

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870371

研究課題名(和文)新規固体電解質材料の創製を目指した超イオン伝導体の構造研究

研究課題名(英文)Structural study of superionic conductors for development of novel solid electrolytes

研究代表者

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

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)：高純度不活性ガス雰囲気下で取り扱うことによって合成した高品質な $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス($x=50, 60, 66.7, 70, 75$)と Na_3PS_4 準安定結晶について、実験室でイオン伝導特性の評価を行った上で、高輝度放射光施設SPring-8においてX線回折を、大強度陽子加速器施設J-PARC/MLFにおいてパルス中性子回折実験を行った。世界最高レベルの量子ビーム施設を利用して取得したX線・中性子回折データを相補利用することでガラスおよび準安定結晶の3次元構造を可視化することに成功し、 PS_4 四面体を局所構造とする構造中に形成されたイオン伝導経路について現在解析を進めている。

研究成果の概要(英文)：Dramatic progresses in the performance of rechargeable batteries are necessary to fulfill various demands for the commodification of electric vehicles. All-solid-state sodium batteries with excellent safety have attracted much attention as one of candidates of post-lithium ion batteries because of great abundance and low cost of sodium. Thus, in this work, we studied three-dimensional structures for $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ glasses ($x=50, 60, 66.7, 70$) and Na_3PS_4 metastable crystal by taking advantage of the reverse Monte Carlo modeling based on the neutron and X-ray diffraction data in order to understand relations between the structure and ionic conductivity.

研究分野：中性子散乱、材料科学

キーワード：エネルギー材料 電池材料 イオン伝導体 中性子散乱 X線回折 逆モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

固体であるにもかかわらず高いイオン伝導性を示す材料は超イオン伝導体と呼ばれる。超イオン伝導体の研究は、電解質水溶液に匹敵するイオン伝導性を示す α -AgI の発見^[1]によって始まり、リチウムイオン二次電池の開発・実用化とともに、その研究対象はリチウムイオン伝導性の材料へと移り変わってきた。そして近年、分極率の高い硫黄を含有する材料系がイオンの伝導に適していることが見出され、メカニカルミリング (MM) 法で合成された $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスを熱処理することにより $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定結晶が析出し、室温で高いイオン伝導性 ($\sim 10^{-3}$ S/cm) を示すことが報告された^[2]。この伝導度はリチウムイオン二次電池に十分に応用可能な値であり、超イオン伝導体の固体電解質としての蓄電池への応用が期待されるようになってきている。

その一方で、高まる需要とともに電池性能のさらなる向上が求められており、リチウムイオン二次電池のさらなる高性能化、さらにはレアメタルである Li の代わりに Na, Mg などを荷電担体とするポストリチウムイオン二次電池 (革新型蓄電池) の実現を目指し、国内外の研究者によって、材料の研究・開発が精力的に行われている。しかし、現在の材料開発は各々の研究者の経験や勘に基づいた試行錯誤の繰り返しによって進められており、その推進には多くの人材・時間が必要とされている。このような状況を解消するためには、高い精度の構造解析によって材料の機能発現メカニズムの解明を行い、それによって得られた開発指針を基にした材料開発を進めていくことが重要である。中性子と X 線を組み合わせた構造解析はお互いの原子散乱能の違いを相補的に利用することで高い信頼性を実現するが、それによって超イオン伝導体のイオン伝導メカニズムを議論・解明した研究例はこれまでにほとんどなかった。

2. 研究の目的

本研究では、ポストリチウムイオン二次電池の有力な候補の一つであるナトリウム電池において、その全固体化のキーマテリアルとして注目されている Na-P-S 系超イオン伝導体^[3]に着目し、その構造研究を行った。中性子と放射光 X 線をプローブとした散乱・回折データを再現する 3 次元原子構造モデルを構築・解析することによってイオン伝導に適した構造を明らかにし、新しい固体電解質材料を創製するための指針を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

