

 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2023/11/21
課題番号(Project No.) 2019PM2002 実験課題名(Title of experiment) 結晶 PDF を活用したイオン導電機構解明法の開発 実験責任者名(Name of principal investigator) 菅野了次 所属(Affiliation) 東京工業大学		装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 実施日(Date of Experiment) 2019/05/12 ~ 2019/05/18

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>高度に不規則配列したリチウムイオンのネットワークを有する $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は全固体リチウム電池の固体電解質としての応用が期待される。これまで中性子回折測定及び構造解析から平均構造中のリチウムの拡散経路が報告されている。対して、イオン伝導の素過程として複数のリチウムが協奏的に拡散する“concerted migration”機構が理論計算から提案されている。実験および理論計算のギャップを埋め、イオン導電機構を詳細に理解するために、実験的に局所の原子配列の決定が必要である。本課題では iMateria (BL20) において $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ および代表的なリチウムイオン伝導体であるペロブスカイト型 $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{TiO}_3$ の広域な Q レンジの回折データを計測し、局所構造を明らかにすることを目指した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ および $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.16$)、リファレンスとして石英ガラスを測定した。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>試料はバナジウム容器に密閉し、ビームラインに備え付けの試料環境機器に取り付け、室温・常圧の条件下で $1\sim 42 \text{ \AA}^{-1}$ の Q レンジの回折データを測定した。回折データは PDFgetN3 を用いて二体分布関数に変換した。</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.

Fig.1(a)に $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の中性子回折図形を示す。広域な Q レンジの回折データが得られた。当該データの $1 - 26 \text{ \AA}^{-1}$ の Q レンジ を用いて、フーリエ変換により二体分布関数($G(r)$)を得た。PDFgui を用いて実測 $G(r)$ 関数のフィッティングを行った。Fig. 1(b,c)に $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の精密化過程の二体分布関数を示す。 $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ については、特に r が 5 \AA 以上の長距離の $G(r)$ の計算値が実験値を再現せず、モデルの改善が必要である。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ に関しては、 $5 \leq r \leq 20 \text{ \AA}$ の範囲で良好なフィッティングが得られたが、 3 \AA 以下の短距離の $G(r)$ にフィッティングの改善の余地が残る。

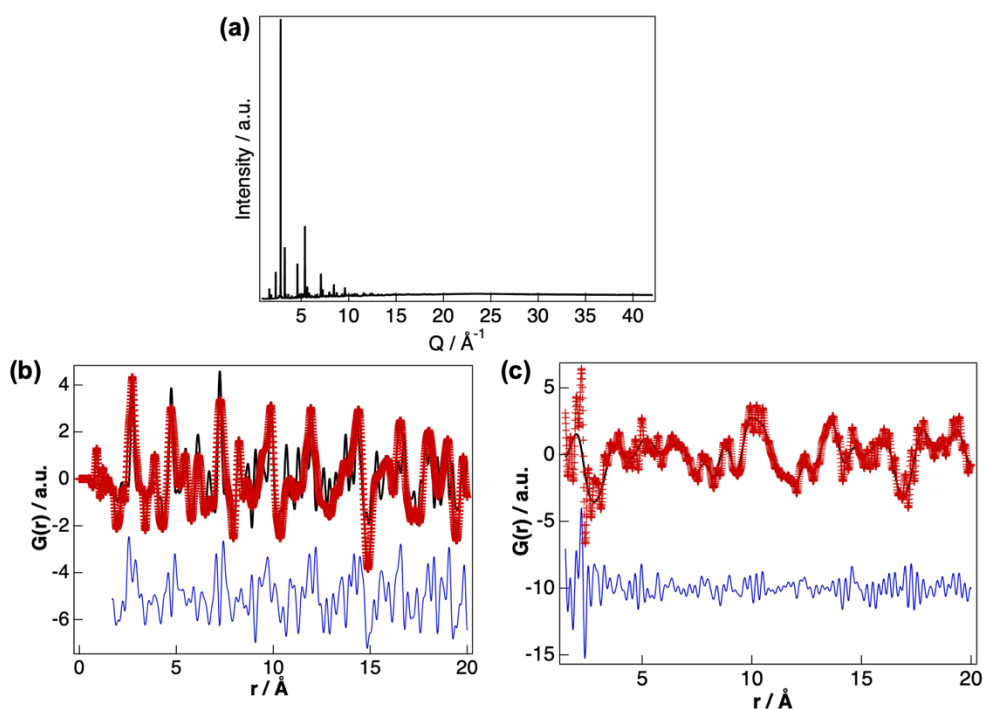


Figure 1. (a) The neutron powder diffraction pattern of $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (b,c) The pair distribution function of (b) $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. The red points, black curves, and blue curves corresponds to the observed data, fitting, and residual curves, respectively.

4. 結論(Conclusions)

固体電解質のモデル系として $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の広域 Q レンジの回折データの計測及びフーリエ変換により $G(r)$ 関数を取得した。パラメーター精密化の結果、 $\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ について短距離及び長距離領域が良好にフィッティングされた。今後構造モデルの改善を図り、Li の局所構造と導電機構を明らかにする。