

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	新規 LiScO <sub>2</sub> 系リチウムイオン導電体の合成、結晶構造解析、イオン導電特性
Title(English)	Synthesis, Crystal Structure and the Ionic Conductivity of New Lithium Ion Conductors, M-doped LiScO <sub>2</sub> (M = Zr, Nb, Ta)
著者(和文)	趙国偉, MUHAMMADIQBAL, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次
Authors(English)	Guowei Zhao, Muhammad Iqbal, Kouta Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji KANNO
出典(和文)	粉体および粉末冶金, Vol. 11, No. 62, pp. 543-547
Citation(English)	J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol. 11, No. 62, pp. 543-547
発行日 / Pub. date	2015, 11
Note	この論文は「粉体および粉末冶金」に掲載済みです。

## 研究論文

新規 LiScO<sub>2</sub> 系リチウムイオン導電体の合成, 結晶構造解析, イオン導電特性

趙 国偉, Muhammad Iqbal, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 菅野 了次\*

東京工業大学総合理工学研究科物質電子化学専攻, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259, G1-1.

Synthesis, Crystal Structure and the Ionic Conductivity of New Lithium Ion Conductors, *M*-doped LiScO<sub>2</sub> (*M* = Zr, Nb, Ta)

Guowei ZHAO, Iqbal MUHAMMAD, Kota SUZUKI, Masaaki HIRAYAMA and Ryoji KANNO\*

Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.

Received July 8, 2015; Revised July 31, 2015; Accepted August 3, 2015

## ABSTRACT

New lithium ion conductors of *M*-doped LiScO<sub>2</sub> (*M* = Zr, Nb, and Ta) were synthesized by a solid-state reaction method. Peak shifts of the X-ray diffraction patterns revealed the formation of solid solutions with aliovalent cation doping. In addition, increase in the ionic conductivity by the *M* doping is indicated. The highest total conductivity of  $7.94 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  at 623 K with an activation energy of  $88 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  was observed for the Zr<sup>4+</sup> doped sample in the systems. The Zr<sup>4+</sup> doped system showed the largest solid solution limit in Li<sub>1-x</sub>Sc<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x \approx 0.1$ ) and continuous increase of the conductivity with increasing *x*. Structural analysis by Rietveld refinement indicated that the lattice expansion and lithium-ion vacancy formation by the Zr doping in the structure, which could contribute to the increase in the ionic conductivity.

## KEY WORDS

solid electrolyte, lithium ion conducting oxides, crystal structure, all-solid-state batteries

## 1 緒 言

リチウムイオン導電性を有する無機固体材料は, 全固体リチウム電池用の固体電解質としての応用が期待されている。電解質の固体化が実現されれば, 可燃性の有機溶媒を電解質として利用する既存のリチウムイオン電池と比較して, 優れた安全性, 信頼性さらには高エネルギー密度化が可能である。これまでに, リチウムイオン導電体に関する報告は多数なされており, 硫化物系, 酸化物系材料が注目されている。硫化物系超イオン導電体 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> は室温で  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  の導電率を有し, 液体電解質に匹敵する導電特性を示し, 低温領域においても優れた特性を維持する<sup>1)</sup>。しかし, 硫化物系材料は正極材料との界面で高抵抗層が形成することや, 大気中での扱いが困難であるなどの克服すべき課題も抱えている<sup>2)</sup>。一方で, 酸化物材料は大気中での安定性に優れるため, 合成手法の多様化が可能であり, その後の電池作成プロセスを簡易化できることや, 高い熱安定性を示すことから実用化

への期待が集まっている<sup>3)</sup>。その中でも, ペロブスカイト型構造を有する Li<sub>3x</sub>La<sub>(2/3-x)</sub>TiO<sub>3</sub> は室温において  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と極めて高いイオン導電率を示す<sup>4)</sup>。しかし, 四価のチタンを含有するため電気化学的に不安定であり, チタンが三価に還元されることにより電子絶縁性が失われ, 負極との界面において電気化学反応中に電子伝導性が発現する<sup>5)</sup>。そのため, 全固体電池への適用は困難である。イオン導電率, 化学安定性, 電気化学安定性, 熱安定性, コストなど固体電解質に求められる要件は様々あり, その全てを満たす材料はない。さらなるリチウムイオン導電体の探索が求められている。本研究では, リチウムイオン導電特性とリチウム金属に対する安定性が報告されている LiScO<sub>2</sub> に着目した<sup>6)</sup>。イオン導電率は 573 K において  $4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  程度であるが, 高い化学安定性を示す材料系として魅力的である。異元素添加により導電性向上の可能性があるが, 検討はなされていない。LiScO<sub>2</sub> および異価カチオンを添加した Li<sub>1-y</sub>Sc<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の合成を行い, 結晶構造とイオン導電特性を調べた。LiScO<sub>2</sub> は正方晶, 空間群 *I4<sub>1</sub>/amd* に属すると報告されているが<sup>7)</sup>, カチオンが一部

