

(様式第 5 号)

NASICON 型リチウムイオン伝導体の精密構造解析 Structure refinement of NASICON-type lithium ion conductor

山田 博俊, 中村 太希
Hirotoshi Yamada, Taiki Nakamura

長崎大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagasaki University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

放射光 X 線回折を用いて、NASICON 型リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) の構造解析を行った。大気曝露／非曝露の違いにより、イオン伝導性に違いが見られ、格子定数に違いが見られることがわかった。

(English)

NASICON-type lithium ion conductor, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), was subjected to structural analysis by synchrotron X-ray diffraction. LATP exhibited change in lattice parameters induced by exposure to air.

2. 背景と目的

リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体二次電池は、安全性・信頼性に優れ、高エネルギー密度が期待できることから、従来の二次電池に代わる次世代二次電池の一つとして期待されている。また、固体電解質は、液体系電解質と異なり、高温で電解質の揮発・分解がおこらず、低温でもイオン伝導性の急激な低下を示さないことから、低温～高温まで幅広い温度域で作動する電池が可能となる。

NASICON 型結晶構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) は、室温付近で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 付近の比較的高いイオン伝導性を示す材料であるが、低温特性に関する報告はない。申請者は $100 \sim -70^\circ\text{C}$ の温度領域で、リチウムイオン伝導性を精査したところ、図 1 に示すように $40 \sim -10^\circ\text{C}$ 付近でヒステリシスが観測された（図 1△および▲：LATP-air）。さらに構造変化を伴う相転移の可能性を調べるため、 $50 \sim -25^\circ\text{C}$ において実験室の XRD により結晶構造の変化を調べたが、有意な差は確認できなかった。また DSC においても潜熱はみられなかった。一方で、 180°C で乾燥させた試料を用いると、イオン伝導率の温度依存性にヒステリシスは見られず、全体的に導電率は低下

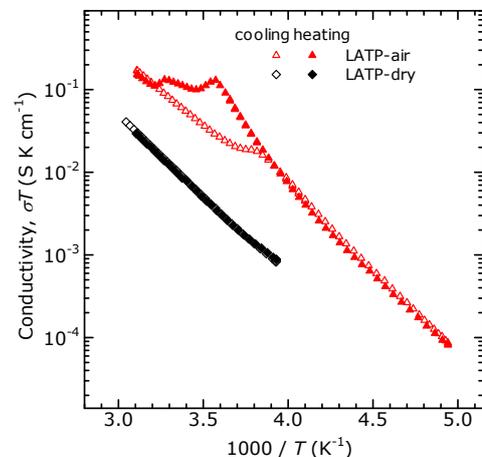


図 1. LATP のイオン導電率の温度依存性。大気に曝された試料(LATP-air)と乾燥した試料(LATP-dry)の比較。

した (図 1◇および◆ : L ATP-dry)。

これまで実験室の XRD で分析した結果では、構造の変化や異相の出現は確認できず、格子定数も、一見増減が見られるものの、誤差が大きく、判断は困難であり、またイオン伝導性との相関もはっきりしていない。実験室の XRD 装置では、S/N および分解能に限界があり、精密な構造解析を行うことは困難である。

そこで本課題では、高分解能かつ高 S/N 比のデータが得られる放射光 X 線を用いた X 線回折による精密な構造解析を目的とする。本実験課題では、温度を変えた粉末 X 線回折測定を行い、得られたデータを Rietveld 法により構造精密化し、次の 3 つを明らかにする。

- ・不純物/異相の確認
- ・空間群の確定
- ・格子定数、原子位置パラメータの同定 (特に酸素原子)

温度による変化を調べ、イオン導電率のヒステリシスの原因を明らかにし、昇温時に高イオン伝導率を示す機構を解明する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は市販の L ATP 粉末 (豊島製作所 (株) 製) を用いた。大気に曝露した試料 (L ATP-air) および 180°C で一晚真空乾燥した試料 (L ATP-dry) を用意し、ガラスキャピラリ (直径 0.2 mm, リンデマンガラス製) に封入し、N₂ ガス吹付型温度制御装置により、55, 25, -15°C に制御した。入射 X 線の波長は 1.0 Å とした。回折線はイメージングプレートに 25~30 分露光し、回折強度を一次元化した。波長および装置関数の校正には、標準試料として Si (NIST 640e) を用いた。

