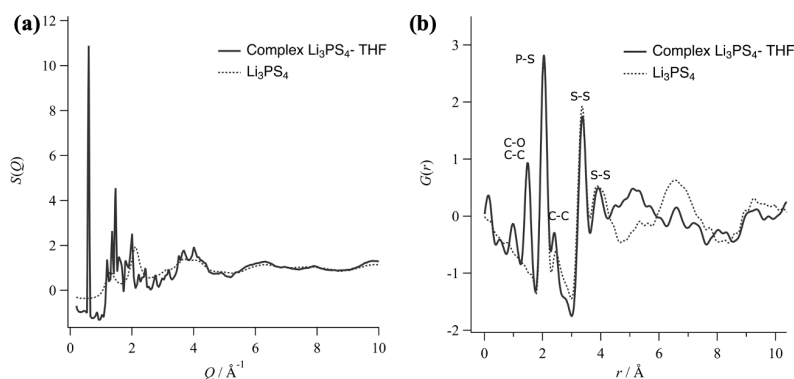


Fig. 6 THF 溶媒を用いて液相合成した際に生成される前駆体の構造因子 $S(Q)$ と PDF . 比較として硫化物ガラスの $S(Q)$ と PDF も表示 .

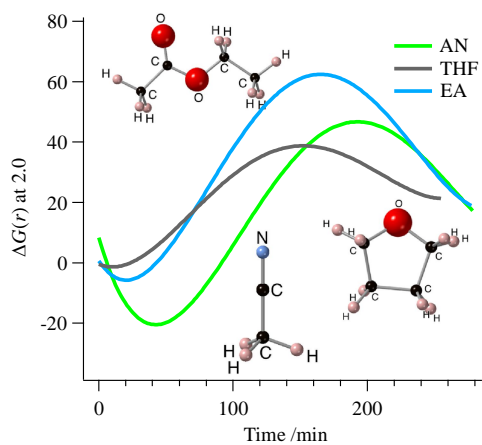


Fig. 7 AN、THF、EA 溶液中における硫化物系固体電解質 Li_3PS_4 前駆体の生成速度。 $G(r)$ は $\text{time} = 0$ s、 $r = 2.0$ Å における $G(r)$ との差として算出 .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Ohara, N. Masuda, H. Yamaguchi, A. Yao, S. Tominaka, H. Yamada, S. Hiroi, M. Takahashi, K. Yamamoto, T. Wakihara, Y. Uchimoto, F. Utsuno, and S. Kimura, Observation of Liquid Phase Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes Using Time Resolved Pair Distribution Function Analysis, *Physica Status Solidi (b)*, 査読有, 257 (2020) 202070041. DOI: 10.1002/pssb.202070041

〔学会発表〕(計 7 件)

K. Ohara, Structural study of crystallization in sulfide glasses by time-resolved PDF analysis, *Thermec'2021, Virtual Conference*, 2021年5月.

尾原幸治, 増田直也, 山口展史, 富中悟史, 山田大貴, 高橋勝國, 廣井慧, 辻成希, 脇原徹, 宇都野 太, 櫻井吉晴, 時分割 PDF 解析による硫化物固体電解質の液相合成観察, 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020年1月.

K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamaguchi, T. Umeki, A. Yao, and F. Utsuno, Observation of crystallization in glassy sulfide electrolytes using time-resolved PDF analysis, 14th International Conference on the structure of Non-Crystalline Materials, 2019年11月.

K. Ohara, H. Yamaguchi, T. Umeki, A. Yao, and F. Utsuno, Time-resolved PDF analysis for crystallization of glassy sulfide electrolytes, 2nd world conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets And Competitors, 2019年9月.

K. Ohara, Characterization of local structure by X-ray pair distribution function analysis at SPring-8, Workshop on Neutron and X-ray Characterizations on Caloric Materials NXCalorics-2019, 2019年8月.

尾原幸治, 放射光 X 線全散乱を用いた非晶質構造解析の進展, 日本セラミックス協会 第51回ガラス部会 夏季若手セミナー, 2019年8月.

K. Ohara, Observation of crystallization of glassy sulfide electrolytes using time-resolved PDF analysis, 2019 EMN Meeting on Ceramics (Ceramics 2019), 2019年5月.

〔図書〕(計 5 件)

米田安宏, 尾原幸治, PDF 法による局所構造解析, 「粉末 X 線解析の実際 (第3版)」朝倉書店, 15章 (2021) 272-286.

尾原幸治, 高エネルギー X 線回折を用いた非晶質構造解析, *ぶんせき*, 553 (2021) 28-29.

K. Ohara, A. Sakuda, and A. Hayashi, Development, Structure, and Mechanical Properties of Sulfide Solid Electrolytes, In: Pomeroy, M. (ed) *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Oxford: Elsevier, 査読無, 3 (2021) 38-48.

尾原幸治, 放射光 X 線回折を用いた硫化物ガラスの結晶化過程の観察, 「全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術」技術情報協会, 第10章第3節 (2020) 315-321.

尾原幸治, 塩谷真也, 放射光 X 線を用いた硫化物ガラス電解質の解析, 「全固体リチウム電池の開発動向と応用展望」シーエムシー出版, 第1編第13章 (2019) 124-133.

〔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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohara Koji, Masuda Naoya, Yamaguchi Hiroshi, Yao Atsushi, Tominaka Satoshi, Yamada Hiroki, Hiroi Satoshi, Takahashi Masakuni, Yamamoto Kentaro, Wakihara Toru, Uchimoto Yoshiharu, Utsuno Futoshi, Kimura Shigeru	4. 巻 257
2. 論文標題 Observation of Liquid Phase Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes Using Time Resolved Pair Distribution Function Analysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2070041 ~ 2070041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202070041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Ohara
2. 発表標題 Observation of crystallization of glassy sulfide electrolytes using time-resolved PDF analysis
3. 学会等名 2019 EMN Meeting on Ceramics (Ceramics 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Ohara
2. 発表標題 Characterization of local structure by X-ray pair distribution function analysis at SPring-8
3. 学会等名 Workshop on Neutron and X-ray Characterizations on Caloric Materials NXCalorics-2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Ohara, H. Yamaguchi, T. Umeki, A. Yao, and F. Utsuno
2. 発表標題 Time-resolved PDF analysis for crystallization of glassy sulfide electrolytes
3. 学会等名 2nd world conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets And Competitors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamaguchi, T. Umeki, A. Yao, and F. Utsuno
2. 発表標題 Observation of crystallization in glassy sulfide electrolytes using time-resolved PDF analysis
3. 学会等名 14th International Conference on the structure of Non-Crystalline Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾原幸治
2. 発表標題 放射光X線全散乱を用いた非晶質構造解析の進展
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第51回ガラス部会 夏季若手セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾原幸治, 増田直也, 山口展史, 富中悟史, 山田大貴, 高橋勝國, 廣井慧, 辻成希, 脇原徹, 宇都野 太, 櫻井吉晴
2. 発表標題 時分割PDF解析による硫化物固体電解質の液相合成観察
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Ohara
2. 発表標題 Structural study of crystallization in sulfide glasses by time-resolved PDF analysis
3. 学会等名 Thermec'2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 Ohara Koji, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 2674
3. 書名 Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses	

1. 著者名 尾原幸治	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 490
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術	

1. 著者名 尾原幸治	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 298
3. 書名 全固体リチウム電池の開発動向と応用展望	

1. 著者名 米田安宏, 尾原幸治	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 308
3. 書名 粉末X線解析の実際 (第3版)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

高輝度光科学研究センターホームページ
<http://rud.spring8.or.jp/member/0020758.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------