

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656364

研究課題名(和文) 多元系リチウムイオン伝導体酸化物スケルトンの中距離構造

研究課題名(英文) Middle-range order structure of multi-component Li ion conducting oxides

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：組成が $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ のガラスがNASICON型のガラスセラミックになるとイオン伝導率が急激に上昇することに着目し、それらのGeの局所構造を調べた。GeO<sub>6</sub>の八面体ユニットで構成されているガラスセラミックのX線吸収分光測定を行った結果、高エネルギー側に肩を有したXANESスペクトが観測された。そのような特徴は、ガラスのXANESスペクトには観測されなかった。また、EXAFSスペクトルのフーリエ変換により得た動径構造関数において、ガラスのGe-O相間距離はガラスセラミックよりも短い。従って、ガラスのGeはNASICON型ガラスセラミックとは異なる局所構造を有していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The local structure around germanium of  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  with the glass and the sodium super ionic conductor (NASICON)-type glass ceramic was investigated. While the X-ray absorption near edge structure spectra at the Ge K absorption edge of the glass ceramic indicated a distinct peak with a shoulder at higher energy sides, the glass exhibited a broad spectra. In the radial structure function obtained by Fourier transform of the extended X-ray absorption fine structure oscillation, the Ge-O correlation peak of the glass was observed at the shorter distance in comparison with that of the glass ceramic. These results suggest that the local structure around germanium in the glass is different from that of the glass ceramic composed of the GeO<sub>6</sub> octahedral units.

研究分野：金属物性

キーワード：金属物性 ナノ物性 固体電解質

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有しているため、小型電子機器の電源だけでなく自動車や航空機などへも利用され始めている。しかし、それらの電解液には可燃性の有機系溶媒が使われており、発火の危険性がある。適切な条件下ではその可能性は低い、極めて高い安全性が求められる自動車や航空機などへの応用に向けて発火の問題を完全に克服するために無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の研究が盛んに行われている。

リチウムイオン電池用の無機固体電解質の候補として、硫化物系<sup>1-3)</sup>および酸化物系<sup>4-6)</sup>の物質が見出されている。Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiI系ガラス、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系および Thio-LISICON 系の硫化物は室温で 10<sup>-3</sup> S/cm 以上の高いイオン伝導率を示す<sup>1-3)</sup>。しかし、これらは、水分と反応すると硫化水素ガスを発生するため、安全性に問題がある。一方、酸化物系の La<sub>0.51</sub>Li<sub>0.34</sub>TiO<sub>2.94</sub> 結晶は、室温で約 10<sup>-3</sup> S/cm の高いイオン伝導率を示す<sup>4)</sup>。しかし、Ti<sup>4+</sup>が Ti<sup>3+</sup>に還元されやすいため、リチウムイオン電池の電解質としては負極側の電位に対応できない。高いイオン伝導率と優れた化学安定性を兼ね備えたりチウムイオン伝導体の開発が望まれている。

NASICON (NATrium Super Ionic CONductor) 型の Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は、大気中でも安定で金属リチウムと接触しても反応しない。しかし、室温でのイオン伝導率は 10<sup>-4</sup> S/cm 程度あり<sup>6-8)</sup>、さらなる向上が求められている。NASICON 型の LiGe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は、図 1<sup>9)</sup>に示すように、Ge は O と八面体を形成し、P と O の四面体と頂点共有して三次元ネットワークを形成する。リチウムイオンは二つの GeO<sub>6</sub> 八面体に挟まれたサイトを占有し、Ge と O で構成されたボトルネックを通過して八つの酸素に囲まれた隣接の格子間サイトに移動する。そのため、イオン伝導率は Ge

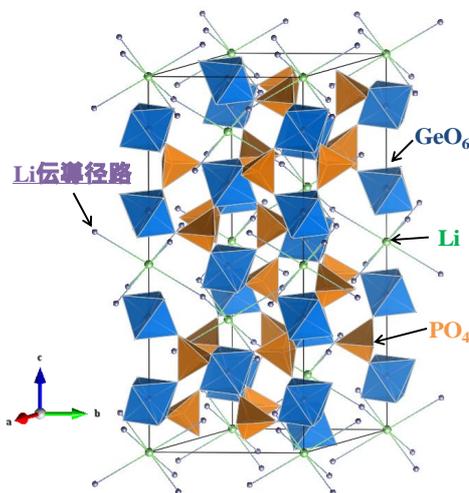


図 1 NASICON(NATrium Super Ionic CONductor)型の LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の結晶構造

