

NASICON型リチウムイオン伝導体の精密構造解析

山田 博俊、中村 太希
長崎大学

1. はじめに

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ほとんどなく、低温での構造解析についても一例があるのみで、十分な検討がなされていない^[1]。

筆者は $100 \sim -70^\circ\text{C}$ 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 中の Δ

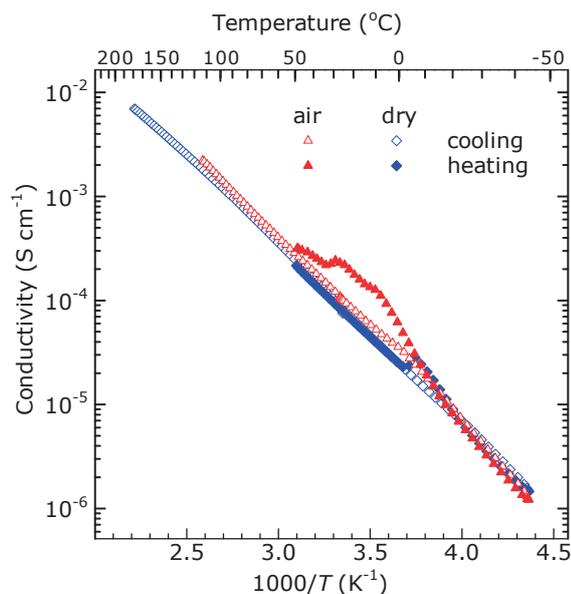


図 1. LATP のイオン導電率の温度依存性。大気に曝された試料 (LATP-air) と乾燥した試料 (LATP-dry) の比較。

および \blacktriangle : 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、イオン導電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した(図 1 中の \diamond および \blacklozenge : LATP-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なかった。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った。そこで本研究では、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した。本課題では、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た。格子定数、原子位置パラメータ (特に酸素原子) の温度依存性を精査し、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。

2. 実験

2-1 試料

試料は固相法により作製した LATP 粉末を用いた。 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を化学量論組成となるように秤量し、ボールミルで混合した。 400°C で仮焼したのち、乳鉢で粉碎し、大気中で 900°C にて 4 時間焼成し、LATP を得た。

大気曝露の影響を調べるため、純酸素中で焼成した試料 (LATP-dry) と LATP-dry を大気中で 2 週間保管した試料 (LATP-air) を用意した。

2-2 実験方法

結晶構造は、放射光X線回折（九州シンクロトロン光研究センター、BL15、 $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ）によって得られたプロファイルをRietveld法により解析した。測定に

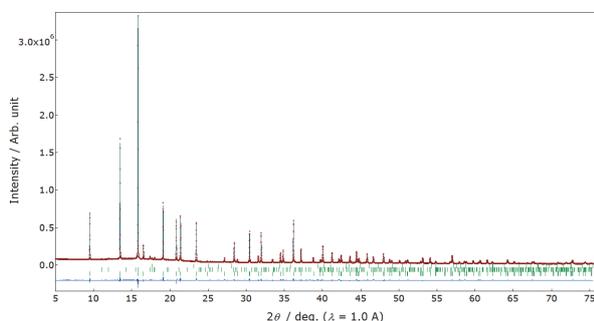


図2. L ATP-air (25°C, heating)のXRDプロファイルとRietveld解析によるフィッティング結果。

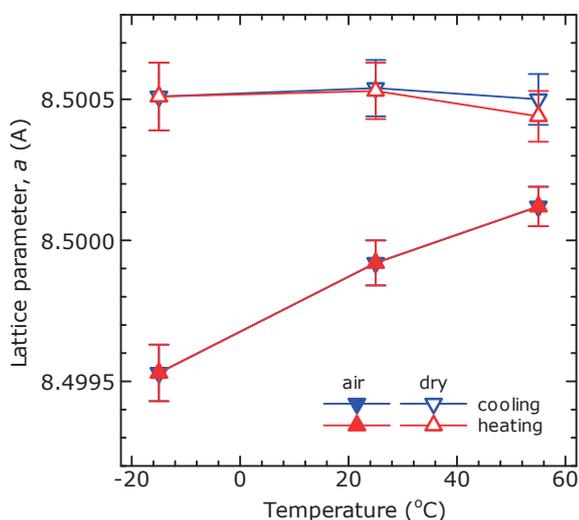


図3. L ATPの格子定数(a 軸のみ)。

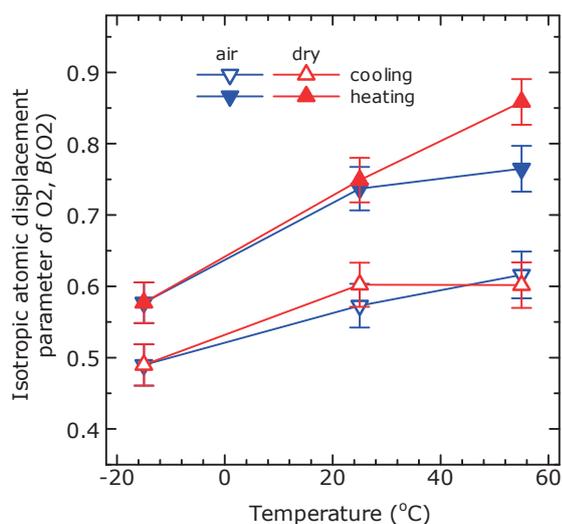


図4. L ATPのO2サイトにある酸素原子の等方性原子変位因子。

は、L ATP-dry、L ATP-airそれぞれの試料をガラスキャピラリ（直径0.2 mm、リンデマンガラス製）に封入し、 N_2 ガス吹付型温度制御装置により、所定の温度で5分間保持した後に測定を行った。温度履歴を調べるため、測定温度は、 $55^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow -15^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C} \rightarrow 55^\circ\text{C}$ の順に制御した。回折線はイメージングプレートに25~30分露光して記録し、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。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。

