

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21105

研究課題名(和文)革新的材料創製のための中性子/X線回折による超イオン伝導体の機能発現機構の解析

研究課題名(英文)Structural analysis of superionic conductors for development of Innovative materials

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高いリチウムイオン伝導度を示すLi₁₀GeP₂S₁₂結晶をMA法によって作製したLi₁₀GeP₂S₁₂ガラスの熱処理によって析出させ、ガラスから結晶への構造変化とイオン伝導性との関連を中性子とX線を用いた構造解析によって明らかにすることを目的とした。

中性子およびX線データを相補的に利用した逆モンテカルロモデリングによって、Li₁₀GeP₂S₁₂ガラスおよび結晶の実験データを忠実に再現する3次元構造モデルの構築に成功した。3次元構造モデルからLiイオンが存在可能な空隙サイトを抽出した結果、結晶の空隙サイトの空間的な分布はLiイオンの伝導により適した形となることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Structural study of Li₁₀GeP₂S₁₂ glass and crystal with high ionic conductivity have been performed by combined neutron and X-ray diffraction with the aid of reverse Monte Carlo (RMC) modeling. It is found that vacancy sites for Li ion extracted from 3D RMC atomic structures of Li₁₀GeP₂S₁₂ glass and crystal are strongly related to ionic conductivity.

研究分野：材料科学

キーワード：超イオン伝導体 固体電解質 リチウムイオン電池 中性子回折 X線回折 二体分布関数 逆モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、携帯機器用の電源、ハイブリッド・電気自動車の動力源、太陽光・風力発電などの再生可能エネルギーの貯蔵媒体といった幅広い用途で使用されており、我々の現在の生活になくてはならないデバイスとなっている。高まる需要に伴い、さらなる性能を持ったリチウムイオン電池が求められるようになって来ているが、特に安全性とエネルギー密度が重要視されており、その両者を向上させる手段として、可燃性の有機電解液に代わって不燃性の固体電解質を用いることによるリチウムイオン電池の全固体化が有力なものとして提案されている。

全固体リチウムイオン電池を作動させるには、高いイオン伝導性を示す固体電解質材料(=超イオン伝導体)が必要である。超イオン伝導体は長周期的な原子配列が乱れているガラス材料と、原子が規則正しく配列した構造を持つ結晶材料の2種類に大きく分類され、これまでの超イオン伝導体の開発研究は、ガラスと結晶のそれぞれの分野において、各々の研究者の経験や勘に基づいて進められてきた。そして近年では分極率が高い硫黄を含んだ系が注目されており、ガラス分野では $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラス・セラミックス^[1]、結晶分野では $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶^[2]といういずれも室温で有機電解液に匹敵するほどの高いリチウムイオン伝導性を示す材料が報告され、それらの全固体電池への試験的応用が行われるなど、リチウムイオン電池の全固体化へ向けた応用研究が加速している。しかし、構造解析の分野においてもガラスと結晶では解析手法は異なっており、両者を共通の手法で解析し、材料の機能発現機構の解明を試みた研究は行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、現時点で最も優れたイオン伝導性を示す $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 系研究対象とし、メカニカルアロイング(MA)法によるガラス化をベースに作製した試料の構造解析を行う。すなわち、現状で最も高いリチウムイオン伝導度を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶をMA法によって作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの熱処理によって析出させ、ガラスから結晶への構造変化とイオン伝導性との関連を中性子とX線を相補的に用いた構造解析によって明らかにする。そして、ガラスおよび結晶の構造中のリチウムイオンの伝導経路を見出すことで、超イオン伝導体の機能発現機構を解明し、新奇かつ革新的な材料