\*Corresponding author, E-mail: kanno@echem.titech.ac.jp

規則配列した岩塩型構造を有するため、合成条件や添加元素によりカチオンの配列が変化する可能性がある<sup>8)</sup>。異価カチオンとして  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  を選択し,  $Sc^{3+}$  置換によりリチウム欠損を導入することでイオン導電率向上を試み, イオン導電率と結晶構造との相関を調べた。

## 2 実験方法

$LiScO_2$  および, 異元素添加系の粉末試料合成は固相法で行った。出発物質には  $Li_2CO_3$  (和光純薬工業, 99.0%),  $Sc_2O_3$  (和光純薬工業, 99.0%),  $ZrO_2$  (関東化学, 99.9%),  $Nb_2O_5$  (和光純薬工業, 99.9%) および  $Ta_2O_5$  (関東化学, 99.95%) を用いた。高温焼成中のリチウム損失を考慮し, リチウムが化学量論比に対して 20% 過剰になるように秤量し, メノウ乳鉢と乳棒で混合した。混合した粉末試料を直径 5~10 mm の金属円柱金型へ入れ, 一軸プレス機 (理研精機 P-6) を用いて成形圧力 400~600 MPa でペレット成形した。ペレットは大気中, 1073~1623 K の温度で 1~12 時間焼成した。得られた粉末試料は X 線回折測定法により同定した (SmartLab, Rigaku 製)。X 線波長は 1.541 ( $CuK\alpha_1$ ) である。管電圧と管電流を 45 kV, 200 mA に設定し, 測定範囲は  $2\theta = 10\sim 70^\circ$ , ステップ間隔  $0.02^\circ$  とした。

イオン導電率は交流インピーダンス法により評価した (Solartron1260, ソーラトロン社)。試料粉末を室温で直径 5 mm, 厚さ 2 mm の圧粉体に 1620 MPa でペレット成形し, 金ペースト (株式会社ニラコ, Au-176010, 99.5%, 比抵抗  $< 1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) を両面に塗布した。その後, 723 K で熱処理することで電気化学測定用ペレットを得た。測定はアルゴン雰囲気下, 温度範囲は 298~627 K, 周波数領域 1 Hz~1 MHz, 印加電圧は 500 mV で行った。各温度における測定は目的温度に達した後に, 30 分間試料温度が一定になるのを待った後に行った。測定および解析には ZPLOT, ZVIEW

ソフトウェアを用いた<sup>9)</sup>。

結晶構造解析用の放射光 X 線回折データは SPring-8, BL02B2 および BL19B2 で取得した。測定は室温で行い, 波長は 0.5 Å を選択した。直径 0.3 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに封入した試料に対し, 透過法のレイアウトで大型デバイセラーカメラにより回折データを得た。X 線の波長は  $CeO_2$  (NIST SRM Ceria 640b) で校正した。RIETAN-FP を用いたリートベルト解析法により構造パラメーターを精密化した<sup>10)</sup>。

## 3 実験結果および考察

Fig. 1 に  $LiScO_2$  および各元素を添加した試料  $Li_{1-x}Sc_xM_xO_2$  ( $x = 0.1$ ) の X 線回折図形を示す。全ての試料において, 空間群  $I4_1/amd$  で指数付け可能な回折ピークが主相として観測された。このことから, 合成した全ての試料が  $LiScO_2$  と同形の結晶構造を有することを確認した。Fig. 1(b) に示される  $50^\circ$  付近に存在する 211 反射は, Zr 添加により低角度側, Nb, Ta 添加により高角度側へそれぞれシフトした。このことから, それぞれの添加系において  $LiScO_2$  の基本構造を維持したまま固溶体が形成していることを確認した。また,  $Sc^{3+}$  に比べ高価数のカチオンを導入しているため, 格子内にリチウム空孔が形成したと考えられる。電荷中性を保つために格子間酸素が導入された可能性もあるが, 顕著な格子膨張が観測されていないこと, 格子間酸素が存在できる十分な空孔が存在しないことから, その可能性は低い。一方で, Nb, Ta 添加系においては  $32^\circ$  付近に不純物相に帰属されると考えられる回折ピークが観測された。さらに,  $23^\circ$  以下の領域においても不純物相に帰属される回折ピークが存在した。一方で, Zr 添加試料においても僅かに不純物ピークが存在したが, その強度は主相に比べて充分小さかった。Zr<sup>4+</sup> は Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> に比べ価数が小さく結晶構造内への欠陥導入量が少ない

