

全固体電池の低コスト化・高出力化に向け創製された  
新規アルミノボレート系固体電解質の結晶構造解析  
Crystal Structural Analysis of Novel Alumino-borate Solid Electrolytes for  
Developing Low-cost and High-power All-solid-state Lithium-ion Battery

奥村 豊旗, 鹿野 昌弘, 小林 弘典  
Toyoki Okumura, Masahiro Shikano, Hironori Kobayashi

産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Sciences and Technology (AIST)

次世代蓄電池の一つである酸化物系全固体電池に適用するための新規アルミノボレート系リチウムイオン伝導体の開発に関連して、本課題ではその結晶構造解析を行った。その一つである  $Sr_{1-x/2}Li_xAl_2B_2O_7$  では、XRD プロファイルのリートベルト解析の結果、Li 置換量の増加に従って、アルミノボレート層間の広がり  $c$  軸格子定数の増大することが確認された。このことは、例えばその層間にリチウムイオンが置換していることを示唆しており、本系におけるリチウム導電パスを理解する上での指針が得られた。

キーワード： 全固体リチウムイオン電池、固体電解質、粉末 X 線回折、リートベルト解析

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池の使用可能用途の拡大、特にその大型化においては、より一層の安全性の確保が求められる。漏液等の問題のない固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発はその要望に応えうる一つの手段である。固体電解質材料は酸化物系と硫化物系に大別されるが、特に酸化物系は大気中で取り扱えるという利点から材料管理やその後のハンドリングが容易なため有望視されている。しかしその実現化には、1) 酸化物固体電解質バルクでのイオン伝導率を向上させること、2) 律速過程となることの多い電極/酸化物固体電解質の固固界面の反応速度を向上させること、3) 酸化物固体電解質自体のコスト・重量を低減すること、といった課題を克服する必要がある。アルミノボレート系固体電解質は、その化学組成と構造の特色からすでに 2)、3)

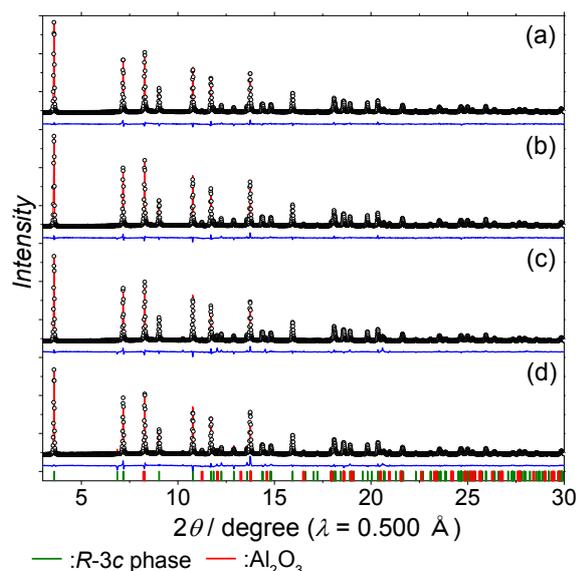


Fig. 1. Rietveld refinement results of  $Sr_{1-x/2}Li_xAl_2B_2O_7$  ( $x = 0.125$  (a),  $0.250$  (b),  $0.375$  (c),  $0.500$  (d)).

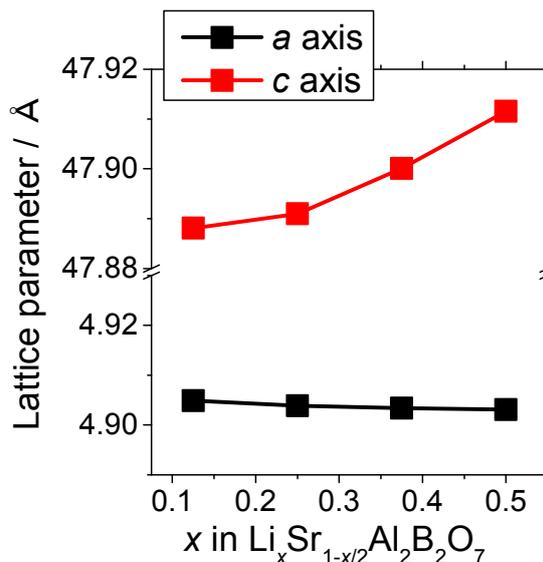


Fig. 2. Lattice parameters of  $Sr_{1-x/2}Li_xAl_2B_2O_7$  ( $x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.500$ ).

