

重点産業利用課題報告書

課題番号：2007A1918

課題名：放射光粉末 X 線回折によるリチウムイオン伝導体の精密結晶構造解析

実験責任者所属機関及び氏名：ソニー(株) 古谷 龍也

使用ビームライン：BL02B2

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、種々の携帯用電子機器に広く用いられ、これからも主流となってくると考えられる。さらにリチウムイオン二次電池はハイブリッド自動車等、大型システムへの搭載が期待されている。リチウム二次電池の電解質には今のところ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、安全性が懸念されており、そのため対策が種々検討されている。この電解液を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が構成できる。この観点から近年、リチウムイオン伝導体（固体電解質）に関する研究が活発に行われている。リチウムイオン伝導体は試料調整方法や異種元素の置換量によりリチウムイオン伝導度に差が出る。われわれは試料間の微妙な機能差を調べるために単色で高輝度・高分解能の放射光 X 線を用いた分析を行いたい。放射光を用いた粉末回折法によりリチウムイオン伝導体の詳細な結晶構造を調べ、機能差が何に依存するかを明らかにし、材料設計にフィードバックさせることで、より高機能の材料の開発を目的としている。

実験

試料合成

ペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ は固相反応法で作製した。出発原料は La_2O_3 , Li_2CO_3 , TiO_2 を用いた。ここで La_2O_3 は一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ となっていたため事前に 1000°C 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°C (4 時間) で前焼成の後、 1150°C (28 時間) 焼成を行った。その後、 13mm ϕ にプレス成形して 1300°C (12 時間) で焼結を行った。得られた多結晶焼結体を微粉碎化して 0.3mm ϕ のガラスキャピラリーに充填させて粉末 X 線回折測定用試料とした。

測定方法と条件

ビームライン BL02B2 に設置されたデバイセラーカメラとイメージングプレートを用いて放射光 X 線回折実験を行った。入射 X 線の波長は 0.5\AA に調整し、NIST の標準試料である酸化セリウム (640c) を用いて波長校正を行ったところ校正後の波長は $0.49800(1)\text{\AA}$ であった。

解析

得られた回折データはプログラム RIETAN-FP[1] を用いてリートベルト解析を行った。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って、STRUCTURE TIDY による結晶構造データの標準化を行った。

結果

Fig.1 に室温 (300K) にて測定した $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) のリートベルト解析結果、Fig.2 に結晶構造図を示す。

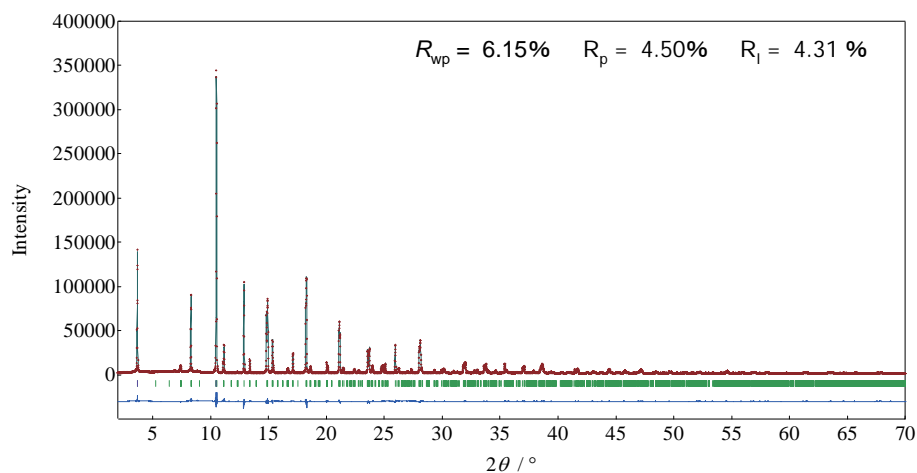


Fig.1 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) のリートベルト解析パターン

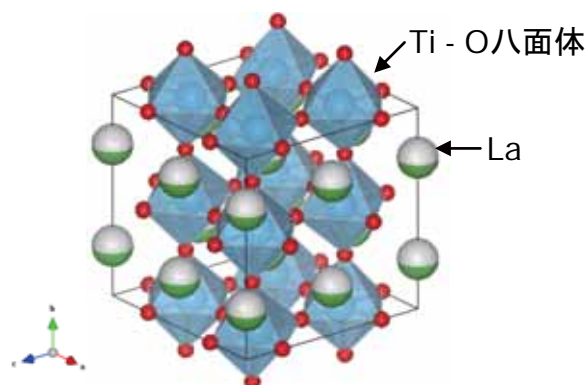


Fig.2 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) の結晶構造図

空間群 Cmmm (No.65) $a = 7.65012(7) \text{ \AA}$ $b = 7.67254(7) \text{ \AA}$ $c = 7.70881(7) \text{ \AA}$ 、Li 以外の各元素について、La1 は 4j サイト (0.0 0.2387(3) 0.5) , La2 は 4i サイト (0.0 0.2486(2) 0.0) , Ti は 8o サイト (0.2515(5) 0.0 0.2606(1)) , O1 は 8m サイト (0.25 0.25 0.2303(7)) , O2 は 4l サイト (0.0 0.5 0.2579(9)) , O3 は 4k サイト (0.0 0.0 0.211(1)) , O4 は 4h サイト (0.229(1) 0.0 0.5) , O5 は 4g サイト (0.267(1) 0.0 0.0) に置いた。

今後の展望

SPring-8 の強力な X 線源を利用することにより $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) の結晶構造を解析することが出来た。今後、リチウム原子位置も精密化できるようにさらなる解析が必要である。リチウム原子の位置の精密化には MEM (最大エントロピー法) /Rietveld 法により電子密度分布図か

らリチウム原子位置の解析を行う。Fig.3に $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) の電子密度分布を示す。最大エントロピー法による解析には PRIMA[3]を用いた。

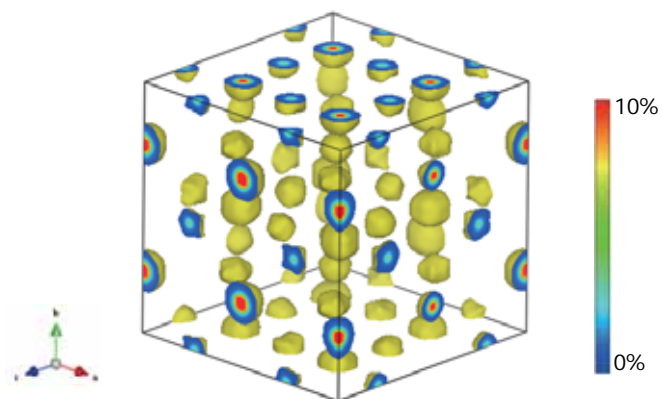


Fig.3 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) の三次元電子密度分布($4.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

リチウム原子の存在を示す電子密度は見られなかったが今後、リチウム置換量を多くした試料の解析によりリチウム原子を直接観察できるか否か試むか、また組成を変えた試料の電子密度を可視化することによりリチウム以外の元素の密度分布の変化の様子からリチウム元素位置の特定を試みる。

- [1] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.
- [2] K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett., No. 7 (2006) 106-119.
- [3] F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.