

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289228

研究課題名(和文) 元素選択的構造解析法の融合による複雑な固体電解質における成分イオンの役割解明

研究課題名(英文) Characterization of role of constituent ions in complicated solid electrolytes by combination of element-selective structural analysis methods

研究代表者

早稲田 嘉夫 (Waseda, Yoshio)

東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授

研究者番号：00006058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：優れた充放電特性を示すNASICON型リチウムイオン伝導体として有望な燐酸化合物の局所構造等を元素選択的解析法等により解析した。正極材の候補である $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ を作製し、その充放電に伴うVの価数の変化をX線吸収分光法で明らかにした。全固体電池用の電解質として期待されているNASICON型ガラスセラミックで骨格となるGe周囲の中距離構造をX線異常散乱法で解析し、その中距離構造への他の元素の影響を明らかにした。また、AlやP周囲の配位への他の元素の影響を核磁気共鳴法により示した。これらの局所構造の結果等を、複雑構造のイオン伝導体の特性発現機構と関連付けて考察した。

研究成果の概要(英文)：The element-selective structural analysis methods were used to characterize the local structures in several phosphate compounds with the NASICON-type structure. They are promising materials for lithium ion batteries, as they reveal superior charge-discharge characteristics. The chemical state in  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  samples of a candidate cathode during the charge-discharge was analyzed by using X-ray absorption spectroscopy. X-ray anomalous scattering was used to analyze the middle-range order structure in NASICON-type glass-ceramics, which are utilized as electrolytes in solid state batteries. Influences of foreign elements on the local structure around aluminum and phosphorus in these samples were also analyzed by NMR. These results were discussed coupled with their electrochemical properties.

研究分野：材料工学

キーワード：元素選択的構造評価 X線吸収分光法 核磁気共鳴法

### 1. 研究開始当初の背景

固体電解質で高い Li イオン伝導性を示す化合物は、Li イオン電池用の正極材や全固体電池用の電解質として注目されており、特に NASICON (Na super ionic conductor) 型構造の酸化物はそれらの材料に応用されることが期待されている。NASICON 型の酸化物の化学式は  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  (M はカチオン) で表され、イオン伝導性等は第三のイオンを添加することにより特性が向上することが知られている。しかし、その構造と特性との関係が十分解明されていない。

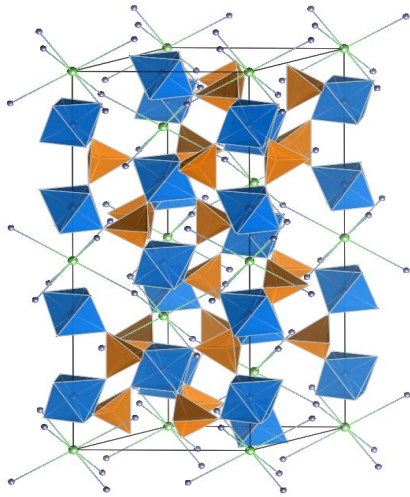


図 1 NASICON 型構造 ( $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ )。この構造は、 $\text{MO}_6$  八面体、 $\text{PO}_4$  四面体および Na イオン (小丸) で構成される。

たとえば、NASICON 型のリチウムイオン伝導体の  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  (LNVP) は  $\text{Li}^+$  イオンの脱離と挿入に伴う V の 3 価/4 価の酸化・還元により高い充電放電容量を示すため、リチウムイオン二次電池用正極材への応用が期待されている。しかし、LNVP は固相反応法で作製することが困難であるが、イオン交換法により LNVP 試料を作製できる可能性があり、このような LNVP における充電放電による科学状態の変化を明らかにすることが求められている。

また、ガラスから結晶化させた NASICON 型  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  ガラスセラミックは化学的安定性が高いため、全固体電池用の電解質材料として注目されている。この化合物で 4 価の Ge を Al など 3 価の金属で置換すると、Li イオン伝導度が向上することが知られている。しかし、この NASICON 型の化合物においても、局所構造や化学状態について不明な点が多い。