の局所構造と密接に関係すると考えられる。

組成が Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のガラスに熱処理を施して結晶化させた NASICON 型のガラスセラミックは、ガラスよりも遙かに高いイオン伝導率を示す<sup>6-8)</sup>。このような振る舞いは、構造とイオン伝導率の関係の理解を深める上で興味を持たれる。しかし、ガラスの構造は複雑であり、詳細な構造については不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、組成が LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LGP) のガラスおよびそれに熱処理を施して結晶化させた NASICON 型のガラスセラミックにおいて、イオン伝導率と構造の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 試料作製

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub> および NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の混合粉末を白金るつぼで大気溶解した後、銅板上で急冷してガラスの試料を得た。また、それに 1123 K で 6 時間の熱処理を施してガラスセラミックの試料を作製した。試料をアルカリ溶液で溶解した後、その溶液中の Li、Ge および P を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) で定量した。その結果を表 1 に示す。ほぼ目的組成の試料が得られた。ガラスおよびガラスセラミック試料の密度は、トリデカン溶液を用いてアルキメデス法で測定した。X 線回折測定 (XRD) は、RIGAKU RINT2200 を用いて、Mo-K 線で行った。

ガラスおよびガラスセラミックのイオン伝導率は、Solartron1260 インピーダンスアナライザーを用いた複素インピーダンス測定により求めた。試料の両面を研磨し、金電極を蒸着した。それを電気炉中に保持し、昇温しながら異なる温度で測定を行った。

表 1 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) の結果

	Li (mol%)	Ge (mol%)	P (mol%)
分析組成	17.56	32.63	49.81
目標組成	16.67	33.33	50.00

3.2 AXS・XAFS 測定

X 線異常散乱測定 (AXS) および X 線吸収微細構造測定 (XAFS) は Photon Factory BL-7C で測定した。AXS 測定には、Ge K 吸収端 (11.103 keV) より 25 および 300 eV 程度低いエネルギーの 11.0786 および 10.8036 keV を用いた。X 線異常散乱とは、試料に入射する X 線のエネルギーが試料中に含まれる元素の吸収端のエネルギーに近い場合、散乱強度がエネルギー依存性を示す現象である<sup>10)</sup>。上述の吸収端近傍の 2 種類のエネルギーで X 線散乱強度を測定し、その差から特定

元素周囲の中距離構造を見積もった。また、Ge K 吸収端の XAFS 測定を透過配置で行った。適切な濃度にするために、試料と BN 粉末を混合して直径約 1 cm のペレットを作製して測定に用いた。

#### 4. 研究成果

図 2 に LGP のガラスセラミックの X 線回折パターンおよびその Rietveld 解析結果を示す。赤いクロスは測定点、青い実線は解析パターン、緑のプロットは測定と解析パターンの残差を示す。また、黒棒は NASICON 型構造の回折ピークの位置を表す。この解析で

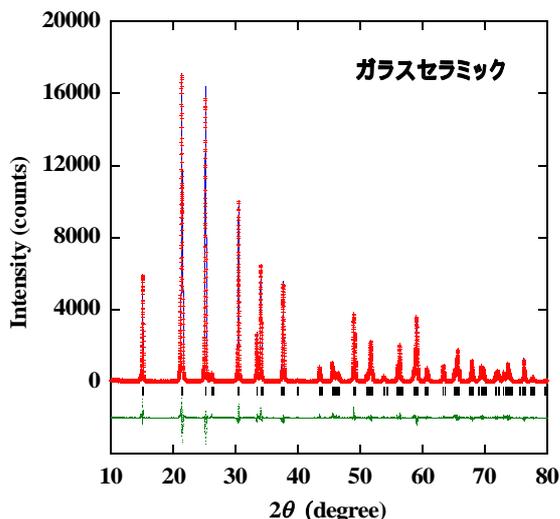


図 2 組成が  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP) のガラスセラミックの X 線回折パターンおよび Rietveld 解析結果。赤いクロスは測定点、青い実線は解析パターン、緑のプロットは測定と解析パターンの残差を示す。また、黒棒は NASICON 型構造の回折ピークの位置を表す。

