



# ハロゲン含有リチウムイオン伝導体の放射光 X 線回折

松浦 信介, 矢島 健  
名古屋大学

キーワード：全固体電池, 固体電解質

## 1. 背景と研究目的

全固体リチウムイオン二次電池は高い電力密度や安全性を実現可能な次世代電池と目されるが、高いイオン伝導率と高い可塑性を両立した固体電解質材料の開発が求められている。その有力材料として、塩化物イオンをはじめとするハロゲンを含むリチウムイオン伝導体が注目されている。中でも、近年発見されたリチウムニオブ酸塩化物は非常に高いイオン伝導率を示し、さらなる物質開発によってより高いイオン伝導率を示す物質の開発が期待されている。一般にリチウムニオブ酸塩化物は結晶相とアモルファス相の混合状態で得られる。本研究では、我々が合成したリチウムニオブ酸塩化物に対して、結晶相とアモルファス相の割合や結晶相の結晶性が加熱・冷却に対してどのように変化するかを X 線回折実験から明らかにすることを目的とした。混相状態や結晶性はイオン伝導率に密接に関わるため、それらが温度履歴によってどのように変化するかを解明することは固体電解質としての利用に向けて非常に重要である。

## 2. 実験内容

試料は LiOH および NbCl<sub>5</sub> を原料とし、ボールミルを用いたメカノケミカル法によって合成した。ボールミルは ZrO<sub>2</sub> ボールを用いて 500 rpm で 2 時間の条件で行った。得られた試料を直径 0.5mm の石英ガラス製キャピラリーに封入した。この試料に対し BL5S2 において波長 1.000 Å の条件で X 線回折 (XRD) 測定を行った。試料を室温でチェックした後、試料を昇温し 30°C ごとに 150°C までの回折パターンを測定を行った。なお各温度では測定前に 2 分間保持してから 2 分間 X 線に露光した。

## 3. 結果および考察

室温で得られた回折パターンは、アモルファス由来のハローピークに加えて、結晶由来の明瞭なピークが見られた。これらは、リチウムニオブ酸塩化物のパターンとよく整合した。回折ピークの線幅は指数に依存して異なることも既報と整合する。室温から 150°C まで試料を昇温し測定した XRD パターンは、いずれも室温と同様であり大きな構造変化がないことが分かった。しかし 110 および 101 反射の半値幅に着目すると、室温から 90°C まではほぼ一定の値をとる一方で、それ以降は昇温に従い、半値幅は減少する傾向が見られた。これは、メカノケミカル法による合成における機械的なストレスにより生じた欠陥などが昇温により減少し、結晶性が向上したためと考えられる。リチウムニオブ酸塩化物は準安定物質であり、高温で加熱することで分解することが知られる。本測定では測定前の保持時間や測定時間を含めても数分間の温度保持を行ったのみであり、このような短時間の熱処理であれば結晶性を制御可能であることが分かった。

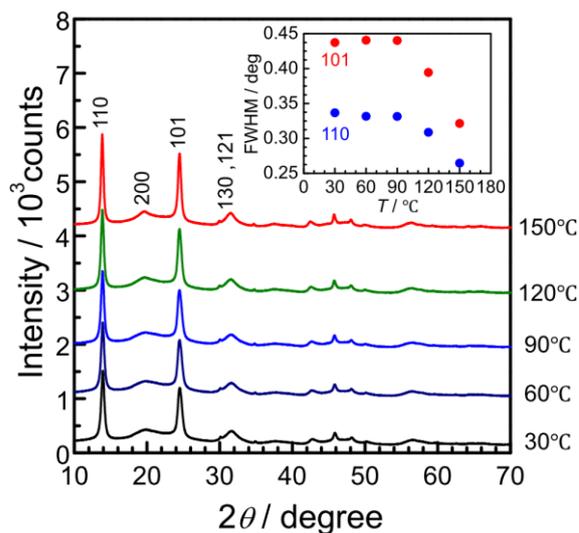


Fig.1. XRD パターンの温度依存性.