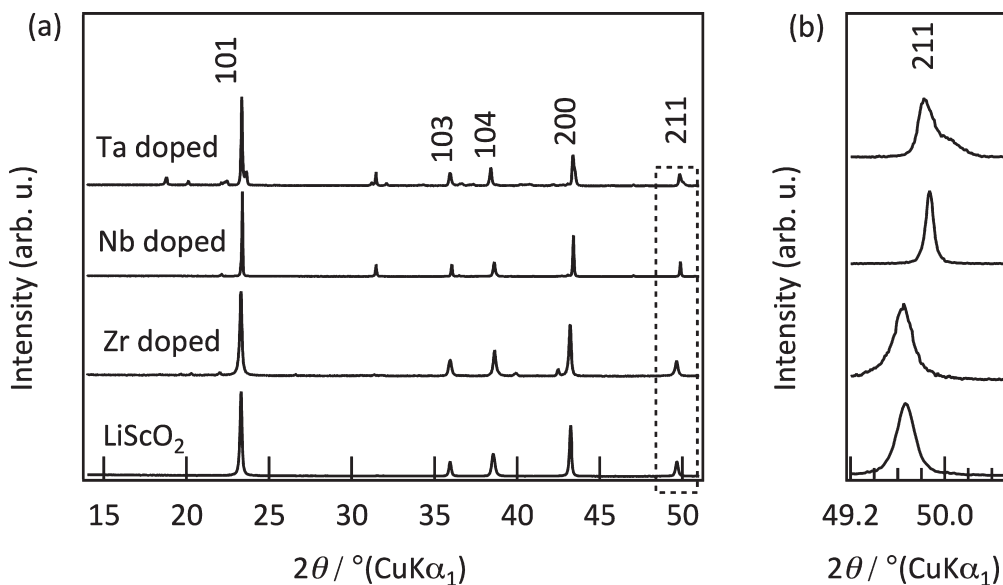


Fig. 1 X-ray diffraction patterns (a) and observed shift of the 211 reflection (b) for  $LiScO_2$  and aliovalent cation doped  $Li_{1-x}Sc_xM_xO_2$  system ( $M = Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  or  $Ta^{5+}$ ,  $x = 0.1$ ).

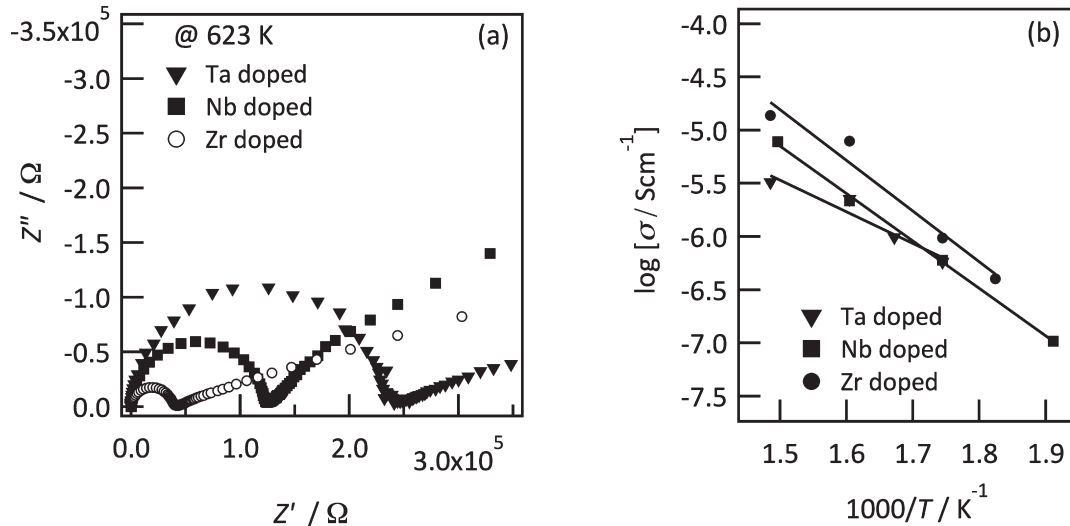


Fig. 2 Representative impedance plots at 623 K (a) and Arrhenius plots showing the temperature dependences of the conductivity for the doped  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  system ( $M = \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  or  $\text{Ta}^{5+}$ ).