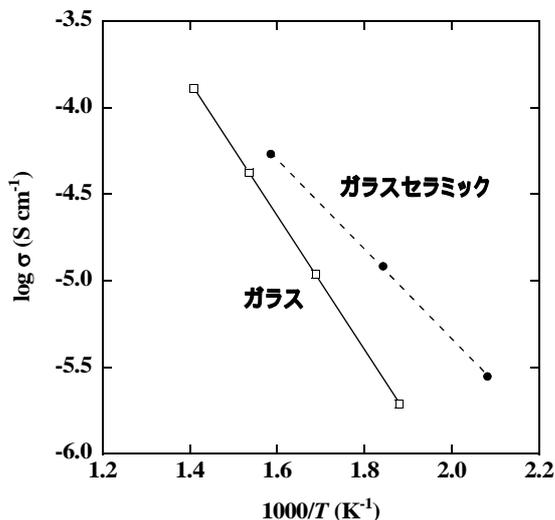


図 3 組成が LGP のガラスと NASICON 型ガラスセラミックのイオン伝導率  $\sigma$  の温度依存性

は、Li は空孔とした。その他の元素の占有率は、分析値とした。Rietveld 解析により得られた結晶構造パラメーターから、 $\text{GeO}_6$  八面体を構成する  $\text{Ge-O}_I$  および  $\text{Ge-O}_{II}$  の原子間距離を計算したところ、それぞれ 0.182 および 0.188nm であり、既報とほぼ同程度の値を示した<sup>9)</sup>。

LGP のガラスセラミックおよびガラスのリチウムイオン伝導率  $\sigma$  を図 3 に示す。横

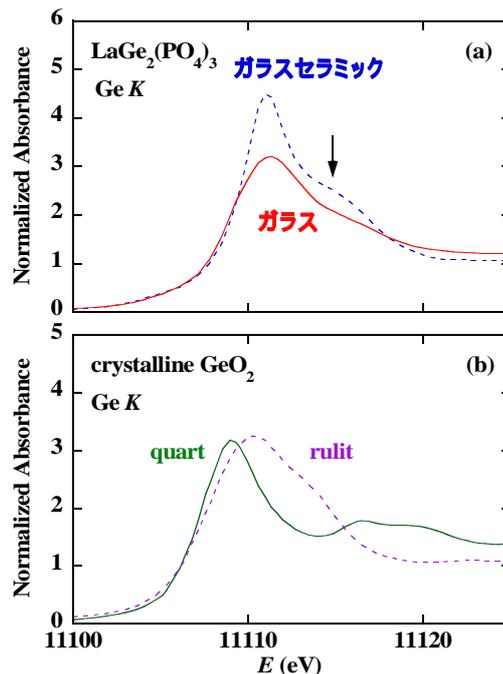


図 4 (a) LGP のガラスと NASICON 型ガラスセラミックおよび (b) rutile 構造と quartz 構造の  $\text{GeO}_2$  の Ge K 吸収端の XANES スペクトル

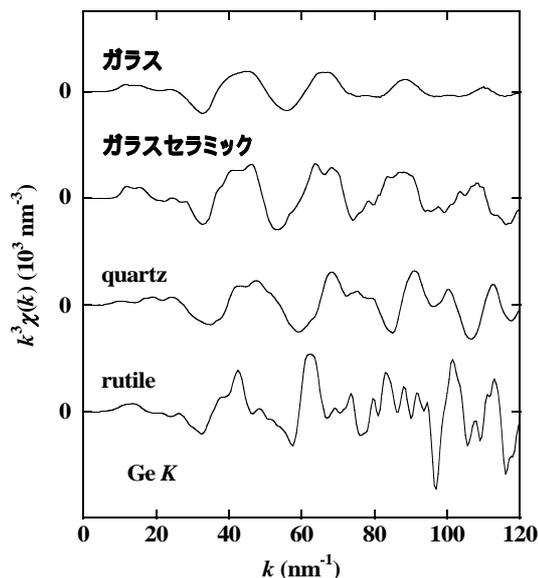


図 5 LGP のガラスと NASICON 型ガラスセラミックおよび rutile 構造と quartz 構造の  $\text{GeO}_2$  の Ge K 吸収端の EXAFS スペクトル

