

研究報告書

①氏名、所属機関および学年：

小野寺陽平（京都大学工学研究科機械理工学専攻 博士後期課程 3年）

②課題番号、利用ビームライン、および課題名：

2007B1689、BL-04B2、

「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導体の構造観察」

Structural observation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ superionic conductors

③研究概要：

[目的及び背景]

超イオン伝導体における Li イオンの存在位置を明らかにし、イオン伝導メカニズムを解明することは、基礎だけでなく、超イオン伝導体の実用化の観点からも非常に重要である。

メカニカルアロイング法を用いて合成された $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ 系ガラスは、室温で高い電気伝導度を示し、さらに、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ 組成のガラスを熱処理することによって、非平衡結晶（ガラスセラミック）が析出し、伝導度は一桁上昇する^[1]。このガラスセラミックの電気伝導度 ($3.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$) は、リチウムイオン二次電池への応用が可能なレベルであり、近年、固体電解質としての実用化へ向けて研究が盛んに行われている。本研究では、X線回折では軽元素であるリチウムがほとんど見えないことを利用して、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ 系ガラスおよび $(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}$ ガラスセラミックにおける Li 以外の原子分布を明らかにすることを目的とした。

[実験・解析方法]

出発物質である P（三津和化学薬品, 99.99%）、S（高純度化学研究所, 99.999%）の結晶粉末をジルコニア製の容器にジルコニアボールとともに入れ、遊星ボールミル装置（Fritsch, P-5）を用いて、150 時間 MA 処理することで、 P_2S_5 ガラス($x=0$)を得た。さらに、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ 組成となるように Li_2S （フルウチ化学株式会社, 99.9%）と P_2S_5 ガラスを混合し、再び 40 時間 MA 処理することによって、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラス($x=0, 0.7$)を作製した。MA 処理は、全て高純度アルゴン雰囲気下（露点 -60°C 以下）で行われた。非平衡結晶試料は、 $(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}$ ガラスを石英管に真空封入し、 240°C で熱処理することにより作製した。

高エネルギー X 線回折実験は、SPring-8 の BL04B2 ランダム系ステーションに設置されている 2 軸回折計を用いて、 61.64keV の高エネルギーの入射 X 線を利用して行われた。試料が高い吸湿性を示すため、ポリイミド膜（カプトン）の窓を有するセルに試料をアルゴン雰囲気下で密封して測定に用いた（試料厚は 3mm ）。高エネルギーの X 線を用いることによって、 3mm もの試料厚があっても、透過法での測定が可能である。さらに、

試料 3mm に対してカプトン窓が 12.5 μm であることから、試料からの散乱シグナルと比較して、カプトン窓からのバックグラウンドによる散乱が相対的に小さく、バックグラウンド補正や吸収補正が容易になり、その信頼性は飛躍的に上昇する。得られた散乱強度のデータについて、偏光因子、吸収^[2]、コンプトン散乱^[3]の補正を行った。そして、以下のような規格化を行い、構造因子 $S(Q)$ を得た^[4]。

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle f(Q)^2 \rangle - \langle f(Q) \rangle^2}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (1)$$

ここで、

$$\langle f \rangle^2 = \sum_i c_i f_i^2(Q) \quad (2)$$

$$\langle f \rangle = \sum_i c_i f_i(Q) \quad (3)$$

であり、 c_i 、 $f_i(Q)$ はそれぞれ各成分原子の濃度と原子散乱因子である。得られた $S(Q)$ をフーリエ変換することによって、実空間の情報である全相関関数 $T(r)$ を求めた。

$$T(r) = 4\pi\rho_0 r g(r) = 4\pi\rho_0 r + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin QrdQ \quad (4)$$

(4)式より、全相関関数 $T(r)$ の分解能はフーリエ変換の Q_{\max} に依存するため、できるだけ高い Q 領域まで $S(Q)$ を測定することが望ましい。本研究では、61.64keV の高エネルギー X 線を用い、散乱角 58° まで回折実験を行うことによって、300nm⁻¹ の高い散乱ベクトルまで回折データを得ることができた。そして、(4)式によって得られる $T(r)$ を用いて、実空間上で構造解析を行った。

