

原著論文

ハロゲン化物フラックスからの $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ 結晶の育成

是津信行^{1,2,3}, 松本充博², 小野寺仁志², 大石修治², 手嶋勝弥^{1,2,3,*}

¹信州大学環境・エネルギー材料科学研究所, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

³JST-CREST

Growth of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ Crystals from Halide Fluxes

Nobuyuki ZETTSU^{1,2,3}, Mitsuhiro MATSUMOTO², Hitoshi ONODERA², Shuji OISHI², Katsuya TESHIMA^{1,2,3,*}

¹Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

³CREST, Japan Science and Technology Agency

Received April 28, 2014; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

We performed growth of the perovskite-type lanthanum lithium titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3$, LLTO) crystals via cooling of halide fluxes. A stoichiometric mixture of Li_2CO_3 , La_2O_3 , and anatase-type TiO_2 powders was used as solutes, and NaCl, KCl, LiCl, NaF, and binary system flux of NaCl-NaF were used as the fluxes for the growth. Based on systematic experiments, we found the use of NaCl, and KCl resulted in the formation of single-phase $\text{M}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) crystals via $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{M}^+$ ion-exchange reactions. In addition, the flux growth in LiCl promoted formation of stabilized phases as byproducts, including $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, due to excess lithium ion-supply environment. We found addition of NaF to the NaCl flux prevented the ion-exchange reaction and offered the formation of idiomorphic $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ crystals without any byproducts.

Key Words: Lanthanum Lithium Titanate, Flux Growth, Perovskite, Solid Electrolyte

1. 緒言

チタン酸ランタンリチウム ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3$: LLTO) は、 $0.04 < x < 0.14$ の範囲でペロブスカイト型構造をとる。特に、 $\text{A}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{X}_3$ タイプの規則型ペロブスカイト構造 ($Fm3m$) と B' イオンと B'' イオンが部分的に規則化した $\text{A}(\text{B}'_{0.33}\text{B}''_{0.67})\text{X}_3$ ($P-3m1$) をとることが知られている [1]。Belous, Inaguma ら [2-4] によって、LLTO がリチウムイオン伝導体であることを証明されて以来、高伝導性酸化物系固体電解質として注目されている。結晶格子とイオン伝導度の間には明確な相関があり、結晶格子が大きいほど高いイオン伝導性を示すことがわかっている。Fig.1 に示すように、LLTO 結晶中の Li^+ と La^{3+} は 8 つの TiO_6 八面体に囲まれた A サイトを占有しており、A サイトから隣の A サイトに伝導する [5,6]。このとき、途中の 4 つの酸化物イオンに囲まれた部分の伝導経路となる隙間が狭く、伝導性を律速する。結晶格子を大きくすることで、この隘路が広がり、高いイオン伝導性が発現すると考えられている。ペロブスカイト型 LLTO は、LISICON (Lithium Ion Super Ionic Conductor) 型固体電解質に匹敵する $\sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ レベルのバルクイオン伝導度を示すことから、全固体型リチウムイオン二次電池の固体電解質としての応用が期待された。しかし、積層体化した LLTO のリチウムイオン伝導度が $\sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ レベルまで低下することが報告されている [7-9]。また、LLTO 粒子の結晶粒度や形状、リチウム組成はイオン伝導度を定める重要な因子であり、焼結温度や保持時間といった焼結体生成条件が電子物性に大きく影響を与える [10]。以上のように、LLTO の固体電解質応用

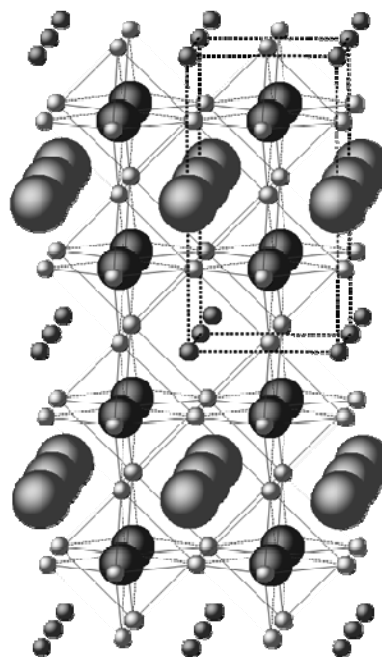


Fig.1 Schematic illustration of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ structure.

