

# 高 Li イオン伝導度を有するガーネット型酸化物の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Garnet-Type Oxide with High Li-ion Conductivity

野崎 洋<sup>a</sup>, 太田 慎吾<sup>a</sup>  
Hiroshi Nozaki<sup>a</sup>, Shingo Ohta<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)豊田中央研究所  
<sup>a</sup>TOYOTA CENTRAL R&D LABS.INC.

全固体型二次電池の Li イオン伝導体として期待される、ガーネット型酸化物の結晶構造解析を行った。その結果、変化させた Li 量の範囲では、空間群は  $Ia3d$  だった。また、Li 量が増えるに従って、線膨張係数は大きくなった。

キーワード： 二次電池, リチウム

## 背景と研究目的：

ハイブリッド自動車や電気自動車のさらなる性能向上のために、充放電可能ないわゆる 2 次電池の開発が急務となっている。既存のハイブリッド自動車をはじめとした電気を使用する製品では、ニッケル水素二次電池と Li イオン二次電池が主に使用されているが、液体の電解質を使用しているため、構成が複雑になるなどの問題を含んでいる。そこで、液体材料を用いない固体材料のみで構成された二次電池の開発が進められている。我々は、固体電解質として比較的高 Li 伝導度を有するガーネット型酸化物； $\text{Li}_5\text{ALa}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $A=\text{Ca, Sr, Ba, M}=\text{Nb, Ta}$ )の研究を進めている。A サイトと M サイトの元素をイオン半径の大きな元素で置換すると、いわゆるベガード則に従い格子定数が増加する。興味のあることに、格子定数が増加するにつれて、Li イオン伝導度も増加する [1]。さらに、格子定数の増加に伴い活性化エネルギーが減少し、Li イオン伝導体としての期待が持てる材料である [2]。我々は、Li ガーネット酸化物の基礎的な性質をおさえるために、Li 量と格子定数の温度依存性を調べた。

## 実験：

測定した試料は固相反応法により、 $\text{Li}_x\text{La}_3(\text{Zr,Nb})_2\text{O}_{12}$  ( $x=6.5\sim 7$ )の組成式で表わされる粉末試料を作成した。その粉末試料を直径 0.1mm の石英製キャピラリーに封入し、測定試料とした。X 線回折測定は、BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラを利用し、イメージングプレートで回折データを収集した。CeO<sub>2</sub> 標準試料 (NIST SRM 674b) により校正された測定波長は 0.7008Å だった。格子定数の温度依存性を測定するために試料温度を室温～200°C の間で、高温窒素ガス吹き付け装置により昇温した。温度は Si 標準試料 (NIST SRM 640b) を用いて校正した。図 1 に合成した試料の X 線回折パターンの一例を示す。全ての回折ピークは立方晶系の  $Ia3d$  で指数付けでき、不純物の少ない良質な試料であることがわかった。

## 結果および考察：

図 2 に Li を変化させた試料の格子定数の温度依存性を示す。Li 量が増大するにつれて格子定数が大きくなった。これは増大した Li を結晶中に収容するためと理解できる。また、温度が上昇するにつれて、X 線回折ピークが低角側にシフトした。これは格子定数が大きくなったことを示す。X 線回折ピークの位置から格子定数を求め、線膨張係数と Li 量の関係を調べた (図 3)。Li 量が増大するにつれて、線膨張係数は大きくなった。値としては、測定した x の範囲では、炭素鋼 ( $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) やステンレス鋼 SUS410 ( $10.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) より大きく、銅 ( $16.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) に近かった。

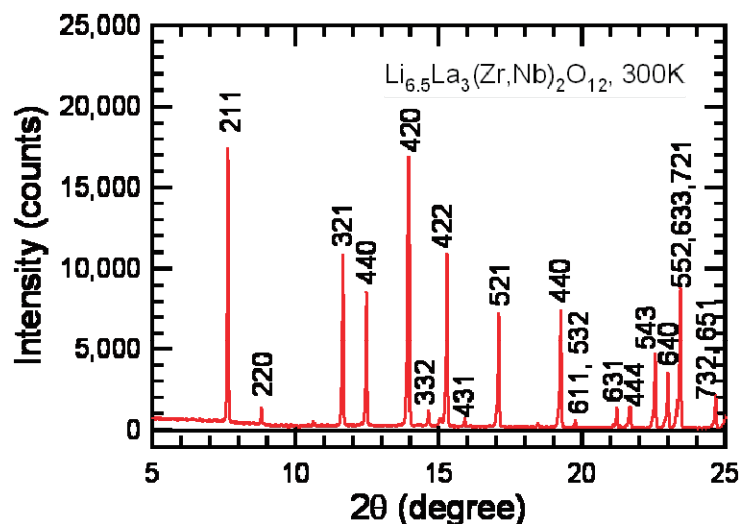


図 1.  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr,Nb})_2\text{O}_{12}$  の X 線回折パターン

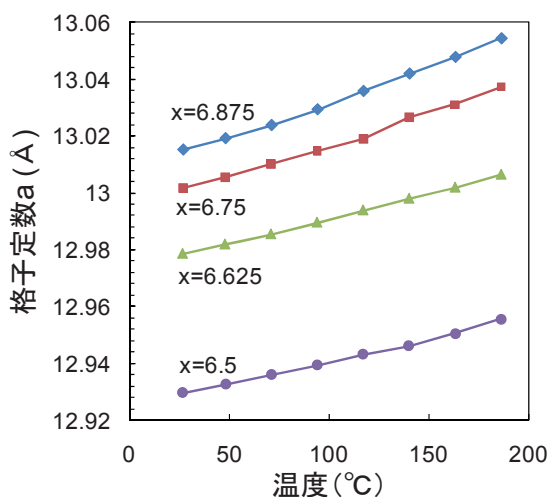


図 2. 格子定数の温度依存性

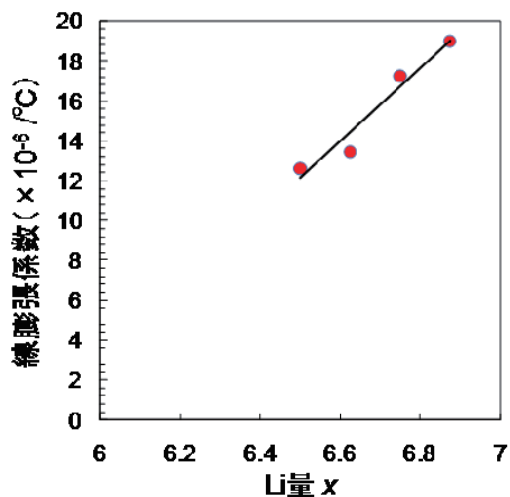


図 3. Li 量と線膨張係数の関係

今後の課題：

今後は、高 Li 伝導度を起源を探るために、詳細な Rietveld 解析を行い、Li の占有位置・占有率解析を行う。また、Li の情報を強調できる中性子回折のデータも併用しながら、MEM 解析を行うことで、Li イオンの伝導パスを明らかにして、本系の Li イオン伝導機構を明らかにし、さらに高い Li イオン伝導度を持つ材料の設計指針を得る。

参考文献：

- [1] V. Thangadurai, et al, J. Am. Ceram. Soc. 88, 411 (2005).
- [2] R. Murugan, et al, J. Electrochem. Soc. 155, A90 (2008).