こと, 六配位八面体位置におけるイオン半径が  $\text{Sc}^{3+}$  に近いこと (0.72 Å) が, より広い組成範囲での固溶体形成に寄与していると考えられる。

Fig. 2 に各試料の交流インピーダンス測定結果および, イオン導電率の温度依存性から得られたアレニウスプロットを示す. 異元素添加を行っていない  $\text{LiScO}_2$  は 298~627 K の温度領域で円弧が観測されなかったため, 装置の測定限界以上 (> 100 MΩ) の抵抗値を有すると考えられる. 一方で, 異元素添加を行った全ての試料において, 半円弧およびスパイクからなるスペクトルが観測された. 半円弧は試料のイオン導電に伴う抵抗を示しており, 元素置換により試料の抵抗が低減され, イオン導電率の測定が可能となることを確認した. 観測された円弧のキャパシタンス値は  $10^{-10} \sim 10^{-12}$  F の範囲であり, 粒界成分, バルク成分の分離が困難であったため, 半円弧を系の全抵抗として, 粒界, バルクを含んだ系全体のイオン導電率を算出した. Table 1 に各試料の 573 K におけるイオン導電率と活性化エネルギーをまとめる. 既報の  $\text{LiScO}_2$  と比較して,  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  系のイオン導電率は二桁向上しており, 固溶体の形成により劇的なイオン導電率の向上が可能であることが明らかになった. さらに活性化エネルギーも  $\text{LiScO}_2$  と比較して 10% 以上低下しており, リチウム欠損を導入することでリチウムの拡散障壁エネルギーが低下することが確認された. イオン導電率の絶対値は Zr 添加系で最も高く, 573 K において  $9.73 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  を示した. Zr 添加によるイオン導電率向上の効果を詳細に検証するため, Zr 量を変化させた  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x: 0 \sim 0.2$ ) を合成し, そのイオン導電特性と結晶構造を調べた.

Fig. 3 に 573 K における  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  のイオン導電率の組成依存性を示す. イオン導電率は  $x = 0$  から  $x = 0.1$  へと  $x$  の増大にともない連続的に向上した. この結果は, Zr 量の増大にともないリチウム欠損量が増えることによって, イオン導電率が向上する傾向を示している. 一方で,  $x = 0.2$  においては, 導電率が  $x = 0.1$  の場合に比べてわずかに低下した. こ

Table 1 Ionic conductivities at 573 K and activation energies of the doped  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  system ( $M = \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  or  $\text{Ta}^{5+}$ ). Those values of the  $\text{LiScO}_2$  are also indicated from previous report<sup>6)</sup>.

Doped element	Composition	Total conductivity $\rho / \text{S cm}^{-1}$ @573 K	Activation energy $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
—	$\text{LiScO}_2$	$4.2 \times 10^{-9}$ [ref]	101 [ref]
Ta	$\text{Li}_{0.8}\text{Sc}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_2$	$5.79 \times 10^{-7}$	$57 \pm 11$
Nb	$\text{Li}_{0.8}\text{Sc}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$	$6.01 \times 10^{-7}$	$85 \pm 3$
Zr	$\text{Li}_{0.9}\text{Sc}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	$9.73 \times 10^{-7}$	$88 \pm 5$

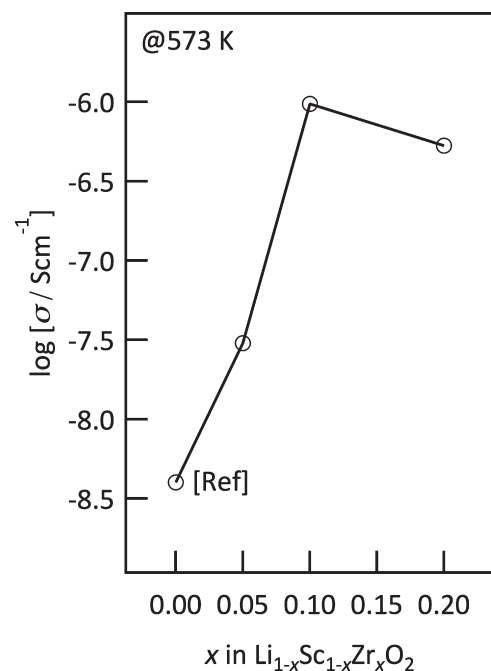


Fig. 3 Ionic conductivities of the  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  at 573 K as a function of composition  $x$ .  $\text{LiScO}_2$  ( $x = 0$ ) value is plotted from previous report<sup>6)</sup>.