(Li₂S)_x(P₂S₅)_{1-x} ガラスのような 3 元系ガラスについて、構造因子 $S(Q)$ は、6 つの部分構造因子の重み付き和として以下のように表される^[4]。

$$S(Q) = \sum_{i,j} w_{i-j} S_{i-j}(Q) \quad (5)$$

ここで、重み因子 w_{i-j} は以下のように定義される。

$$w_{i-j} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (6)$$

Fig.1 に、(Li₂S)_{0.7}(P₂S₅)_{0.3} (x=0.7) について、(6)式を用いて計算した各原子相関の重み因子を示す。Fig.1 より、X 線回折実験において、軽元素である Li の原子散乱因子は他の 2 つの原子と比べて非常に小さく、Li を含んだ原子相関はほとんど見えないと考えられる。よって、高エネルギー X 線回折実験結果においては、P 原子や S 原子によるガラスの骨格構造を主に観察できるものと考えられる。

[結果・考察]

Fig.2 に、X 線回折実験によって得られた $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ を示す。 $Q=250\text{nm}^{-1}$ までの高い散乱ベクトル領域で、且つ高い S/N 比で $S(Q)$ を測定することができた。Fig.3 に、得られた $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ を 100nm^{-1} までの散乱ベクトル領域で拡大して示す。 10nm^{-1} 付近に、FSDP(First sharp diffraction peak)が見られる。このピークは、 Li_2S の増加に伴い、高散乱ベクトル側にシフトする。FSDP は、ガラスなどの構造不規則系（ランダム系）の物質の中距離構造の指標とされており、Fig.3 に見られるような FSDP の挙動から、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラスの中距離構造は、 Li_2S の増加とともにその相関距離が短くなり、分断されていくものと考えられる。

Fig.4 に、X 線回折実験によって得られた $(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}$ ガラスおよび非平衡結晶の全相関関数 $T(r)$ を示す。ガラスとガラスセラミックのどちらの $T(r)$ においても、 0.203nm に鋭い第 1 ピークが観測された。このピークは P-S 最近接相関に帰属され、配位数の計算結果から、P 原子は 4 個の S 原子に囲まれていることが分かった。また、P-S 相関ピークの位置は、 P_2S_5 における P-S 相関距離と比べてわずかに短距離側にシフトしている。Li が $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラス中でイオン(Li^+)として存在すると考えると、系全体の電荷の均衡を保つためには、 Li_2S ユニットが一つ加わるごとに、2 つの非架橋の S 原子が生成される必要がある。よって、P-S 相関距離が短くなるのは、 Li_2S 成分が増加することによって PS_4 四面体を架橋していた S 原子が減少し、非架橋の S 原子が増加したことによると考えられる。Fig.4 において、ガラス・非平衡結晶のどちらにおいても、 0.25nm 付近に第 2 ピークが観測された。このピークは、結晶 Li_2S の構造より Li-S 相関に帰属されると思われるが、このピークに関しては、英国・ISIS(GEM 装置、MARI 装置)、米国・LANSCE (HIPD 装置、NPDF 装置) といった海外のパルス中性子施設で行う中性子散乱・回折実験のデータと組み合わせて議論する予定である（課題が採択済）。中性子回折と X 線回折の特徴を相補的に活用した非平衡結晶とガラスの構造解析から、超イオン伝導機構を解明するための Li イオンの存在位置とその周囲の原子配置の構造学的情報を明らかにしていく。

[参考文献]

- [1] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Adv. Mate.*, 17 (2005) 134.
- [2] S. Sasaki, KEK Report 90-16, National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1991.
- [3] D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta Cryst.* A51 (1995) 416.
- [4] T.E. Faber, J.M. Ziman, *Philos. Mag.* 11 (1965) 153.
- [5] J. Peters, B. Krebs, *Acta Cryst.* B 38 (1982) 1270.

