

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010年5月31日
課題番号 Project No. 2009BM0014 実験課題名 Title of experiment リチウム電池材料: $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 野崎 洋 所属 Affiliation (株)豊田中央研究所	装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 茨城県材料構造解析装置(BL20) 実施日 Date of Experiment 2010年1月17日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. ・ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ・ Li_3PS_4
--

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. 【実験方法】固体内のLi伝導に関する知見を得るために、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と Li_3PS_4 粉末の中性子回折パターンを、茨城県材料構造解析装置iMATERIAで測定した。各粉末をAr雰囲気下でバナジウム容器に充填した。測定温度は室温、測定時間は $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ で約1時間、 Li_3PS_4 で約5時間だった。 【結果】中性子回折パターンを図1に示す。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ は対称性が低く($P-1$;三斜晶), かつ試料の結晶性も良くないため、当初から解析は困難と予想された。実際Z-CODEを用いて回折データをRietveld解析したが、各解析変数が収束しなかった。この系のLi伝導に関しては、中性子準弾性散乱など別の手法を併用する必要があると考えられる。 一方 Li_3PS_4 は $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ よりも対称性が $Pnma$ (斜方晶)と高く、結晶性も良かったため、明瞭な中性子回折パターンが得られた。Rietveld解析の結果を、図2および表1に示す。過去の報告[1]では3つのLiサイトが知られていたが、さらに1つのサイトを追加して計4サイトで解析したところ、実験データを最も良く説明できた。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

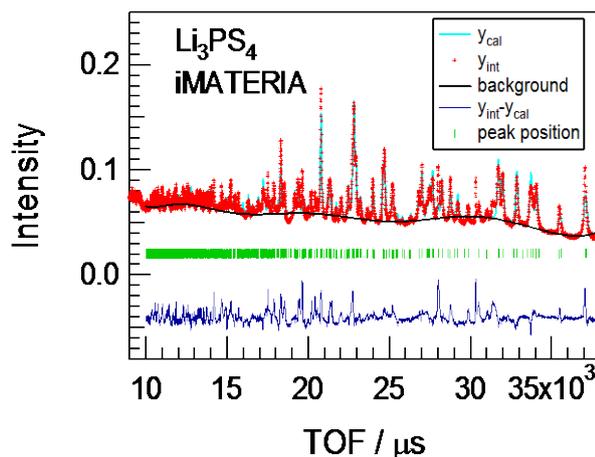
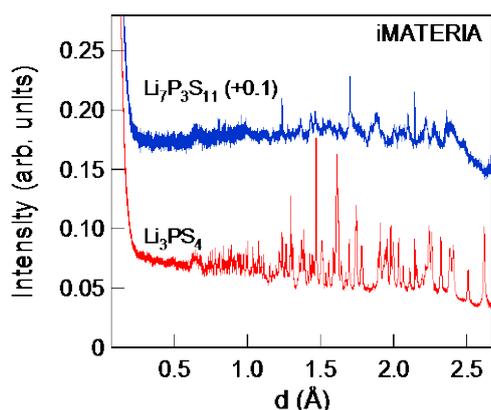


図1 iMATERIA で測定した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ および Li_3PS_4 の中性子回折パターン

図2 Z-Rietveld による Li_3PS_4 の Rietveld 解析結果

【考察】 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と比較すると、 Li_3PS_4 の Li イオン伝導度は約 3 桁低い。今回の解析で Li_3PS_4 には Li サイトが 4 つ存在することが示唆され、各サイトの占有率は 0.2-0.7 だった。非占有サイトの存在は、Li イオンの伝導度を上昇させる可能性がある。今後は、MEM 解析により Li イオンの伝導経路を解明する予定である。

表1 Rietveld 解析でフィッティングしたパラメータ

site/atom	g	x	y	z	B (\AA^2)
P / P1	1	0.0816(3)	1/4	0.2255(8)	17.94(9)
S ₋ / S1	1	0.16089(6)	0.0483 (2)	0.2495(3)	1.64(3)
S ₋ / S2	1	-0.0669(3)	1/4	0.2553(8)	9.21(8)
S ₋ / S3	1	0.0273(2)	1/4	-0.2910(4)	4.33(6)
Li _{-8d} / Li1	0.525(6)	0.3363(3)	-0.01393	0.3056(3)	1.4(1)
Li _{-4b} / Li2	0.210(8)	0	0	1/2	1.1(4)
Li _{-4c} / Li3	0.42(1)	-0.503(6)	1/4	0.2028(9)	2.2(2)
Li _{-8d} / Li5	0.719(9)	0.2531(3)	-0.0624(4)	0.234(2)	7.4(2)

空間群: $a = 13.13961(3) \text{\AA}$, $b = 7.7476(2) \text{\AA}$, $c = 6.1353(2) \text{\AA}$

Rwp = 8.66 %, Re = 1.47 %

【参考文献】

[1] R. Mercier, et al, Acta Crystallogr., B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **38** (1982) 1887.