

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15031

研究課題名（和文）X線全散乱を利用した非晶・結晶混合物に対する革新的構造解析技術の確立

研究課題名（英文）Development of structural analysis technique for amorphous and crystalline mixtures using total X-ray scattering measurement

研究代表者

廣井 慧 (Hiroi, Satoshi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・研究プロジェクト推進室・任期制専任研究員

研究者番号：10761588

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：X線全散乱法を利用した構造解析方法の開発を推進することにより、既存技術では定量的な解析が困難であった結晶・非晶混合物に対する構造解析技術を確立することに成功した。この構造解析技術をリチウムイオン電池の正極材料に適用したところ、高い定量性で結晶構造を決定でき、高充放電容量を実現する構造的メカニズムを初めて明らかにすることができた。また、固体電解質に利用することで、イオン結晶の寄与に隠れた非晶相の構造情報を抽出し、硫化物系固体電解質へアニオンが固溶する直接的証拠を提示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

本研究課題で開発した構造解析技術は、既存の解析技術において未踏の領域であった結晶・非晶混合物を対象とできるものである。具体的には、リチウムイオン電池の構成部材に見られるような原子配列に乱れが含まれる結晶材料や非晶中に微結晶が形成する材料、さらには実デバイス等の複合材料も構造解析の対象となる。この技術を利用することによって、デバイスの動作中に起こる構造変化を直接観測し構造解析を行うことができるようになるため、デバイス劣化のメカニズムや性能向上に関わる知見を得ることが容易となる。これらの知見をさらに優れた機能性材料やデバイス開発に活かすことで、より豊かな社会の構築に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：I developed a structural analysis technique for crystalline/amorphous mixtures by using X-ray total scattering measurements. The structural mechanism achieving high capacity in the Li-rich layered material for lithium-ion batteries was elucidated by the technique. This technique was also applied to solid-state sulfide electrolytes to determine the atomic configuration in the amorphous phase. I showed direct evidence of a solid solution of anions into the solid-state electrolyte by extracting the atomic pair distribution function of the amorphous phase hidden by the ionic crystal phase.

研究分野：結晶・非晶構造解析

キーワード：結晶PDF解析 X線全散乱測定 結晶・非晶混合物 結晶・非晶PDF分離解析

1. 研究開始当初の背景

X線回折測定とリートベルト解析は、結晶性材料に対する優れた構造解析技術として知られている。実際に、多くの材料系研究者は試料の合成後にX線回折測定を行うことにより、目的とする材料が得られているかを確認することが一般的である。一方で、液体や非晶などの構造不規則系材料に対する原子配列の解析技術としては放射光施設で実施されるX線全散乱測定があり、測定から得られる二体分布関数 (pair distribution function, PDF) によって近接原子間に見られる相関の解明が行われてきた。近年では、高い実空間分解能を持つ二体分布関数を利用して、結晶性材料中に存在する乱れを記述する結晶 PDF 解析が盛んに行われるようになっており、Bragg ピークで与えられる平均構造では記述されない局所的な歪みが解析されている。このように、さまざまな原子配列の材料に対する構造解析技術がすでに存在しているが、上述の解析方法はすべて単相材料あるいは複数の結晶相から構成される材料を対象としている。しかしながら、結晶相と非晶相で構成される材料、結晶・非晶混合物に対する定量的な構造解析方法はこれまでに確立されておらず、このような材料の原子配列に関しては定性的な理解に留まっていた。

リチウムイオン電池を構成する正極活物質である $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ は高い充放電容量を示すことから、次世代の正極材料候補とされているものの、サイクル特性が優れないことが実用化への障壁となっている。 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ は岩塩結晶構造を持つが、充電によってリチウムイオンを脱離させると可逆的に非晶相を形成することが知られている。結晶と非晶を行き来し、原子配列がダイナミックに変化することから、非晶相の形成がサイクル特性に関与していることが予想されている。しかしながら、充電状態では結晶相と非晶相の混合物となるため、サイクル特性に寄与する構造的なメカニズムを明らかにするためには、結晶・非晶混合物に対する定量的な解析技術が必要であった。

