

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15377

研究課題名（和文）結晶組成と方位を制御した高リチウムイオン伝導性酸化物単結晶の創製

研究課題名（英文）Growth of High Lithium Ion Conductive Oxide Single Crystals with Controlled Composition and Orientation

研究代表者

丸山 祐樹（Maruyama, Yuki）

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：10782469

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状構造を有するチタン酸ランタンリチウム $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ の単結晶を、溶媒移動浮遊帯域溶融法により育成し、組成制御による結晶中Li組成とイオン伝導度との相関を調べた。 $x = 0.059$ のとき、イオン伝導度は最大で $1.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を示し、結晶中のLi濃度が増加するに伴いそのイオン伝導度は低下した。イオン伝導異方性は、 $[100]/[001] = 2.5$ であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶媒移動浮遊帯域溶融法により結晶組成と結晶方位を制御した $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ の単結晶を育成することに成功し、イオン伝導度のリチウム濃度依存性およびイオン伝導異方性を調べることで層面内の高いイオン伝導特性を明らかにした。本研究結果により、固体電解質単結晶基板への応用が期待でき、全固体リチウムイオン電池の開発に繋がる。

研究成果の概要（英文）：In this study, layered titanium lanthanum lithium $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ single crystals, which have a layered structure, were grown using the traveling solvent floating zone method. We investigated the correlation between Li composition in the crystal and ion conductivity by controlling the composition. At $x = 0.059$, the ion conductivity reached a maximum value of $1.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, and as the Li concentration in the crystal increased, the ion conductivity decreased. We revealed that the ion conductivity anisotropy was $[100]/[001] = 2.5$.

研究分野：結晶工学、無機材料化学

キーワード：単結晶 結晶成長 チタン酸ランタンリチウム リチウムイオン伝導体 全固体リチウムイオン電池

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電気自動車やモバイル機器の普及によりリチウムイオン電池の重要性は高まるばかりであり、その次世代型二次電池として全固体リチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われている。近年、電解液のイオン伝導度に匹敵する硫化物系固体電解質 ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) が報告された[1]。しかし、硫化物系固体電解質は大気中の水分に対して反応性があることが懸念されている。これに対し、酸化物系固体電解質は安全面や安定性などの面で優れている。しかし、酸化物系において従来の合成技術では粒界抵抗などにより、イオン伝導性が低く実用化にはまだ時間がかかる段階である。本研究では、層面内の高いイオン伝導経路の利用が期待できるダブルペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ リチウムイオン伝導体酸化物の単結晶に着目した。これまでに、溶媒移動浮遊帯域溶融 (TSFZ) 法により異相のない $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶の育成に成功してきた[2]。しかし、これまでの結晶育成では、育成中に溶融帯から Li 成分が蒸発して、仕込み組成の Li 濃度よりも育成結晶中の Li 濃度が低下してしまう問題および焼結棒を種結晶として用いて None-seed 育成を行っているため、育成初期から 30 mm まではサブグレインが発生する問題があり、高 Li 濃度を含有した $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶の育成条件や単結晶中 Li 組成とイオン伝導度との相関を明らかにするとともに、単結晶を種結晶に用いた Seed 育成により高い収率で結晶方位のそろったクラックのない高品質単結晶を育成して今よりも大型化させる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、異相のない $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶を TSFZ 法により育成し、高 Li 濃度を含有する最適な育成条件を明らかにするとともに、組成制御による結晶中 Li 組成とイオン伝導度との相関を明らかにすることにより、層面内の高いイオン伝導経路を有するリチウムイオン伝導体酸化物単結晶を開発することを目的とする。さらに、Seed 育成により結晶方位のそろったクラックのない高品質単結晶を育成し、イオン伝導度の異方性を明らかにするとともに、イオン伝導度を極限まで高めたリチウムイオン伝導体単結晶を創製する。

3. 研究の方法

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶において、組成制御による結晶中 Li 組成とイオン伝導度との相関およびイオン伝導度の異方性を明らかにするために、以下の内容を検討した。

(1) 高 Li 濃度含有 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶育成条件の最適化

TSFZ 法を用いて最適な溶媒組成を検討した。次に、Li 過剰な焼結原料を用いて連続的に高 Li 濃度の原料供給を制御することで、高 Li 濃度を含有し $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶を作製し、結晶中の Li 濃度とイオン伝導度の関係を調べた。

(2) Seed 育成による $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶の高収率化

育成速度などの育成条件の最適化とともに、最適な結晶育成方位を検討した。種結晶の結晶方位を変化させて Seed 育成を行い、育成方位による溶融帯の安定性や結晶形状への影響を調べた。

(3) $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 単結晶の大型化

原料棒径を 5mm から 10mm 程度まで大きくし、溶媒添加量、原料供給速度を検討した。育成結晶評価については、EPMA を用いて組成分析を行い、また二次元検出器を用いた X 線回折および背面反射ラウエ法により結晶方位を調べた。インピーダンス測定によりイオン伝導度およびその温度依存特性を調べた。

(4) 新規リチウムイオン伝導体の合成

$\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ リチウムイオン伝導体を合成し、結晶組成がイオン伝導度に与える影響を調査した。

4. 研究成果

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ のバルク単結晶育成について、結晶中 Li 濃度を制御するために溶媒組成を検討した。図 1 に示すように、異なる Li 濃度を含有する溶媒組成 ($x = 0.117-0.167$) を用いることで、種々の Li 濃度を含有する単結晶を育成することに成功した。育成結晶は酸素欠損により黒色であったが、1000 °C、20 h の酸素アニールにより無色になった。また、結晶中の Li 濃度の増加に伴い育成結晶中にクラックが生じた。次に、原料組成を検討した。その結果、原料中の Li 濃度を増加させることで育成結晶中の Li 濃度を増加させることに成功した。しかし、 $x = 0.167$ の組成の原料

