

(様式第5号)

通電焼結により作製した固体電解質の放射光 X 線回折 Synchrotron X-ray Diffraction of Solid Electrolyte Prepared by Spark Plasma Sintering

山田 博俊, ホンガハリー・バサッパ ラジェンドウラ
Hirotoshi Yamada, Rajendra Hongahally Basappa

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（トライアルユースを除く）。
- ※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）

ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ を通電焼結によって緻密化した。放射光 X 線を用いたペレットの X 線回折を行い、局所的な構造を調べた。XRD プロファイルからは、焼結の際の一軸加圧により、歪みが生じていることがわかった。

(English)

Garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ was densified by Spark Plasma Sintering (SPS) technique. Synchrotron XRD of sintered pellets was conducted to study local structure, which indicated the distortion of crystalline lattice due to the uni-axial pressure on SPS.

2. 背景と目的

限られたエネルギーを効率的に活用するために、電源系統に二次電池を組み込んだシステムの開発が盛んである。小型電子機器用に普及したりチウムイオン二次電池を大型化・高容量化する研究がなされているが、LIB は可燃性の有機液体電解質を用いるため、消防法により危険物に指定されている。これに対し、セラミックス系固体電解質を用いた全固体型二次電池は安全性・信頼性に優れた次世代蓄電池の一つとして期待されている。近年、酸化物系のリチウムイオン伝導体としてガーネット類似構造を有する化合物群 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等) が、その高いイオン伝導性と優れた電気化学的安定性により注目を集めている。高いイオン伝導性を発現するためには、高温 (1200°C 以上) で長時間 (10 時間以上) 焼結させる必要があるが、申請者らは、通電焼結法 (Spark Plasma Sintering, SPS) を用いることで、比較的低温 (1000°C 以下) かつ短時間 (10 分) で高い緻密性を有する焼結体を得ることに成功している。通電焼結により作製した緻密成型体の X 線回折を行ったところ、ガーネット型構造に由来するプロファイルが得られるものの、Rietveld 解析による構造精密化には成功しておらず、結晶格子の歪みが予想されている [1,2]。SPS を実用化するには、得られる試料の結晶構造、微細構造、組成などについて精査し、イオン伝導性との相関を解明する必要がある。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

ガーネット型構造を有する $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ を SPS により焼結させたペレット (直径 10 mm) を作

製した。ペレット表面および断面のX線回折を測定した。断面は、ペレットを切断した物を用いた。表面および断面を研磨紙により研磨し、さらにダイヤモンドスラリーで研磨した。X線回折として、実験室X線回折および放射光X線回折を用いた $2\theta/\theta$ スキャン（ステップ 0.02° ）を行う。実験室X線回折においては、SmartLab（Rigaku製、 $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.5418\text{\AA})$ 、45 kV、200 mA、Soller Slit: 5° 、PSA: 0.5° 、グラファイトモノクロメータ使用）を用いた。焼結体表面のX線回折を行い、Rietveld解析および残留応力測定（側傾法）を行った。放射光X線回折においては、九州シンクロトロン光研究センターの具有ビームラインBL15を用いた。測定波長は 1.54\AA （8.0 keV）とした。焼結体の局所構造を調べるため、ビームサイズを横幅 0.5 mm に絞り（縦幅は 2 mm ）、ペレットの表面の中心部、周縁部、ペレット断面の中心部、周縁部に対してX線回折測定を行った（図1参照）。