本研究開始当初の時点で、申請者はX線全散乱測定装置の光学系に由来する装置分解能を厳密に考慮できる結晶 PDF 解析法を開発しており、PDF を利用した結晶性材料の定量的な構造解析技術を確立していた。本研究課題では、この結晶 PDF 解析法を発展させることによって、結晶・非晶混合物の結晶相と非晶相それぞれの PDF を分離する解析技術の開発を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、結晶・非晶混合物に対する定量的な構造解析法を開発することである。また、開発した解析技術を $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ などの結晶・非晶混合物となるようリチウムイオン電池材料に適用し、結晶相と非晶相双方の構造や原子配列を明らかにすることである。

3. 研究の方法

結晶・非晶混合物に対する構造解析法を開発するために、申請者が独自に開発した結晶 PDF 解析法を基に、結晶・非晶 PDF 分離解析法を提案した。結晶と非晶の PDF 上の相違点は相関距離である。これを利用することによって、結晶・非晶混合物においても結晶相の構造変数 (格子定数や結晶ドメインサイズなど) を、非晶相の影響を受けずに高確度で決定する方法を確立した。また、X線全散乱測定から得られる測定値と、結晶相の計算値の差分から非晶相の PDF を抽出する数式を導出し、結晶 PDF 解析法に組み込むことによって、結晶・非晶混合物に含まれる非晶相の PDF を容易に得られるように改良した。この手順によって、結晶・非晶混合物の結晶相と非晶相それぞれの PDF を分離抽出する方法を、以後結晶・非晶 PDF 分離解析と呼ぶ。

改良を施した結晶 PDF 解析法を利用して、 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ に対する結晶・非晶 PDF 分離解析を行なった。放射光施設 SPring-8 にて、種々の充放電状態の $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ に対する X線全散乱測定を実施し、観測された PDF を利用して結晶 PDF 解析を行なった。

4. 研究成果

(1) 正極材料 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$

図 1 は放射光施設 SPring-8 にて実施した $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ に対する X線全散乱測定の結果を示す。充電状態では非晶相の形成に伴う散漫散乱強度の顕著な増大が観測された。また、Bragg ピーク強度は減少したものの、完全に消失はしていないことから、充電状態では結晶・非晶混合物となっている。充電状態の PDF を利用して結晶・非晶 PDF 分離解析を行い、得られた非晶相の構造因子 $S(Q)$ と PDF を図 2 に示す。この解析によって、非晶相の $S(Q)$ および PDF を適切に抽出すること

