

# 格子の乱れを利用したリチウム含有酸化物の電気伝導特性の向上

大学院理工学域自然科学系 中村浩一

## 1. 目的

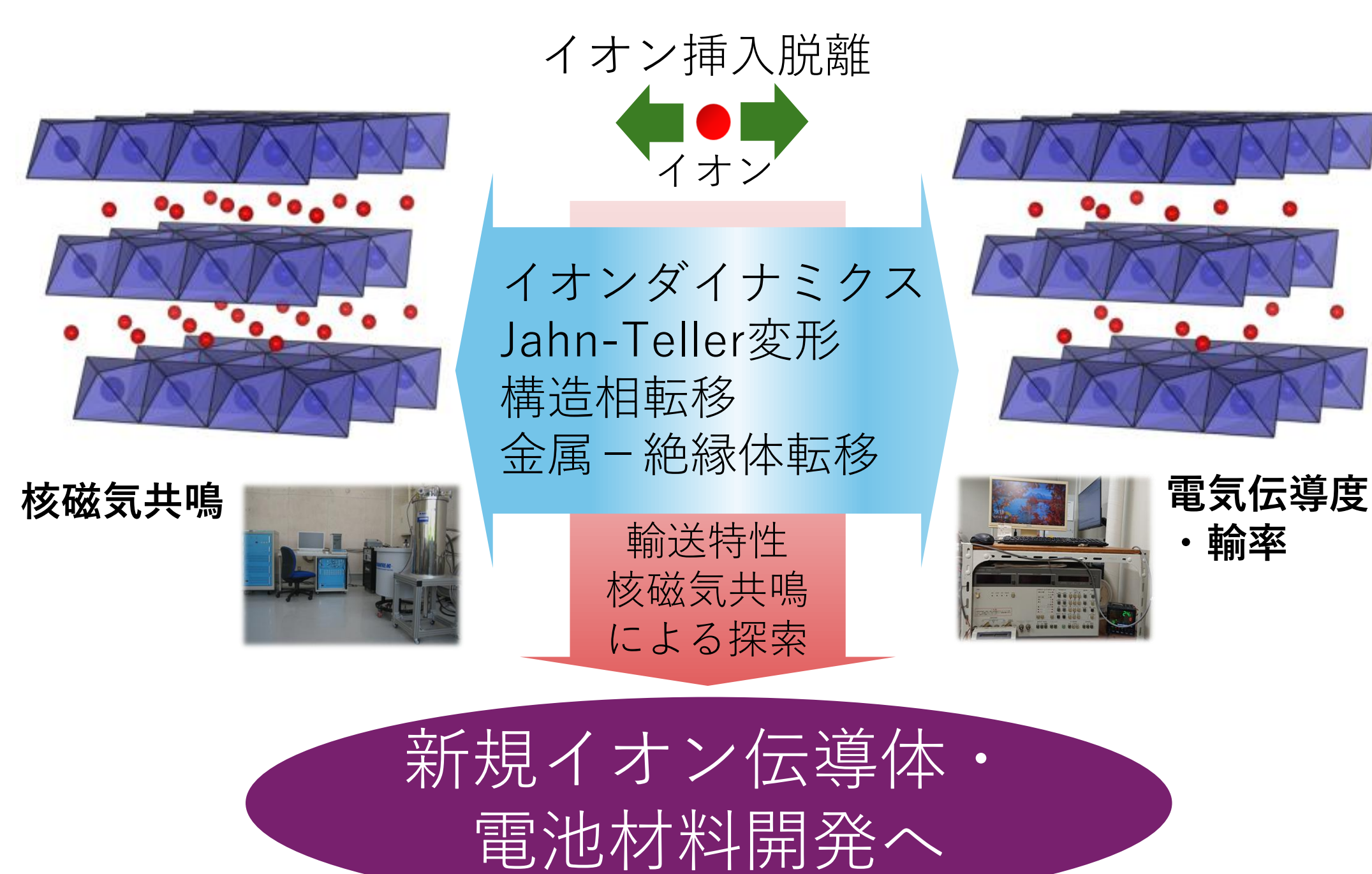
イオン2次電池の電極材料および固体電解質材料の結晶格子中に導入された格子ひずみとイオン拡散および電気伝導挙動の変化について知見を得る。

