

(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、格子定数および原子（特に酸素原子）の原子変位パラメータ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 as well as atom displacement parameters (especially oxygen atoms) 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

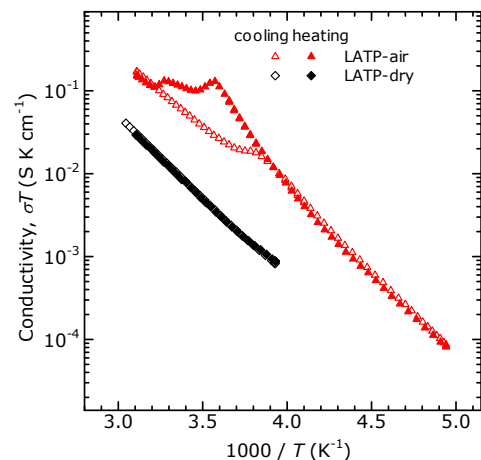


図 1. LATP のイオン導電率の温度依存性。大気に曝された試料(LATP-air)と乾燥した試料(LATP-dry)の比較。

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◇および◆：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。前回（1709085R），市販のLATP粉末試料を用いたところ，格子定数がわずかに異なる2相からなることが判明した。そこで本実験では，固相法により合成した試料を用意した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は固相法により作製したLATP粉末を用いた。純酸素中で焼成した試料(LATP-dry)およびLATP-dryを大気中で2週間保管した試料を用意し，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。

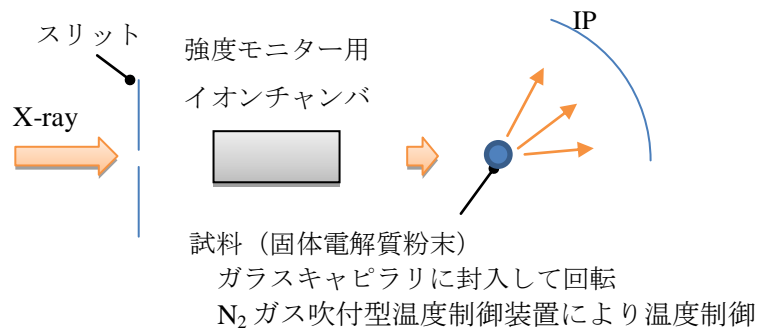


図2. 測定装置のレイアウト。

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LATP-dryのXRDプロファイルおよびRietveld法によりフィッティングを行った結果を示す。フィッティングの残差は $R_{wp} = 2.47\%$ ， $R_B = 2.60\%$ であり，良質なデータが得られ，良好な解析が行うことができた。また図4に，大気曝露による酸素(O₂)の原子変位パラメータBの違いを示す。大気曝露により，原子変位パラメータの値が増加していることが明らかになった。この酸素原子はリチウムイオンに配位していることから，イオンの運動性が上昇し，イオン伝導性が向上したと考えられる。

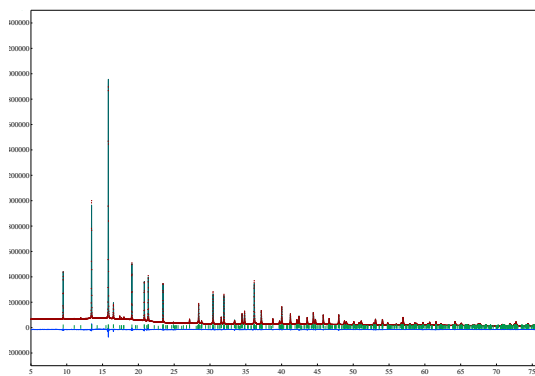


図3. LATP-dry(25°C)の放射光XRDプロファイルおよび解析結果。

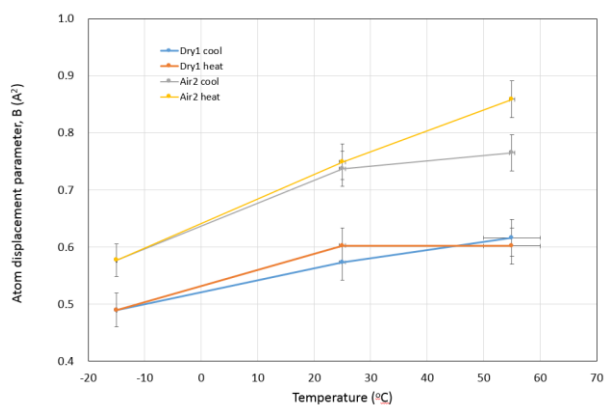


図4. LATPの大気曝露による格子定数(a軸のみ)の変化。

5. 今後の課題

大気曝露による構造変化およびイオン伝導性変化のモデルを構築し、必要に応じて検証するための実験を行う。

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：2018年10月見込み)