

「リチウム固体電解質の結晶構造解析」

1. 実施課題番号

2006A0248 (※)

2. 実験責任者

出光興産株式会社 中央研究所 島根 幸朗

3. 共同実験者

柴田 雅敏、清野 美勝、順毛 直 (出光興産)

4. 使用ビームライン

BL19B2

5. 実験結果

(1) 目的

弊社では、大阪府立大学との共同研究により、リチウム二次電池用としては、初めて実用レベルのイオン伝導度を達成した硫化物系固体電解質 (Li-P-S 系) の開発に成功した。この固体電解質は、新規な結晶構造を持つことを特徴とし、非晶質系固体電解質とは異なった優れた特性を持っている。高いイオン伝導度は、この新規な結晶構造に由来すると考えているが、その結晶構造は、現在のところ不明である。

そこで、SPring-8 放射光 X 線を利用した粉末 X 線回折構造解析により本結晶構造を決定し、結晶性固体電解質の高性能の起源を明確にすることを目的とした。

(2) X線回折測定

予備検討として、当固体電解質材料の結晶構造解析を実験室 X 線回折装置を用いて行った。それにより、当材料は、今までに報告例の無い新規結晶ピークを示す事が明らかとなった。予備的なリートベルト解析により、この結晶は、大きな格子定数を持ち、対称性が低いため、ピークの本数は多く、多くは重なり合っている状態になっていると予想されたため、実験室 X 線装置での分解能を最大に上げて測定したが、リートベルト解析により結晶構造を決定するに足りる分解能を持った回折データは得る事ができなかった。

そこで、今回、放射光 X 線を利用して高分解能なデータを得るために、以下の条件で測定を行った。

・光学系

Debye Sherrer Camera、イメージングプレート検出器

・X線波長

$\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ($E = 12.4 \text{ keV}$) および $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ ($E = 8.3 \text{ keV}$)

・測定温度

液体窒素気化ガス噴き付けにより冷却、温度範囲：100～300K

(3) 結果

初めに、測定面間隔範囲が広く測定できる X 線波長 1.0 Å において、原子の熱振動に由来するピークの広がり抑制するために 100~300K での測定を実施した。その結果を図 1 に示す。

各温度において、出現しているピークは基本的に同一であり、結晶相の転移は見られなかった。拡大図に見られるように、低温になるにつれて、ピークの高角度へのシフトが見られ、これは原子の熱振動の減少による結晶格子の縮小に対応していると考えられる。しかし、当初期待したピーク幅の減少は顕著に現れず、低温測定による分解能向上によるピークの分離は達成できなかった。

次に、X 線波長を 1.5 Å に変更した測定を実施した。この場合、測定面間隔範囲は狭くなるが、分解能の向上が見込まれる。その結果を図 2 に示す。

波長が 1.5 Å の場合でも、出現している主なピークを観測できる測定範囲であった。また、波長が 1.0 Å の場合と比較すると、ピーク同士が多少分離していると考えられるプロファイルであった。

