



酸化物リチウムイオン伝導体の結晶構造解析

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。我々は、高い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。Ta サイトに W を固溶させた試料に対し、以前あいち SR で測定を行い、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の解明を試みたが、試料の質などの観点から十分な解析結果とはならなかった。そこで本研究では、より高品質な試料をもとにした測定から構造-物性相関の解明を目的とした。

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、直径 0.1 mm 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 1.34763 \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 解析を行った結果、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。しかし、Fig. 1 に見られるように、Bond Valence Energy Landscape (BVEL)には僅かながら変化が見られ、元素置換により各サイト間の活性化障壁が変化していることが示唆された。

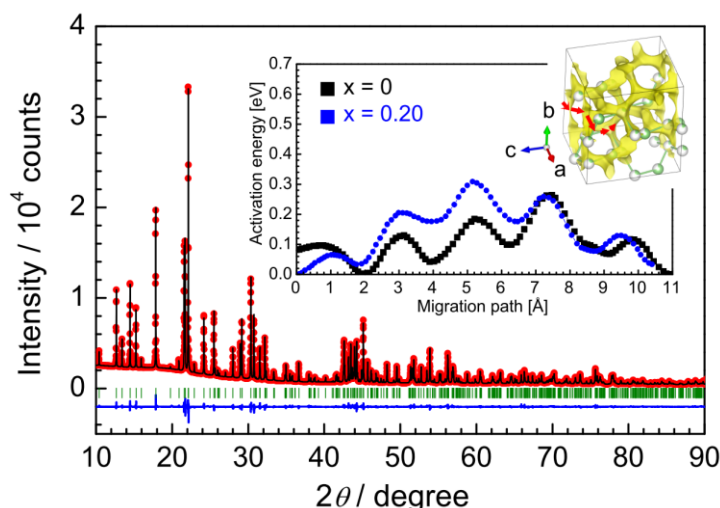


Fig.1 Rietveld 解析および BVEL の結果.

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.