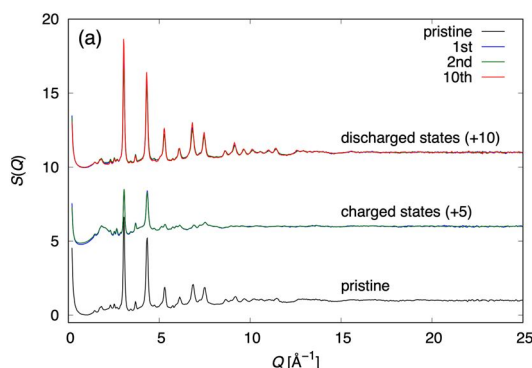


図 1 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ の X線全散乱測定の結果。

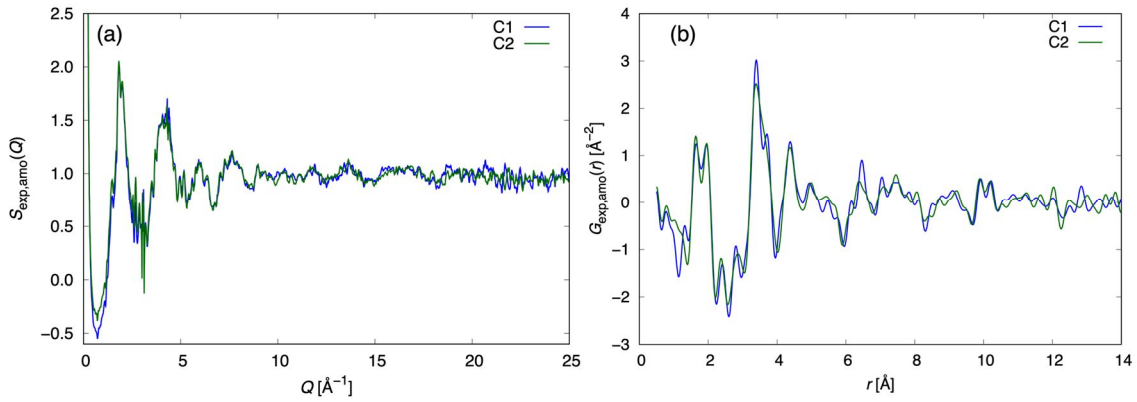


図2 充電状態の $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ の X 線全散乱から結晶相の寄与を除き、非晶相の寄与を抽出した結果。(a) 構造因子 $S(Q)$ 。(b) PDF。

ができた。抽出した PDF によると、 1.8 \AA 前後にあるピークは 2 本に分離していることがわかった。 1.9 \AA に位置する長い相関は、結晶相の岩塩構造にも見られるような、カチオンに対してアニオンが 6 配位する八面体構造に由来する原子対相関である。一方で 1.7 \AA にある短い相関は、充電状態でのみ確認されており、リチウムイオンの脱離に伴って形成する特異な局所構造を反映したものであると考えられる。この短い相関は、カチオンにアニオンが 4 配位することで形成する四面体構造によるものであると帰属された。非晶相の詳細な原子配列を議論するために、非晶相の $S(Q)$ を利用した逆モンテカルロによる原子配列モデリングを行なった。図 3 は非晶相が V、O、F イオンから構成されていると仮定して逆モンテカルロを実行し、構築された 3 次元原子配列を示す。なお、構造的な不安定性を除去するために DFT による構造緩和も行なっている。得られた原子配列からは、カチオン (V) にアニオン (O,F) が 4、5、6 配位して生じる多様な多面体構造が存在することが明らかになった。また、それぞれの多面体は、頂点に位置するアニオンを介して隣接する別の多面体に接続し、大きなネットワークを形成していることがわかった。リチウム濃度の増大と減少によって、岩塩構造とネットワーク構造を可逆的に行き来することから、アニオンのダイナミックな移動が起きていることが推察される。アニオン種の移動に伴って、O、F イオンの拡散または凝集が起きていることが考えられ、これがサイクル特性に影響を与えている可能性を示した。

既存技術では非晶相の構造情報を定量的に抽出することが非常に困難であるが、本研究の遂行によって非晶相の PDF を取得し、解析することができることを実証した。また、非晶相の PDF を利用した原子配列モデリングを併用することによって、3 次元原子配列の取得も可能であることを示した。 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ の構造解析によって、本研究の目的である結晶・非晶混合物に対する定量的な構造解析方法の開発を達成することができた。

(2) Li 過剰系層状酸化物正極材料

$\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 以外の研究対象として、Li 過剰系層状酸化物材料 (Li-rich layered oxide, LLO) の構造解析を行った。LLO では非晶相を形成する報告はないものの、リチウムイオンの脱離によって遷移金属イオンが移動し、何かしらの乱れが生じているものと考えられている。この乱れの存在は、X 線回折と Rietveld 解析による構造変数の決定を非常に困難なものにしているため、明快な解が得られていなかった。申請者が開発した結晶 PDF 解析法は、結晶相の構造変数を高精度で決定できる特徴を持つため、この手法による LLO の構造解析を試みた。

