

リチウム-ランタン-チタネートセラミックスの Li 導電特性

中山 享* 川又 光** 辻 久巳*** 塩見 正樹*** 朝日 太郎****

Li conduction of lithium-lanthanum-titanate ceramics

Susumu NAKAYAMA* Hikaru KAWAMATA** Hisami TSUJI***

Masaki SHIOMI*** Taro ASAHI****

To improve the lithium ionic conductivity of perovskite-type ceramic $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$, the Ti in $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ was partially substituted by Mn, Ge or Si. The grain conductivity ($2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C) of $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ was higher than that ($1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C) of $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$. The bulk (grain + grain boundary) conductivities of $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ and $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ at 25°C were 2.2×10^{-5} and $1.7 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively.

1. 緒言

現在、携帯電話、パソコン、電気自動車、ハイブリッド自動車など多くの製品に、2次電池の中でエネルギー密度と出力が最も高いリチウムイオン電池が搭載されており、その性能向上の研究開発が盛んに行われており、その問題点として、電解液として可燃性の有機溶媒を用いるので、短絡や過充電などを想定した安全対策が欠かせない。安全性向上のため、固体の中をリチウム (Li) イオンが動く Li イオン伝導体すなわち Li 固体電解質の開発が進められているが、これまでに報告されている無機材料系 (セラミックス、ガラス、ガラス-セラミックスなど) の Li イオン伝導体の Li イオン導電率は低い値にとどまっている。実用化可能な Li イオン導電率は室温で $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ とされているが、2011年7月28日版の「Nature Materials」に掲載された東京工業大学とトヨタ自動車のグループの $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が目標の Li イオン導電率 (室温で $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を達成している。[1] その

他に高い Li イオン導電率を示すものとして、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2 \cdot \text{Li}_4\text{SiO}_4$ ガラスや $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.025}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ などが知られているが、すべて非酸化物系であり取り扱いや耐久性などで問題点を抱えている。そこで、1993年に東京工業大学で発見された酸化物系セラミックスであり ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物で高い Li イオン導電率を示すリチウム-ランタン-チタネートセラミックス ($\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$) に注目し、Ti サイトの他元素置換と Li イオン導電率の関係を検討した。[2]

2. 実験

2-1 試料作製

基本組成 ($\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$) の出発原料としては、 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 を用いた。Ti 置換元素成分原料としては、 MnO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 を用いた。それらを所定組成になるように、20 g 配合した。配合物は、ジルコニア容器とジルコニアボールを用いた遊星型ボー

平成 24 年 9 月 20 日受付 (Received Sept. 20, 2012)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan) 現所属: (株)西条環境分析センター、西条市 (Present address: Nagaoka University of Technology, Nagaoka, 940-2188, Japan)

***新居浜工業高等専門学校ものづくり教育支援センター (Manufacturing Education Support Center, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

****新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, Niihama National College of Technology, Niihama-shi, 792-8580, Japan)