れは, 不純物相の生成量が増大したことにより抵抗が増加したためと考えられる. 以上より,  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  の固溶領域は  $0 \leq x \leq 0.1$  であり, その範囲で連続的にイオン導電率が増大

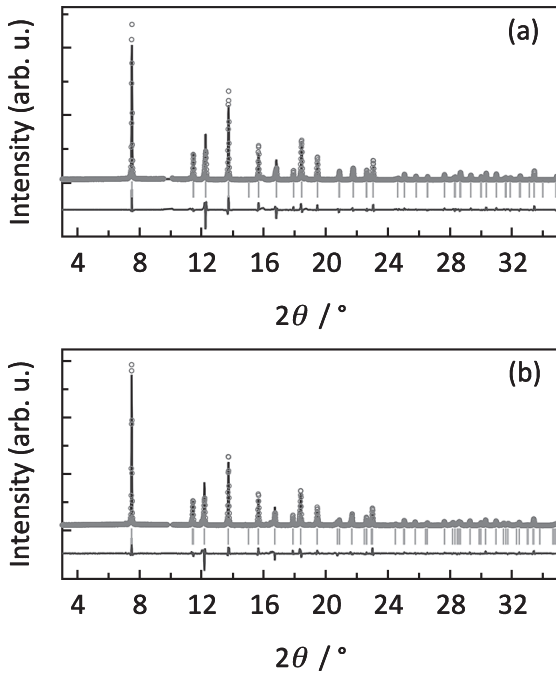


Fig. 4 Observed (+), calculated (solid dark green line) and different plots (solid blue line) for Rietveld refinement of synchrotron X-ray data of  $\text{LiScO}_2$  (a) and  $\text{Li}_{1-x}(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) (b) obtained at room temperature. Vertical markers below the patterns indicate positions of possible Bragg reflections of space group  $I4_1/amd(141)$  for  $\text{LiScO}_2$ .

Table 2 Refined structural parameters for  $\text{LiScO}_2$ .

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$B/\text{\AA}^2$
Li	4b	1.0	0.0	0.25	0.375	2.0
Sc	4a	1.0	0.0	0.75	0.125	0.135(7)
O	8e	1.0	0.0	0.25	0.09895(3)	1.352(6)

Unit Cell: tetragonal  $I4_1/amd(141)$ ;  $a = b = 4.1791(18)$  \AA, and  $c = 9.3610(4)$  \AA;  $R_{\text{wp}} = 11.55$ .

Table 3 Refined structural parameters for  $\text{Li}_{1-x}(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ).

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$B/\text{\AA}^2$
Li	4b	$1-[g(\text{Zr})]$	0.0	0.25	0.375	2.0
Sc	4a	$1-[g(\text{Zr})]$	0.0	0.75	0.125	0.240(6)
Zr	4a	0.0968(7)	0.0	0.75	0.125	0.240(6)
O	8e	1.0	0.0	0.25	0.09793(3)	1.116(6)

Unit Cell: tetragonal  $I4_1/amd(141)$ ;  $a = b = 4.1804(16)$  \AA, and  $c = 9.4186(3)$  \AA;  $R_{\text{wp}} = 7.28$ .