軸には温度  $T$  の逆数を示す。同じ温度で比較すると、ガラスセラミックはガラスよりも高いイオン伝導率を示す。また、ガラスセラミックおよびガラスの  $\log\sigma T$  は  $1/T$  にほぼ比例し、前者における  $\log\sigma T-1/T$  プロットの傾きは後者よりも小さかった。つまり、ガラスセラミックの活性化エネルギーはガラスよりも小さく、既報とほぼ同様の振る舞いが観測された<sup>7)</sup>。

図4(a)にLGPのガラスおよびガラスセラミックのGe K吸収端のXANESスペクトルを示す。比較のために、rutile構造およびquartz構造のGeO<sub>2</sub>のデータを図4(b)に示す。LGPのガラスセラミックのXANESスペクトルは、矢印で示したように高エネルギー側に肩を有したスペクトルを示す。同様の特徴は、GeO<sub>6</sub>八面体で構成されたrutile構造のGeO<sub>2</sub>のスペクトルでも観測される。一方、そのようなショルダーは、GeO<sub>4</sub>四面体で構成されたquartz構造のGeO<sub>2</sub>のスペクトルでは観測されない。また、rutile構造と比較して、quartz構造のGeO<sub>2</sub>はブロードなピークを示す。電

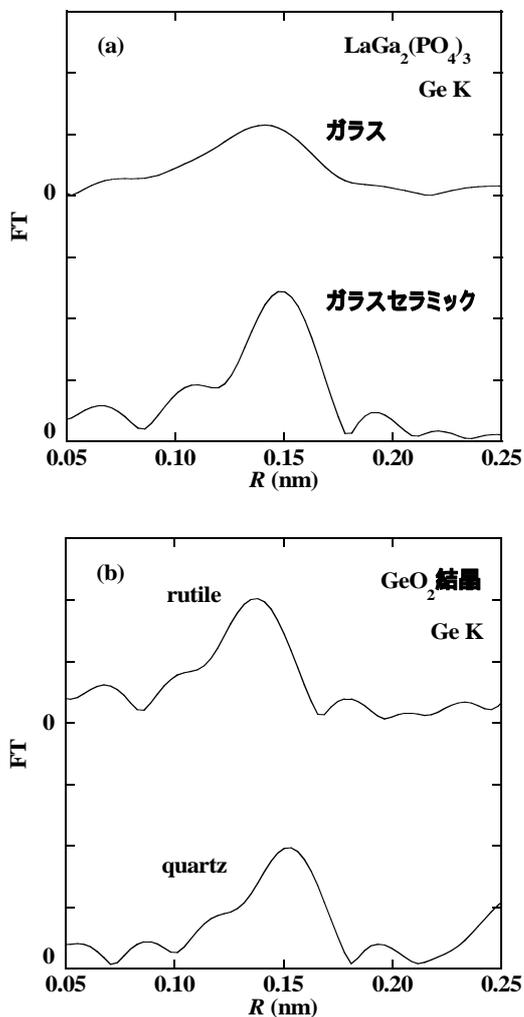


図6 (a) LGPのガラスとNASICON型ガラスセラミックおよび(b) rutile構造とquartz構造のGeO<sub>2</sub>のGeの動径構造関数(RSF)

