

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2017/5/22
課題番号(Project No.) 2016BM0012 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折によるリチウムイオン二次電池用固体電解質材料の 結晶構造解析(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 八木輝明 所属(Affiliation) 三井金属鉱業株式会社 機能材料研究所	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) 2017/3/22-23

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.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>固体電解質の組成や作製方法によって電池特性の指標の一つであるイオン伝導率が異なることが確認されている。一方、実験室 XRD による予備測定から、格子定数や結合距離等に変化があることが確認されているが、イオン伝導率との明確な関連付けはできていない。一般に、イオン伝導率は Li の占有率と Li 周りの局所構造に関係があることから、今回は中性子回折による構造解析からこれらを確認する。</p>																		
<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>リチウムイオン二次電池用硫化物系固体電解質(Li<sub>7-x</sub> P S<sub>6-x</sub> Ha<sub>x</sub>)で、以下の 5 試料。 ※Ha はハロゲン元素</p> <table border="1" data-bbox="150 1594 627 1883"> <thead> <tr> <th>試料番号</th> <th>x</th> <th>Ha</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1.2</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>1.2</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>1.6</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0.8</td> <td>Br</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0.8</td> <td>Cl</td> </tr> </tbody> </table>	試料番号	x	Ha	1	1.2	Cl	2	1.2	Cl	3	1.6	Cl	4	0.8	Br	5	0.8	Cl
試料番号	x	Ha																
1	1.2	Cl																
2	1.2	Cl																
3	1.6	Cl																
4	0.8	Br																
5	0.8	Cl																

## 2.2 実験方法(Experimental procedure)

試料は硫化物であり、また水分を嫌うため、グローブボックス内で露点を調整した不活性雰囲気中にて、バナジウム製試料管の標準体積まで充填し、気密性を保つためインジウム線を用いて封じた。

測定は BL20 (iMATERIA)にて出力 150kW、SF(シングルフレーム)、2 時間/試料の条件で実施した。

## 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.

図1に実験室 XRD と今回得られた測定データの比較を示す。d=5.7 Å 付近にピークがあることから、35 度バンク及び BS バンクの測定データを併用し、Z-Rietveld による構造解析を実施した。なお、初期値は実験室 XRD の解析結果を適用した。Rietveld 解析の結果、いずれの試料においても信頼性因子  $R_{wp}=3\sim7\%$  となり、信頼できる解析結果が得られた(図2)。図3に解析御結果得られた Li サイト占有率とイオン伝導率の関係を示す。正の相関があることが確認され、占有率 $\propto$ キャリア濃度とすると妥当な結果と考えられる。

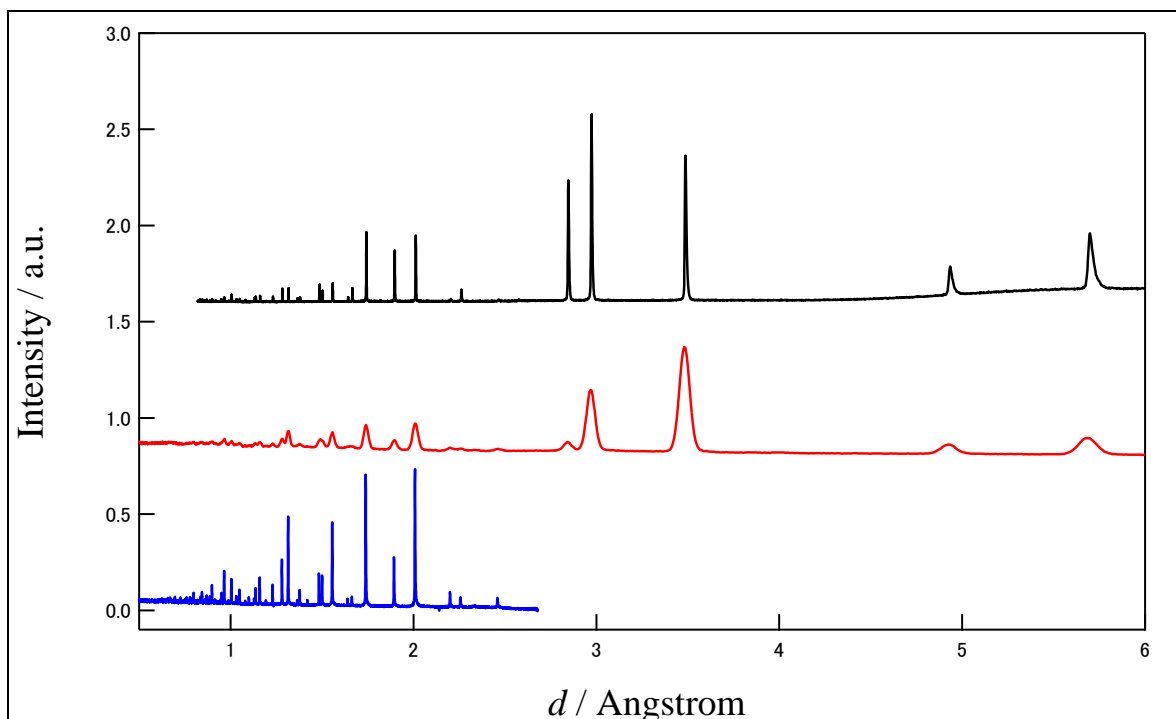


図1 試料番号1 ( $\text{Li}_{5.8}\text{P S}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ )の測定データ比較。グラフ中、上から実験室 XRD、35 度バンク、BS バンクの測定データ。

