

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government	MLF Experimental Report 提出日(Date of Report) 2023/12/12
課題番号(Project No.) 2017PM0004 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) 2018/02/01 -05

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>本研究は、iMATERIA (BL20) の回折データを用いた、結晶 PDF 解析技術を構築することを目的とする。結晶 PDF 解析技術を構築することで、応用上重要な固体内をイオンが高速で拡散する、固体電解質材料のイオン導電メカニズムの全貌解明に寄与することが期待される。</p> <p>代表的なイオン導電体(LGPs, Thio-LISICON、ガーネット、ペロブスカイト系等)の回折データを取得したうえで、S(Q)データを作成して PDF 解析へと繋げていく。特に本課題では、温度変化させた回折データを取得して、温度に依存したイオン導電機構を解明するための、基礎的な技術開発を目指す。</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>代表的なリチウム系固体電解質である $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.20$) 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、V-cell および V-rod を測定した。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>試料はバナジウム容器に密閉し、BL20 の中温冷凍機(ホットステージ)を使って、300 — 750K の温度範囲で $1\sim 42 \text{ \AA}^{-1}$ の Qレンジの回折データを測定した。ビームサイズは試料内を完浴するようにするため、$20(\text{H}) \times 5(\text{W})\text{mm}^2$ とした。データ処理は、特殊環境バンクの SEML バンクを用い、BL20 に設置された ana01 計算機上で行った。</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.

300, 450, および 750 K における $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.20$) の回折データを取得した。初期検討として、得られた回折データの妥当性検証を行った。各測定温度における背面バンクのデータに対して、リートベルト構造解析を行った。初期の構造モデルとしては、J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 438 に掲載された、同組成の 300 K における解析結果を用いた。300 K における解析が良好なフィッティングデータを与えたため、実施した 300 K のリートベルト解析結果を初期モデルとして、450, 750 K のデータの構造解析を進めた。

図 1 に $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.20$) および、既報の $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.05$) の格子定数を温度に対してプロットした図を示す。300 K における格子定数は a, c ともに $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.20$) $>$ $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\delta = 0.05$) であった。 $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ の格子定数は δ に依存して変化して、 $\delta = 0$ から 0.50 の範囲で δ の増大により膨張することが報告されている。そのため、今回測定した試料および回折測定条件における再現性が確認された。また、両組成ともに温度に依存して格子定数が増大し、典型的な熱膨張の挙動を示している。このことから、各温度における回折データには PDF 解析を行うための十分な妥当性があることが分かった。今後は、2016PM0003 課題で確立した $S(Q)$ データ作成システムを適用して、各温度におけるイオン導電材料の PDF 解析を進める。

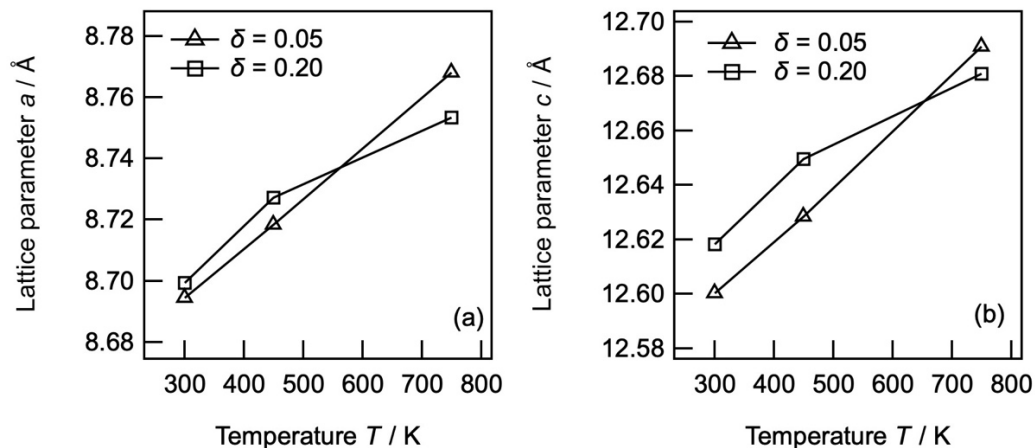


Figure 1. Temperature dependence of the lattice parameters a (a) and c (b) for the tetragonal $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ crystal lattice from 300 to 750 K.

4. 結論(Conclusions)

結晶 PDF 解析技術を構築するため、中温冷凍機(ホットステージ)を使って、固体電解質およびリファレンス試料の中性子散乱データを取得した。 $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ 試料については、300, 450, 750 K の 3 温度条件の回折データを取得し、リートベルト結晶構造解析を行った。格子定数の組成依存性や、温度依存性について検討を行い、良質な回折データが取得できたことが確認できた。各温度におけるリートベルト法や MEM による平均構造解析に加えて、PDF 解析を進めることで、イオン導電メカニズムおよびその温度依存性の解明に近づくと期待できる。