## 2. 研究の概要

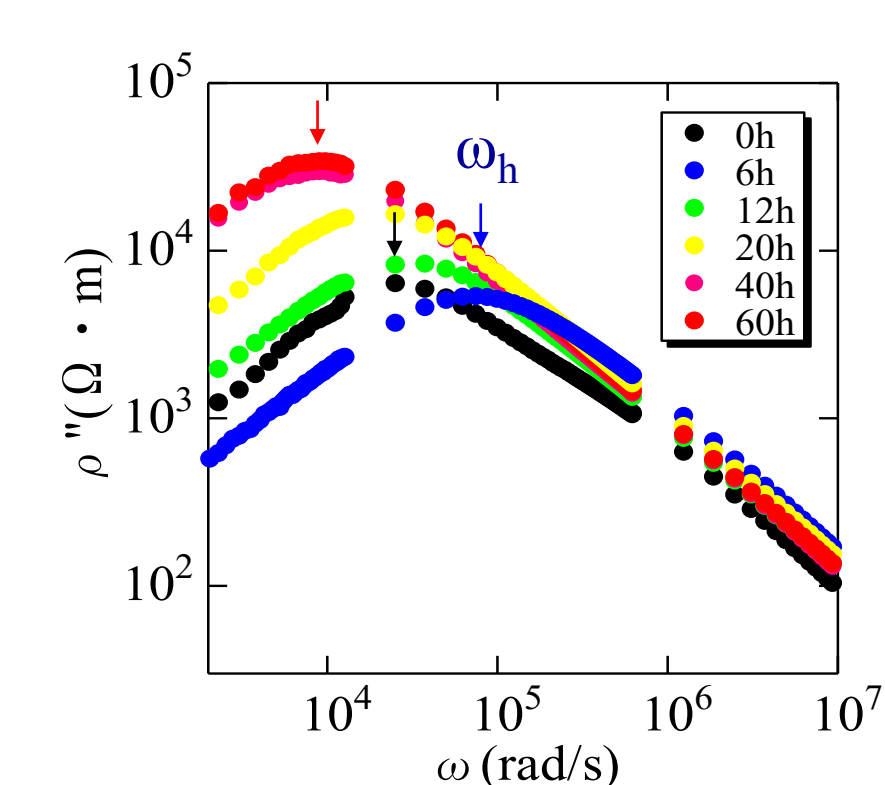
リチウムなどの可動イオンを含むある種の固体に格子ひずみが導入されるとイオン拡散が誘起されることがある。新規の電極材料開発は大変な困難をともなうが、格子ひずみにより誘起されるイオン拡散を利用すれば、本来電気伝導材料として不適な既知の材料であっても電気伝導性の発現や向上・制御などが可能になり、新規の電極材料および固体電解質材料の創出につながる可能性がある。

メカニカルミリング処理を施すことで結晶格子中に格子ひずみを導入した。ひずみ量はWilliamson-Hall法により解析し、格子ひずみ量と電気伝導特性の関係を調べた。