子状態計算結果によると、quartz構造ではGeの未占有のp軌道の状態密度はシャープな二つのピークを示す<sup>10)</sup>。一方、rutile構造では連続的でブロードなバンドとなるため、そのXANESスペクトルはquartz構造よりもブロードになると指摘されている。つまり、Ge K吸収端のXANESスペクトルは、Geの電子状態を敏感に反映しており、LGPのガラスセラミックのXANESスペクトルは、6配位の特徴を示す。一方、ガラスのXANESスペクトルはブロードであり、高エネルギー側のショルダーも不明瞭となる。従って、LGPのガラスにおけるGeの局所構造は、ガラスセラミックとは異なることが示唆される。

図5にLGPのガラスおよびガラスセラミックのGe K吸収端のEXAFSスペクトルを示す。比較のために、rutile構造およびquartz構造のGeO<sub>2</sub>のデータも示す。横軸および縦軸には、入射X線の波数および $k^3$ の重みを付けたEXAFS振動をそれぞれ示す。また、EXAFSスペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数(RSF)を図6(a)および(b)に示す。LGPのガラスのEXAFSはシンプルな振動を示すので、そのRSFは明瞭なGe-Oの相関ピークを示す。図6(b)から明らかなように、GeO<sub>2</sub>におけるGe-Oの原子間距離は、配位数と密接に関係する。すなわち、GeO<sub>4</sub>四面体で構成されたquartz構造におけるGe-O原子間距離は、GeO<sub>6</sub>八面体で構成されたrutile構造よりも短い。ここで注目すべき点は、LGPのガラスにおけるEXAFSスペクトルの振動周期はガラスセラミックよりも短く、前者におけるGe-O原子間距離は、後者よりも短いことである。従って、LGPのガラスにおいて、

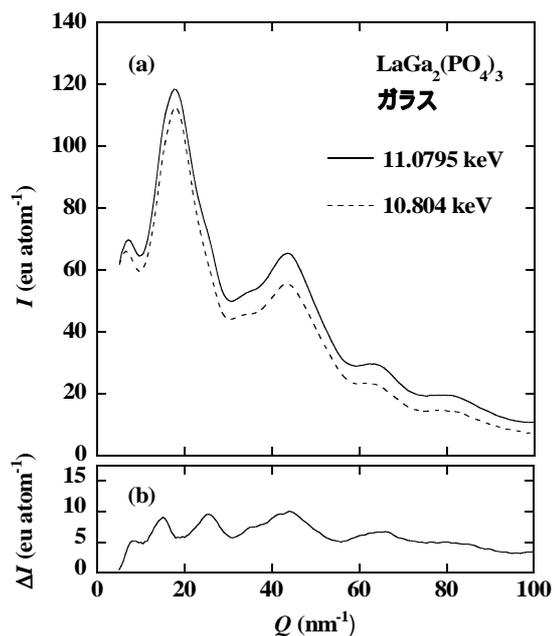


図7 (a)11.0795 keVおよび10.804 keVの入射X線で測定したLGPのガラスの散乱プロファイルおよび(b)強度差

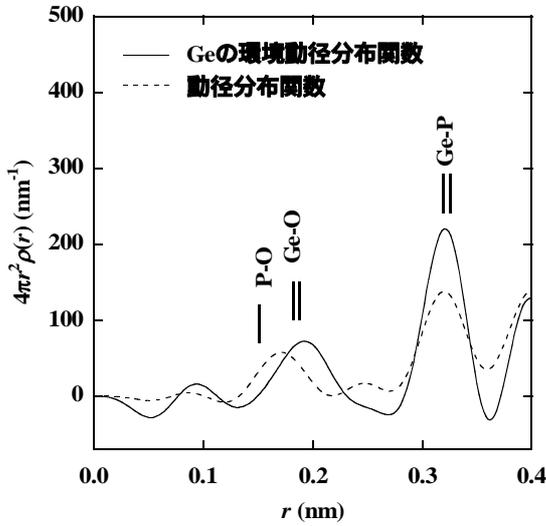


図8 LGPのガラスの動径分布関数およびGeの環境動径分布関数。ガラスセラミックにおける原子間距離を棒で表す。

Geの一部は5もしくは4配位であることが示唆される。

図7(a)にLGPのガラスのGe K吸収端(11.103 keV)よりも25および300 eV低いエネルギーの11.0795 keVおよび10.804 keVで測定した散乱プロファイルを示す。縦軸は、吸収因子、蛍光およびコンプトン散乱を補正した強度を表わす。11.0795 keVで測定した強度は10.804 keVで測定した強度よりも大きい。原子散乱因子は、通常の原子散乱因子と異常散乱項の実部と虚部の足し合わせで表される。入射X線のエネルギーが吸収端に近づくと、異常散乱項の実部の変化を反映し、反射強度はエネルギー依存性を示す。この影響を考慮すると、Geの環境干渉関数は下式で表される<sup>11,12)</sup>。