### 2. 研究の目的

以上のような背景から、本研究では、NASICON 型の  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  (LNVP) を合成し、 $\text{Li}^+$  イオンの脱離と挿入に対応した V の 3 価/4 価の酸化と還元を、定電流充電に伴う LNVP の構造や V の化学状態の変化を明らかに

することを目的とした。構造や化学状態は、X 線回折法やその場 X 線吸収分光法により調べる。また、LNVP 試料は、当グループが構築したイオン交換法により単相の LNVP 試料を作製し、その LNVP の充電放電に伴う構造と化学状態の変化をその場で調べる。

一方、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  化合物で Ge を Al で置換すると、結晶だけでなくガラスにおいてもイオン伝導度が上昇することを、当グループは示してきたが、その機構については不明である。そこで本研究では、ガラスにおける局所構造に及ぼす Al 濃度の影響、それらの構造とイオン伝導度の関係等を明らかにすることを目的として、多面的な実験を行う。

### 3. 研究の方法

LNVP 試料 ( $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{0.6}\text{V}_{2.0}(\text{PO}_4)_{2.8}$ ) はイオン交換により作製し、それとアセチレンブラックおよびテフロンを 70:25:5 の重量比で混合し、正極材とした。負極には Li を用いて、電解液に  $\text{LiPF}_6$  (EC:DMC=1:1) を用いて、0.05 C で定電流充放電測定を行う。所定の時間が経過した後に充電放電を停止して、二極セルから電極試料を取り出し、X 線回折 (XRD) 測定を行う。また、独自に開発したその場 X 線吸収分光 (XAS) 測定用セルを用い、SPRING-8BL14B2 において充電を行いながら、X 線吸収分光法 (XAS) による測定を行う。

$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  ガラスセラミックは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  混合粉末を、白金るつばで 1400 の電気炉中に保持した後、銅板上に急冷してガラスを得る。交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を評価する。また、 $^{27}\text{Al}$  MAS-核磁気共鳴 (NMR) および  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR を測定し、Al と P の基本構造単位を調べる。ここでは詳述しないが、ガラスを結晶化させた試料についても特性や構造を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 正極材の特性と構造の解析

LNVP の充電開始から各時間 (0、6、12、20、26 および 40 時間) まで P の (a) 充電放電曲線および (b) 電極試料の X 線回折パターンを、それぞれ図 2(a) と (b) に示す。最初の充電容量は約 105 mAh/g であり、理論容量の約 80% に相当したが、その放電容量は約 72 mAh/g であった。X 線回折パターンより、充電開始前 (A) および放電終了時 (F) は  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  であった。一方、充電終了時 (D) は  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  であった。すなわち、充電時に  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  から  $\text{Li}^+$  イオンが脱離して  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  に構造変化し、放電時には  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  に  $\text{Li}^+$  イオンが挿入されて  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  に変化した。

また、LNVP の充電過程をその場測定した V K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) のスペクトルおよび充電曲線を図 3 に示す。LNVP の V K 吸収端は、充電とともに高エネルギー側にシフトする。V の価数が高いほど、V K 吸収端は高エネルギーに位置するので、このこ

とは充電により正極材中の V の平均的な価数は増加していることを示している。また、充電開始前と充電終了時の吸収端は  $V_2O_3$  と  $VO_2$  の吸収端とほぼ一致しているため、充電開始前はほぼ 3 価であり、充電終了時はほぼ 4 価である。これは X 線回折測定の結果とも対応する。したがって、LNVP の充電反応は 3 価の V で構成された  $Li_2NaV_2(PO_4)_3$  相と 4 価の V で構成された  $NaV_2(PO_4)_3$  相の割合が変化することにより進行するといえる。

