

2014B1548

BL04B2

Na-Ge-P-S 系超イオン伝導体の構造学的研究 Structural Study of Na-Ge-P-S Superionic Conductors

小野寺 陽平^a, 出島 一仁^b
Yohei Onodera^a, Kazuhito Dejima^b

^a 京都大学原子炉実験所, ^b 京都大学工学研究科

^a Research Reactor Institute, Kyoto University, ^b Graduate School of Engineering, Kyoto University

新しい Na イオン伝導体として Na₁₀GeP₂S₁₂ ガラスをメカニカルアロイング法によって合成した。高エネルギー X 線回折実験から得られた全相関関数 $T(r)$ には P-S 相関と Ge-S 相関が重なり合った第 1 ピーク、Na-S 相関に帰属される第 2 ピークが観測され、pair function 法による配位数解析の結果から、ガラスの短距離構造ユニットとして PS₄ 四面体と GeS₄ 四面体が存在し、Na イオンは 4 配位だけではなく 5 配位の配位形態も取り得ることが明らかになった。

キーワード: イオン伝導体、高エネルギー X 線回折、二体分布関数解析、メカニカルアロイング法

背景と研究目的:

高まるエネルギー需要に伴い、さらなる性能を持った次世代蓄電池の開発が求められており、その開発方針は「現行のリチウムイオン電池の高性能化」と「ポストリチウムイオン電池の開発」に大別される。「リチウムイオン電池の高性能化」については、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電池の全固体化が安全性と高エネルギー密度化の観点から有力なものとして提案されており、そのキーマテリアルとなる固体電解質材料として、室温で 1.2×10^{-2} S/cm と有機電解液に匹敵するほどの高いリチウムイオン伝導度を示す Li₁₀GeP₂S₁₂ 結晶が開発・報告されている[1]。一方、「ポストリチウムイオン電池」としてはナトリウム電池が有力な候補であり、全固体化を見据えた固体電解質材料として、メカニカルアロイング (MA) 法で合成されたガラスを熱処理することでガラス状態よりも 2 桁高いイオン伝導度 (室温で 2×10^{-4} S/cm) を示す Na₃PS₄ 準安定結晶が得られることが報告されている[2]。本研究ではこれまでの研究成果で示された材料設計指針を基に新たな Na イオン伝導体として Na-Ge-P-S 系ガラスの合成を試み、高エネルギー X 線回折実験によってガラス構造とイオン伝導性の関係を見出すことを目的とした。

実験:

MA 法によって作製した (Na₂S)_{66.7}(GeS₂)_{33.3}(=Na₄GeS₄) ガラスと (Na₂S)₇₅(P₂S₅)₂₅(=Na₃PS₄) ガラスを 1:2 で混合し、さらなる MA 処理によって Na₁₀GeP₂S₁₂ ガラスを合成した。得られたガラス試料については交流インピーダンス法によって電気伝導度を測定した。

高エネルギー X 線回折実験は BL04B2 において、3 連装の CdTe 検出器を備えた非晶質用 2 軸回折計を用いて実施した[3]。入射 X 線のエネルギーは 61.4 keV を選択し、透過法により室温で測定を行なった。測定には Na₁₀GeP₂S₁₂ ガラス粉末を不活性ガス雰囲気下で石英キャピラリー (内径 2 mm) に密封して用いた。測定された回折データは BL04B2 の解析プログラム[3]を用い、偏光、吸収、バックグラウンドの補正を行い、コンプトン散乱の寄与を差し引いた後に Faber-Ziman の定義[4]に基づいて構造因子 $S(Q)$ を導出した。 $S(Q)$ はフーリエ変換によって下記のように実空間の情報である全相関関数 $T(r)$ と関連づけられる。

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin Qr M(Q) dQ \quad (1)$$

ここで ρ_0 は試料の原子数密度、 $M(Q)$ は以下の式(2)に示される Lorch の modification 関数[5]である。

$$M(Q) = \frac{\sin(\pi Q/Q_{\max})}{\pi Q/Q_{\max}} \quad (2)$$

結果および考察：

図1に交流インピーダンス法によって測定された Na_4GeS_4 ガラスおよび Na_3PS_4 ガラス、そして $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの室温における電気伝導度を示す。 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの電気伝導度は原料である Na_4GeS_4 ガラスと Na_3PS_4 ガラスのいずれの伝導度よりも低下しており、2種類のガラスのMA処理によってNaイオンの伝導が阻害される構造が形成されていることが示唆された。

