

超イオン伝導体 $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ 非平衡結晶の構造研究Structural study of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ superionic conductive nonequilibrium crystals

小野寺 陽平¹⁾ 森 一広²⁾ 福永 俊晴²⁾ 井川 直樹³⁾ 深澤 裕³⁾
 Yohei ONODERA Kazuhiro MORI Toshiharu FUKUNAGA Naoki IGAWA Hiroshi FUKAZAWA

¹⁾京大院工 ²⁾京大原子炉 ³⁾原子力機構

超イオン伝導体として高いイオン伝導性を示し、リチウムイオン二次電池への応用が期待されている $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶について、高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) において中性子回折実験を行った。今後はリートベルト法による精密結晶構造解析を予定している。

キーワード：中性子回折、超イオン伝導体、固体電解質、リートベルト解析

1. 目的

リチウムイオン二次電池の全固体化は、電池の安全性の観点から極めて重要である。メカニカルアロイング法を用いて合成した $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスは、 $x=70$ の組成においては 240~300°C での熱処理によりガラスから非平衡結晶に変化することが知られている[1]。この非平衡結晶の電気伝導度は室温で $\sim 10^{-8}$ S/cm まで到達し、ガラス状態よりも一桁高い電気伝導度を示す。さらに近年、 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ という組成で作製された非平衡結晶が広い電位範囲で安定に作動することが発見され、応用を目的とした電池の試作が試みられている[2]。しかしながら、「なぜガラスから非平衡結晶に変化することで電気伝導度が急激に上昇するのか？」という根源的な理由については十分に理解がされていない。本研究は、 ^7Li 同位元素置換を施した $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶について粉末中性子回折実験を行い、精密結晶構造解析を行うことでリチウムイオンの存在位置を正確に決定し、リチウムイオンの伝導機構を解明することを目的とした。

2. 方法

粉末中性子回折実験は、日本原子力開発研究機構 JRR-3 に設置されている高分解能粉末中性子回折装置 HRPD で行った。 $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶試料は高い吸湿性を示すため、バナジウム製の密閉セルに封入した。また、入射中性子の波長は 1.82334Å である。得られた粉末中性子回折データについてリートベルト解析を行い、構造パラメータの精密化を行う。リートベルト解析には、回折パターンフィッティングソフト RIETAN-2000 を用いる。

3. 研究成果

粉末中性子回折実験によって、 $(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶の中性子回折データを $3^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$ の散乱角において得ることに成功した。 ^7Li 同位元素置換を施すことによって高い S/N 比で得られたデータは、リートベルト解析に充分適用可能な精度だと考えられる。

4. 結論・考察

高分解能粉末中性子回折装置 HRPD において、 $(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶についての粉末中性子回折実験を行った。今後、回折パターンフィッティングソフト RIETAN-2000 を用いたリートベルト解析を行い、各結晶構造パラメータの精密化を行う。優れたリチウムイオン伝導性と電気化学的安定性を持つ $(^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{67}(\text{P}_2\text{O}_5)_3$ 非平衡結晶のリチウムイオン伝導機構を解明することにより、さらに優れたリチウムイオン伝導物質の発見に繋がることが期待される。

5. 引用(参照)文献等

[1] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* 17 (2005) 918.

[2] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1282.