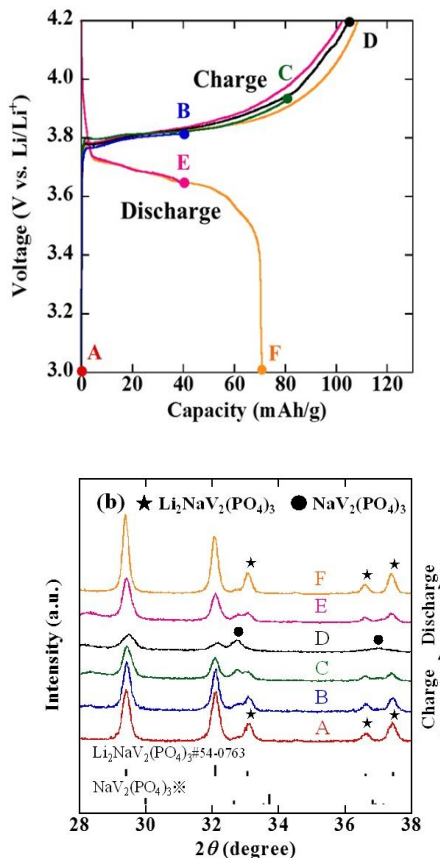


図2 充電開始から各時間 (A~F、0、6、12、20、26 および 40 時間) までの LNVP の (a) 充放電曲線および (b) 電極試料の X 線回折パターン。

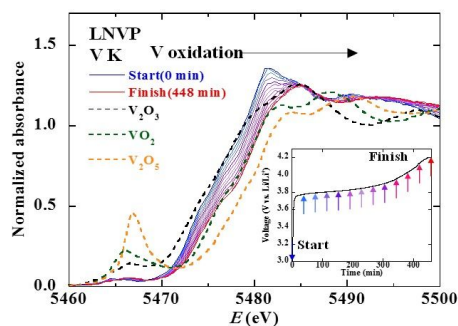


図3 LNVP の充電過程をその場測定した V K 吸収端の XANES スペクトルおよび参照試料の  $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$  の XANES スペクトル。内挿図は、充電曲線ですら場測定を行った条件を表す。

## (2) 固体電解質の特性と構造

まず、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ガラス ( $x=0.0, 0.19, 0.36, 0.64$ ) を作製し、そのイオン伝導性を測定した。図 4 はその結果を示しており、Al 量の増加とともに、イオン伝導性が上昇することが分かる。

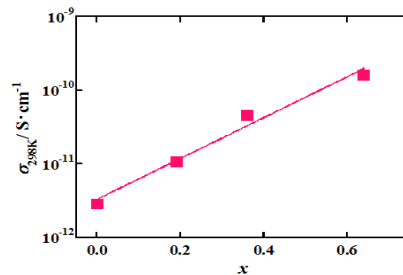


図4  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ガラス ( $x=0.0, 0.19, 0.36, 0.64$ ) のイオン伝導性。

$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ガラス ( $x=0.0, 0.19, 0.36, 0.64$ ) における特定元素の環境構造を求めるために、ここでは Ge K 吸収端付近より低いエネルギーで X 線異常散乱測定を行い、Ge 周囲の環境構造を調べた。それによる部分二体関数を、図 5 に示す。この結果から、Al 量の増加とともに、Ge-O の配位数が減少する傾向が見られた。すなわち、Al 添加により、Ge と O の結合に僅かながら変化が生じていることが示唆された。

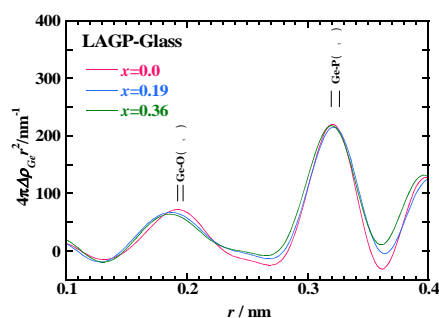


図5  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ガラス ( $x=0.0, 0.19, 0.36, 0.64$ ) における Ge 周囲の動径分布関数。