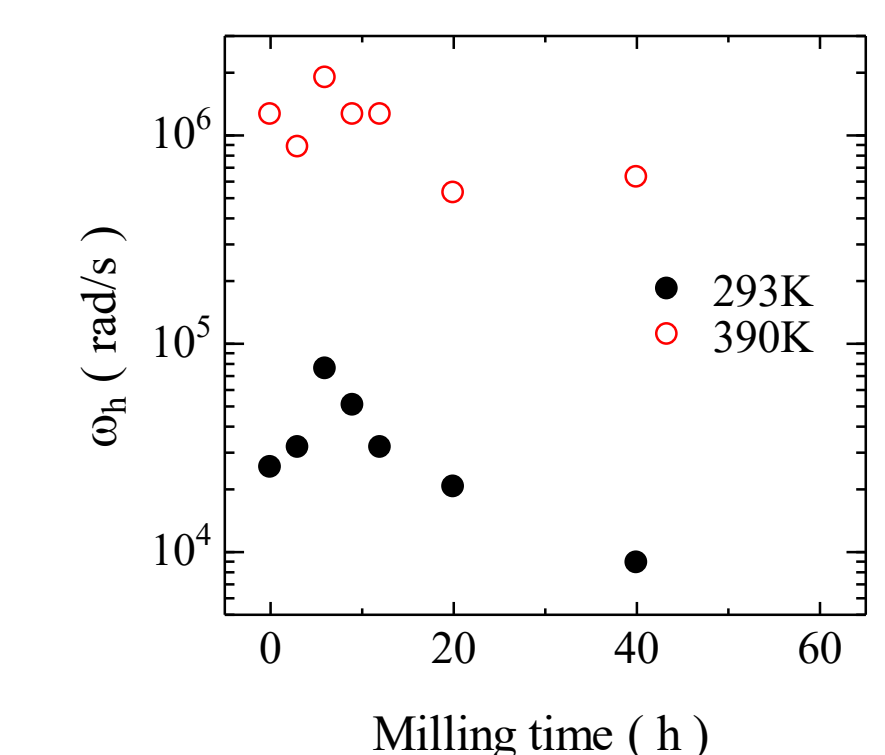
リチウム遷移金属酸化物を始めとする様々なイオン伝導体における物性探索



✓  $\text{LiCoO}_2$

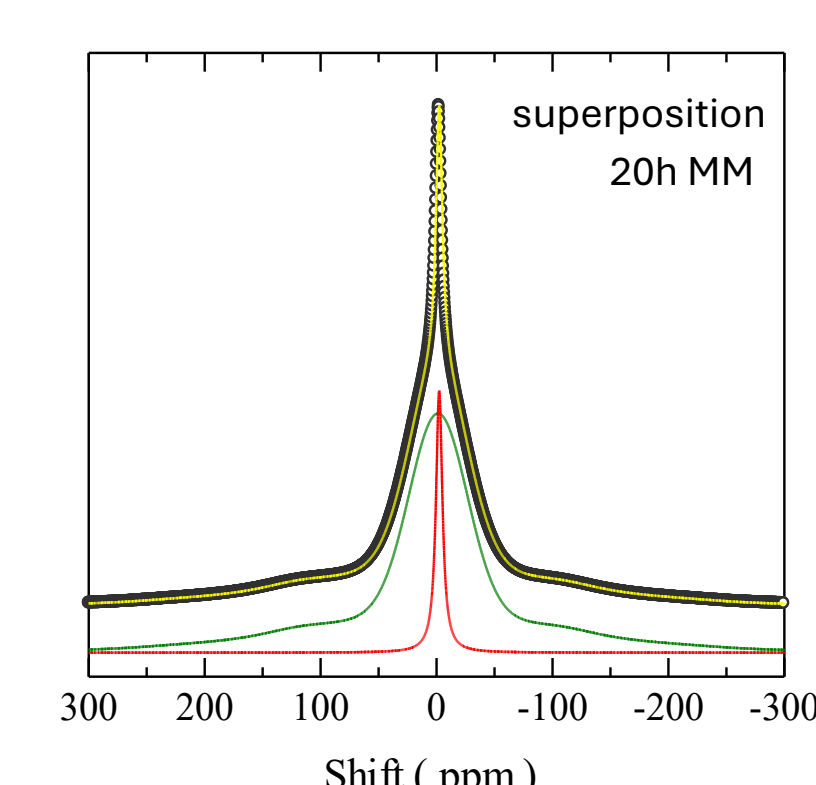


抵抗率の虚部のミリング時間依存性

