

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 2年）

②課題番号、利用ビームライン、および課題名：

2007A1808、BL-04B2、

「 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 超イオン伝導ガラスの構造観察」

Structural observation of $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ superionic conducting glasses

③研究概要：

[目的及び背景]

$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスは、室温で 10^4 S/cm のオーダーの高い電気伝導度を示し、全固体リチウム二次電池の固体電解質材料としての応用が期待されている。これらのガラスの構造的な情報は、さらに高い電気伝導特性を持つ超イオン伝導ガラス材料を創製するために重要である。 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスについては、液体急冷法で作製したガラスの中性子回折実験が行われているが、全相関関数 $T(r)$ において、酸化物の混入に由来する Si-O 相関ピークが観察され、精密な構造解析は成功していない^[1]。そこで本研究では、試料の作製方法として、メカニカルアロイング法(以下 MA 法)を採用した。MA 法では、常温での固相反応によって試料の合成が可能である。また本研究では、モレキュラーシーブと銅触媒を備えたアルゴンガス循環装置とグローブボックスを接続することによって、低露点、低酸素濃度の不活性ガス雰囲気を実現し、この雰囲気中で試料を取り扱うことで、可能な限り水分の混入や酸化を抑えてガラスを合成することに成功した。本研究の目的は、作製した $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスについて、X 線回折では軽元素である Li がほとんど見えないことを利用して、高エネルギー X 線回折によってガラスの骨格構造を明らかにすることである。

[実験・解析方法]

出発物質である Si（高純度化学研究所, 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、160 時間 MA 処理することで、 SiS_2 ガラス($x=0$)を得た。さらに、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ 組成となるように Li_2S （フルウチ化学株式会社, 99.9%）と SiS_2 ガラスを混合し、再び 40 時間 MA 処理することによって、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラス($x=0.3, 0.5$)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。

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、 61.70keV 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密封して測定に用いた（試料厚は 5mm ）。高エネルギーの X 線を用いることによって、 5mm

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 5mm 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。

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

(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、61.70keV 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(SiS₂)_{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)_{0.5}(SiS₂)_{0.5} ($x=0.5$) 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、Si 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 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ 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 $S(Q)$ を高い S/N 比で測定することができた。Fig.3 に、得られた $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$ を 10nm^{-1} までの散乱ベクトル領域で示す。 $x=0$ において、いくつかの小さな結晶ピークが見られるが、これは結晶 Si の Bragg ピークに帰属され、未反応の Si によるものと考えられる。これらのピークは、 Li_2S を加えてさらに MA 処理することによって消失している。 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しつつ、小さくなっていく。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、 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ 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 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラスの全相関関数 $T(r)$ を示す。 $x=0$ のガラスの $T(r)$ において、 0.213nm に鋭い第 1 ピークが観測された。このピークは、結晶 SiS_2 の構造との比較から、Si-S 最近接相関に帰属される^[5]。配位数の計算結果から、Si 原子は 4 個の S 原子に囲まれ、 SiS_2 ガラスは SiS_4 四面体を基本ユニットとし、 SiS_4 四面体が S 原子で架橋することでネットワーク構造を形成していると考えられる。 $x=0.3, 0.5$ のガラスについても、Si 原子周囲の S 原子の配位数はそれぞれ 4.0, 3.9 となり、 SiS_4 四面体ユニットが保持されていると考えられる。これに対し、Si-S 相関ピークの位置は、 Li_2S 濃度の増加とともに短距離側にわずかにシフトしている。Li が $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ 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。したがって、 Li_2S 成分が増加することによって SiS_4 四面体を架橋していた S 原子が減少し、非架橋の S 原子が増加すると考えられる。Si-S 相関ピークのシフトも、Si 原子と結合している S 原子において、非架橋 S 原子の増加に起因するものと考えられる。非架橋 S 原子が増加し、ネットワークが分断されることでガラス中の自由体積が増加し、Li イオンの伝導に適した構造が形成されているものと考えられる。

[参考文献]

- [1] J.H. Lee, A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, S.R. Elliott, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 56.
- [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.

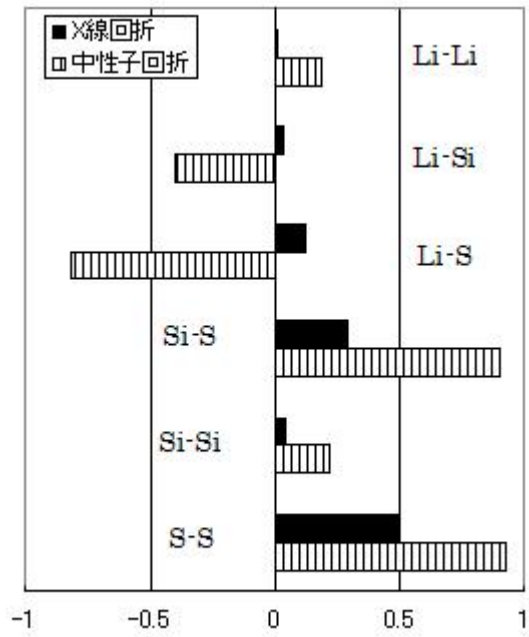


Fig.1 $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{SiS}_2)_{50}$ ($x=50$)について計算した各原子相関の重み因子.