超イオン伝導体の構造とイオン伝導性の関連を明らかにするため、以下の(1)~(4)の4段階の計画で研究を実施した。

(1) Na-P-S 系ガラスの作製と電気伝導度測定

高い精度で構造解析を行うためには、不純物が含まれていない試料を作製し、実験に用いることが重要である。特に、中性子散乱実験は水分子(H_2O)に含まれる H 原子、O 原子に敏感であるため、吸湿性の高い Na-P-S 系試料の作製は大気中の水分、酸素が不純物として混入しないように注意して行う必要がある。本研究では、試料作製手法として高純度の不活性ガス雰囲気下での合成が可能な MM 法を採用した。ガラス試料の作製手順としては、まず MM 法によって P および S の粉末から P_2S_5 ガラスを合成した。その後、目的の組成比となるように Na_2S を混合し、さらなる MM 処理によって $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスを作製した。電気伝導度測定は、交流インピーダンス法によって行った。

(2) 中性子全散乱および放射光 X 線回折実験による二体分布関数解析

(1)で作製および電気伝導度の評価を済ませた $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス試料について、中性子全散乱および放射光 X 線回折実験を行った。中性子全散乱実験は、大強度陽子加速器研究施設 J-PARC の世界最高強度のパルス中性子施設 MLF の BL21 に設置されている高強度中性子全散乱装置 NOVA^[4]において実施した。放射光 X 線回折実験は、高輝度放射光施設 SPring-8 の BL04B2 に設置されている非晶質用二軸回折計^[5]にて 61.4 keV の高エネルギー X 線を用いて実施した。得られた中性子全散乱および X 線回折強度を補正・規格化することで構造因子 $S(Q)$ を得、そのフーリエ変換によって、実空間の情報である二体分布関数(全相関関数 $T(r)$)を導出した。中性子および X 線による $T(r)$ を相補的に解析することで、ガラス中の局所構造を明らかにした。

(3) 逆モンテカルロモデリングによるガラスの 3 次元原子構造モデルの構築

中性子全散乱および X 線回折実験から得られる構造因子 $S(Q)$ 、またはそのフーリエ変換によって得られる全相関関数 $T(r)$ は 1 次元の情報であり、これらのデータのみからガラスの 3 次元的な構造情報を得ることはできない。そこで、試料の原子数密度を満たすシミュレーションボックス中に配置した原子を動かし、実験値である構造因子 $S(Q)$ を再現する 3 次元構造モデルを導出する手法である逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo; RMC) モデリング^[6]によって、

ガラスの構造モデルの構築を試みた。本研究では $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの中性子および X 線データを併用し、両方の $S(Q)$ を同時に再現する RMC モデリングを行った(この際、(2)で得られたガラスの局所構造情報を構造束縛条件として用いた)。これによって、原子散乱能が異なる 2 種類の実験データを再現する信頼性の高い 3 次元原子構造モデルを構築し、ガラスの 3 次元構造の可視化を行った。尚、RMC モデリングは既存のプログラムである RMC++^[7] を使用して行った。

(4) ガラス構造中のイオン伝導経路の探索

RMC モデリングによって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元原子構造モデルから“Na イオンが存在することが可能なサイト”の抽出を行い、ガラスにおけるイオン伝導経路の探索を試みた。

抽出方法は、まず、3 次元原子構造モデルを 1 辺 0.2 Å の空間要素(voxel)に区切り、各 voxel とそれらに最も近接している P 原子および S 原子との距離を計算する。そして、計算された voxel と P 原子との距離、voxel と S 原子との距離をそれぞれ 3 次元原子構造モデルから計算された Na-P および Na-S 原子対相関の最近接距離と比較し、Na-P および Na-S 最近接距離よりも離れた距離に存在する voxel のみを抽出する。これによって Na イオンが存在可能な voxel (=Na イオンが存在可能なサイト)のみを抽出することができる。

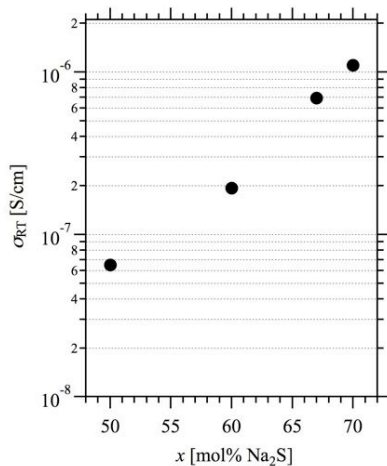


図 1. 交流インピーダンス法によって測定された $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの室温における電気伝導度 σ_{RT} .

