

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2017/3/17
課題番号(Project No.) 2016BM0005 実験課題名(Title of experiment) 硫化物系固体電解質の結晶構造解析(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 山口展史 所属(Affiliation) 出光興産株式会社	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日(Date of Experiment) 2017/1/24

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>結晶構造と非晶構造を含む混相系の回折パターンを精密に分離解析するためには回折パターン $I(Q)$ を、構造因子 $S(Q)$ を経て二体分布関数 $G(r)$ を算出する必要がある。例えば結晶-非晶混相系のガラスセラミックスの場合、ガラスセラミックス全体、ガラスセラミックス中の結晶成分、ガラスセラミックス中の非晶成分の $G(r)$ をそれぞれ、$G(r)_{gc}$、$G(r)_c$、$G(r)_g$ とすると、$G(r)_{gc} = \alpha G(r)_c + (1-\alpha)G(r)_g$ (式 1) の関係が成り立つ。ここで α は結晶化度に相当する値であり、NMR 等で測定される結晶化度と対応する。すなわち、$G(r)_{gc}$、$G(r)_g$ の実験データを取得することで、結晶部のみの構造情報 $G(r)_c$ の算出が(式 1)から可能となる。次世代電池材料と期待される硫化物系材料の構造解析において、リートベルト解析や RMC(Reverse Monte Carlo)法に適した精度の良い構造情報 $G(r)_c$ を抽出することが、本検討の目的である。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料</p> <ul style="list-style-type: none"> ・$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックス ・$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラス <p>2.2 実験方法</p> <p>$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの構造因子 $S(Q)$ 及び二体分布関数 $G(r)$ を得るため、中性子線回折(透過法)を茨城県材料構造解析装置 iMATERIA(BL20)で測定した。試料は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で直径 6mm のバナジウムセル内に入れ、インジウムワイヤーで密封した。測定はビーム出力 150kW、常温真空下で 9 時間とした。</p>

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ は結晶化度が高くなく、散乱が弱いので積算時間が必要であった。今回の測定 10 時間では $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスサンプルのみで、ガラスサンプルは測定できなかった。その測定した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスサンプルの測定データは、結晶-非晶分離解析に必要な $S(Q)$ 変換からの $G(r)$ 算出は可能であることを確認した。以下、詳細を記す。

【 $I(Q)$ 】得られた $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスサンプルの中性子線回折パターン $I(Q)$ を図 1 に示す。放射光 XRD (SPRING-8, BL04B2) の同サンプルの測定結果と比較すると、ピーク位置は同じであり、回折強度だけが異なっている。測定線源の違いによる散乱因子の違いが反映されている。

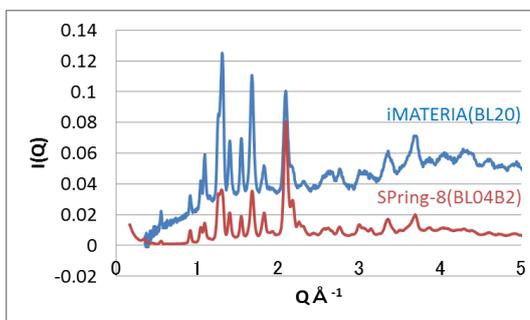


図 1. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの $I(Q)$

【 $G(r)$ 】iMATERIA の各バンクのデータをつなぎ合わせ、構造因子 $S(Q)$ に変換した後、フーリエ解析し求めた二体分布関数 $G(r)$ を図 2 に示す。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶はアニオン構造ユニットである PS_4^{3-} ユニットと $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニットが 1:1 の比で構成される構造 (P-1:三斜晶) であり、その間にカチオンである Li^+ イオンが存在する構造である。 $G(r)$ 曲線の約 2.0 Å に P-S 相関、約 2.4 Å に Li-S 相関、約 3.3 Å に S-S 相関を確認できた [1]。より長距離域の $G(r)$ は $S(Q)$ の統計不足やデータ処理最適化未了のため (【補足】参照) ノイズが多くピーク強度の議論は現状困難であるが、放射光 XRD 測定結果に近い周期構造を有していることが確認された。放射光 XRD 測定結果では、ガラスセラミックス成分 $G(r)_{gc}$ 、ガラス成分 $G(r)_g$ から式(1)を用いて、ガラスセラミックス中の結晶部のみの $G(r)_c$ を抽出でき、 $G(r)_{gc}$ と強度比との違いを確認できている。中性子線回折においても、ガラスサンプルの $G(r)_g$ を測定できれば、本結果と合わせて結晶部のみの $G(r)_c$ を抽出が可能である。放射光 XRD では感度が弱い Li 周辺構造や隣接元素である P, S 環境の区別を中性子線回折では捉えることができ、両測定を併用することにより、より精密な結晶構造解析が期待できる。

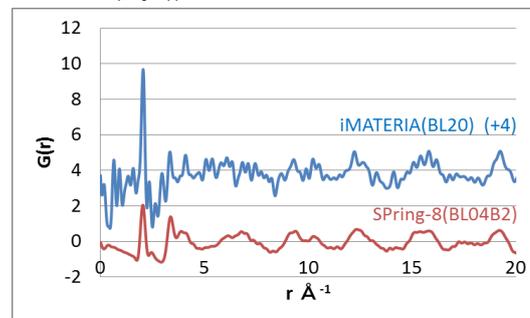


図 2. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの $G(r)$

【補足】 $S(Q)$ において、高波数側は統計精度不十分であったため、ピーク形状が変化しない程度に区間平均処理した。また Q が 30 \AA^{-1} 以降は $S(Q)$ が 1 に収束していないため、 30 \AA^{-1} までのデータを用いて $G(r)$ を算出した。 $S(Q)$ 算出において、 S/N 比改善や傾斜補正など今後検討予定である。

[1] Y. Onodera, J. Phys. Soc. Jpn, 79, 87-89 (2010)

4. 結論(Conclusions)

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスサンプルの中性子線回折測定結果から構造因子 $S(Q)$ 及び二体分布関数 $G(r)$ を算出した。ガラスサンプルを測定できれば結晶構造-非晶構造を含む混相系サンプルの分離解析により結晶構造解析の高度化が見込めることを示した。