今回の試料においては、波長 1.5 Å で測定した回折データが良好であると判断した。このデータを用いて、リートベルト解析を現在実施中である。

以上

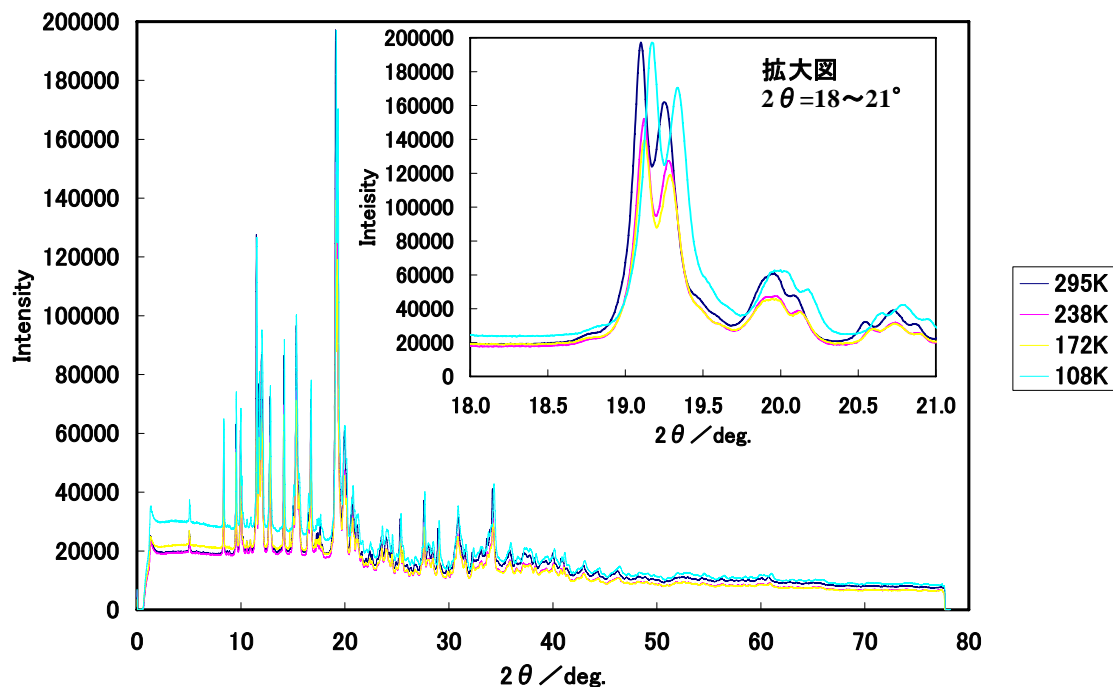


図 1 X 線回折パターンの温度変化

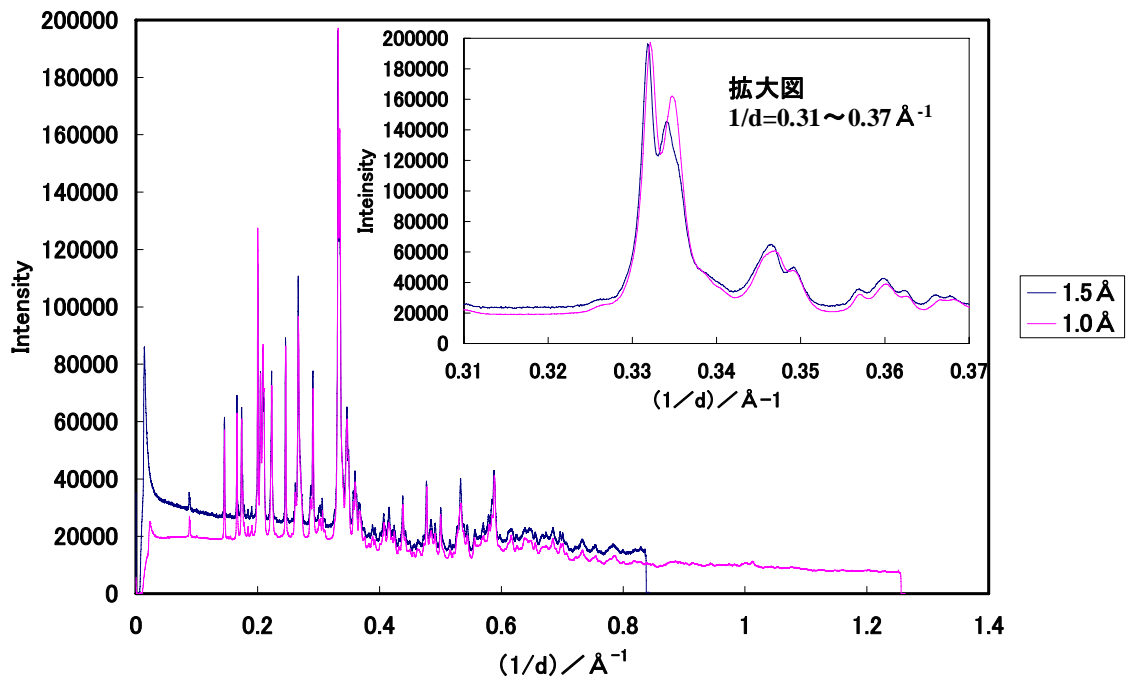


図2 X線回折パターン of X線波長による違い