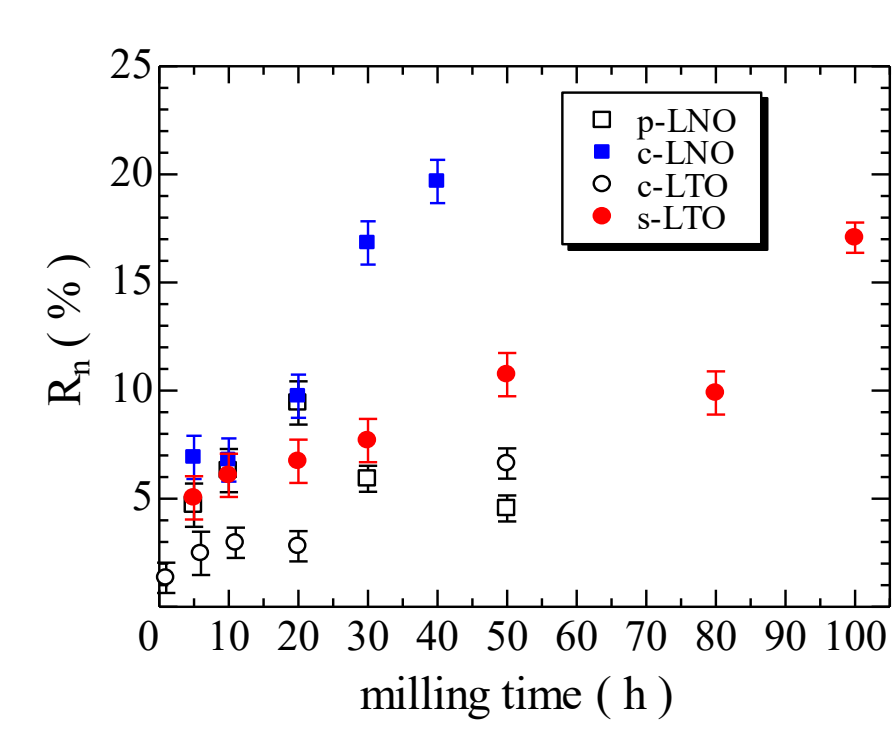


ホッピング周波数 $\omega_h$ のミリング時間依存性

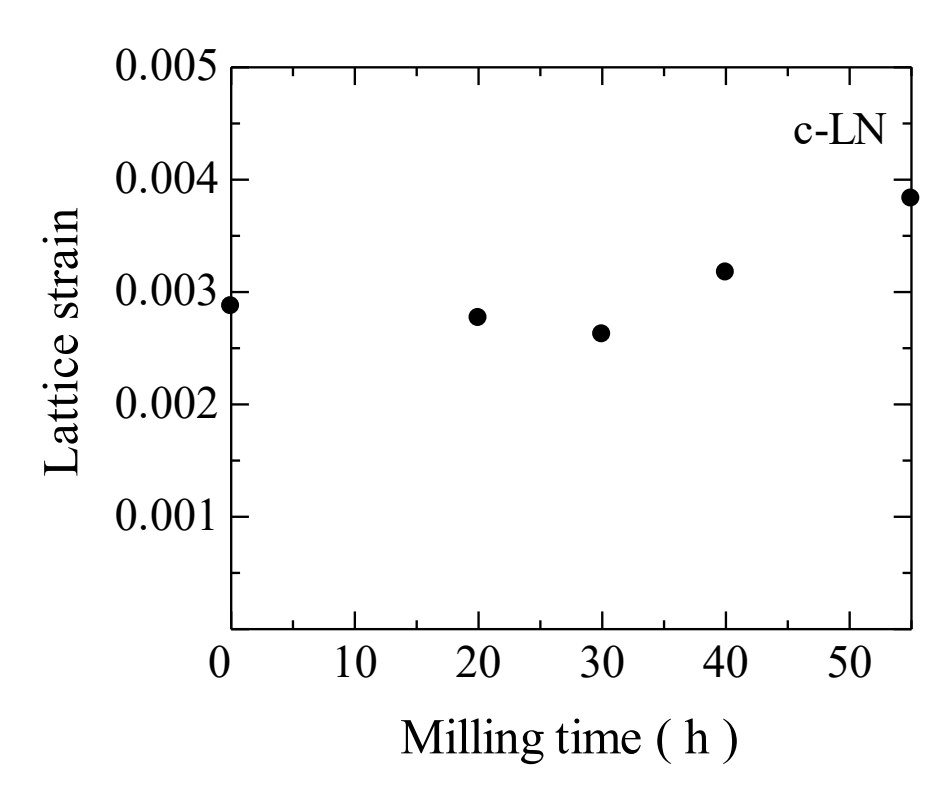
✓  $\text{LiNbO}_3$  (LN) と  $\text{LiTaO}_3$  (LT)