4. 研究成果

(1) Na-P-S 系ガラスの作製および電気伝導度測定

高純度不活性ガス雰囲気下での MM 法によって、 $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスを $x=50, 60, 66.7, 70$ の 4 種類の組成で作製すること

に成功した。交流インピーダンス法によって測定した室温 (300K) における $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの電気伝導度 σ_{RT} の Na_2S 濃度 x に対する変化を図 1 に示す。 Na_2S の添加量が増加するにつれて、 $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの電気伝導度は指数関数的な上昇を示した。この電気伝導度の劇的な変化は、伝導キャリアである Na 濃度の増加だけでは単純に説明ができないものであり、それゆえに、構造解析によるイオン伝導性と構造との関係の理解が非常に重要であることが示唆された。

(2) 中性子全散乱および放射光 X 線回折実験による $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの二体分布関数解析

図 2 に、中性子全散乱実験によって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの全相関関数 $T(r)$ を示す。各 $T(r)$ の 2 Å 付近に観測される第 1 ピークは P-S 原子対相関に帰属された。また、3 Å 付近に観測されるピークは Na_2S 添加量の増加とともに成長していくことから、Na-S 原子対相関に対応すると考えられる。ガウス関数を用いたカーブフィッティングによって第 1 ピークを分離し、そのピーク面積から計算された P 原子周囲の S 原子の配位数は、すべての組成のガラスにおいてほぼ 4 となった。同様の結果は X 線回折データの解析においても得られ、これらの結果から、ガラス中には PS_4 四面体が局所構造ユニットとして存在し、この構造ユニットは Na_2S の添加量が増加しても保持されていることが分かった。

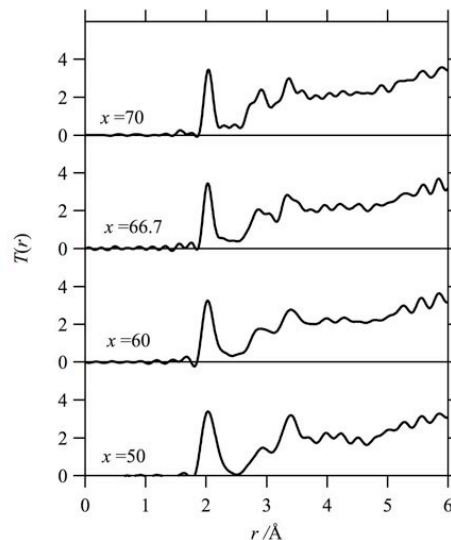


図 2. 中性子全散乱実験によって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの全相関関数 $T(r)$.

(3) RMC モデリングによる $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元原子構造モデルの構築

$(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 3 次元的な構造解析を行うために、中性子全散乱と X 線回折実験によって得られた構造因子 $S(Q)$ を同時に再現する RMC モデリングを行っ

た。この際、(2)における全相関関数 $T(r)$ の解析によって得られた” $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスにおいては PS_4 四面体が構造ユニットとして存在し、 Na_2S の添加量が増加しても保持される”という局所構造情報を構造束縛として施した上でモデリングを進めた。図3に、中性子全散乱およびX線回折によって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスの $S(Q)$ と RMC モデリングによって得られた3次元原子構造モデルから計算した $S(Q)$ を示す。図3から明らかなように、RMC モデリングによって得られた $S(Q)$ は中性子およびX線による両方の実験値を良く再現している。同様の結果はその他の組成のガラスにおいても得られており、RMC モデリングによって、実験データを良く再現する $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの3次元原子構造モデルを $x=50, 60, 66.7, 70$ の4種類全ての組成で構築することに成功した。図4に、可視化した $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスの3次元原子構造モデルを示す。 $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスにおいては、 PS_4 四面体が互いに頂点S原子を共有してネットワーク構造を形成し、Naイオンは四面体ネットワークの周囲に分布している。さらに Na_2S の添加量が増加すると、 PS_4 四面体によるネットワークは分断されていき、 Na_2S が高濃度に添加された $(\text{Na}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスにおいては、遊離した PS_4 四面体と2つの四面体が頂点共有した P_2S_7 二量体が主な構造ユニットとなっており、それらの周囲に分布したNaイオン同士がより密集して分布していることが明らかになった。

