JASRI

第4回FC-Cubicオープンシンポジウム 2021年4月20日 オンライン開催 【研究講演】"進化する日本の解析技術"

PDF法を用いた固体電解質の局所構造解析

高輝度光科学研究センター

尾原幸治





1. PDF (Pair Distribution Function) 解析の紹介

2. 硫化物固体電解質のPDF構造解析 ① Li₂S-P₂S₅系ガラスの *ex-situ* PDF ② Li₂S-P₂S₅系ガラスの *in-situ* PDF(加熱&合成)

3. まとめ

結晶・非晶材料のX線回折



非晶



JASRI

PDF: Pair Distribution Function 二体分布関数

PDFとは、任意の原子を原点とした ときに、動径方向の距離 r の位置に 原子が存在する確率を表す

回折実験によって得られる構造因子を フーリエ変換して得ることができる







- リートベルト等の解析手法が適用できない非晶材料の構造解析が可能
- ◆ 非晶材料の最近接付近では一定の数の原子が相互に影響し合い、短・中 距離秩序が存在し、その原子分布を定量的に評価可能
- 結晶材料が持つ長距離秩序:平均構造情報と、非晶材料の特徴的な短距 離秩序:局所構造情報の両方を同時に取得できる解析方法



実験的に求めることができる ✓ PDFのピーク → 原子の「位置」 ✓ ピーク下の面積 → 「配位数」



距離 (Å)

SPring-8を用いたPDF解析の利点





✓ SPring-8を使えば、低い散乱角20の測定で、高実空間分解能PDFが可能

JASRI

✓ 非晶材料は短・中距離秩序構造が支配的:定量的に評価可能[1]

✓ 最近接を超えた相関が見えるため、EXAFS解析との相補利用が有効



[1] A. Wright, Glass Phys. Chem., 24 (1998) 148-179

シリカバルクガラスとメソ多孔体(SiO₂)について、PDF解析を実施した例



ナノスケールまで精密な構造解析が可能





1. PDF (Pair Distribution Function) 解析の紹介

2. 硫化物固体電解質のPDF構造解析
 ① Li₂S-P₂S₅系ガラスの *ex-situ* PDF
 ② Li₂S-P₂S₅系ガラスの *in-situ* PDF(加熱&合成)

3. まとめ

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。



硫化物ガラスLi₂S-P₂S₅はガラス化した前駆体を熱処理し結晶化 を進めることで、有機電解液に匹敵するイオン伝導性を示す。 その**熱処理過程における物性・構造変化**に注目。

原料からガラスを経由し、熱処理によりイオン伝導結晶相を析出させる。



ガラスはNMRやラマンで分子骨格構造を評価可能であるが、 ガラス構造の詳細な理解、その変化の評価にPDF解析は有用

事例1:硫化物固体電解質の加熱構造変化ex-situ観察²⁾ JASRI



結晶・非晶混在材料の差分PDF解析

0

Degree of crystalization / %



[2] S. Shiotani, K. Ohara* et al., Sci. Rep. 7 (2017) 6972.

結晶化による硫化物固体電解質のイオン伝導変化 JASRI



- ✓ 75Li₂S-25P₂S₅は結晶化により
 りイオン伝導低下
- ✓ 70Li₂S-30P₂S₅はガラスセラ
 ミックス(結晶)化により
 イオン伝導大幅向上

なぜ、このようなイオン伝導 の振る舞いがおこるのか?

事例2:硫化物ガラスの結晶化過程のin-situ観察 JASRI

目的:加熱速度違いによる構造変化観察 ビームライン: SPring-8 BL08W サンプル: $70Li_2S-30P_2S_5$ X線エネルギー: 115 keV @Si (400) 測定時間: 30秒/測定 検出器 加熱セル 温度計 2017 07 15



BL04B2よりも高強度であり、2次元大面積検出器を活用することで、 これまで不可能であったPDFのその場観察が可能となった。

加熱過程の硫化物ガラスの構造変化観察







加熱条件による硫化物ガラスの構造変化



✓ 加熱してもPS₄分子などの分子内相関は変化せず→分子構造安定

✓中・長距離相関(4Å以上)の秩序形成に差があり
 PDFの変化率: 2℃/min < 10℃/min
 イオン伝導率: 2℃/min < 10℃/min
 → 加熱条件による構造変化を把握、知見を製造条件検討へ展開



事例3:硫化物ガラスの液相合成過程の in-situ 構造観察 JASRI

目的:溶媒種の異なる液相合成過程の把握
ビームライン: SPring-8 BL08W
サンプル: 3(Li₂S)+1(P₂S₅)+溶媒
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)
X線エネルギー: 115 keV @Si (400)
測定時間:10秒/測定





マイクロ波加熱で溶媒温度を制御しながら、 硫化物固体電解質の溶媒合成過程の把握が 可能となった。

溶媒のPDF解析





✓ PS₄分子の2Åにある第一ピークと溶媒分子のピークは重ならない

✓ 差分PDF解析より、2Åのピークを基準として溶媒成分を差し引き 固体電解質の構造変化を追跡

異なる溶媒での固体電解質液相合成観察



まとめ



- ✓ PDF解析の紹介
- ✓ 硫化物固体電解質の研究紹介より、PDF解析を用いることで非晶と結 晶のそれぞれの詳細な構造の把握のみではなく、結晶過程や合成過程 の構造変化の把握もできることを紹介