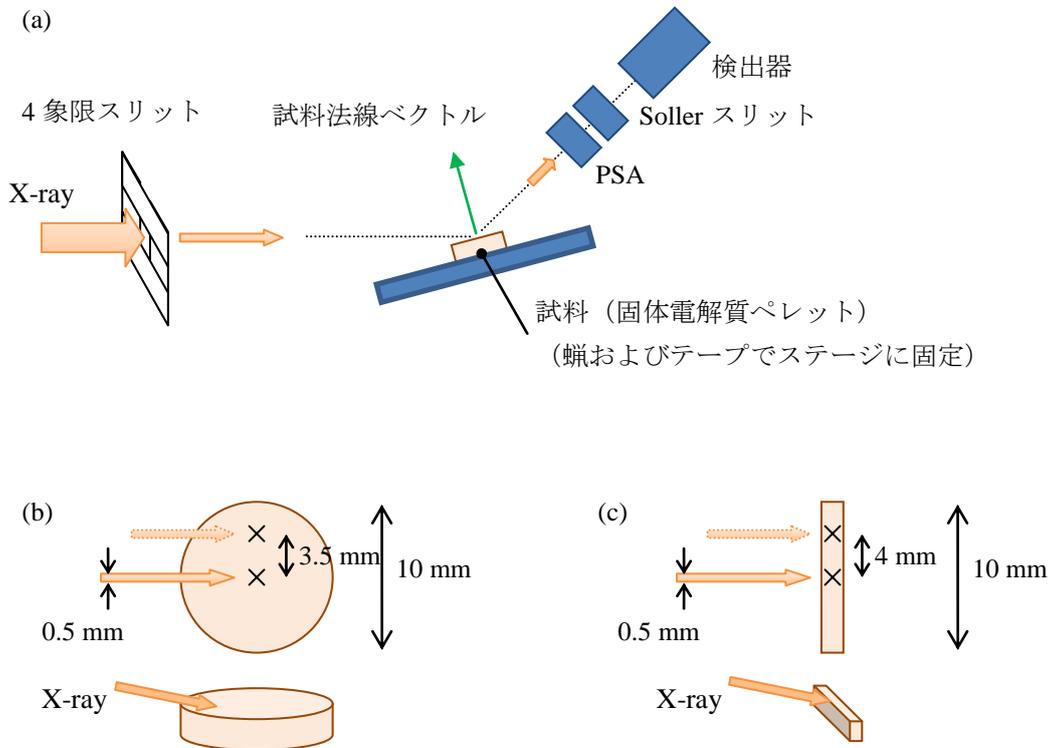


図 1. (a)X 線回折測定のレイアウト, (b)分析位置（表面）, (c)分析位置（断面）

4. 実験結果と考察

図 2 に各分析点における XRD 測定結果を示す。図 2(a)は XRD プロファイルを示す。格子定数は、ペレット表面において約 0.02% 大きな値を示した。これは通電焼結の際の一軸加圧方向に圧縮応力が働き、歪んだためと考えられる。ガーネット型構造のヤング率は、Yu らによれば、 $E [1\ 0\ 0] = 135.6\text{ GPa}$ 、 $E [1\ 1\ 0] = 159.6\text{ GPa}$ 、 $E [1\ 1\ 1] = 169.6\text{ GPa}$ のように面方位によって異なる [3]。

このため、同じ応力に対しても、面方位によって歪量に差が生じる。このため、Rietveld 解析による構造精密化が困難であったと考えられる。

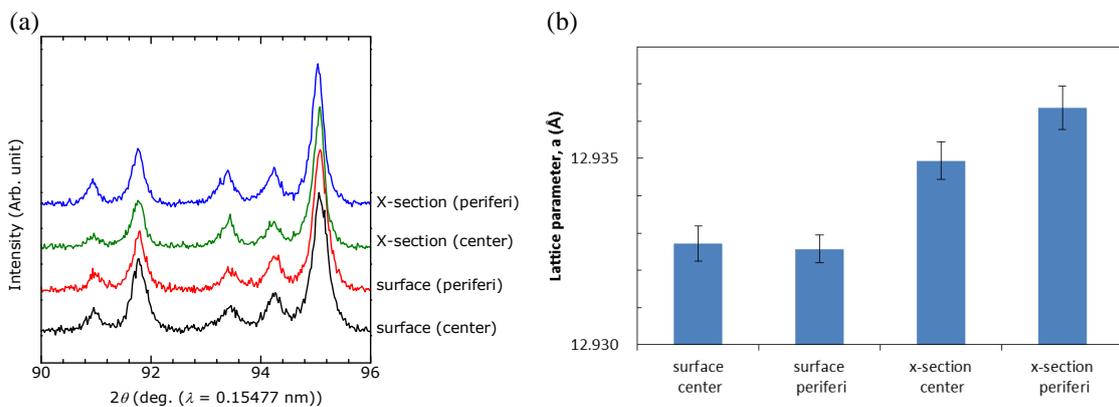


図 2. (a)各分析点における X 線回折プロファイル。(b)各分析点からもとめた格子定数。

5. 今後の課題

ペレットの応力解析を行い、局所歪みとイオン伝導性の相関を明らかにする。

6. 参考文献

- [1] M. Botros, et al., *J. Power Sources* **309** (2016) 108-115.
- [2] H. Yamada, et al., *Electrochim. Acta*, *in press*.
- [3] S. Yu, et al., *Chem. Mater.* **28** (2016) 197-206.

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)

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
- ・通電焼結
- ・全固体電池

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(2016年度実施課題は2018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：2017年 12月)