2024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	その場観察 TEM を用いた硫化物系固体電解質の微細構造解析
重点課題	Ⅲ-B(省エネルギーと構造)
新規・継続	新規
研究代表者	モリ シゲオ
氏名	森 茂生
所属機関 部局 職名	大阪公立大学・大学院工学研究科・教授

研究目的

脱炭素社会を目指す昨今の日本において電気自動車の普及が重要視される一方,現在用いられているリチウムイオン電池の抱える性能やコストの諸問題により,本格的な市場参入の障壁は未だ高いままである.そこで, 安全性・信頼性にすぐれた全固体型エネルギーデバイスの実現に向けて不燃性の無機固体電解質の開発が進められているが,その候補として超イオン伝導ガラスが期待されている.特に,Li₃PS4ガラス電解質は固体電解 質のLi₂S-P₂S₅系の最も一般的なものであり,様々な構造を持つ.Li+イオン伝導性に関しては,Li₃PS4ガラス (LPS-glass), α-および β-Li₃PS4 (α, β-LPS)が室温で比較的高い伝導性を示し(<10⁻⁴ S/cm)¹⁾², このLi₃PS4 のイオン伝導性を向上させるために,多価の陽イオンを導入することで室温より高い温度(50℃~110℃)での イオン伝導度を向上させることができる³⁾.また,ガラスを結晶化温度以上で熱処理して得られたガラスセラ ミックスにおいて,その結晶化度といった微細構造がイオン伝導度に影響することが報告されている⁴⁾. 本研究はガラスの優位性に立脚した機械的性質とイオン伝導度を兼ね備える電解質の探索の一環である.多 価の陽イオン

価の陽イオン (Mg²⁺)を導入した Li₃PS₄ のガラスやガラスセラミックスの微細構造を直接観察した例はなく, その結晶の粒径や形状,結晶化の挙動を明らかにすることを目的としている.示差熱分析の結果より Li_{3・2x}Mg_xPS₄ は昇温時 230 ℃付近で結晶化に対応する発熱ピークが見られるため,透過型電子顕微鏡(TEM) 内で 180 ℃,240 ℃,270 ℃まで加熱し,それぞれ 30 分以上保温して結晶化させ,TEM 観察を行った. 2.実験方法

2.1. 試料作製

Ar雰囲気下でMgSとP₂S₅とLi₂Sを所定の割合, 順序で混合し, メカノケミカル法を用いてLi_{2.9}Mg_{0.05}PS₄およびLi_{2.8}Mg_{0.10}PS₄ 試料を作製した.

2.2. 解析方法

本研究では微細構造の特徴を調べるため, TEM (JEM-2100Plus, 加速電圧 200 kV)を用いた. TEM 内で室温か

ら180 ℃, 240 ℃, 270 ℃まで加熱して保温し, 観察手法として, 電子回折法, 明視野法, ホロコーン暗視野法, 4D-STEM法, 高分解能法を用いた. 析出相の同定には電子回折図形解析ソフトProcess Diffraction⁵⁾を用いた. 3. 結果と考察

Fig.1は各温度でのLi_{2.9}Mg_{0.05}PS₄のその場加熱TEM観察結果であ る. 電子回折図形において,室温から240 ℃まではハローパターンが 観察され,回折点は見られずアモルファスの状態であった. 270 ℃で は複数のデバイリングとハローパターンが観察でき,結晶化を示唆す る複数の回折点が見られた(Fig.1(a)). Fig.1(b)はその強度プロファイ ルであり,β-LPS類似相に帰属されるピークが確認できる.また, 270 ℃におけるデバイリングを用いて結像したホロコーン暗視野像が Fig.1(c)であり,強度プロファイル中のハイライトで示した回折ピークが 結像に使用したデバイリングに対応する.像中の明るい輝点が示すよ うに,複数のナノ結晶の析出が確認できた. Fig.1(d)は270 ℃におけ るLi_{2.9}Mg_{0.05}PS₄ glass-ceramicsの高分解能TEM像である.アモルファ ス母相中にβ-LPSナノ結晶が析出している様子が観察され,粒径は10 nm程度であり,格子縞の間隔は3.52 Åであった.これは(220)面に対 応する.

Fig.2は270 °CにおけるLi_{2.9}Mg_{0.05}PS₄ glass-ceramicsの4D-STEM観 察結果である. STEM-ADF像中に赤い四角で示した領域で 4D-STEM法を用いてナノビーム電子回折(NBED) mappingを取得した (Fig.2(a)). どのピクセルにおけるNBEDにおいても回折点が見られ,ナ ノ結晶が多数存在していることが示唆される.また,回折図形中に示し た部分に仮想絞りを挿入し,仮想暗視野像を作成した(Fig.2(b)).これ より,様々な方位を向いた粒径10 nm程度のβ-LPSナノ結晶の分散が 確認された.

4. 結言

本研究ではガラス電解質の探索の一環としてMg²⁺を導入したLi₃PS₄ 固体電解質の微細構造をTEMで調べた.Li_{2.9}Mg_{0.05}PS₄においては 240 ℃まではアモルファスの状態であり、270 ℃で結晶が析出した.結 晶相の同定や結晶粒径などが明らかになった一方,同試料の別視野 において結晶化温度が一様でないなどの特徴も確認された. 参考文献

- A. Yamauchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, J. Power Sources 244 (2013) 707–710.
- Z. Liu, W. Fu, E.A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N.J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A.J. Rondinone, C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (3) (2013) 975–978.
- 3) Nguyen Huu Huy Phuc, K. Hikima, H Muto, A Matsuda, Solid State Ionics, 351 (2020) 115324.
- 4) H.Tsukasaki, S.Mori, S.Shiotani, H.Yamamura, Solid State Ionics 317(2018)122-126
- 5) J. L. Lábár, Ultramicroscopy 103 (2005) 237-24

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) 特になし



Fig.1 *In-situ* TEM observation results of the $Li_{2.9}Mg_{0.05}PS_4$ sample. (a) Electron diffraction (ED) pattern at each temperatures. (b) Intensity profile (c) Hollow-cone dark-field image at 270 °C (d) High resolution (HR) TEM image.



Fig.2 (a) 4D-STEM observation results at 270 $^{\circ}\mathrm{C}$ (b) Virtual dark-field image.