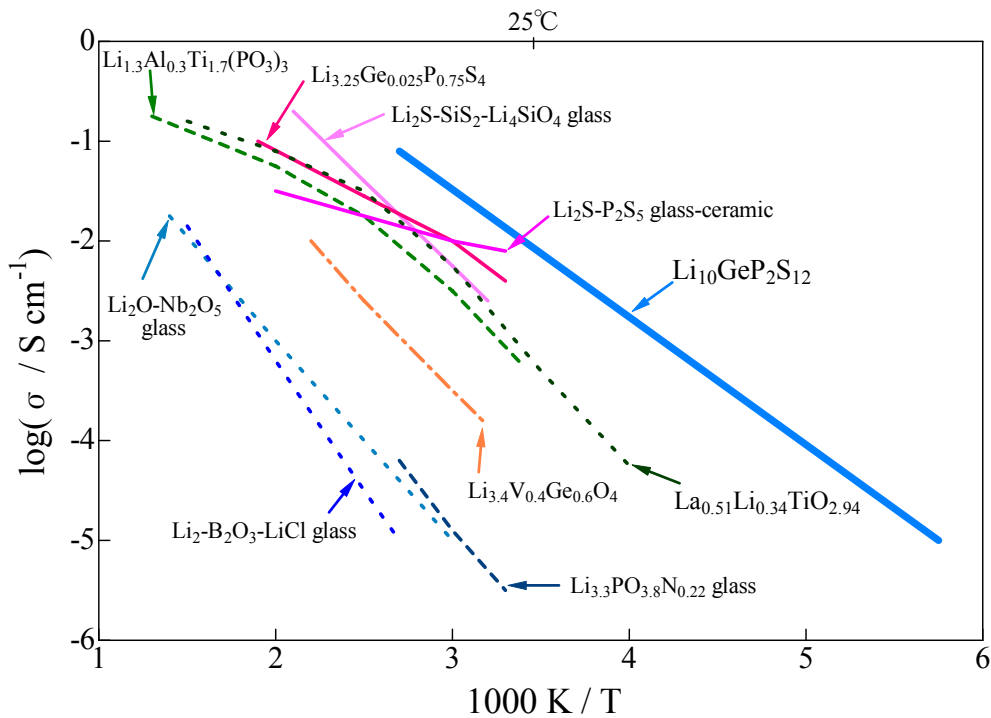


Fig.1 代表的な無機系 Li イオン伝導体の Li イオン導電率

ルミル中で、3 時間湿式混練を行った。このとき、溶媒には純水を用いた。100°Cで乾燥後、 Al_2O_3 りつぶ (株ニッカトー製、SSA-H) に詰めて 800°C で 2 時間仮焼を行った。得られた仮焼物はアクリル系バインダーを添加した後、再度遊星型ボールミルにて 2 時間湿式解砕を行った。100°C で乾燥後、100MPa の金型プレス機で $\phi 10$ mm の円盤状に成型し、電融ジルコニア粗粉末を敷いた Al_2O_3 セッター上にて 1200~1400°C の電気炉中にて 2 時間焼結を行った。

2-2 各種測定

得られた焼結体は、ジルコニア製の乳鉢で粉砕し粉末状とした。粉末 X 線回折測定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、 $2\theta=30^\circ\sim 60^\circ$ の範囲で行った。(株リガク、MiniFlex II) また、得られた焼結体を乳鉢にて破砕粉した後、得られた破断面の微細構造を走査型電子顕微鏡にて観察した。(株日立ハイテクノロジー、TM1000)

焼結体の両面に Ag ペースト (藤倉化成株、ドータイト XA-412PHV) を塗り、Pt 線を付け、180°C 乾燥させたものを電極とした。Ag 電極径は $\phi 6$ mm で、試料厚みは約 3 mm とした。導電率は、インピーダンスメーター (HP4194A) を用いて周波数範囲 100 Hz~10 MHz で測定を行い、複素インピーダンス解析により決定した。温度調整は、低温恒温水槽 (ヤマト科学株、BB301) を用いて行った。

3. 結果及び考察

3-1 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の XRD 結果を、Fig.2 に示す。ペロブスカイト構造 (立方晶系) の粉末 X 線回折パターンを示しており、 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 の未反応物や新たな生成物は観測されなかった。Fig.3

には $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の電子顕微鏡写真を示すが、 $1\mu\text{m}$ 角程度の立方体に近い結晶から形成されており、緻密な微細構造であることが確認できた。