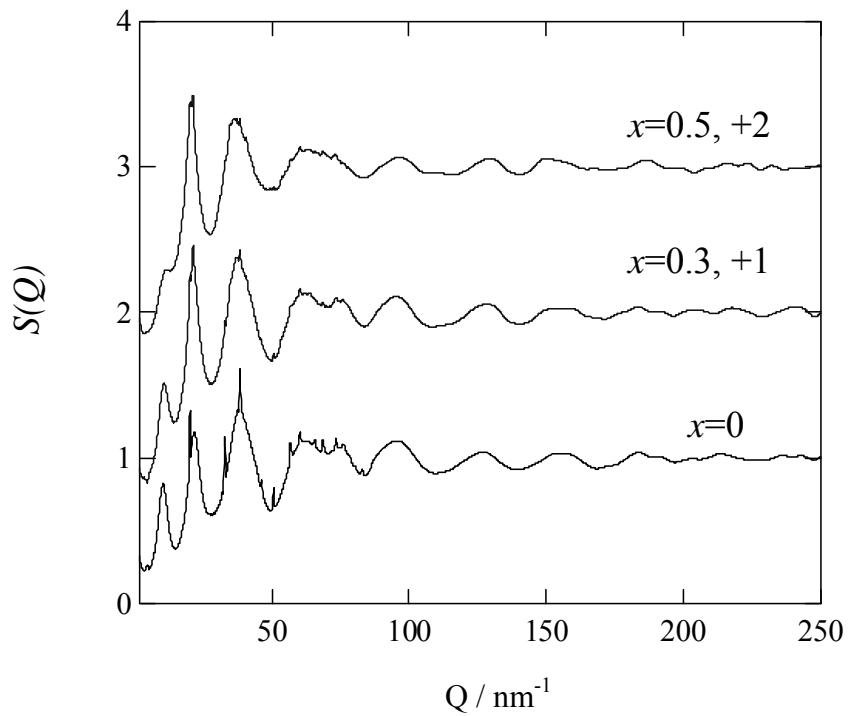


Fig.2 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$.

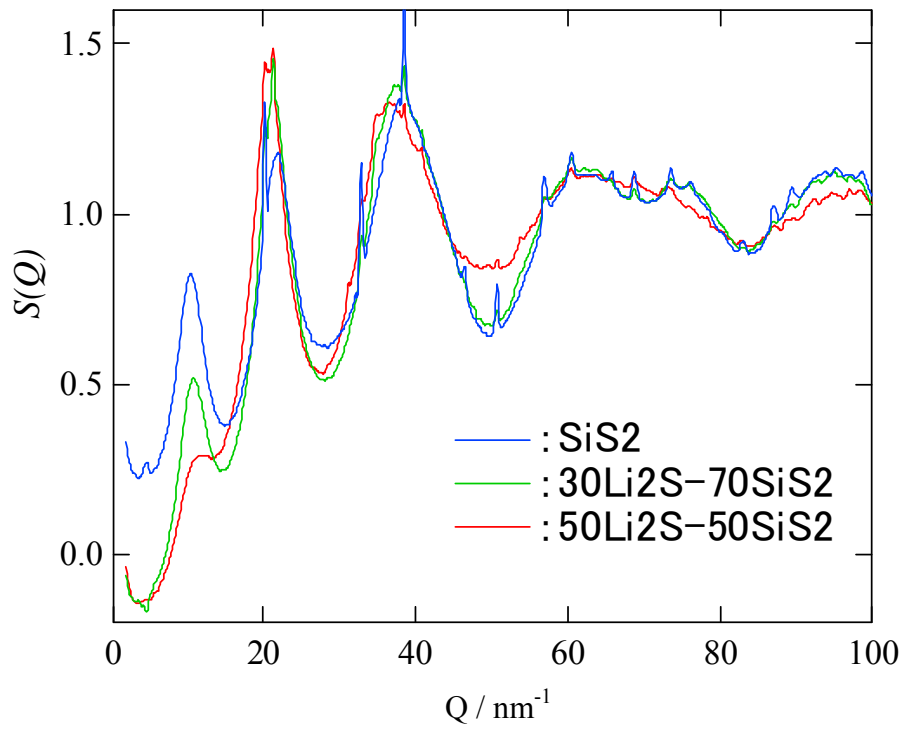


Fig.3 低い Q 領域について拡大した $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラスの構造因子 $S(Q)$.

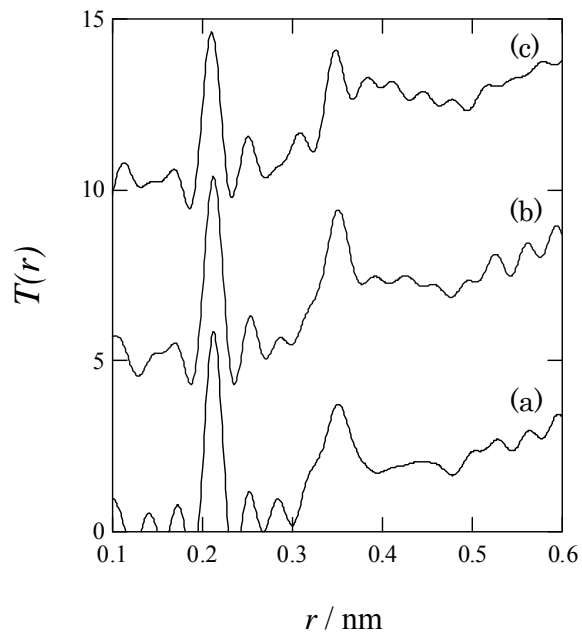


Fig. 4 X 線回折実験によって得られた $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ ガラスの全相関関数 $T(r)$:
(a) $x = 0$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.5$.