することが分かった. Fig. 4に $x = 0, 0.1$ の試料から得られた放射光X線回折データに対するリートベルト解析の結果を示し, Table 2, 3に得られた構造パラメーターをまとめる. 占有率と原子変位パラメーターには強い相関があるため, Sc位置の解析は占有率を仕込み比に固定した状態で原子変位パラメーターを精密化した後に, 得られた原子変位パラメーターに固定して占有率の精密化を行った. 解析の信頼度を現す $R_{\text{wp}}$ は $x = 0, 0.1$ においてそれぞれ, 11.55, 7.28となり, 良好な解析結果を得ることが出来た. 不純物に帰属する

反射を除き, 正方晶, 空間群  $I4_1/amd$  で指数付け可能であった.  $\text{LiScO}_2$  の格子定数は  $a = b = 4.1791(18)$  \AA,  $c = 9.3610(4)$  \AA であり, 報告 ( $a = b = 4.182$  \AA,  $c = 9.318$  \AA<sup>7)</sup> とほぼ同様の値を有した. 一方,  $x = 0.1$  の試料の格子定数は  $a = b = 4.1804(16)$  \AA,  $c = 9.4186(3)$  \AA であり, Zrの添加により格子が膨張することが明らかになった. 添加した  $\text{Zr}^{4+}$  は  $\text{Sc}^{3+}$  位置を10%程度占有することが確認され, 目的の相が得られていることが分かった.  $\text{Zr}^{4+}$  の導入より変化した電荷中性を保つため, リチウム位置に空孔が生成したと考えられる. 以上の結果より,  $\text{LiScO}_2$  は異価カチオンの置換によりイオン導電率の向上が可能であり, Zr添加系においては格子の膨張およびリチウム位置に空孔が形成することがイオン導電率の向上に寄与している可能性が示唆された.

#### 4 まとめ

$\text{LiScO}_2$  を固相法で合成し, 様々な元素を添加することでそのイオン導電特性変化を調べた.  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  の添加によりイオン導電率が二桁向上し, さらにイオン導電の障壁となる活性化エネルギーが低下した. また,  $\text{Zr}^{4+}$  を10%添加した際に最大のイオン導電率が観測され, その値は623 Kにおいて  $7.94 \times 10^{-6}$   $\text{S cm}^{-1}$  であった.  $\text{Li}_{1-x}\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  を合成し構造とイオン導電特性の相関を調べた結果, 高酸化数を有するカチオンを導入することでリチウム欠損が形成することがイオン導電特性の向上に強く影響することが明らかになった. リチウム負極に対する高い安定性が期待出来る  $\text{LiScO}_2$  系材料において, イオン導電率の大幅な向上が可能であることが明らかになった. 合成法, 置換元素の最適化により固溶体生成領域, 置換元素の多様化を実現することで全固体リチウム電池の実現に向けた新たな物質群の開発が可能となる.

#### 謝 辞

本研究の一部はJSPS 科研費 25106009 の助成を受けて行われました. 放射光X線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 (課題番号: 2014A1408, 2014B1931, 2015A1778) で実施しました. ここに謝意を表します.

#### 文 献

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui: "A lithium superionic conductor", *Nat Mater*, **10** (2011) 682-686.
- 2) K. Takada: "Interfacial Nanoarchitectonics for Solid-State Lithium Batteries", *Langmuir*, **29** (2013) 7538-7541.
- 3) S. Adams, R. P. Rao: "Ion transport and phase transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, x = 0, 0.25$ )", *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 1426-1434.
- 4) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara: "High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate", *Solid State Commun.*, **86** (1993) 689-693.

- 5) P. Birke, S. Scharner, R. A. Huggins, W. Weppner: "Electrolytic Stability Limit and Rapid Lithium Insertion in the Fast-Ion-Conducting Li<sub>0.29</sub>La<sub>0.57</sub>TiO<sub>3</sub> Perovskite-Type Compound", J. Electrochem. Soc., **144** (1997) L167-L169.
- 6) E. E. Hellstrom, W. Van Gool: "Li ion conduction in Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>ZrO<sub>4</sub>, and LiScO<sub>2</sub>", Solid State Ionics, **2** (1981) 59-64.
- 7) C. J. M. Rooymans: "The Crystal Structure of LiScO<sub>2</sub>", Z. Anorg. Allg. Chem. **313** (1961) 234-235.
- 8) M. Tabuchi, S. Tsutsui, C. Masquelier, R. Kanno, K. Ado, I. Matsubara, S. Nasu, H. Kageyama: "Effect of Cation Arrangement on the Magnetic Properties of Lithium Ferrites (LiFeO<sub>2</sub>) Prepared by Hydrothermal Reaction and Post-annealing Method", J. Solid State Chem., **140** (1998) 159-167.
- 9) ZPLOT and ZVIEW for Windows, Socriner Associates Inc., North Carolina, USA, (1998).
- 10) F. Izumi, K. Momma: "Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction", Solid State Phenom., **130** (2007) 15-20.