図2に高エネルギーX線回折実験によって得られた $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ を示す。 $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ までの広い散乱ベクトル範囲で $S(Q)$ を測定することに成功し、回折データに Bragg ピークが存在しないことから完全なガラス化が確認された。 $S(Q)$ の 1.2 \AA^{-1} には鋭い第1ピークが観測されており、この結果はガラス中に何らかの中距離秩序が形成されていることを示唆している。

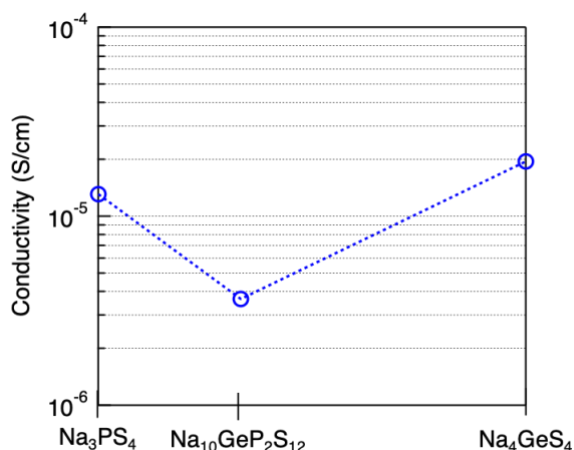


図1. MA法によって作製された Na_4GeS_4 、 Na_3PS_4 、 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの室温の電気伝導度。

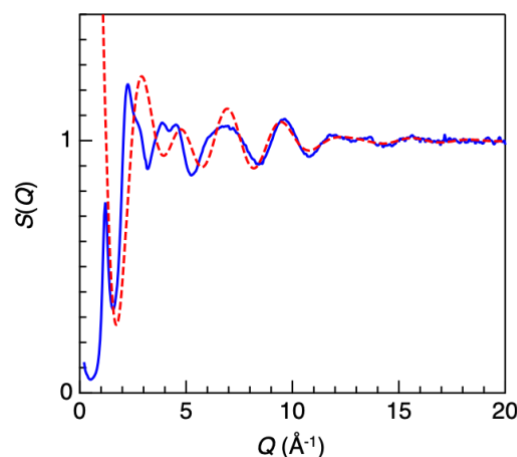


図2. 高エネルギーX線回折によって得られた $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ (青) および Pair function 法によって計算された $S(Q)$ (赤)。

図3に $S(Q)$ をフーリエ変換することによって得られた全相関関数 $T(r)$ を示す。 2.15 \AA に第1ピークが観測されるが、これは $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスが Na_4GeS_4 ガラスと Na_3PS_4 ガラスの混合によって作製されていることから、Ge-S 相関(Ge-S 相関距離が GeS_2 ガラスおよび Na-Ge-S 系ガラスで 2.2 \AA [6])と P-S 相関(P-S 相関距離が P_2S_5 結晶で 2.08 \AA [7], Na-P-S 系ガラスで 2.05 \AA [8])が重なり合っ形成されているピークと考えられる。さらに、 2.85 \AA に観測される第2ピークは Na-S 相関に帰属される [6, 8]。 $T(r)$ において帰属された3つの A-S 相関(A = P, Ge, Na)について、pair function 法 [9] によって配位数を解析した。pair function 法において、各原子相関の $T(r)$ は原子間距離 r_{A-S} 、原子変位パラメータ l_{A-S} 、配位数 N_{A-S} の3つのパラメータを用いて以下の式で計算された。

$$T_{A-S}^{calc}(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{2c_A N_{A-S} f_A(Q) f_S(Q)}{\langle f(Q) \rangle} \exp\left(-\frac{1}{2} l_{A-S}^2 Q^2\right) \frac{\sin(\pi Q/Q_{\max})}{\pi Q/Q_{\max}} \frac{\sin(Q r_{A-S})}{r_{A-S}} \sin Q r M(Q) dQ \quad (3)$$

ここで c_A は A 原子の原子分率、 $f_A(Q)$ および $f_S(Q)$ は A 原子および S 原子の X 線原子散乱因子 [10]、 $\langle f(Q) \rangle$ は

$$\langle f(Q) \rangle = c_{\text{Na}} f_{\text{Na}}(Q) + c_{\text{Ge}} f_{\text{Ge}}(Q) + c_{\text{P}} f_{\text{P}}(Q) + c_{\text{S}} f_{\text{S}}(Q) \quad (4)$$