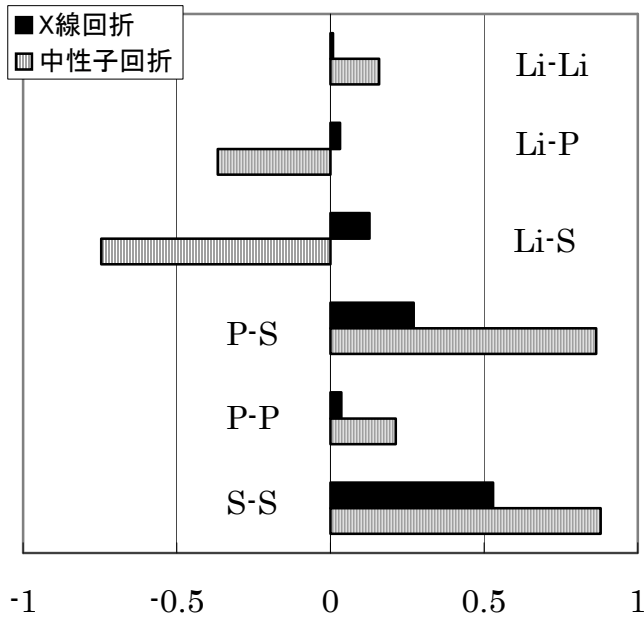


Fig.1 $(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}$ ($x=0.7$)について計算した各原子相関の重み因子.

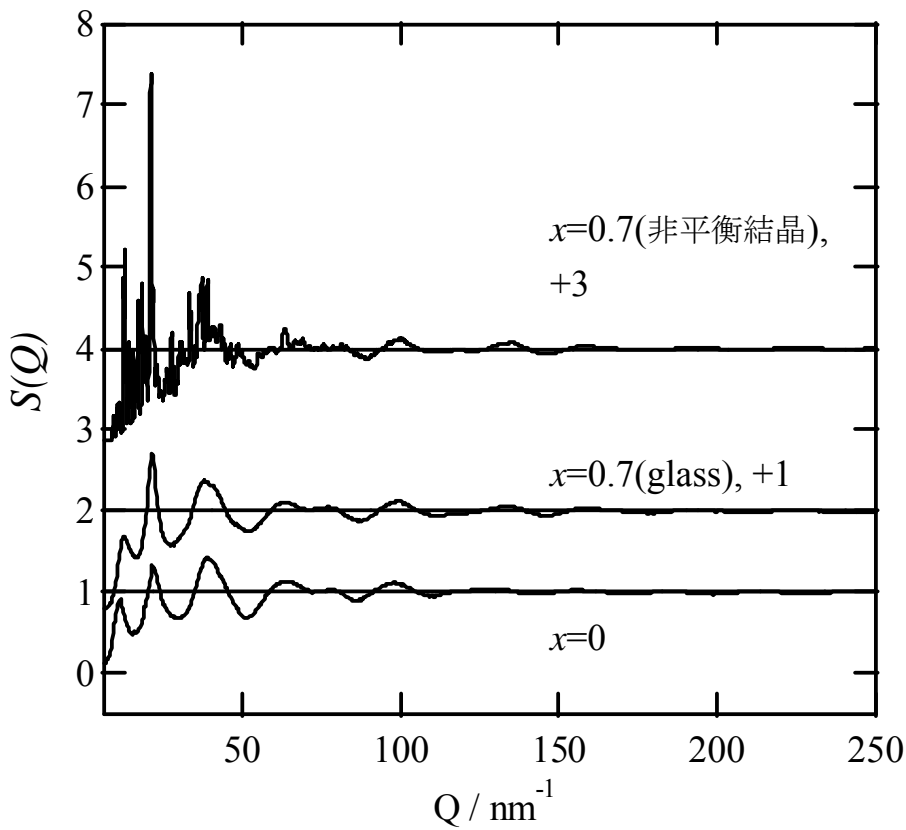


Fig.2 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$.