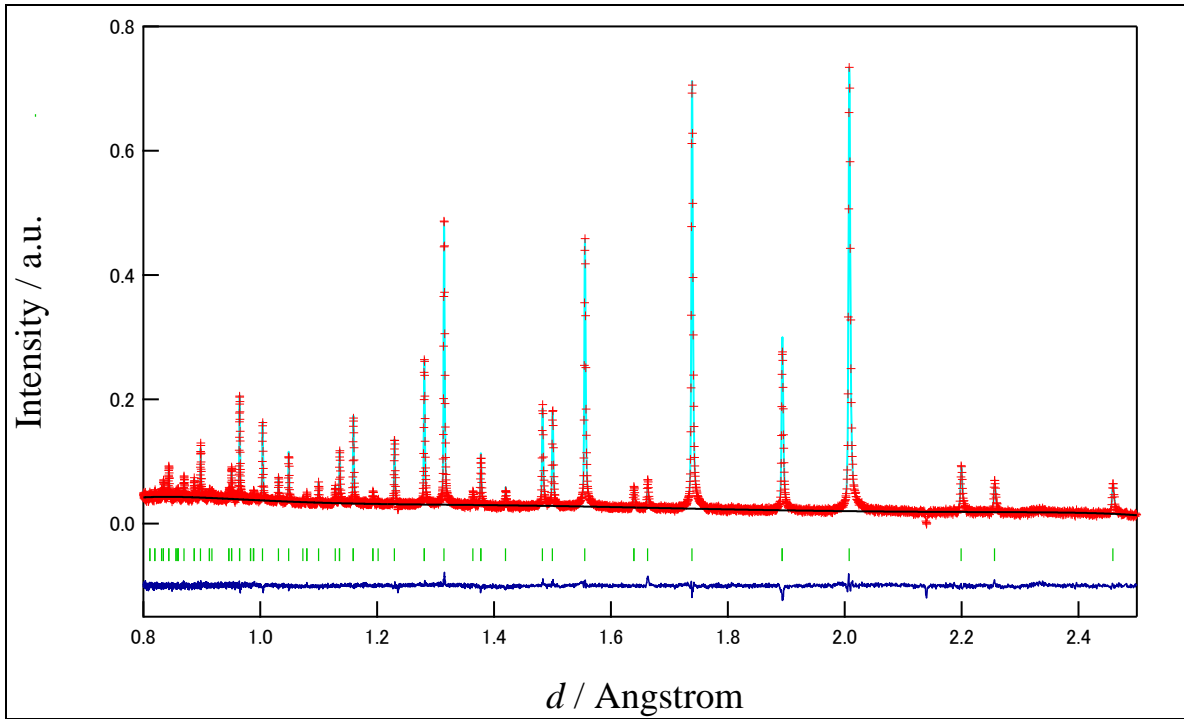


図2 試料番号1 ( $\text{Li}_{5.8}\text{P S}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ ) の BS バンクデータに対する Rietveld 解析結果。+ は実測強度、実線は計算強度、回折パターン下の縦棒はブラッグピーク位置、下方パターンは実測強度と計算強度の差を示す。信頼性因子  $R_{wp}=4.5\%$ 。

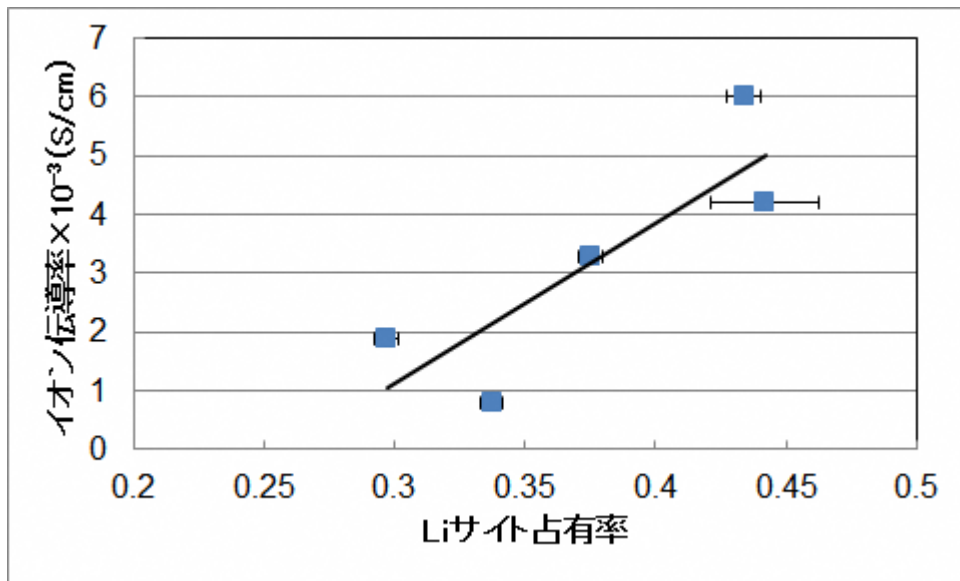


図3 Li サイト占有率とイオン伝導率の関係

#### 4. 結論(Conclusions)

本実験で、Li サイト占有率とイオン伝導率には正の相関があることが確認された。これは、占有率 $\propto$ キャリア濃度とすると妥当な結果と考えられ、今後の材料開発には非常に有益な情報であると言える。

今後は MEM や PDF 解析から Li イオン伝導パスや Li 周りの局所構造について解析し、ハロゲン元素違いによるイオン伝導メカニズム解明や最適な組成の探索等を検討する予定である。