

2021年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	透過電子顕微鏡を用いたナトリウム系硫化物電解質の局所構造の解明
重点課題	III-B
新規・継続	新規
研究代表者	ナカジマ ヒロシ
氏名	中島 宏
所属機関・ 部局・職名	大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻マテリアル工学分野・特認助教

研究目的

高イオン伝導度を示す Na_3PS_4 の局所構造を透過電子顕微鏡により解明にすることが本研究の目的である。 Na_3PS_4 は高いイオン伝導度($2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上)を示すことで注目されている。本物質の高いイオン伝導度のメカニズムとして、アモルファスと結晶の混相の可能性や局所構造の変化が重要であるという指摘があるが、実際に観測された結果はない。本研究では、 Na_3PS_4 を二体相関関数を用いて解析することにより局所構造の変化を明らかにする。さらに、透過電子顕微鏡の暗視野法、ナノビーム回折法によって、結晶とアモルファス構造の共存状態を定量的に評価することにより、本物質のイオン伝導度のメカニズムを解明する。

実験内容と研究成果

(応募時の申請で掲げた予想成果に対し、どこまで達成できたかを明記してください。)

実験内容

近年、固体電解質として注目されているのがナトリウム系硫化物電解質 Na_3PS_4 である。メカノケミカル法で作製された Na_3PS_4 ガラスは、加熱することにより Cubic 相(空間群: I-43m)に転移し、さらに高温では Tetragonal 相(P-421c)に転移する。270℃に加熱された Cubic 相の試料では、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上の高い伝導度が報告されている。最近の理論研究では、本物質の Cubic 相のイオン伝導度のメカニズムとして Na サイトの欠損や低温相のアモルファス構造と結晶相の混晶の可能性、 PS_4 四面体の歪などが提案されているが、実際に観測された例はない。そこで本研究では、 Na_3PS_4 ガラスをその場加熱で昇温することにより、アモルファス構造から Cubic 相の変化を実空間で観察する。Cubic 相において透過電子顕微鏡の暗視野法やナノビーム回折を用いて結晶相とアモルファス相の混晶状態を明らかにする。さらに、アモルファス相と Cubic 相、Tetragonal 相で二体相関関数による局所構造の解析を行い、本物質の歪状態や PS_4 四面体配位の構造的変化を解明する。

観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEM-2100F、日本電子株式会社) を用いて行った。 Na_3PS_4 ガラスは、加熱ホルダを用いて TEM 内で加熱した。観察結果は、Cubic 相および Tetragonal 相に結晶化させるために 240℃および 480℃でアニールした試料と比較した。機械学習によりナノ結晶を識別することで、暗視野像の平均結晶サイズを評価した。

研究成果

その場加熱実験により以下のことが明らかになった。メカノケミカル法により合成された Cubic 相 Na_3PS_4 電解質は、直径 10 ~ 30nm のナノ結晶からなり、その結晶子サイズと結晶化度は加熱温度に比例して増加する。さらに、Cubic 相の中に結晶子と非晶質ドメインが共存している。一方で、Tetragonal 相は、単一ドメインを持つ結晶で構成されていた。Cubic 相の Na_3PS_4 電解質では、結晶子サイズが小さく、アモルファスドメインが存在することが、イオン伝導度の向上に寄与している可能性が示唆された。本研究は、 Na_3PS_4 の微細構造を可視化し、高い伝導性を持つ固体電解質の構造の変化を明らかにした。

また、二体分布関数 (PDF) 解析により、 Na_3PS_4 の局所構造を明らかにした。アニール前の非晶質の試料では低強度のハローリングパターンを生じていた。逆に、240 °C と 480 °C でアニールした試料はブラッグ反射を生じていた。これらの反射ピーク位置は Cubic 相(I3m)と正方晶(P21c)の構造に基づくシミュレーションと一致していた。各相の PDF 解析において、アモルファス相では、 $2.0 \text{ \AA}$ 付近の第 1 ピークと第 3 ピークがそれぞれ Cubic 相の PS_4 四面体における P-S 結合長と S-S 結合長に対応し、 PS_4 四面体の短距離秩序が存在していることが明らかになった。さらに、アモルファス相の $2.85 \text{ \AA}$ のピークは Na-S 結合に対応していた。また、 $3.8 \text{ \AA}$ 以上の距離にあるピークの減衰は、アモルファス相に長距離秩序がないことを示していた。一方で、240 °C と 480 °C で熱処理した試料は、両方とも $3.8 \text{ \AA}$, $5.5 \text{ \AA}$, $6.7 \text{ \AA}$ 付近に幅広いピークが観測される。さらに、240 °C と 480 °C で熱処理した試料では、 $4 \text{ \AA}$ 以上に長距離秩序を示すピークが現れ、2 つの試料のピーク位置は同じであった。したがって、Cubic 相から Tetragonal 相への転移の間で局所構造は変化しないことがわかった。この結果は、先行研究の X 線 PDF 研究とも一致する。なお、これまでの PDF 解析の結果は、体積のあるバルクの試料に対して得られたものであるのに対して、今回の電子回折 PDF 実験では、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の領域から PDF データを取得している。ナノスケールの領域から PDF データを取得しても、Cubic 相の局所構造が Tetragonal 相と類似していることを示すことができた。そのため、Cubic 相と Tetragonal 相のイオン伝導度の違いは、局所構造 (結晶構造) ではなく、粒径やアモルファス相の割合などの微細構造が関与していることが本研究から示唆された。

以上より、本研究では、超イオン伝導体 Na_3PS_4 の微細構造と結晶化過程を観察した。Cubic 相ではナノ結晶が存在し、Tetragonal 相では大きな結晶粒に成長していることが明らかになった。この微細構造の変化が、Cubic 相と Tetragonal 相のイオン伝導度の違いに起因していると考えられる。これらの成果は、Journal of Power Sources に論文発表を行った。

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

H. Nakajima, H. Tsukasaki, J. Ding, T. Kimura, T. Nakano, A. Nasu, A. Hirata, A. Sakuda, A. Hayashi, and S. Mori, "Crystallization behaviors in superionic conductor Na_3PS_4 ", Journal of Power Sources **511**, 230444 (2021).