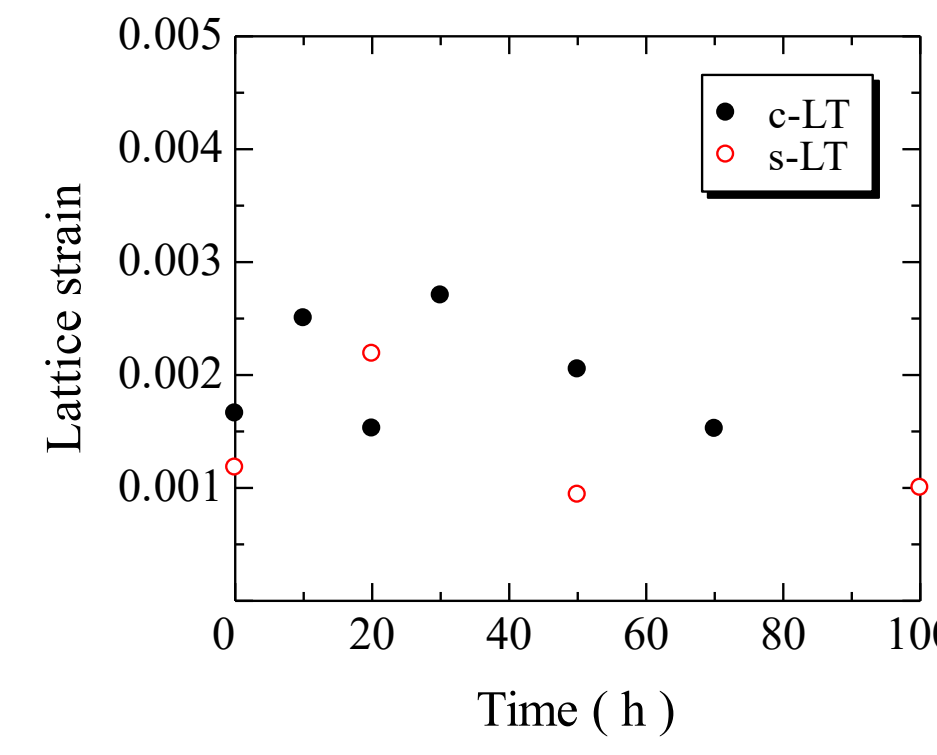
7Li NMR スペクトルの分解



LNおよびLTでの可動Li+イオンの割合



ミリング時間によるLNの格子ひずみ



ミリング時間によるLTの格子ひずみ

Williamson-Hall 法

XRDパターンから格子ひずみ解析

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \varepsilon \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$\beta$  : 半値幅