$$\Delta i(Q) = \frac{(I_{300}(Q) - \langle f_{300}^2 \rangle) - (I_{25}(Q) - \langle f_{25}^2 \rangle)}{c_{\text{Ge}}(f'_{\text{Ge}300} - f'_{\text{Ge}25})W(Q)}$$

$$= \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_{j=1}^4 \frac{\text{Re}[f_{j300}(Q) + f_{j25}(Q)]}{W(Q)} \times (\rho_{\text{Ge}j} - \rho_{0j}) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$W(Q) = \sum_{j=1}^4 c_j \text{Re}(f_{j300}(Q) + f_{j25}(Q)). \quad (1)$$

ここで、 $Q$ は波数、 $I$ は強度、 $c_{\text{Ge}}$ はGeの原子濃度、 $f_j$ は $j$ 元素の原子散乱因子、 $\langle f^2 \rangle$ は原子散乱因子の二乗の平均、 $\rho_{\text{Ge}j}$ はGe周囲における $j$ 原子の数密度、 $\rho_{0j}$ は $j$ 元素の平均密度を示す。添え字Reは、実部を表わす。つまり、式(1)より明らかなように、異なるエネルギーで測定した図7(b)の強度の差を解析

することによりGe周囲の構造が解析出来る。

LGPのガラスの環境動径分布関数を図8示す。Geの環境動径分布関数 $\rho_{\text{Ge}}(r)$ は、図7(b)のデータより、下式を用いて得た<sup>11,12)</sup>。

$$4\pi r^2 \rho_{\text{Ge}}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 +$$

$$\frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \Delta i(Q) \sin(Qr) dQ. \quad (2)$$

ここで、 $\rho_0$ は平均数密度を表わす。また、Ge K吸収端よりも300 eV低いエネルギーの10.804 keVで測定したデータから得た動径分布関数も示す。比較のために、ガラスセラミックのRietveld解析結果から計算したP-O、Ge-OおよびGe-Pの原子間隔を黒棒で示す。動径分布関数は、0.32 nm程度にピークを示す。この値は、ガラスセラミックのGe-Pの原子間距離に近い。また、動径分布関数における0.17 nm近傍のピークは、ガラスセラミックのP-OおよびGe-Oの原子間距離の中間に位置し、それらのペアの相間の重なり合わせに起因する。従って、Ge周囲の酸素の構造を調べるのは困難である。一方、環境動径分布関数ではP-Oペアの相間は消失し、0.18 nm近傍のピークはGe-Oペアの相間に起因する。Geの環境動径分布関数 $\rho_{\text{Ge}}(r)$ は部分動径分布関数 $\rho_{\text{Ge}j}(r)$ を用いて、次式で表される。<sup>11,12)</sup>

$$4\pi r^2 \rho_{\text{Ge}}(r) = 4\pi r^2 \times$$

$$\sum_{j=1}^4 \left\langle \frac{\text{Re}[f_{j300}(Q) + f_{j25}(Q)]}{W(Q)} \right\rangle \rho_{\text{Ge}j}(r). \quad (3)$$

そこで、Ge-Oペアに起因したピークをGaussianで近似し、その面積から上式を用いて配位数を求めた。その際、重み因子である $\text{Re}[f_{0,300}(Q) + f_{0,25}(Q)]/W(Q)$ は平均値を用いた。その結果、Ge周囲のOの配位数は5.5程度であった。つまり、Geの一部が5もしくは4配位をとることが示唆され、X線吸収分光測定の結果と対応した結果が得られた。イオン伝導率の向上および活性化エネルギーの低下を引き起こすガラスからガラスセラミックへの結晶化は、Geの局所構造変化を伴うことが明らかになった。