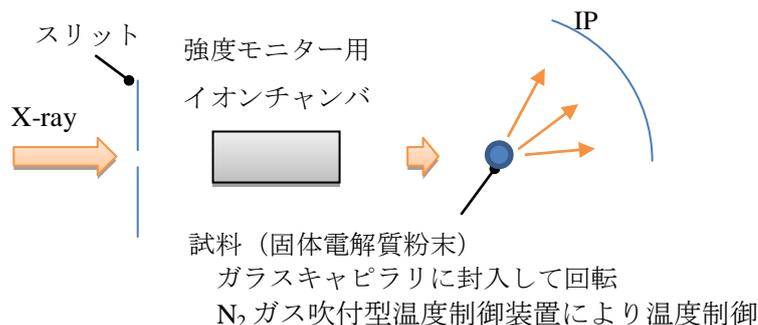


図 2. 測定装置のレイアウト。

測定データは Rietveld 法解析ソフトウェア Rietan-FP を用いて解析し、格子定数および原子位置等を求めた。

4. 実験結果と考察

図 3 に 25°C で測定した L ATP-air の XRD プロファイル (抜粋) を示す。回折プロファイルは非対称であり、格子定数が異なる 2 つの相からなるモデルによって妥当な解析結果を得た。これは市販試料に Al 組成が異なる 2 つの相が存在していることを示唆する。この分裂は非常にわずかであり、放射光 XRD の高い分解能によって分離・確認することができた。また図 4 に、大気曝露による格子定数 (a 軸) の違いを示す。わずかではあるが、大気曝露により、 a 軸方向の収縮と c 軸方向の伸張が示唆された。しかし、2 相を含み、かつ、それぞれの相の組成が正確にわかっていないことから、原子位置や原子変位パラメータの精密化には至らなかった。

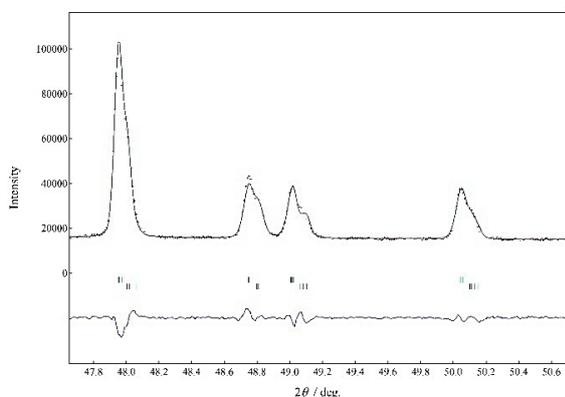


図 3. L ATP-air(25°C)の放射光 XRD プロファイルおよび解析結果。

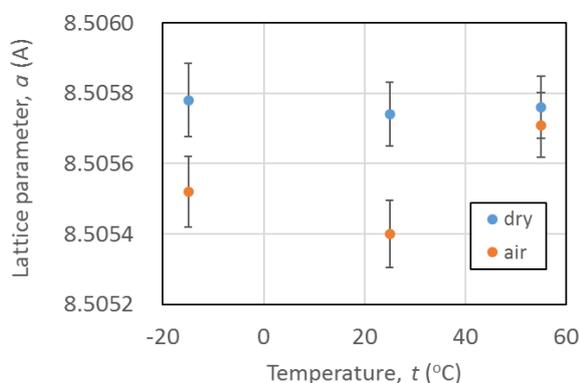


図 4. L ATP の大気曝露による格子定数(a 軸のみ)の変化。

5. 今後の課題

構造パラメータを精密化するため、単一組成の試料を調整し、放射光 XRD を行う必要がある。単一組成の試料を得るため、市販の試料ではなく、固相法により合成を行い、組成については ICP 発光分光分析により求める。単一相の確認は、実験室 XRD で Ge(220) 2 結晶モノクロメータを用いることで、高分解能のデータを収集することで行う。

6. 参考文献

- 1) R. Hongahally Basappa, T. Ito, T. Morimura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, H. Yamada, *J. Power Sources* **363** (2017) 145-152.
- 2) R. Hongahally Basappa, T. Ito, H. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A666-A671.
- 3) H. Yamada, T. Ito, R. Hongahally Basappa, *Electrochimica Acta* **222** (2016) 648-656.
- 4) H. Yamada, K. Takemoto, *Solid State Ionics* **285** (2016) 41-46.
- 5) H. Yamada, D. Tsunoe, S. Shiraishi, G. Isomichi, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015), 5412-5419.
- 6) H. Yamada, I. Saruwatari, N. Kuwata, J. Kawamura, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 23845-23852.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)
リチウムイオン伝導体, NASICON 型固体電解質, X 線回折

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2020年 3月)