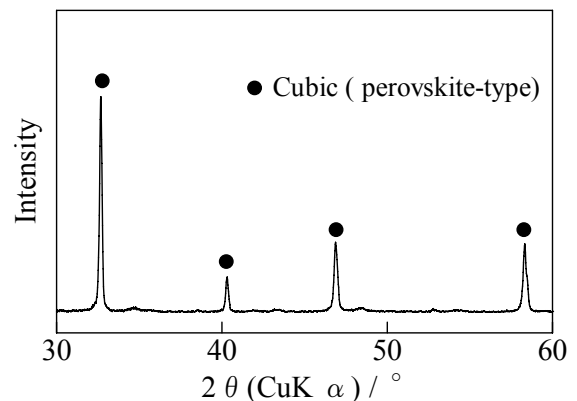


Fig.2 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の粉末 X 線回折結果

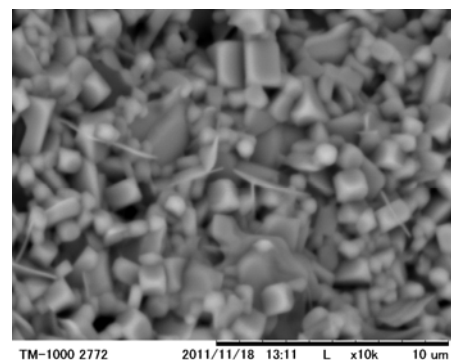


Fig.3 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の破断面の電子顕微鏡写真

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の 25°C での複素インピーダンスプロットを **Fig.4** に示す。**Fig.4(a)**中の矢印 (↓) 位置を $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ のバルク抵抗 (粒内+粒界) とする仮定すると、その値は $60 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ となり、**Fig.1** 中に示している $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の値 ($1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$) の 60 倍となる。**Fig.4(b)**には、**Fig.4(a)**の高周波数領域での複素インピーダンスプロットを拡大したものを示した。**Fig.4(b)**の矢印 (↓) 位置は、 $800 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、この値を $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ のバルク抵抗 (粒内+粒界) とする仮定すると、**Fig.1** 中に示している $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の値とほぼ一致する。**Fig.4(a)**の低周波数領域での複素インピーダンスプロット円弧が、粒界抵抗に起因するものか、バルクと電極との界面抵抗に依存するものか判断が難しい。

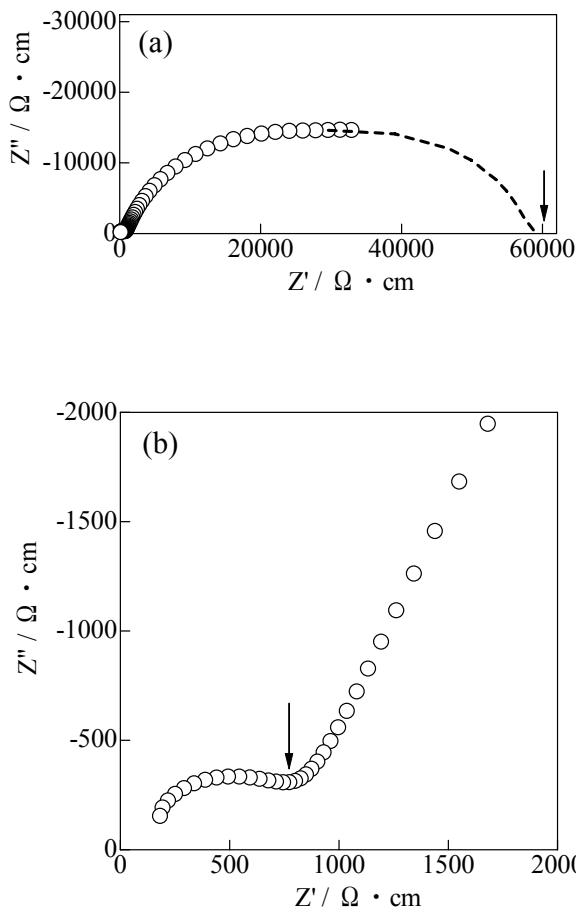


Fig.4 25°C での $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の複素インピーダンスプロット。

バルクと電極との界面抵抗を除きバルク抵抗 (粒内+粒界) のみを測定する方法として、**Fig.5** に示す直流四端子法がある。その直流四端子法で測定した $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の 25°C でのバルク抵抗 (粒内+粒界) は、 $62 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。この値は、**Fig.4(a)**に示す $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の 25°C での複素インピーダンスプロットの高周波数領域での複素インピーダンスプロットと円弧低周波数領域での複素インピーダンスプロット円弧を足し合わせた **Fig.4(a)**中の矢印 (↓) 位置の値とほぼ一致した。よって、**Fig.4(a)**中の矢印 (↓) 位置の値をバルク抵抗 (粒内+粒界) と判断した。

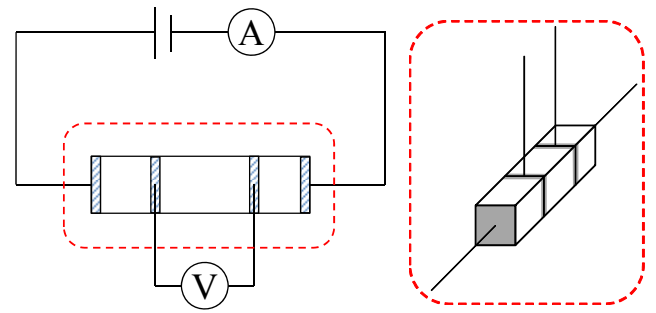


Fig.5 直流四端子法の概念図。

3-2 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{X}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ (X=Mn, Ge)