創製のための構造学的な指針を提出することを目標とした。

3. 研究の方法

超イオン伝導体についてガラスと結晶の統一的な構造解析手法を確立し、構造とイオン伝導性との関連を明らかにするため、以下の4段階の計画で研究を実施した。

(1) ガラス化をベースにした $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の作製

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必要がある。特に、中性子回折実験は水分子(H_2O)に含まれるH原子とO原子に非常に敏感であるため、吸湿性の高い $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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。ゆえに、本研究では高純度の不活性ガス雰囲気下でのMA法によって試料の合成を行った。MA法は室温かつ高純度不活性雰囲気下での試料作製が可能であり、蒸気圧の高い硫化物を欠損させることなく試料を作製できるメリットがある。本研究ではこのメリットを活かし、MA法によるガラス化からの試料作製を行った。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は以下のように Li_4GeS_4 と Li_3PS_4 を1:2のモル比で混合した組成として示される。



ゆえに本研究では、(i)MA法による Li_4GeS_4 ガラスと Li_3PS_4 ガラスの作製、(ii) Li_4GeS_4 ガラスと Li_3PS_4 ガラスのMA混合による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの作製、(iii) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの熱処理による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の析出という3段階の手順で試料作製を行った。

(2) 中性子および放射光X線回折実験による二体分布関数(PDF)解析・結晶構造解析

(1)で作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスと結晶試料、それらの原料となった Li_4GeS_4 ガラスと Li_3PS_4 ガラスについて、中性子および放射光X線回折実験を行った。中性子回折実験は、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^[3]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^[4]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、ガラス及び結晶中の局所構造を明らかにした。また、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶試料については中性子回折データを用いた Rietveld 解析^[5]による結晶構造の精密化を行った。

(3) 逆モンテカルロモデリングによる $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の3次元構造モデルの構築

中性子および放射光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す、実験値データ ($S(Q)$ 、二体分布関数 $g(r)$ など)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、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の構造モデルの構築を試みた。本研究では $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスについては中性子およびX線 $S(Q)$ 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)。一方で、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶については中性子およびX線 $S(Q)$ に加えて2つの中性子実験によって得られるデータを RMC モデリングに用いた。一つは結晶の長周期構造を特徴付ける Bragg 回折強度、もう一つは結晶中の原子の局所的な乱れの情報を持つ二体分布関数である。RMC モデリングによって、原子散乱能が異なる複数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、ガラスおよび結晶の3次元構造の可視化を行った。尚、RMC モデリングはガラスについては RMC++^[7]、結晶については RMCProfile^[8]という既存のプログラムを使用して行った。

(4) 3次元構造モデルの解析による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶のイオン伝導性発現機構の解明

RMC モデリングによって得られたガラスおよび結晶の3次元原子構造モデルから“Li イオンが存在することが可能な空隙サイト”の抽出を行い、ガラスと結晶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 Li-P および Li-S 原子対相関の最近接距離と比較し、Li-P および Li-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 Li イオンが存在可能な voxel (=Li 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。

4. 研究成果

(1) ガラス化をベースにした $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の作製

図1に、MA法によって作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 試料、およびMA試料の熱処理によって得られた試料のX線回折パターンを示す。図1より明らかのように、MA処理によって出発原料由来の Bragg ピークが消失した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラス試料を得ることに成功した。さらに、ガラス試料を500°Cで熱処理することによって結晶化した試料が得られた。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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの電気伝導度は 2.5×10^{-5} S/cmであった。

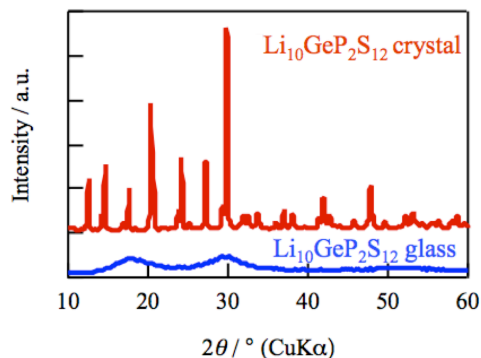


図1. メカニカルアロイング法によって作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 粉末試料(青)およびメカニカルアロイング処理した試料の熱処理によって得られた試料(赤)のX線回折パターン。