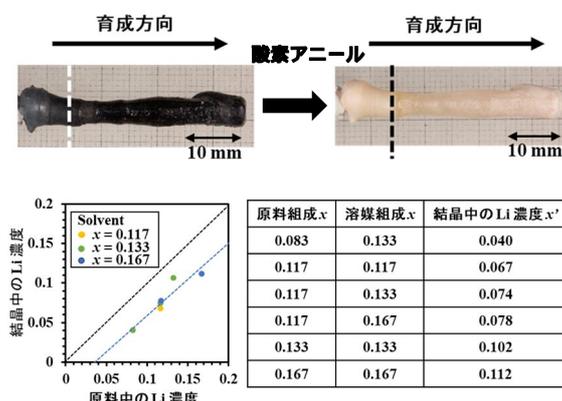


図 1. 育成した $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 結晶と結晶組成の分析結果。

を用いて結晶育成した場合、育成結晶中に Li_2TiO_3 異相の析出が確認された。そこで再び溶媒組成を検討した結果、溶媒組成を $x = 0.167$ から 5mol% $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 不足にした組成にすることで Li_2TiO_3 異相の析出を抑制できることが示唆された。また、Seed 育成により [100] 方位および [001] 方位の $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ 単結晶を育成することに成功した。図 2 に結晶中 Li 濃度とイオン伝導度の関係を示す。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ 単結晶のイオン伝導度のリチウム濃度依存性を調べ、 $x = 0.059$ のとき、イオン伝導度は最大で $1.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を示し、結晶中の Li 濃度が増加するに伴いそのイオン伝導度は低下した。これは育成結晶中のクラックによる粒界抵抗や不純物の影響によってイオン伝導度が低下したと考えられる。イオン伝導異方性は、 $[100]/[001] = 2.0\text{-}2.5$ であることが明らかとなった。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ 大口径単結晶の育成条件を検討した。直径 10 mm の単結晶の育成において、ハロゲンランプ (500W \times 4) を用いることで溶融帯を形成することができたが、結晶育成中に原料棒と結晶が接触することがあった。そこで、原料棒と結晶の接触を減らすことを目的とし溶媒の添加量を 1 g から 3 g に増やすことで直径 9 mm の結晶を育成することに成功した。

$\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ の新規リチウムイオン伝導体の合成に成功し、Ta の固溶濃度が焼結体におけるイオン伝導度に与える影響を調査した。図 3 に示すように、 $x=0.1$, $y = 0.2$ のときイオン伝導度は最大で $7.78 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の値を示し、Ta 濃度の増加に伴い、イオン伝導度は減少した。また、Ta 濃度の増加に伴い活性化エネルギーが増加することがわかった。Li 濃度がイオン伝導度に与える影響を調査した。Li 濃度の増加に伴い、結晶構造は直方晶から正方晶、そして立方晶へ変化した。また Li 濃度の増加に伴いイオン伝導度は、減少し、 $x=0.1$ のときイオン伝導度は最大で $7.78 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 値を示した。今後、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ 単結晶を育成し、単結晶を用いてイオン伝導異方性を明らかにすることで、固体電解質単結晶基板としての応用が期待できる。

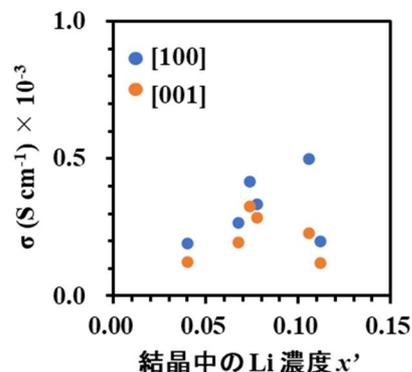


図 2. 結晶中の Li 濃度とイオン伝導度の関係.

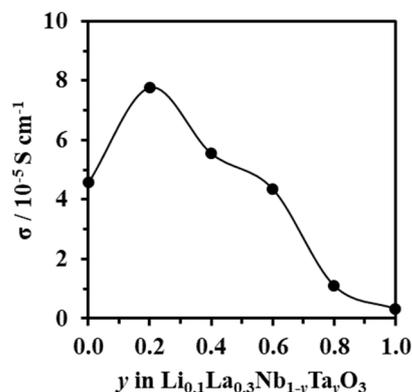


図 3. $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ における Ta 濃度とイオン伝導度の関係.

引用文献

- [1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy*, 1, 16030 (2016).
 [2] Y. Maruyama, S. Minamimure, C. Kobayashi, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, *R. Soc. Open Sci.*, 5, 181445 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuki Maruyama, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi and Isao Tanaka	4. 巻 129
2. 論文標題 Effect of Li concentration on the ionic conductivity of $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)}\text{3Nb}_0.80\text{Ta}_0.2003$ solid solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 535-539
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.21055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Maruyama, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi and Isao Tanaka	4. 巻 128
2. 論文標題 Synthesis and ionic conductivity of $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)}\text{3Nb}_1\text{-yTayO}_3$ solid solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 761-765
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大神田康平, 丸山祐樹, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中功
2. 発表標題 TSFZ法による $\text{Li}_3\text{xLa}_2/3\text{-xTiO}_3$ 単結晶の育成とイオン伝導特性評価
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Maruyama, Md. Shahajan Ali, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka
2. 発表標題 Anisotropic ionic conductivity and its lithium concentration dependence in $\text{Li}_3\text{xLa}_2/3\text{-xTiO}_3$ single crystal grown by the TSFZ method
3. 学会等名 PACRIM14（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------