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ 中の Ti の一部を同じ 4 価の Mn と Ge に置換した場合の粉末 X 線回折パターンをそれぞれ **Fig.6** に示す。 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{X}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ (X=Mn, Ge) には、 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 GeO_2 の未反応物や新たな生成物は観測されず、ペロブスカイト構造 (立方晶系) を維持していた。

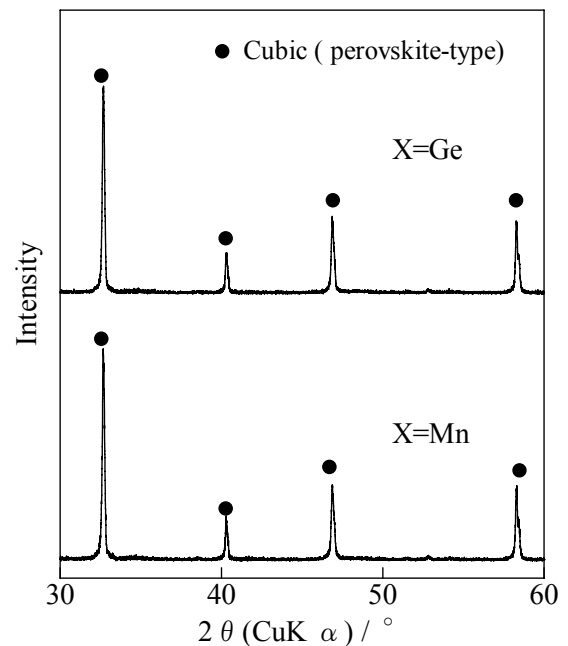


Fig.6 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{X}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ (X=Mn, Ge) の粉末 X 線回折結果。

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ と $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ の 25°C での粒内導電率は、それぞれ $1.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と $2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より高い導電率を示し、Ti の一部置換効果が認められた。

高い粒内導電率の向上が認められた $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ の SEM 写真を **Fig.7** に示すが、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ よりさらに緻密な微細構造になっていることが確認できた。

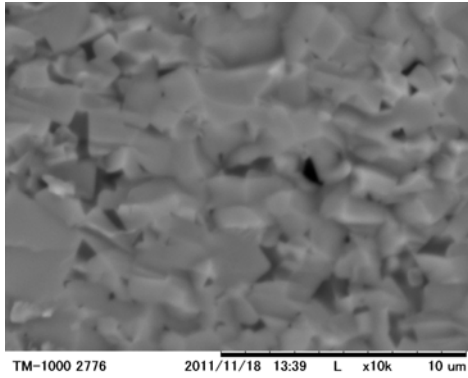


Fig.7 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ の破断面の電子顕微鏡写真.

3-3 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{2.94}$ ($x=0.001\sim 0.05$)

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ 中の Ti を一部 Mn と Ge で置換することで導電率の向上が認められた $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ と $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ のうち、より高い粒内導電率の向上を示した $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ の Ge 置換量を変更し、Ti の Ge 置換量と粒内導電率の関係を検討した。Table 1 に $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{2.94}$ の Ge 置換量 (x) と粒内導電率の関係を示すが、高い粒内導電率は $x=0.01$ 付近で得られた。

Table 1 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{2.94}$ ($x=0.001\sim 0.05$) の 25°Cでの粒内導電率

	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C)
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}\text{O}_{2.94}$	1.30×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.992}\text{Ge}_{0.008}\text{O}_{2.94}$	1.82×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_{2.94}$	1.97×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{2.94}$	1.65×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{2.94}$	9.70×10^{-4}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.94}$	9.91×10^{-4}

3-4 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2.94}$ ($x=0.001\sim 0.01$)

Ge と同じく 4 価で 14 属であり Ge よりもイオン半径の小さな Si で、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ 中の Ti の置換した場合の Si 置換量と粒内導電率の関係を Table 2 に示す。最も高い粒内導電率は $x=0.006$ 付近で得られ、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{2.94}$ の粒内導電率とほぼ同程度であった。