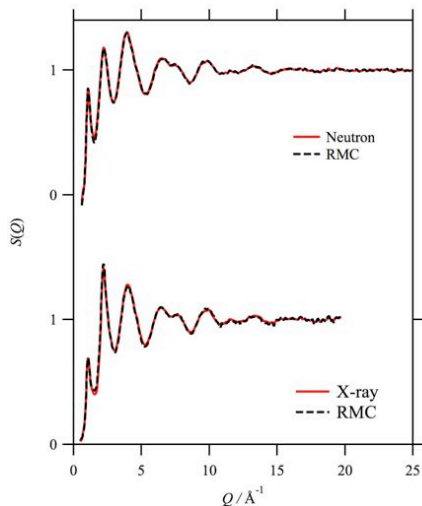


図3. 中性子全散乱とX線回折によって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ (赤実線) および RMC モデリングによって得られた $S(Q)$ (破線)。

(4) $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラス構造中のイオン伝導経路の探索

$(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスのそれぞれの3次元原子構造モデルから Na イオンが存在

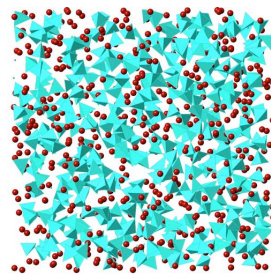


図4. 逆モンテカルロモデリングによって得られた $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスの3次元原子構造モデル。赤色の球はNaイオンを、水色の四面体は PS_4 構造ユニットを示す。

可能なサイトを抽出した結果、Voxel の総数に対する Na イオンが存在可能なサイトの数の割合は、 Na_2S の添加量が増加することで6.35%から12.5%へと増加しており、ガラス構造中にNaイオンが存在可能な空間がキャリア濃度の上昇とともに増加していくことが明らかになった。さらに、Naイオンが存在可能なサイトについて、隣接しているサイト同士を1つのグループとしてまとめていった場合、 $(\text{Na}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスでは99.9%のサイトが一つに繋がっており、大きなネットワークを形成していることが分かった。図5に、 $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスと $(\text{Na}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスにおけるNaイオンが存在可能なサイトの空間分布を示す。 $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスにおいては、サイト同士の連結は部分的に途切れており、孤立している領域も存在している。一方、 $(\text{Na}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスにおいては、サイト同士がより密に繋がっており、多様に枝分かれしたネットワークが構造全体に広く分布していることが分かった。図5に示されたネットワークはNaイオンが存在可能な領域を示していることから、Naイオンはこのネットワークに沿って伝導可能と考えることができる。したがって、 Na_2S の添加量が増加するに伴って、ガラス中にイオン伝導経路が発達していくことが本研究によって初めて明らかになった。

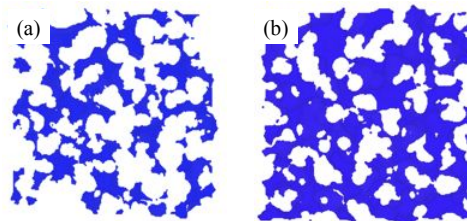


図5. 3次元原子構造モデルから抽出した (a) $(\text{Na}_2\text{S})_{50}(\text{P}_2\text{S}_5)_{50}$ ガラスおよび (b) $(\text{Na}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラス中のNaイオンが存在可能なサイトの空間分布。5Åの厚さでスライスした構造モデルを示している。