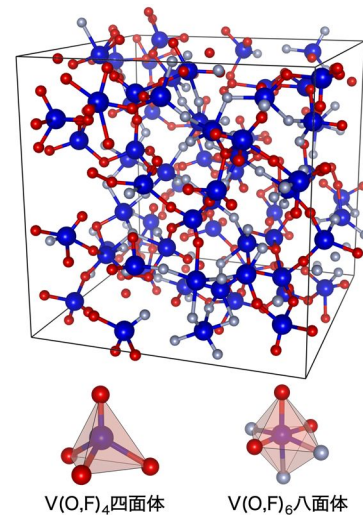


図3 逆モンテカルロによって構築された非晶相の 3 次元原子配列モデル。青は V、赤は O、白は F イオンを示す。

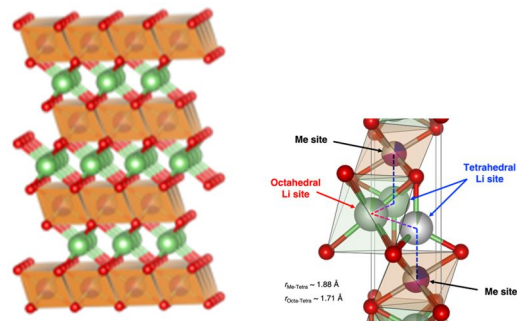


図4 空間群 $R\bar{3}m$ の結晶構造と、原子占有サイト。

LLO はこれまでの研究から、図 4 に示すような空間群 $R-3m$ の結晶構造であると考えられている。この結晶構造をもとに、種々の充放電状態の試料に対する結晶 PDF 解析を行なった。解析を行なった結果、充電状態ではリチウム層中に存在する四面体 Li サイト (6c サイト) が、遷移金属イオンによって一部占有されることが明らかとなった。図 5 は金属サイト、八面体 Li サイト、四面体 Li サイトに対する遷移金属イオンの占有割合の変化を示したものである。八面体 Li サイト上の遷移金属イオンは充放電に対して影響を受けにくいのに対して、四面体 Li サイトと金属サイト上の遷移金属イオン占有率は大きく変化することが明らかになった。四面体 Li サイトは放電状態では遷移金属イオンは占有せず、充電状態でのみ占有する特異なサイトである。LLO では、Li サイトに移動した遷移金属イオンはピラーとして働くことで、リチウムイオンの過剰な脱離による Li 層の崩壊を防ぐ役割があるとされる。しかしながら、ピラーは Li 八面体サイトを占有することでリチウムイオンの拡散を阻害するため、高い充放電容量を十分に説明することができていなかった。一方で四面体 Li サイトは充電状態でのみ遷移金属イオンに占有されるため、リチウムイオンの拡散に影響せず Li 層を支えることができると考えられる。すなわち、LLO に存在するピラーには図 6 に示すように、充放電の影響を受けないリジッドピラーと、影響を受けやすいアダプティブピラーが存在することを初めて明らかにした。この結果は既存技術では確認されていなかったものである。本研究でアダプティブピラーを発見することができた理由は、結晶 PDF 解析法では構造変数を高精度で決定できるためである。図 7 は金属サイトから四面体 Li サイトに遷移金属イオンを移動させて構造変数を精密化する際に得られる R_{wp} の変化を、Rietveld 解析と結晶 PDF 解析で比較したものである。Rietveld 解析では占有率変化に対して R_{wp} はほとんど変化していない一方で、結晶 PDF 解析では大きく精密化が進むことがわかる。この結果は結晶 PDF 解析法では Bragg ピーク強度比を高い定量性で決定できることに由来する。

本研究課題では、結晶・非晶 PDF 分離解析を実行するために、結晶 PDF 解析法を独自に開発・改良してきた。結晶 PDF 解析法は非晶相の抽出を行うことができるだけでなく、結晶相の構造変数の決定に利用することができることを示すことができた。

(3) 得られた成果の国内外における位置付けとインパクト

申請者が開発した結晶・非晶 PDF 分離解析法に関する同様の研究報告は、国内外を問わず一切存在しない。故に他研究領域に受け入れられるまでに時間を要すると予想されるが、リチウムイオン電池材料で見られるような乱れを含む材料や、実デバイスなどの複合材料に対する構造解析に強く貢献することを確認している。

また、結晶 PDF 解析は他グループによるソフトウェアが既に広く展開されているが、申請者が開発した手法は同じ結晶 PDF 解析とはいえ計算の原理が全く異なるものである。本解析手法は既存手法に必要とされていたあらゆる計算上の仮定を排除することで、より厳密な PDF の算出を実現している。この手法の応用によって、結晶相の構造変数の高精度決定と結晶・非晶 PDF 分離解析法が可能となった。他グループによるこの原理に基づく結晶 PDF 解析法の開発報告は存在しない。