(2) 中性子および放射光X線回折実験による二体分布関数(PDF)解析・結晶構造解析

図2に、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶、それらの原料となった Li_4GeS_4 ガラスと Li_3PS_4 ガラスの放射光X線回折実験によって得られた全相関関数 $T(r)$ を示す。全ての試料の $T(r)$ において2 Å付近に観測される第1ピークは、 Li_4GeS_4 ガラスでは Ge-S 相関、 Li_3PS_4 ガラスでは P-S 相関、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶では Ge-S 相関と P-S 相関が重なり合っているピークに相当すると考えられる。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ピークの面積を求

め、そのピーク面積から Ge および P 周りの S 原子の配位数を計算したところ、すべての試料において配位数は 4 であることが分かった。すなわち、 Li_4GeS_4 ガラスにおいては GeS_4 四面体、 Li_3PS_4 ガラスでは PS_4 四面体、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶では GeS_4 四面体と PS_4 四面体がそれぞれ基本的な構造ユニットとなっていることが明らかになった。さらに、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶について中性子回折データを用いて Rietveld 解析を行ったところ、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶は文献[2]に記載された結晶構造を持つことが分かった。ゆえに、ガラス化をベースとすることにより、現時点で最高レベルの Li イオン伝導性を示す超イオン伝導体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶を作製することに成功し、ガラスの結晶化によって 3 桁もの電気伝導度の上昇が起ることが本研究によって明らかになった。

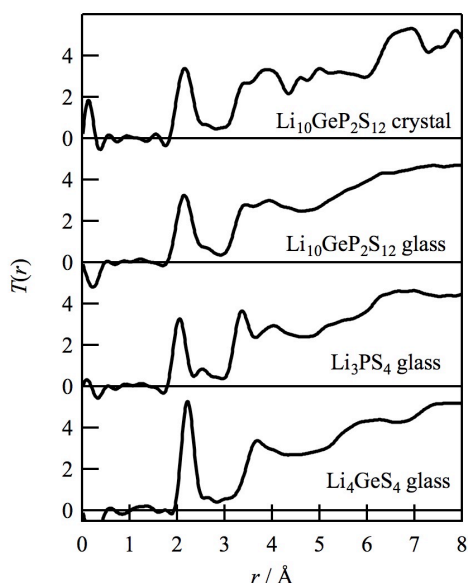


図 2. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶、それらの原料となった Li_4GeS_4 ガラスと Li_3PS_4 ガラスの放射光 X 線回折実験によって得られた全相関関数 $T(r)$.

(3) 逆モンテカルロモデリングによる $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の 3 次元構造モデルの構築

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの 3 次元構造モデルを得るために、中性子と 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「 GeS_4 四面体と PS_4 四面体がガラスの基本的な構造ユニットとなっている」という構造情報を構造制約条件として課した上でモデリングを実施した。図 3 に、中性子と X 線回折実験によって得られた構造因子 $S(Q)$ と RMC モデリングによって構築した 3 次元構造モデルから計算された $S(Q)$ 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 $S(Q)$ は実験データをよく再現しており、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの実験データを良く再現する 3 次元構造モデルの構築に成功したといえる。

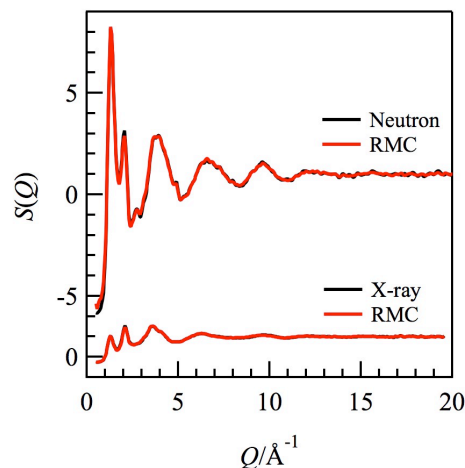


図 3. 中性子および放射光 X 線回折によって得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ (黒線) および RMC モデリングによって得られた $S(Q)$ (赤線)。