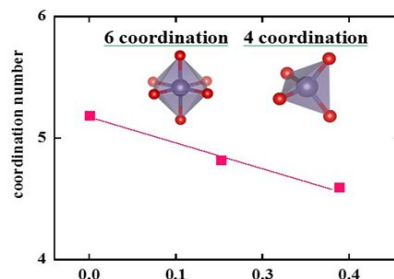


図6 Ge-O 配位数の Al 濃度依存性。

次に、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ガラスにおける Al 周囲および P 周囲の構造を調べるために、核磁気共鳴測定を行った。図 7(a) に  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ガラス ( $x=0.0, 0.19, 0.36, 0.64$ ) の  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR スペクトルを示す。全ての試料で 3 つのピークが観測され、それぞれの化学シフトの値は  $\text{Al}(\text{OP})_6$ 、 $\text{Al}(\text{OP})_5$  および  $\text{Al}(\text{OP})_4$  の化学シフトの値とほぼ一致した。Al 配位構造と Al 置換量との関係を図 7(b) に示す。 $\text{AlO}_6$  の割合は Al 濃度が増加してもほとんど変化しなかったが、 $\text{AlO}_5$  の割合は減少し、 $\text{AlO}_4$  の割合は増加した。

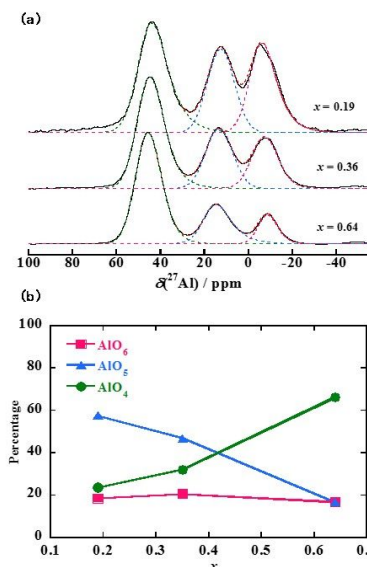


図 7 (a)  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  g ガラスの  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル、および (b)  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  への Al 添加による異なる Al-O 配位構造の割合の変化。

次に、 $^{31}\text{P}$  MAS-NMR スペクトルを図 8(a) に示す。 $x=0.0$  の NMR スペクトルにおいて 3 つのピークが観測された。それぞれの化学シフトの値は、 $A = -31.9$  ppm、 $B = -19.1$  ppm および  $C = -10.7$  ppm であった。これらの値を従来のデータと比較すると、アルカリゲルマノリン酸ガラスの  $Q^n$  の化学シフトの値である約 -30 ppm および  $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  の化学シフトの値である約 -32 ppm とほぼ一致した。したがって、A は  $Q^3$ 、 $Q^4$  と対応していると考えられる。また、B は  $Q^2$  の化学シフトの値、C は  $Q^1$  の化学シフトの値とほぼ一致した。一般に、リン酸の結合の度合は  $Q^n$  で表され、ここで n は架橋酸素の数を示している。作製したガラス中には、すべての酸素が架橋した  $Q^n$  だけでなく、 $Q^3$ 、 $Q^2$  および  $Q^1$  などの非架橋酸素を有する構造単位であることが示唆された。

図 8(b) は、異なる P の構造単位と Al 濃度との関係を示している。Al 濃度の増加に伴い、 $Q^3$  および  $Q^4$  の割合は減少した。一方で、 $Q^2$  および  $Q^1$  の割合は増加した。

これらの結果から、Al 濃度の増加に伴い、 $\text{AlO}_4$  四面体の割合が増加し、P が  $Q^3$  および  $Q^4$  と優先的に結合することにより、非架橋酸素が減少したと考えられる。非架橋酸素は Li イオンとイオン性の結合をしやすいため、Li を強くトラップする傾向がある。すなわち、Al の添加によって P の非架橋酸素が減少し、このような機構でこの試料のイオン伝導度が上昇すると考えられる。

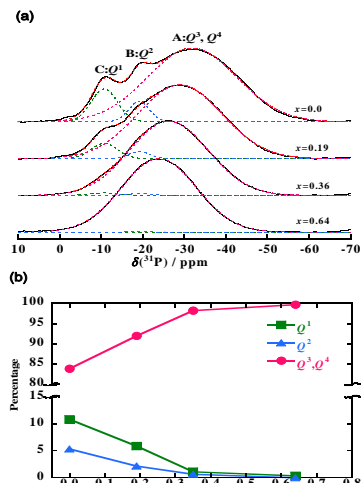


図 8 (a)  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ガラスにおける  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル、および (b) P 量の増加に伴う異なるリン酸結合の成分の変化。