乱れた結晶性材料の構造変数決定と結晶・非晶 PDF 分離解析法は、複雑化する機能性材料およびデバイスの開発に貢献することが期待される。今後の解析技術の展開に伴って、そのインパクトも次第に認められていくと考えられる。

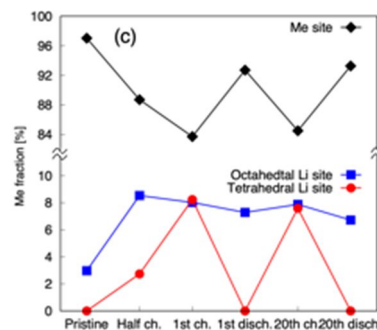


図 5 遷移金属イオンの各原子サイトへの占有割合の充電状態に対する変化。

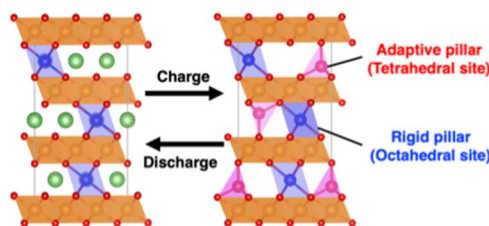


図 6 遷移金属イオンが形成するピラーの模式図。移動しづらいリジッドピラーとしやすいアダプティブピラーがある。

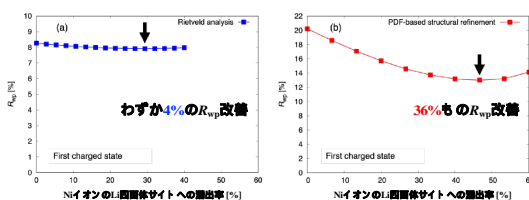


図 7 遷移金属占有率の変化に対する R_{wp} の変化の比較。(a) Rietveld 解析。(b) 結晶 PDF 解析。

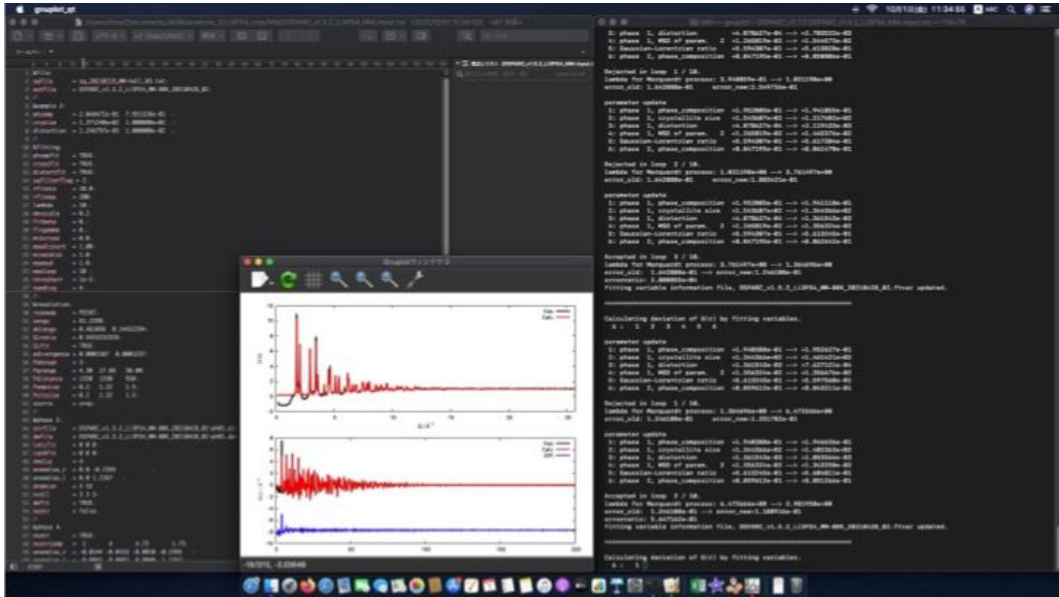


図 8 申請者が開発・運用している結晶 PDF 解析ソフトウェアの起動画面。ソフトウェアは全てコンソールベースで動作する。

(4) 今後の展望

本研究課題の遂行によって、結晶 PDF 解析法および結晶・非晶 PDF 分離解析法の基幹技術は完成を迎えた。次の展開は、この解析技術の存在を多くの研究者に広め、その有用性を理解してもらうことである。そのためにはまず、本解析技術をいかなるレベルの研究者であっても簡便に利用できる環境を整備する必要がある。図 8 は実際に申請者が使用している結晶 PDF 解析ソフトウェアの起動画面を示したものである。このソフトウェアはコンソール上でのみ動作する他、計算の実行には多数の変数入力を要求する。そのため、初学者にとって利用する障壁が極めて高く、現状では申請者以外に利用することができない状況にある。この状況を打開するために、高機能のグラフィカルユーザーインターフェイスを備え、マウスクリックで直感的に動作するソフトウェアの開発を行う。開発後は多くの研究者にソフトウェアを提供するほか、説明会を開催することによって知識と技術の継承を行う。また、解析対象をリチウムイオン電池材料だけでなく様々な機能性材料とし、構造解析の実績を積み重ねることで、広い領域の材料系研究者が利用可能であることをアピールできる下地を整えていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroi Satoshi, Ohara Koji, Sakata Osami	4. 巻 33
2. 論文標題 Structural Characterization of the Delithiated Noncrystalline Phase in a Li-Rich Li ₂ V ₂ O ₇ F Cathode Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5943 ~ 5950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c01466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiroi Satoshi, Oishi Masatsugu, Ohara Koji, Shimoda Keiji, Kabutan Daiki, Uchimoto Yoshiharu	4. 巻 18