一方、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の RMC モデリングは Rietveld 解析によって得られたユニットセル (結晶の長周期構造の最小単位) を $6 \times 6 \times 4$ 個並べて作成したスーパーセルを初期構造として行われた。ガラスと同様に $T(r)$ の解析結果を基に GeS_4 四面体と PS_4 四面体が保持されることを制約条件とした上で、中性子 Bragg 回折強度、中性子二体分布関数、中性子および X 線 $S(Q)$ を同時に再現するようにモデリングを行った。図 4 に、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の実験データと RMC モデリングで構築した 3 次元構造モデルから計算したデータの比較を示す。

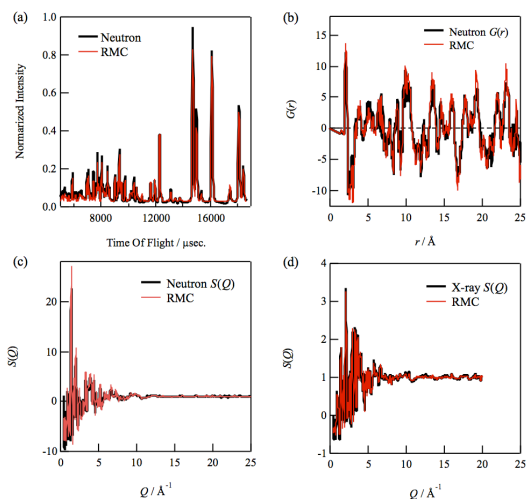


図 4. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の (a) 中性子 Bragg 回折強度、(b) 中性子二体分布関数、(c) 中性子 $S(Q)$ 、(d) X 線 $S(Q)$ の実験データ (黒線) および RMC モデリングで得られた計算値 (赤線)。

図4に見られるように、RMCモデリングで得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の3次元構造モデルは全ての実験データを忠実に再現していることから、高い信頼性を持った $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の3次元構造モデルの構築に成功したといえる。図5に、RMCモデリングによって得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の3次元構造モデルを示す。

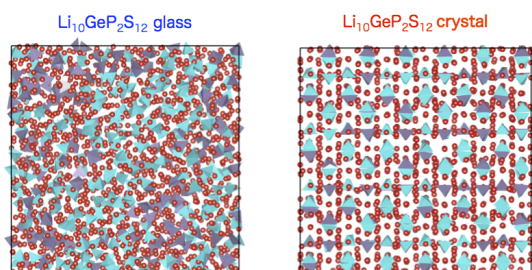


図5. RMCモデリングによって得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の3次元構造モデル. Liイオンを赤色、 GeS_4 四面体を紫色、 PS_4 四面体を水色で示す.

(4) 3次元構造モデルの解析による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶のイオン伝導性発現機構の解明

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスと結晶の RMC モデルが得られたことによって、両者を共通の手法によって解析・議論することが可能となった。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶のそれぞれの3次元構造モデルにおける Li イオンの配位環境を解析した結果、両者ともに Li イオンが平均的に4個の S 原子に配位された構造が主となっていることが明らかになった。さらに、 LiS_x 多面体の分布を調べた結果、ガラスと結晶の両方の構造中ですべての LiS_x 多面体が連結してネットワークを形成していることが確認された。さらに、連結の形態としては、ガラスにおいては LiS_x 多面体の頂点を共有することによる連結 (corner-sharing) がほとんどを占めていたのに対して、結晶においては辺を共有する連結 (edge-sharing) が10%程度増加していることが分かった。これは Li イオン同士がお互いにより近づいて存在していることを示している。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶のそれぞれの3次元構造モデルから Li イオンが存在可能な空隙サイトを抽出した結果、Voxelの総数に対する Li イオンが存在可能なサイトの数の割合は、ガラスから結晶への構造変化によって5.5%から2.3%へと減少していることが分かった。図6に $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の3次元構造モデルにおける LiS_x 多面体と空隙サイトの空間分布を示す。図より明らかなように、空隙サイトは LiS_x 多面体の間を繋ぐように分布しており、ガラスに比べて結晶の空隙サイトは数が少ないものの、Li イオンがそれぞれの存在位置の間を効率良く移動できるように形