以上のように、NASICON 型の  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  (M はカチオン) における金属イオンの酸化還元、イオン伝導性に及ぼす第三元素添加の影響などの特性を、異なる元素選択的な解析手法による評価結果と関連付けて検討した。本研究では、これらの各種特性を理解する上で重要な元素選択的な局所構造に関する情報を得ることができ、概ね各特性の発現機構を検討することができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 6 件)

S. Fujieda, H. Yorifuji, K. Shinoda,  
S. Suzuki

In Situ X-ray Absorption Spectra

Measurement of Rhombohedral NASICON-type Cathode Material, 2016.9  
Materials Science and Engineering, Germany, Darmstadt,  
S. Fujieda, T. Akiyama, K. Shinoda, S. Suzuki  
Needle-shaped porous particles composed of spinel-type iron oxide, Joint MMM/Intermag Conference, 2016.1.12-2016.1.15  
USA, San Diego,  
山本悠貴友, 藤枝 俊, 助永壮平, 篠田弘造, 有馬 寛, 杉山和正, 鈴木 茂  
Li イオン伝導性  $\text{LiM}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M=Al, Ti)の多面的局所構造解析  
日本鉄鋼協会秋季講演大会、2015.9.16-2015.9.18  
福岡県福岡市、九州大学伊都キャンパス  
依藤洋, 藤枝俊, 篠田弘造, 鈴木茂  
NASICON 型  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  化合物の充放電に伴う構造と化学状態の変化  
日本金属学会秋期講演大会、2015.9.16-2015.9.18  
福岡県福岡市、九州大学伊都キャンパス  
山本悠貴友, 藤枝 俊, 有馬 寛, 篠田弘造, 杉山和正, 鈴木 茂  
NASICON 型  $\text{LiTi}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ガラスセラミックの作製およびその過程の構造変化、  
日本金属学会春期講演大会、2015.3.18-2015.3.20  
東京都目黒区、東京大学駒場 I キャンパス  
依藤 洋, 藤枝 俊, 篠田弘造, 鈴木 茂  
イオン交換による NASICON 型リチウムイオン電池正極材料の作製  
日本金属学会春期講演大会、2015.3.18-2015.3.20  
東京都目黒区東京大学駒場 I キャンパス

〔図書〕(計 4 件)

有馬 寛, 藤枝 俊, 杉山 和正, 鈴木 茂  
X線異常散乱法によるリチウムイオン伝導体および類似物質ガラスの構造解析  
「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセス」  
技術情報協会  
(2017) pp. 428-444  
鈴木 茂, 篠田 弘造, 藤枝 俊, 早稲田 嘉夫  
X線吸収分光法によるリチウムイオン二次電池の元素選択的な化学状態と局所構造の解析  
「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセス」  
技術情報協会

(2017) pp. 445-455

Y. Waseda, S. Suzuki

Structural Characterization of Products, in Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys

査読有

Taylor & Francis, (2015), pp.932-946.

藤枝 俊, 依藤 洋, 山本悠貴友, 篠田弘造, 鈴木 茂, 高橋洋平

安全で高性能なリチウムイオン電池の実現に向けた菱面体晶のNASICON型リン酸化合物における遷移金属元素の化学状態と局所構造の解析

SPRING-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書, 2015 A 1975, (2015) pp. 170-173

〔その他〕

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早稲田 嘉夫 (Waseda Yoshio)  
東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授  
研究者番号：00006058

(2) 研究分担者

杉山 和正 (Sugiyama Kazumasa)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：40196762

有馬 寛 (Arima Hiroshi)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：60535665

柴田 浩幸 (Shibata Hiroyuki)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：50250824

助永 壮平 (Sukenaga Sohei)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：20432859

鈴木 茂 (Suzuki Shigeru)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：40143028

篠田 弘造 (Shinoda Kozo)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：10311549

藤枝 俊 (Fujieda Shun)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：60551893