



酸化物固体電解質の結晶構造解析

矢島 健, 島 颯一, 越田 耕平
名古屋大学

キーワード：全固体電池, 酸化物固体電解質

1. 背景と研究目的

次世代電池と目される全固体リチウムイオン二次電池の実用化には、高い安全性と高いイオン伝導率を両立した固体電解質材料の開発が必須である。とくに酸化物のリチウムイオン伝導体は化学的・電気化学的な安定性に優れた固体電解質として有望視されるがイオン伝導率が低く、そのイオン伝導率向上が課題である。高イオン伝導率の固体電解質を探索する上で、新物質探索が有効であることはもちろんであるが、既存物質に対する元素置換も有効である。例えば $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と、その Ti サイトを Al によって部分置換した $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (LATP) では、後者が 3 桁高いイオン伝導率を示すことが知られる。我々は、無置換の状態でも LATP と同等のイオン伝導率を示す酸化物のリチウムイオン伝導体 LiTa_2PO_8 ^[1] に着目し、その高イオン伝導化を目指して LiTa_2PO_8 の元素置換体の合成を行っている。本研究では、Ta サイトに W を固溶させた試料に対し、X 線結晶構造解析によって置換元素の占有率や、周囲の原子位置の変化など、置換元素が結晶構造に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実験内容

固溶体 $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{W}_x\text{PO}_8$ の多結晶粉末は固相反応法によって合成した。 Li_2CO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ を原料とし化学量論比にて混合し、大気中にて仮焼成後に 1050°C で本焼成を行った。この試料を十分に粉砕したものを、アモルファス SiO_2 とともに直径 0.2mm のボロシリケートガラス製キャピラリーに封入し、BL5S2 において波長 1.3476 \AA の条件で室温の X 線回折 (XRD) 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に $x=0.20$ 試料の放射光 XRD パターンと Rietveld 解析の結果を示す。得られた回折パターンは母体の LiTa_2PO_8 と同様の回折パターンを示し、明瞭な不純物ピークは見られなかった。このことは、純良な固溶体が形成されたことを意味する。この回折パターンに対し、 LiTa_2PO_8 の結晶構造をモデルとした Rietveld 解析を行った。隣接元素である W と Ta は占有率の精密化が困難であるため、占有率を $x=0.20$ に固定し、その他の構造パラメータについて精密化を行った。周囲の P や O の原子位置は大きな変化は無く、基本的には母体である LiTa_2PO_8 の結晶構造と同様に捉えて良いことが明らかとなった。

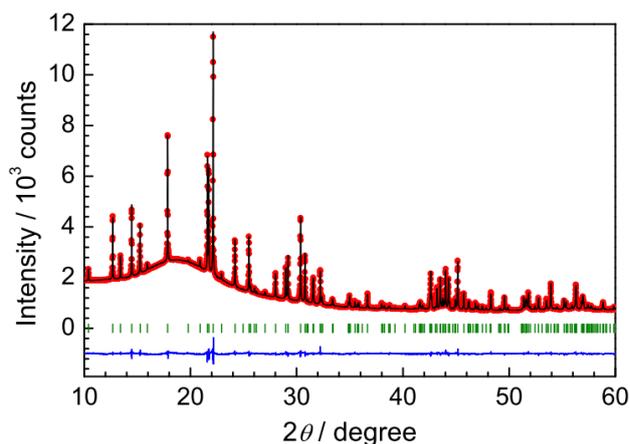


Fig.1 XRD パターンおよび Rietveld 解析結果.

4. 参考文献

[1] J. Kim, J. Kim, M. Avdeev, H. Yun, S. J. Kim, (2018). J. Mater. Chem. A, 6(45), 22478-22482.