への解決方法が見込める新規材料であるが、一方、1)の課題を克服するためには、結晶構造解析による導電経路網の解析とそれに基づく設計指針の確立が不可避である。そこで、本課題では、次世代全固体電池に適用を考え、新たに創製したアルミノボレート系材料での結晶構造を放射光 XRD 測定より詳細に解析することを目的とした。

### 実験：

主に炭酸塩を中心とした出発原料を化学量論比で混合し、煅焼・成型・本焼成を施すことで、目的組成となる  $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Li}_x\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系、 $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Li}_x\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系、 $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系をそれぞれ合成した。各試料を少量ガラスキャピラリーに充填し測定試料とした。水分の影響を排除するため、取り扱いにはドライルームにて行った。キャピラリーは SPring-8/BL19B2 に備えつけの自動交換機にセットし、波長  $0.005\text{\AA}$  にて放射光 XRD 測定を試みた。

### 結果および考察：

Fig. 1 には  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Li}_x\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系における、放射光 XRD プロファイルとそのリートベルト解析結果を示す。微量のアルミナの不純物が検出されるものの、全てのプロファイルは空間群  $R-3c$  にて解析された。Fig. 2 に、解析の結果得られた、Li 量に対する格子定数の変化を示す。特に  $c$  軸の格子定数が Li 量増大に伴い膨張していることがわかった。また各原子座標から結合距離を算出した結果、Li 量が増加し Sr サイトに空孔が導入されるに従って、 $\text{SrO}_6$  層の原子間距離にはほとんど変化が見られず、アルミノボレート層の間隔が広がっているが明らかになった (Fig. 3(a))。このことより、リチウムイオンがアルミノボレート層間に挿入していることが推察された。今後はさらに、MEM 解析結果も合わせて検討することにより、リチウムイオン導電経路網を検証する予定である。

また、ビームタイムでは  $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系や  $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系についても測定を行った。これらの試料についてもリートベルト解析を行ったところ、プロファイルのピーク位置は空間群  $R-3c$  で同定されるものの、ピーク強度を最適化することには現段階では至っていない。Fig. 4 には一致したピーク位置より算出した  $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系での格子定数変化をまとめている。Ca/Sr 比の違いにより、イオン半径のより小さい Ca 量の多い試料において系統的に格子定数が減少していることがわかった。しかしながら  $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系では、式量当たりの Ca 量がより多い試料において信頼度定数 ( $R_{wp}$ ) が段階的に増大する傾向が見受けられた。これは、

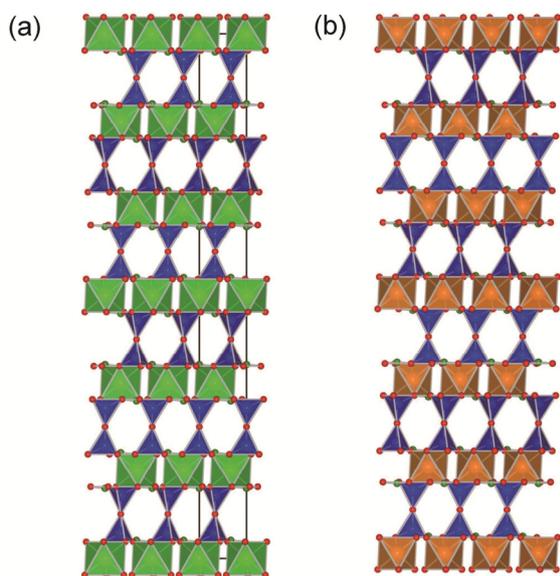


Fig. 3. Crystal structures of  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (a)<sup>1)</sup> and  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (b)<sup>2)</sup> reported by literatures. Green and brown octahedral represent  $\text{SrO}_6$  and  $\text{CaO}_6$ , blue tetrahedron and green triangle indicate  $\text{AlO}_4$  and  $\text{BO}_3$ , respectively.

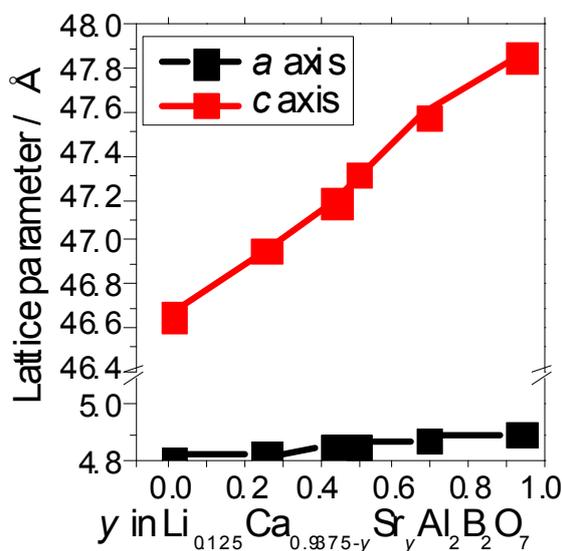


Fig. 4. Lattice parameters of  $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.250, 0.4375, 0.500, 0.6875, 0.9375$ ).

$\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系ではこれまでの報告と異なり、単位格子がより低い対称性を有する、もしくは各元素が異なるサイトにも占有しているためと考えられる。例えば、Al 原子周囲において O 原子が 4 配位すると考えていたが、さらに 6 配位の環境にも Al 原子が存在するためと予想している。このような配位環境の異なる Al サイトの存在は、その後測定した  $^{23}\text{Al}$  - NMR 測定において確認しており、今後より詳細に検討することで、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系や  $\text{Li}_{0.125}\text{Ca}_{0.9375-y}\text{Sr}_y\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  系においてもより詳細な結晶構造が理解できると考えている。

**参考文献：**

- [1] F. Lucas *et al.*, *Solid State Chem.*, **150**, 404 (2000).
- [2] K.-S. Chang *et al.*, *Mat. Res. Bulletin*, **33**, 299 (1998).