

二相共存によるリチウムイオン伝導率向上と原理解明

安原 颯*

Investigation of an Enhancement on Ionic Conductivity by Two-phase Coexistence

Sou YASUHARA*

Oxide-based solid electrolytes are attracting significant attention due to their high stability under ambient conditions. However, their ionic conductivity remains insufficient for the practical application of all-solid-state lithium-ion batteries. In this study, inspired by the two-phase coexistence observed in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during Li^+ insertion process, we aimed to enhance the ionic conductivity of oxide materials. A two-phase system consisting with spinel-type and rock salt-type structures was prepared using LiFe_5O_8 and Li_3NbO_4 . The prepared ceramics successfully exhibited a two-phase coexistence, resulting in an enhancement in ionic conductivity.

1. 研究背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) は優れた二次電池であり、幅広い用途に応用されている。しかし、既往の LIB では可燃性の電解液を使用しているために発火のリスクを抱えている。その解決策として全固体 LIB の実現が求められている。全固体 LIB では固体の電解質を用いるため、不燃性であり化学的安定性に優れる。全固体 LIB 実現のための課題として、固体電解質における低いイオン伝導率が挙げられる。そのため、イオン伝導率の優れた固体電解質の開発が必須である。

固体イオン伝導体の研究は数多くなされてきた。近年では硫化物系材料が注目されており、液系に匹敵するリチウムイオン伝導率を発現する材料が発見されている。しかし、化学的安定性の観点では酸化物系材料の方が望ましいとされる。酸化物系のリチウムイオン伝導体として知られている材料は、ペロブスカイト型構造、ガーネット型構造、LISICON 型構造などの結晶構造を有する材料が存在するが硫化物系と比較してイオン伝導率が数桁劣る。そのため、酸化物系材料のイオン伝導率を向上させるアプローチが強く求められていた。

本研究では酸化物系イオン伝導体のイオン伝導率向上を実現するため、電極活物質である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電挙動に着目した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は代表的な負極材料であり、スピネル構造を有する。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の放電において結晶構造内にリチウムイオンが挿入されることにより、スピネル型構造から岩塩型構造へと相転移を起こす。このスピネル型構造と岩塩型構造の二相が共存している状態 (二相共存状態) にて、イオン伝導率が向上するという報告がなされていた⁽¹⁾。そこで本研究では、絶縁体の化合物 2 種を用いて二相共存状態を実現することで、系のイオン伝導率を向上させることができるのではないかと考えた。そこで、スピネル型構造を有する化合物として LiFe_5O_8 、岩塩型構造を有する化合物として Li_3NbO_4 を用いてセラミックスを作製し、スピネル型構造-岩塩型構造の二相共存状態実現し、そのイオン伝導率を評価することにした。

2. 実験方法

出発原料として Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Fe_3O_4 を用いた固相反応法によりセラミックスを作製した。まず、 Li_3NbO_4 と LiFe_5O_8 を作製するため、それぞれを組成式量で秤量し、めのう乳鉢中でエタノールを用いた湿式混合を行った。混合後、アルミナるつばに充填してから 800°C 、2 時間の条件で仮焼を行った。仮焼後粉末を十分粉砕した後、組成が $x\text{LiFe}_5\text{O}_8-(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ($x = 0.70-0.90$) となるように Li_3NbO_4 と LiFe_5O_8 を秤量して混合した。乾燥させた混合粉末を用いて、加圧成形によりペレットを作製した。ペレットは 1000°C 、3 時間の条件で焼成を行った。焼成後サンプルの構造評価には X 線回折 (XRD) を用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDX) を用いて試料の表面観察を行った。物性評価用の電極形成は、試料両面を研磨した後に Au スパッタリング装置を用いて行った。交流インピーダンス測定にはインピーダンスアナライザを用い、 0.5 V 印加にて 110 MHz から 40 Hz の範囲で測定した。

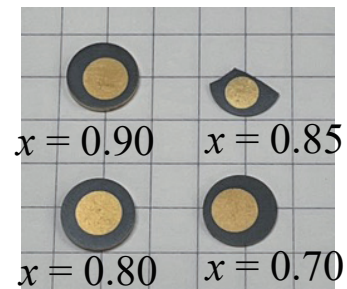


図 1 作製したサンプル $x\text{LiFe}_5\text{O}_8-(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ の電極形成後の外観写真。 $x = 0.85$ の試料には欠けが生じている。

2026年2月27日 受理

* 豊田理研スカラー

東京科学大学物質理工学院材料系

3. 実験結果

まず、図1に作製したサンプルの外観写真を示す。作製した全ての組成について緻密な焼結体を得ることができた。焼結体の相対密度はどれも95%程度であった。次に図2(a)に作製したサンプルのXRD測定結果を示す。作製したサンプルのXRD結果より、 LiFe_5O_8 および Li_3NbO_4 由来のピークのみが観察され、異相は確認されなかった。この結果から、 $x = 0.70$ – 0.95 の範囲にて目的としていた二相共存の試料が作製できていることがわかった。また、 x の値によらず、 LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 の回折パターンが出現する 2θ 角度は全く変化していなかった。この結果は、焼成過程にて LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 間での反応が生じないことを示唆している。次にSEM観察結果(図2(b))より、非常に緻密な焼結体が作製できたことがわかった。また、SEM-EDXを用いた元素マッピング測定の結果より、Nbが偏在していることが示された。この結果は、作製した試料において LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 の相が完全に分離していることを示している。