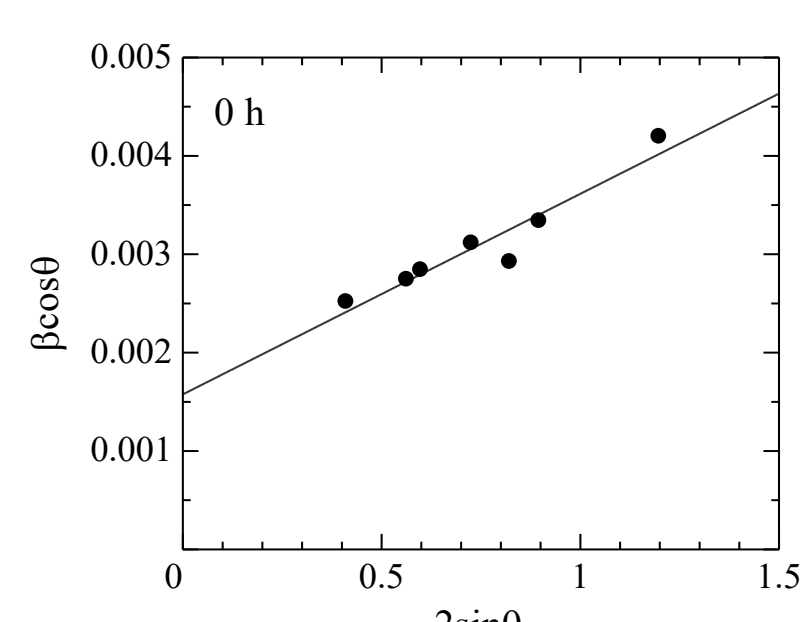
$\theta$  : 回折角

$\lambda$  : X線波長

$D$  : 結晶子サイズ

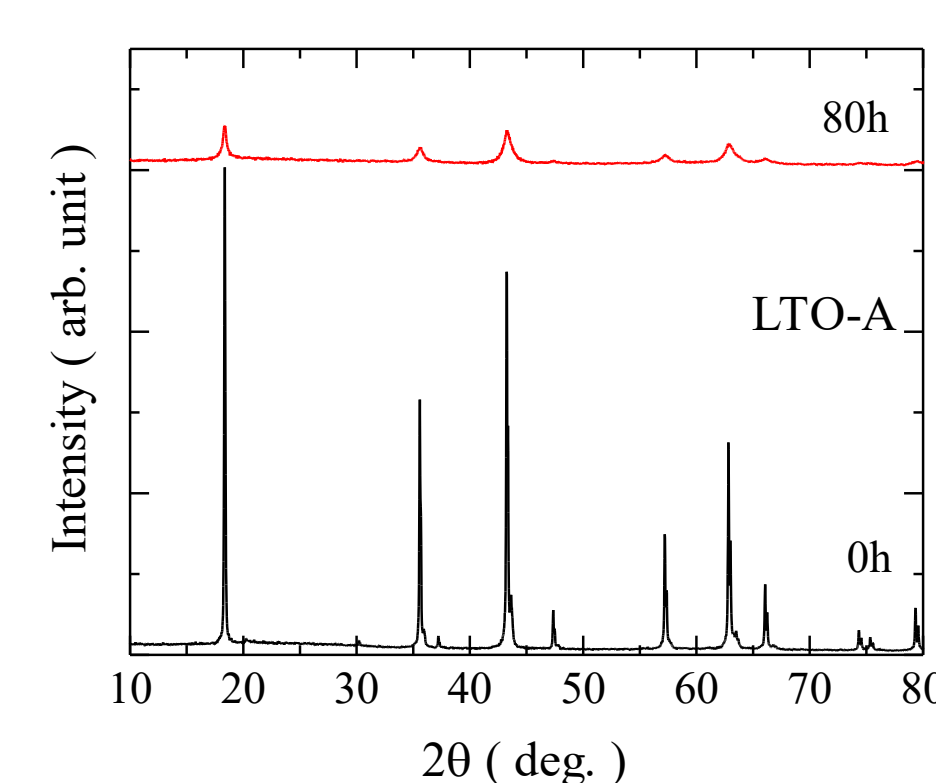
$\varepsilon$  : 格子ひずみ

$K$  : Scherrer定数

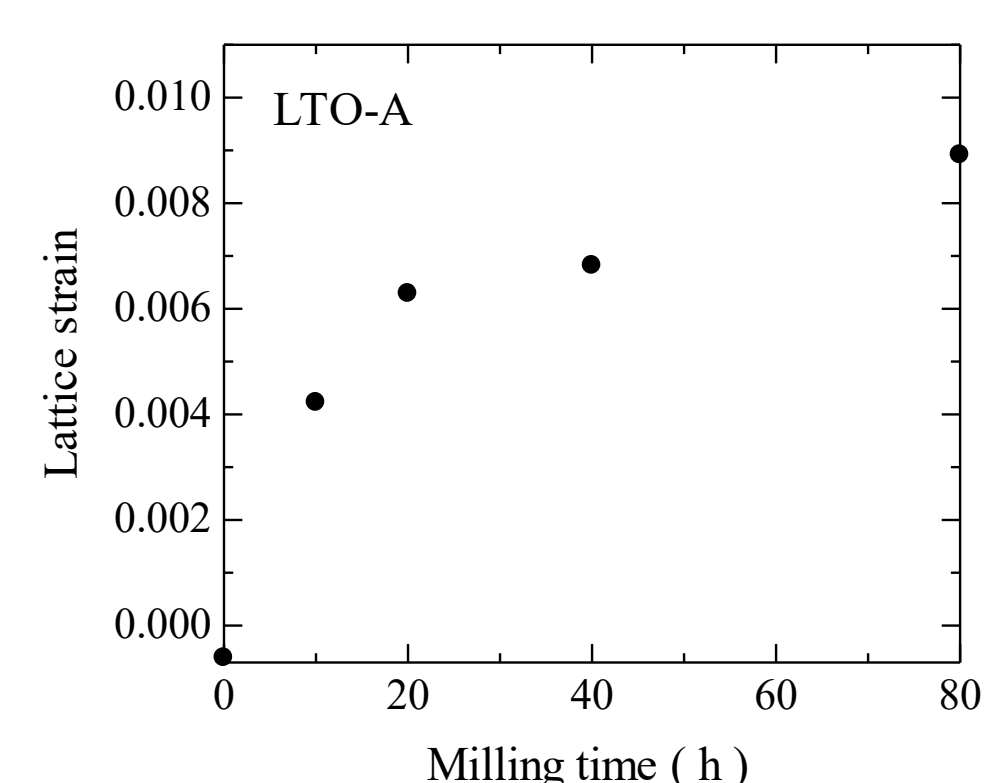


$\beta \cos \theta - 2 \sin \theta$  plot

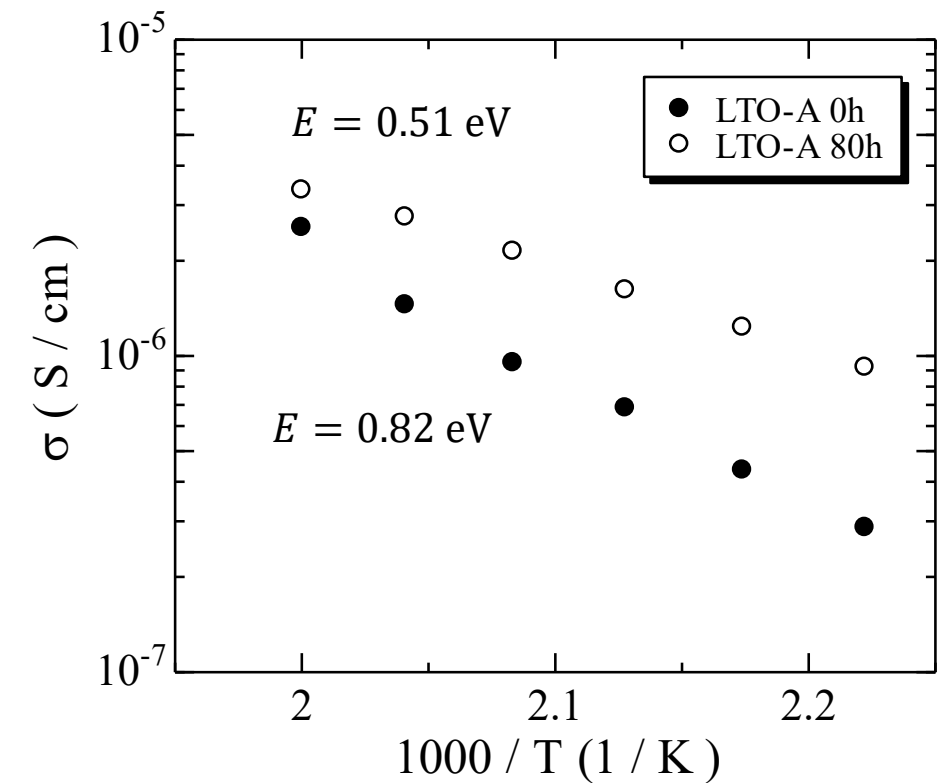
✓  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO)



LTOのXRDパターンのミリング時間依存性



LTOの格子ひずみのミリング時間依存性



LTOの電気伝導度のミリング時間依存性

- 長時間のミリング処理による大きな格子ひずみは電気伝導に不利に働く場合があるが、一部の絶縁体・低電子伝導性酸化物では、ミリング処理条件の最適化により電気伝導挙動の向上などがみられた。

## 3. 将来的な研究

- ✓ 絶縁体や低電気伝導材料を格子ひずみの導入により改質することで、新規電極材料の創出を目指す。
- ✓ ミリングにともなう格子ひずみの導入による構造相転移の抑制など、種々の物性制御の効果についての知見を得る。