で与えられる $f(Q)$ の組成平均である。解析によって得られた構造パラメータを表1にまとめる。

表 1. Pair function 法による解析で得られた $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの構造パラメータ

	P-S 相関	Ge-S 相関	Na-S 相関
原子間距離 r_{A-S} (Å)	2.05(2)	2.19(2)	2.85(2)
原子変位パラメータ l_{A-S} (Å)	0.085	0.095	0.155
配位数 N_{A-S}	3.9(3)	3.9(3)	4.2(3)

図 2 には実験データとともに pair function 法で計算された 3 つの原子相関のデータを足し合わせて得られた $S(Q)$ が示してある。図 2 より、 $T(r)$ の短い二体相関距離に現れる 3 つの原子相関について $S(Q)$ を計算することで、 $Q \geq 9 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の領域の $S(Q)$ が再現されていることがわかる。図 3 では式(3)で計算された 3 つの原子相関の $T(r)$ を足し合わせたものを実験データと比較しているが、表 1 にまとめられた構造パラメータを用いることで、 $T(r)$ の第 1、第 2 ピークをよく再現できていることがわかる。表 1 より、P-S 配位数、Ge-S 配位数がともにほぼ 4 となっており、 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの短距離構造ユニットが原料である Na_4GeS_4 ガラス、 Na_3PS_4 ガラスと同様に GeS_4 四面体と PS_4 四面体を主として構成されていることが確認された。さらに、Na イオン周囲の S 原子の配位数は平均で 4.2 となり、Na イオンが 4 個の S 原子に配位された NaS_4 だけではなく、5 個の S 原子に配位された NaS_5 多面体の存在が示唆された。5 配位の Na イオンの存在については既報の $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ の逆モンテカルロモデリングによる構造研究[6]でも示されており、 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの電気伝導度の減少については短距離構造だけではなく、より長いスケールにおいて Na イオンの伝導を阻害するような構造が形成されていることが原因であると考えられる。

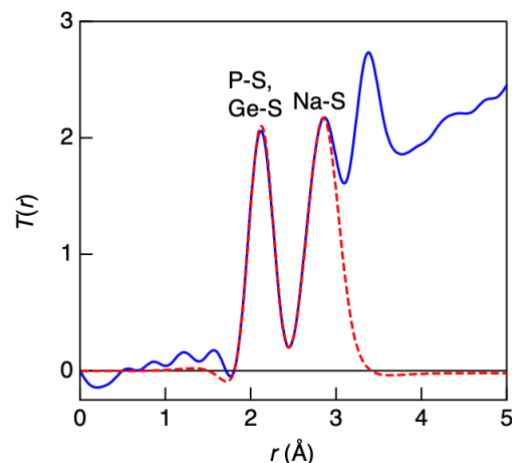


図 3. $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ガラスの高エネルギーX線回折実験で得られた全相関関数 $T(r)$ (青) および Pair function 法によって計算された $T(r)$ (赤)。

今後の課題：

本系のイオン伝導メカニズムをさらに詳細に議論するためには第 1 配位圏を超えたより長いスケールでの構造に着目した解析が必要である。本研究では引き続き中性子回折データを併用した逆モンテカルロ法[11]によってガラスの 3 次元構造モデルを構築し、Na、Ge、P の各原子に S が配位して形成される多面体の分布、多面体同士の繋がり方に着目した 3 次元的な構造解析を実施していく予定である。

謝辞：

本研究は JSPS 科研費（若手研究（B）25870371）の助成を受けて実施されました。

参考文献：

- [1] Y. Kamaya et al., *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
- [2] A. Hayashi et al., *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012).
- [3] S. Kohara et al., *J. Phys. Condens. Matter.*, **19**, 506101 (2007).
- [4] T. E. Faber, J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **11**, 153 (1965).
- [5] E. Lorch, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2**, 229 (1965).
- [6] K. Itoh, T. Fukunaga, *Solid State Ionics*, **180**, 351 (2009).
- [7] A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta. Cryst.*, **8**, 217 (1955).
- [8] Y. Onodera et al., *JPS Conf. Proc.*, **8**, 031013 (2015).
- [9] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
- [10] D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta. Cryst. A*, **51**, 416 (1995).
- [11] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simulat.*, **1**, 359 (1988).

(Received: March 13, 2020; Accepted: July 6, 2020; Published: August 21)