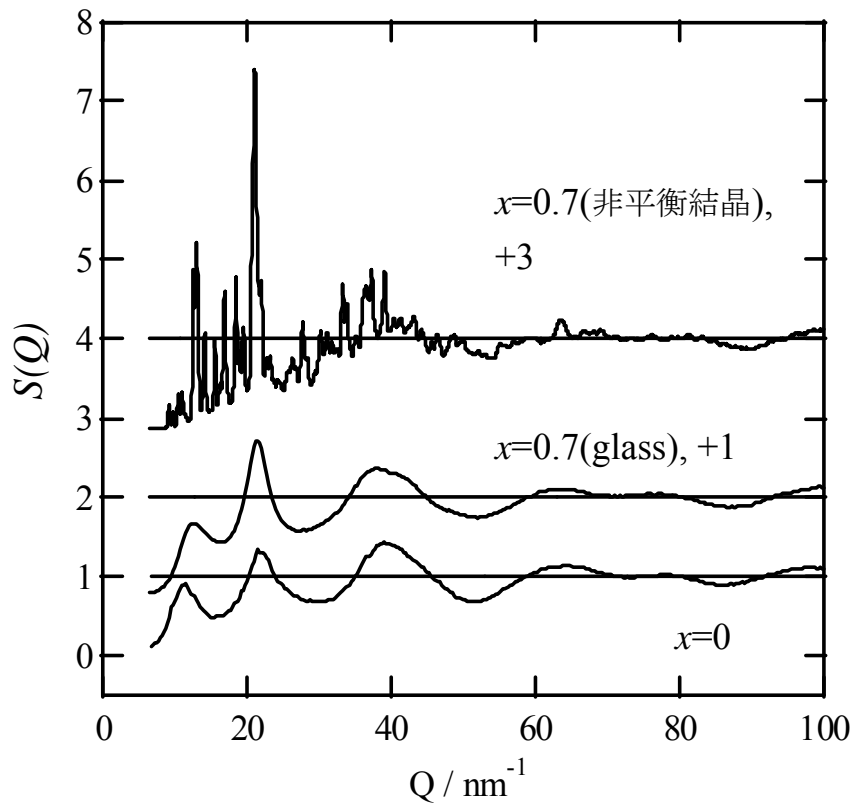


Fig.3 低い Q 領域について拡大した $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$.

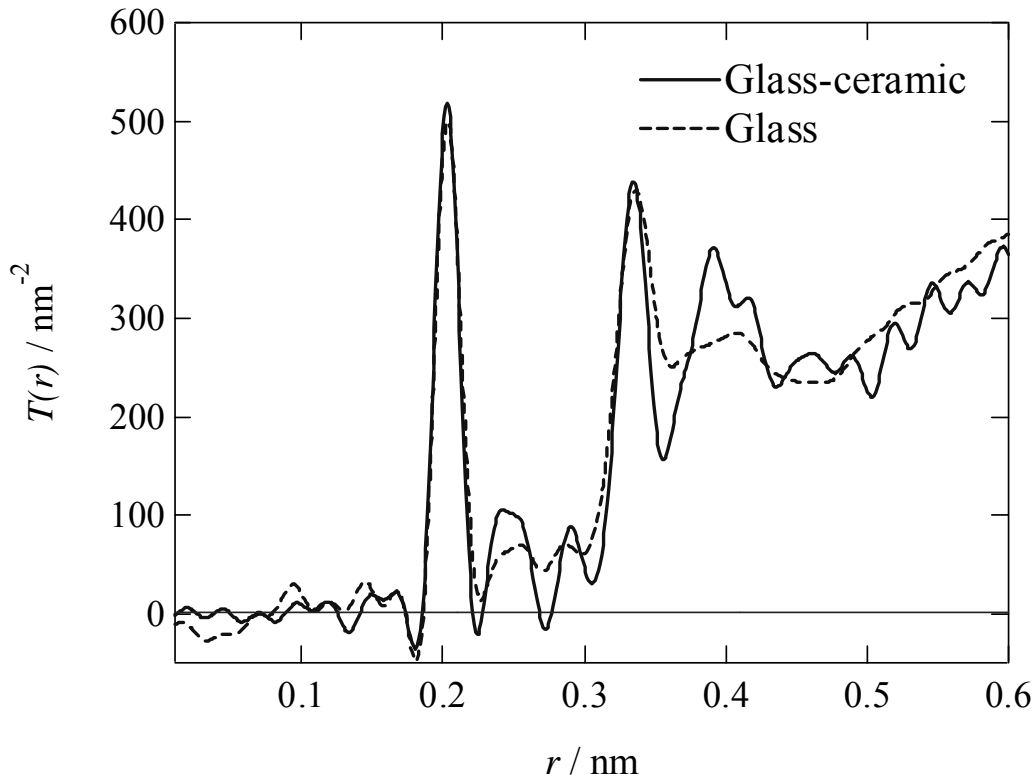


Fig.4 X 線回折実験によって得られた $(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}$ ガラスおよび非平衡結晶の全相関関数 $T(r)$.