Table 2 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2.94}$ ($x=0.001\sim 0.01$) の 25°Cでの粒内導電率

	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C)
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{2.94}$	1.49×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_{2.94}$	1.40×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.996}\text{Si}_{0.004}\text{O}_{2.94}$	1.81×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$	1.97×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.992}\text{Si}_{0.008}\text{O}_{2.94}$	1.37×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{2.94}$	1.40×10^{-3}

3-5 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ のバルク抵抗 (粒内+粒界)

$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ を用いて、3-1. で記述したバルク抵抗 (粒内+粒界) について今一度検討した。Fig.5 に示す直流四端子法で測定した $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ の 25°Cでのバルク抵抗 (粒内+粒界) は、 $150 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。この値は、Fig.8 に示す $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ の 25°Cでの複素インピーダンスプロットの高周波数領域での複素インピーダンスプロットと円弧低周波数領域での複素インピーダンスプロット円弧を足し合わせた Fig.8(a)中の矢印 (↓) 位置の値と一致し、この値をバルク抵抗 (粒内+粒界) と判断した。

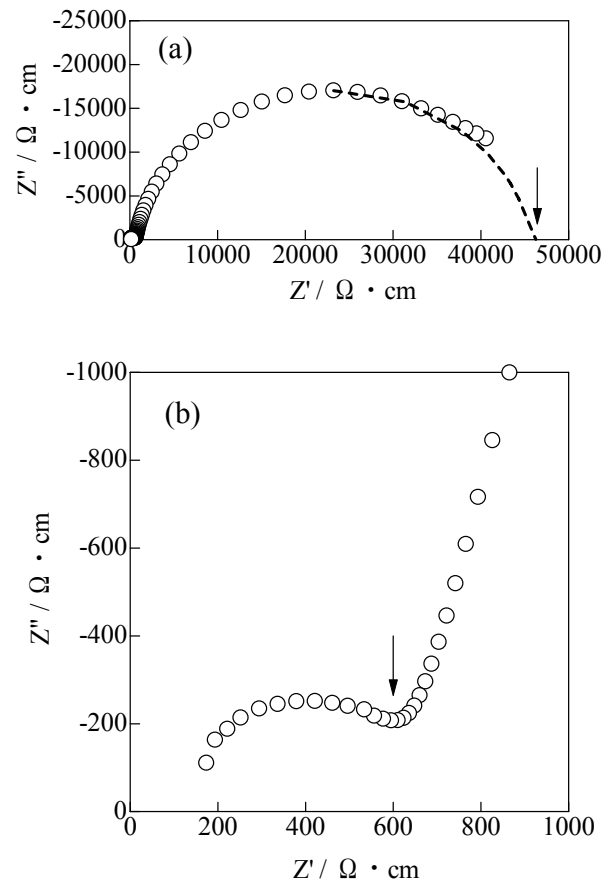


Fig.8 25°Cでの $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ の複素インピーダンスプロット.

4. 結 言

優れた Li イオン導電体と知られているペロブスカイト型構造を有するリチウム-ランタン-チタネート $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ セラミックスの Li イオン導電特性の向上を目的として、Ti の一部を他元素にて置換して Li イオン導電率に与える影響を調べたところ、以下のことがわかった。

1. 従来報告されている室温での $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ の導電率 (25°Cでの導電率: $1.1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) は、粒内導電率を示しているものと考えられる。実際のバルク抵抗 (粒内抵抗+粒界抵抗)

は粒内抵抗のみの 60 倍程度であり、バルク抵抗の大部分は粒界抵抗であることがわかった。

2. 粒内導電率についてみると、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ 中の Ti サイトを 0.006 モルの Si で置換した場合 ($\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$)、その粒内導電率は 25°C で $2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、約 2 倍の向上が認められた。また、25°C でのバルク抵抗 (粒内抵抗+粒界抵抗) も、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ が $1.7 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるのに対し、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{0.994}\text{Si}_{0.006}\text{O}_{2.94}$ は $2.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と 1.3 倍高かった。

参考文献

- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, "A lithium super ionic conductor", *Nature Materials*, **10**(9), 649-50 (2011).
- [2] Y. Inaguma, "Fast percolative diffusion in lithium ion-conducting perovskite-type oxides", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**(12), 1103-1110 (2006).