3. 結果及び考察

図2にL ATP-air (25°C、昇温過程)のXRDプロファイルとRietveld法によるフィッティング結果を示す。解析にはわずかに含まれる不純物 (LiTiPO_5 、 TiO_2)を考慮した(格子定数は固定)。残差が非常に小さく、良質の測定・良好な解析ができていことがわかる。他の試料・測定においても、統計精度の高い回折データが得られ、解析の結果、 R_{wp} : 2.47 ~ 2.65%、 R_{B} : 2.60 ~ 2.97%と十分に小さな R 因子を得た。いずれの試料においても、結晶構造は菱面体晶系 ($R\bar{3}c$)のNASICON型構造であった。しかし、わずかながらも大気曝露・非曝露試料の間で差も確認することができた。格子定数は、 a 軸、 c 軸ともに、大気曝露し

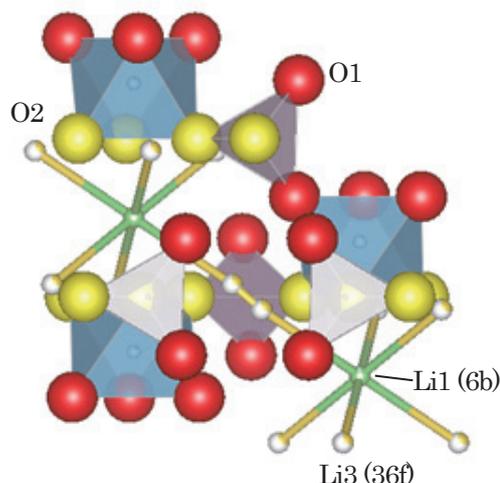


図5. L ATPの構造モデル。大きい球(赤と黄)は酸素原子O1およびO2。小さい球(緑と橙)はLi1およびLi3。

た試料よりも、乾燥した試料のほうがわずかに大きかった(図3)。大気非曝露試料は、*a*軸長の温度依存性がほとんどないのに対し、大気曝露試料は低温になるにつれ、*a*軸長は減少した。

また、大気曝露することで、Li1(6b)に配位した酸素原子(O2サイト)の等方性原子変位パラメータが大きくなることがわかった(図4)。O2サイトの酸素原子は、図5に示されるように、Li1サイトにあるリチウムイオンが隣接するLi3サイトに移動する際のボトルネックを形成している。O2サイトの酸素原子の変位の増加は、リチウムイオンが拡散しやすくなったと考えられる。

リチウムのような軽元素はX線の散乱断面積が小さいため、リチウムイオンの位置の精密な解析は困難とされているが、Li3(36f)サイトに対しては、比較的精度の高い解析を行うことができた。大気曝露した試料では、Li3(36f)の位置がO1イオンの一つに引き付けられており、より屈曲した伝導経路を形成していることが示唆された。さらに、36fサイト同士が離れていることから、隣接するサイトの両方を同時にLiが占有することが可能である。さらに、36fサイトは三次元的なネットワークを形成していた。以上のことから、大気曝露した試料の方が、イオン伝導には有利な構造であると考えられる。

大気曝露により構造変化が生じることがわかったが、機構については、十分な考察には至っていない。大気曝露により、粒子表面にLiが引き付けられ、粒内のLi濃度が低下することがわかっている²⁾。濃度低下により、Li1サイトの占有率が減少し、空孔が導入されたことでイオン伝導性が向上したと考えられる。また、イオン伝導のヒステリシスについても、解明できておらず、リチウムイオン空孔の秩序化が影響しているのではないかと推察される。

4. まとめ

放射光X線回折を用いることで、NASICON型リチウムイオン伝導体の構造のわずかな変化を捉えることに成功した。特に、大気曝露によって構造およびイオン伝導性に変化が生じるという結果は、科学的に興味深いだけでなく、実用上・プロセス上も重要な知

見である。

今回の結果では、構造の変化を確認できたが、イオン伝導挙動との相関を調べるには、リチウムイオン自身の占有率、位置を同定する必要がある。リチウムにも高感度である中性子線回折などと今回の放射光X線回折の結果を相補的に用いて解析を行うことで、現象のより詳細な機構解明につながると期待される。

参考文献

- [1] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García-Alvarado, J. Sanz, “Structural Factors That Enhance Lithium Mobility in Fast-Ion $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) Conductors Investigated by Neutron Diffraction in the Temperature Range 100–500 K”, *Inorg. Chem.* **52**, 9290-9296 (2013).
- [2] H. Yamada, K. Takemoto, “Local structure and composition change at surface of lithium-ion conducting solid electrolyte”, *Solid State Ionics*, **285**, 41-46 (2016).