

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010年4月6日
課題番号 Project No. 2008G0030 実験課題名 Title of experiment リチウム電池材料: Li7P3S11 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 2009年11月24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. ・Li ₄ GeS 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】 測定した試料はLi ₄ GeS ₄ で、大気中で不安定なため、Ar雰囲気下でバナジウム容器に封入した。Li ₄ GeS ₄ は、タイトル組成のLi ₇ P ₃ S ₁₁ と比較して、類似の局所構造を持つにもかかわらず、Liイオン伝導度が約3桁低い。Li ₇ P ₃ S ₁₁ は対称性が低く、結晶性も良くないため、結晶構造解析は困難と考えられた。そこで、はじめにLi ₄ GeS ₄ の測定・解析を行った。中性子回折測定は、茨城県材料構造解析装置;iMATERIAで室温にて行った。 【結果】 中性子回折パターンを図1に示す。角度分散型の回折装置と比較して、面間隔 <i>d</i> の小さい回折線まで良いS/Nで測定できた。次に、Z-Rietveldを用いてRietveld解析を行った。パラメータの初期値として、実験室系のX線回折測定データをRietveld解析した値を用いた。Rietveld解析結果を図1および表1に示す。 <i>R</i> 因子は <i>R</i> _{wp} = 6.43%となり良好なフィッティング結果だった。各サイトの位置、原子変位パラメータの誤差は過去の報告よりも小さく[1]、高い精度でパラメータを決定できた。X線回折で決定できなかったLiサイトの占有率は、3つあるLiサイトのいずれも100%に近く、この試料に関してはほとんど欠損が無いことが確認された。また、原子変位パラメータの値は2~3 Å ² であり、妥当な結果と言える。
--

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

Li 分布をより詳細に調べるためには、できるだけ多くの回折線を良い S/N で測定する必要があるが、iMATERIA ではより d の小さい領域まで測定できるため有利と考えられる。

今後は、高温にしたときの Li サイト占有率、および異方的な原子変位パラメータより詳細に調べるために、低角バンクも利用して、さらに大きな d 値の回折線も含めて測定し、最終的には MEM 法なども利用して、Li イオン伝導経路を明らかにする。

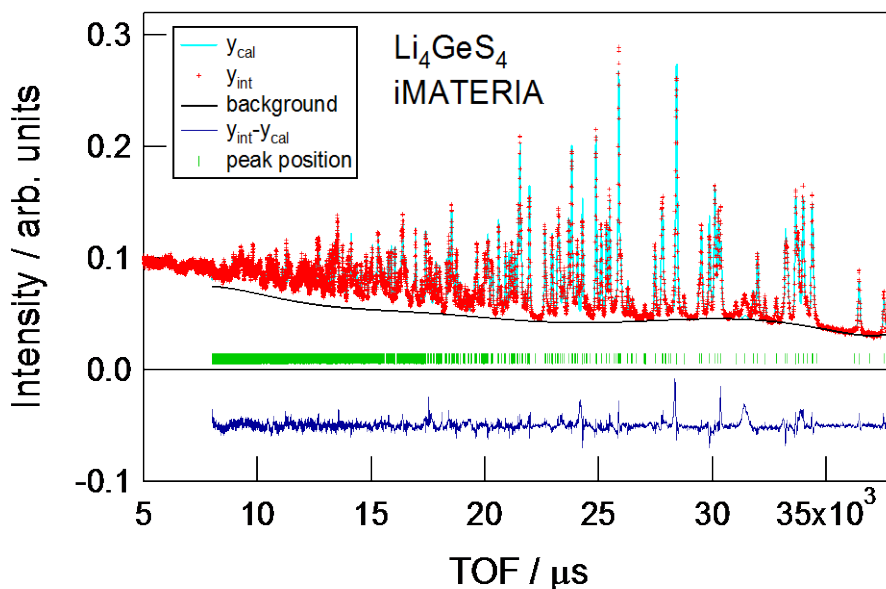


図 1 Z-Rietveld による Rietveld 解析結果

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)
Ge_4c / Ge1	1	0.41149(3)	1/4	0.35157(6)	0.74(2)
S_8d / S1	1	0.34272(6)	0.01521(9)	0.2218(2)	1.23(3)
S_4c / S2	1	0.08564(9)	3/4	0.2054(2)	0.97(3)
S_4c / S3	1	0.06162(7)	1/4	0.2688(2)	0.88(3)
Li_4c / Li1	0.979(7)	0.4119(2)	3/4	0.3694(4)	2.25(6)
Li_8d / Li2	0.992(7)	0.1777(2)	-0.0005(2)	0.3016(3)	2.98(6)
Li_4b / Li3	1.00(1)	0	0	0	2.75(9)

空間群: $Pnma$, $a = 14.0551(1) \text{ \AA}$, $b = 7.75096(6) \text{ \AA}$, $c = 6.14982(4) \text{ \AA}$

$R_{wp} = 4.63 \%$, $R_e = 1.79 \%$

【参考文献】

[1] M. Murayama *et al*, Solid State Ionics **154-155**, (2002) 789.