

# Liイオン伝導体の精密構造解析

利用者 古谷龍也<sup>1</sup>、 今瀬肇<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>ソニー（株）、<sup>2</sup>茨城県企画部

## 1. 緒言

リチウム電池は他の電池に比べて単位質量あたりのエネルギー密度が格段に高いことから、種々の電子機器に幅広く用いられ、これからも主たる簡易エネルギー源となると考えられる。リチウム二次電池の電解質には現在、有機電解液が主として用いられている。しかしながら、有機電解液の使用にあたっては、安全性や環境場に対する信頼性などの種々の懸念事項が存在しており、そのため対策が検討されている。この電解液を今後、無機固体電解質に置き換えることが出来れば、安全性と信頼性の高い全固体電池の作製が可能である。そこで本研究では、全固体電池用固体電解質内におけるリチウムイオンの挙動を明らかにすることを念頭にするものである。

## 2. 目的

リチウム型無機系固体電解質では、固体内をリチウムイオンが拡散する事によりリチウムイオン伝導性を示す。さらなるリチウムイオン伝導性の向上にはリチウムイオンの位置や拡散経路を詳細に調べ、材料設計にフィードバックさせることが有効であると考えられる。そこで我々はX線回折では精密化が困難であったリチウムの位置やその拡散挙動を中性子回折によって調べ、その結果を基により高いリチウムイオン伝導率が得られるような材料の設計にフィードバックさせることを目的とする。

## 3. 実験

### 試料準備

ペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ は固相反応法で作製した。出発原料は $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ を用いた。回折強度を稼ぐために $\text{Li}_2\text{CO}_3$ については中性子吸収断面積が小さい $^7\text{Li}$ に同位体置換した試薬（和光純薬製）を用いた。また、 $\text{La}_2\text{O}_3$ は一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ となっていたため事前に1000 で12時間熱処理を行った。各原料を秤量の後、遊星型ボールミルで湿式混合し、大気中800（4時間）で前焼成の後、1150（28時間）焼成を行った。その後、13mm にプレス成形して1300（12時間）で焼結を行った。得られた多結晶焼結体を微粉砕して本中性子回折用試料とした。

### 高分解能粉末中性子回折装置HRPDによる測定

得られた粉末試料はバナジウムセル（10mm × 50mmH）に充填した。一般に試料に水分が含まれているとバックグラウンドが上昇する。それを防ぐために、本実験では試料を充填したバナジウムセルを乾燥ヘリウムガス置換したグローブバックの中でアルミニウム製のセル中に収めた上で、インジウム金属でシールし、極力、試料の吸湿を防いだ。使用した中性子線の波長は1.8229 であった。試料の測定時間は約4時間であり、1万カウント以上の回折強度が得られた。

## 4. 結果

得られた中性子回折データを基にリートベルト解析を行った。リートベルト解析用ソフトにはRIETAN-FP[1]、結晶構造の描画にはVESTA[2]を用いた。リートベルト解析に先だて、STRUCTURE TIDYによる結晶構造データの標準化を行った。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.05$ )の室温におけるリートベルト解析結果をFig.1、結晶構造図をFig.2に示す。空間群 $Cmmm$ (No.65)  $a = 7.72531(9)$   $b = 7.74726(9)$   $c = 7.78473(9)$   $\text{Li}$ を $2a$ サイトに置くことでフィッティングできた。

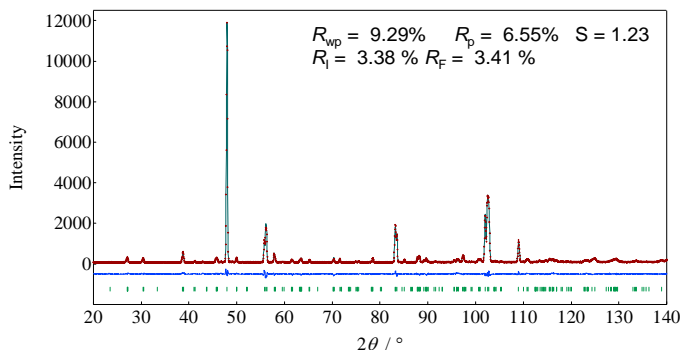


Fig.1 Rietveld refinement of  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.05$ )

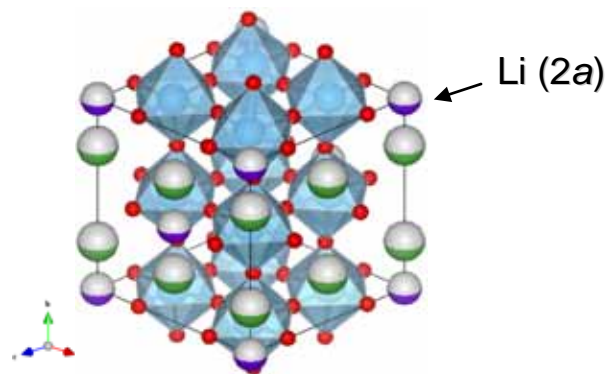


Fig.2 Crystal structure of  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.05$ )

## 5. まとめ

高分解能中性子回折装置：HRPDによる粉末中性子回折実験によって $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  の構造を精密に決定することが出来た。この過程で、X線回折法では決定が困難であったリチウムの原子位置を明らかにする事が出来た。この事は今後、本系材料設計を行う上で1つの重要な知見となりうる。

## 参考文献

- [1] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.
- [2] K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newsltt., No. 7 (2006) 106-119.