<引用文献>

- [1] T. M. Hayes, J. B. Boyce, J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) L225-31.
- [2] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Adv. Mater. 17 (2005) 918.
- [3] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Nat. Commun., 3 (2012) 856.
- [4] T. Otomo, K. Suzuya, M. Misawa, N. Kaneko, H. Ohshita, K. Ikeda, M. Tsubota, T. Seya, T. Fukunaga, K. Itoh, M. Sugiyama, K. Mori, Y. Kameda, T. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Maruyama, Y. Kawakita, S. Shamoto, K. Kodama, S. Takata, S. Satoh, S. Muto, T. Ino, H. M. Shimizu, T. Kamiyama, S. Ikeda, S. Itoh, Y. Yasu, K. Nakayoshi, H. Sendai, S. Uno, M. Tanaka, K. Ueno, KENS Report, 17 (2009-2010) 28.
- [5] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, N. Sakai, Nucl. Instrum. and Meth. A, 467 (2001) 1030.
- [6] R. L. McGreevy, L. Pusztai, Mol. Simul., 1 (1988) 359.
- [7] E. Evard, L. Pusztai, J. Phys. Cond. Matter., 17 (2005) S1.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Y. Onodera, H. Nakashima, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga, "Structure and conductivity of Na-P-S superionic conducting glasses studied by neutron and X-ray diffraction", JPS Conference Proceedings, 査読有, in press.
2. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Fukunaga, "Structural origin of ionic conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal by neutron and X-ray diffraction", Journal of Physics: Conference series, 査読有, 502 (2014) 012021.

[学会発表] (計 10 件)

1. 小野寺陽平, 中島広志, 森一広, 福永俊晴, 大友季哉, "中性子/X線によるNa-P-S系超イオン伝導ガラスの構造研究", 日本中性子科学会第14回年会, 2014年12月11日~12月12日, かでる2・7 (北海道札幌市).
2. 笠井拓矢, 小野寺陽平, 森一広, 福永俊晴, "中性子回折によるLi-Ge-P-S系ガラス/結晶のイオン伝導空間解析", 日本中性子科学会第14回年会, 2014年12月11日~12月12日, かでる2・7 (北海道札幌市).
3. 小野寺陽平, 中島広志, 森一広, 大友季哉, 福永俊晴, "中性子/X線回折によるNa-P-S系の構造とイオン伝導特性", 第40回固体イオニクス討論会, 2014年11

月16日~2014年11月18日, 東京工業大学 (東京都目黒区).

4. 小野寺陽平, 中島広志, 森一広, 大友季哉, 福永俊晴, "Na-P-S系超イオン伝導体におけるイオン伝導空間の解析", 日本金属学会2014年秋期講演大会, 2014年9月24日~9月26日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市).
5. 笠井拓矢, 小野寺陽平, 森一広, 福永俊晴, "メカニカルアロイング法で作製したLi-Ge-P-S系超イオン伝導体の構造研究", 日本金属学会2014年秋期講演大会, 2014年9月24日~9月26日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市).
6. 小野寺陽平, 森一広, 大友季哉, A. C. Hannon, 福永俊晴, "メカニカルアロイング法によって作製したアモルファス P_2S_5 の構造", 日本金属学会2014年春期講演大会, 2014年3月21日~3月23日, 東京工業大学 (東京都目黒区).
7. 中島広志, 小野寺陽平, 森一広, 福永俊晴, "次世代二次電池開発に向けたNa-P-S系固体電解質の構造解析", 日本金属学会2014年秋期講演大会, 2013年9月17日~9月19日, 金沢大学 (石川県金沢市).
8. 小野寺陽平, 森一広, 大友季哉, 福永俊晴, "中性子/X線回折および逆モンテカルロモデリングによるLi-P-S系超イオン伝導体の構造研究", 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月4日~9月6日, 信州大学 (長野県長野市).
9. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Fukunaga, "Local structure and ionic conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal by neutron and X-ray diffraction", Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS2013), 2013年8月29日~8月31日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市).
10. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga, "Structural origin of lithium diffusion for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal", International Conference on Neutron Scattering (ICNS2013), 2013年7月8日~7月12日, エジンバラ(英国).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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