#### <引用文献>

- 1) M. Tatsumisago, A. Hayashi, Superionic glasses and glass-ceramics in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Sol. State Ion.*, **225** (2012) 342.
- 2) R. Kanno, T. Hata, M. Irie, Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system, *Sol. State Ion.*, **130**

- (2000) 97-104.
- 3) H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, Preparation and ionic conductivity of new  $B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$  glasses, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983) 189-193.
- 4) V. Thangadurai, and W. Weppner,  $Li_6AlA_2Nb_2O_{12}$  (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 411-418.
- 5) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Sol. State Commun.*, **86** (1993) 689-693.
- 6) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, Electrical Properties and Sinterability for Lithium Germanium Phosphate  $Li_{1+x}M_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ , M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 2200-2204.
- 7) J. Fu, Fast  $Li^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $GeO_2$ - $P_2O_5$ , *Sol. State Ion.* **104** (1997) 191-194.
- 8) J. S. Thokchom, N. Gupta, B. Kumar, Superionic conductivity in a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) A915-A920.
- 9) M. Alami, R. Brochu, J. L. Soubeyroux, P. Gravereau, G. Le Glem, P. Hagenmuller, Structure and thermal expansion of  $LiGe_2(PO_4)_3$ , *J. Sol. State Chem.* **90** (1991) 185-193.
- 10) L. Bertini, P. Ghigna, M. Scavini, F. Cargnoni, Germanium K edge in  $GeO_2$  polymorphs. Correlation between local coordination and electronic structure of germanium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 1451-1456.
- 11) M. Saito, C. Park, K. Sugiyama, Y. Waseda, Partial Structural Functions of Liquid  $Bi_{30}Ga_{70}$  Alloy Estimated from the Anomalous X-Ray Scattering Measurement in Asymmetrical Reflection Geometry with Synchrotron Radiation, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3120-3126.
- 12) K. Sugiyama, Y. Waseda, M. Ashizuka, Environmental Structure around Germanium Atoms in  $GeO_2$ - $P_2O_5$  Glasses by the Anomalous X-ray Scattering Method, *Mater. Trans.* **32** (1991) 1030-1033.

## 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 1 件)

S. Fujieda, K. Shinoda and S. Suzuki  
Improvement of electrochemical properties of  $LiFePO_4$  fine particles synthesized in ethylene glycol solution resulting from heat treatment  
*Solid State Ionics* **262** (2014) 613-616.  
DOI: 10.1016/j.ssi.2013.11.008

[学会発表](計 6 件)

山本悠貴友、藤枝 俊、有馬 寛、篠田弘

造、杉山和正、鈴木 茂

NASICON 型  $LiTi_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  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、2015 年 3 月 18 日 ~ 2015 年 3 月 20 日、東京大学

小鹿裕希、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、柴田浩幸、早稲田嘉夫、有馬 寛、川又 透、杉山和正

ガラスおよび結晶状態における  $LiGe_2(PO_4)_3$  系化合物の構造解析  
日本金属学会、2013 年 9 月 17 日 ~ 2013 年 9 月 19 日、金沢大学

小鹿裕希、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

$Li$  イオン伝導固体電解質の構造解析  
日本鉄鋼協会、2013 年 9 月 17 日 ~ 2013 年 9 月 19 日、金沢大学

小鹿裕希、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

$Li$  イオン伝導性固体電解質のガラスおよび結晶状態における構造とイオン伝導率の関係

資源・素材学会 東北支部大会、2013 年 6 月 10 日、東北大学

S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, Y. Waseda  
Synthesis of olivine-type  $LiFePO_4$  fine particles in polyol solution and characterization by X-ray absorption spectroscopy

The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013, Jun. 2-7, Kyoto, Japan

小鹿裕希、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

$Li$  イオン伝導性固体電解質のガラスおよび結晶状態における局所構造の変化

日本金属学会、2013 年 3 月 27 日 ~ 2013 年 3 月 29 日、東京理科大学

[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

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

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