成されていることが分かった。ゆえに、本研究によって、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ のガラス-結晶の構造変化による3桁もの Li イオン伝導度の上昇の構造学的要因が Li イオンの伝導が可能な空隙サイトの空間的な分布にあることが示唆された。

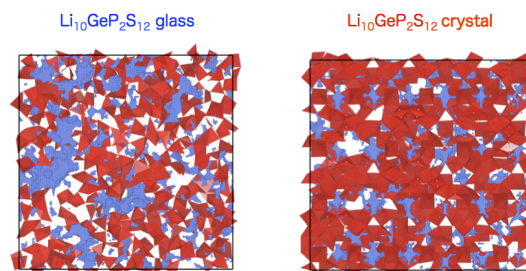


図6. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスおよび結晶の3次元構造モデルに形成された LiS_x 多面体 (赤) と Li イオンが伝導可能な空隙サイト (青) の空間分布.

<引用文献>

- [1] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **17** (2005) 918.
- [2] N. Kamaya, K. Honma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Mat.*, **10**, (2011) 682.
- [3] 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.
- [4] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, N. Sakai, *Nucl. Instrum. and Meth. A*, **467** (2001) 1030.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **14** (1969) 65.
- [6] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.*, **1** (1988) 359.
- [7] O. Gereben, P. Jovari, L. Temleitner, L. Pusztai, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, **9** (2007) 3021.
- [8] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin, Q. Hui, *J. Phys. Condens. Matter.*, **19** (2007) 335218.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 10 件)

- ① Yohei Onodera, T. Kasai, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga, “Structure of sulfide-based superionic conductors studied by Neutron and X-ray Scattering” NIMS Conference 2015, 13-16 July, 2015, Tsukuba, Japan. (Young scientist poster award 受賞)
- ② Y. Onodera, H. Nakashima, K. Mori, T. Otomo, T. Fukunaga, “Structural study of Na-P-S superionic conducting glasses by neutron and X-ray diffraction”, 6th European Conference on Neutron Scattering, 30 August- 4 September, 2015, Zaragoza, Spain.
- ③ Y. Onodera, “Structural study of sulfide-based crystalline/glassy superionic conductors by RMC modeling”, The first 27 years of Reverse Monte Carlo Modeling, 17-19 September, 2015, Budapest, Hungary.
- ④ 小野寺 陽平、中島 広志、大友 季哉、福永 俊晴、“Na-P-S 系固体電解質のイオン伝導空間と伝導特性”、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年 11 月、北海道大
- ⑤ 出島 一仁、小野寺 陽平、福永 俊晴、“新奇金属硫化物系イオン伝導ガラスの創製および構造研究”、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年 11 月、北海道大
- ⑥ 小野寺 陽平、森 一広、福永 俊晴、大友 季哉、“中性子散乱による Na イオン伝導ガラス/ガラスセラミックスの構造研究”、日本中性子科学会 2015 年年会、2015 年 12 月、和光市民文化センター
- ⑦ 小野寺 陽平、中島 広志、森 一広、福永 俊晴、“Na₂S-P₂S₅ 系超イオン伝導ガラスの構造”、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月、早稲田大学
- ⑧ 小野寺 陽平、中島 広志、大友 季哉、福永 俊晴、“超イオン伝導ガラス Na₂S-P₂S₅ の伝導特性と構造”、第 19 回超イオン導電体物性研究会、2016 年 6 月、山形テルサ
- ⑨ 小野寺 陽平、小原 真司、森 一広、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 P₂S₅ の構造”、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月、広島大

学

- ⑩ 小野寺 陽平、出島 一仁、福永 俊晴、“金属硫化物系イオン伝導ガラス Na₂S-Al₂S₃ の創製と構造研究”、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月、日本大学

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