室温での交流インピーダンス測定の結果から、 $x = 0.80$ – 0.90 の試料にて一つの半円成分と低周波数領域における立ち上がり挙動が観察された。インピーダンス測定における半円はイオン伝導成分が存在することを示唆しており、低周波数領域における立ち上がりはサンプル-電極界面におけるブロッキング挙動を示している。このことから、作製したサンプルにてイオン伝導成分が出現していることが確認された。エンドメンバーである LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 の室温でのイオン伝導率はそれぞれ 10^{-13} – 10^{-14} S/cmオーダーだと知られている⁽²⁾⁽³⁾。今回作製した試料における最大のイオン伝導率は 4.9×10^{-5} S/cmであった(図2(c))。この結果は、二相共存状態を実現することにより、9桁程度のイオン伝導率向上が実現されていることを示している。

さらに二相共存によるイオン伝導率向上現象について調査を行うため、他の化合物の組み合わせに対しても調査を行った。スピネル相を有する物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、岩塩相を有する物質として $\text{Li}_7\text{M}_6\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$)を選択した。 $M = \text{Ti}$ および $M = \text{Al}$ では不純物ピークが出現し、単相での合成が困難であった。また、 $M = \text{Co}$ の系では電子伝導性が出現してしまうために本実験に適していなかった。 $M = \text{Fe}$ の系では単相の合成に成功したため、 $y\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-(1-y)\text{Li}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ の系に対しても調査を行った。その結果、 LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 の系と同様に二相共存状態の実現に成功した。また、 $y = 0.60$ にてイオン伝導率 5.3×10^{-7} S/cmの値を確認した。 $y = 1$ の組成は 2×10^{-9} S/cmだと報告されており、 $y = 0$ の組成では 150°C において 10^{-9} S/cmオーダーであった。これら結果は、 $y\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-(1-y)\text{Li}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ の系に対しても二相共存状態の実現によるイオン伝導率向上が発現することを示している。本研究により、酸化物系固体電解質のイオン伝導率を向上させる手法として、二相共存状態を実現する有効性を提示した。

4. 結論

本研究では、 LiFe_5O_8 と Li_3NbO_4 を混合したセラミックスを作製し、スピネル相と岩塩相の二相共存化合物 $x\text{LiFe}_5\text{O}_8-(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ($x = 0.70$ – 0.90)を得た。交流インピーダンス測定の結果から、二相共存状態を実現することによりイオン伝導率の向上が確認され、その値は最大で 4.9×10^{-5} S/cmだとわかった。他の化合物の組み合わせを検討した結果、 $y\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-(1-y)\text{Li}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ の系でもスピネル相と岩塩相の二相共存状態の実現に成功した。こちらの系でもイオン伝導率向上が確認できることから、スピネル型構造と岩塩型構造の2種の化合物を用いて二相共存化合物を作製することにより、イオン伝導率の向上を実現できるということがわかった。

REFERENCES

- 1) F. Pagani, M. Döbeli and C. Battaglia, *Batter. Supercaps*, **4** (2021) 316-321.
- 2) V. L. McLaren, C. A. Kirk, M. Poisot, M. Castellanos and A. R. West, *Dalton Trans.*, **19** (2004) 3042-3047.
- 3) S. Udhayakumar, G. Jagadish Kumar, E. Senthil Kumar, M. Navaneethan and K. Kamala Bharathi, *Mater. Lett.*, **300** (2021) 130171.

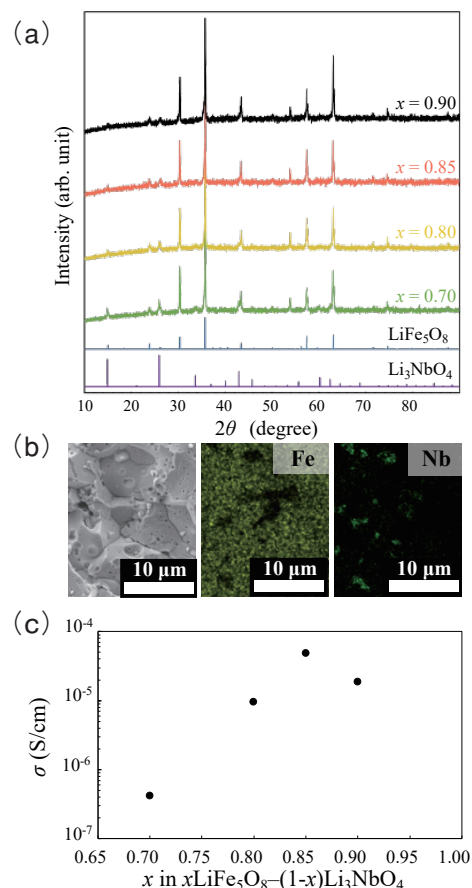


図2 (a) $x\text{LiFe}_5\text{O}_8-(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ のXRD測定結果。
(b) $x = 0.85$ のSEM-EDX観察結果。
(c) $x\text{LiFe}_5\text{O}_8-(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ のイオン伝導率 σ (S/cm)。