2. 論文標題 Adaptive Cation Pillar Effects Achieving High Capacity in Li Rich Layered Oxide, Li ₂ MnO ₃ LiMeO ₂ (Me = Ni, Co, Mn)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2203412 ~ 2203412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202203412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiroi Satoshi, Utsuno Futoshi, Higuchi Hiroyuki, Kato Atsutaka, Yamamoto Mari, Takahashi Masanari, Ohara Koji	4. 巻 127
2. 論文標題 Local Structural Analysis of Sulfide Polymer Electrolytes Prepared via I ₂ -Induced Polymerization of Li ₃ PS ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4792 ~ 4798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c09078	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 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Satoshi Hiroi, Koji Ohara, Osami Sakata
2. 発表標題 Structural Characterization of Non-crystalline phase in a Li ₂ V ₂ O ₇ F Cathode Material
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣井慧、O. Seo, L. S. R. Kumara, C. Song, J. Kim, Y. Chen, 坂田修身
2. 発表標題 Ruナノ粒子に含まれる積層欠陥の3次元可視化
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井慧、和泉 匡哉, 大石 昌嗣, 尾原 幸治
2. 発表標題 Li過剰系正極材料Li ₂ MnO ₃ -LiMeO ₂ (Me = Ni, Co, Mn)に対する構造解析
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井慧、尾原 幸治、坂田 修身
2. 発表標題 X線全散乱法による結晶・非晶混相材料の局所構造分離解析
3. 学会等名 令和3年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣井 慧, 大石 昌嗣, 尾原 幸治
2. 発表標題 二体分布関数によるLi ₂ MnO ₃ -LiMeO ₂ (Me = Ni, Co, Mn)の結晶構造解析
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井 慧, 大石 昌嗣, 尾原 幸治, 下田 景士
2. 発表標題 低結晶性正極材料Li ₂ MnO ₃ -LiMeO ₂ (Me = Ni, Co, Mn)の結晶PDF解析
3. 学会等名 2022年日本結晶学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣井 慧
2. 発表標題 シンクロトロンX線全散乱法を利用した 結晶・非晶混合物に対する定量的な構造解析法の開発
3. 学会等名 2022年日本結晶学会年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本結晶学会2022年進歩賞受賞。「シンクロトロンX線全散乱法を利用した結晶・非晶混合物に対する定量的な構造解析法の開発」

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
---------	---------