は、結晶性や結晶粒度などの紛体特性、粒子接合境界における界面抵抗制御に関する課題が山積している。室温で $\sim 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ レベルのイオン伝導度をもつ LLTO 粒子積層体実現のため、LLTO 粒子の精密合成やその結晶粒度の制御に関する研究が多方面で進められている。

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ は、 1350°C 付近での固相反応法により合成されてきた[11-13]。高温で反応させることで、結晶性の高い粒子を得ることができる。しかし、高温での長時間にわたる焼結過程におけるリチウム欠損が深刻な問題となっている。固相反応法では、目的の組成と結晶粒度をもつ LLTO 粒子を合成するのは困難というのが、一般的な見解である。これらの問題に対して、ゾルゲル法やパルスレーザー堆積法による LLTO 積層体形成が試みられた[14,15]。なかでもゾルゲル法は比較的低温で焼結するプロセスであり、また量論組成をとる化合物を容易に形成できる点で他の手法より優れている。しかし、ゾルゲル法により LLTO 粒子を合成する場合、通常金属アルコキサイドを出発物質に用いる。アルコキサイドは吸湿性が高く大気中では不安定のため、ゾルゲル法で合成した後に 1300°C での熱処理が必要となる。その他、 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 H_2O_2 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とする手法も提案されているが、 1000°C で 10 h の熱処理が必要となり、Li 欠損の問題を解決できていない。

本研究では、 900°C 以下の低温で $0.04 < x < 0.14$ の組成の規則型ペロブスカイトタイプ LLTO 粒子の高品質結晶の育成を目的とした。そこで、液相結晶成長法の一つであり、化合物のもつ融点よりも低温で高品質結晶を育成可能なフラックス法に着目した。特に、取扱いが比較的容易なハロゲン化物フラックスを用いた。フラックス法は、溶媒を冷却あるいは蒸発することで、高温溶液から過飽和状態を作り、結晶を析出させる手法として知られている。ハロゲン化物フラックス、特に塩化物は比較的融点が低く、低温で結晶を育成できるため、熱歪みの少ない結晶が得られる。また、一般には、溶質に対する溶解度が低く、結晶-フラックス系の共晶組成が塩化物フラックスに近い場合、共晶組成が得られにくい。つまり、溶質を目的結晶として回収できる可能性が高い。さらに、結晶育成後の固化したフラックスを水に浸すだけで溶解除去可能であること、熔融後のフラックスの粘度が低く均一に混ざりやすいなどの利点がある。

2. 実験方法

フラックス法による $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ 結晶育成に用いる試薬は、全て和光純薬製の試薬を精製せずにそのまま使用した。炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、アナターゼ型酸化チタン (TiO_2) を溶質とした。フラックスには、塩化リチウム (LiCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl) およびフッ化ナトリウム (NaF) を用いた。全量をほぼ 20 g として、溶質およびフラックスを任意の濃度で秤量し、乾式混合した。リチウム (Li)、ランタン (La)、チタン (Ti) の各溶質は、化学式 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の化学量論組成となるよう調整した。混合物を容積約 30 cm^3 の白金のつぼに充填し、電気炉で加熱した。昇温時間 1 時間 で所定の温度まで加熱し、一定時間保持した。その後、 $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度で 500°C まで冷却し、以後炉内が室温になるまで放冷した。炉内から取り出したつぼを温水中に浸漬することで、残留するフラックスを溶解除去し、結晶を分離した。粉末 X 線回折法 (XRD, MiniFlexII, リガク) ならびに走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-5700, 日本電子) 観察、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX, JSM-7000F, リガク) により、得られた結晶の結晶相の同定と結晶形状の観察、結晶内の組成分布を調べた。誘導結合プラ

ズマ発光分光分析法 (ICP-OES, SPS5510, SII ナノテクノロジー) により、育成した結晶の化学組成を調べた。

3. 結果と考察

溶質濃度 $10 \text{ mol}\%$ 、保持温度 900°C 、保持時間 10 h の条件で、 NaCl 、 KCl 、 LiCl の三種類の塩化物フラックスをスクリーニングした。生成した結晶の XRD プロファイルを Fig.2 に示す。 NaCl 、 KCl フラックスからは、いずれの結晶においても $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の文献値 (ICCD-PDF:89-4928) に相似した XRD プロファイルが得られた。しかし、 $2\theta = 30\sim 80^\circ$ の範囲に現れた 8 つの回折パターンの全ては、文献値よりもわずかに低角側にシフトした。一般に、ペロブスカイト型構造の B サイトおよび A サイトのイオン半径比は、およそ $1:2$ で構造が安定化されると言われている。フラックスに含まれる Na^+ や K^+ のイオン半径は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ であることから、結晶育成過程において、 Li^+ とのイオン交換により Na^+ や K^+ が結晶内に侵入することで、結晶構造が安定化されたと考える。実際に、Li が Na や K に置換された $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ や $\text{K}_{0.43}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ の各文献値 (ICCD-PDF:89-4929, 89-4930) の XRD プロファイルが実験値と良く一致した。ICP-OES 結果によると、 NaCl フラックスから育成した結晶の化学組成比は $\text{Li}:\text{La}:\text{Ti} = 0.09:0.47:1.0$ であり、結晶中の Li^+ のほとんどが Na^+ にイオン交換されたと言える。次に、フラックスに LiCl を用いた場合、スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD-PDF:49-0207) と層状 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (ICDD-PDF:87-1169) の共存を確認した。 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は目的組成に対して Li 過剰組成である。過剰に存在する LiCl フラックスが Li 供給源としても作用した結果、安定相として $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が析出したと考える。イオン半径の大きい La 保持イオンによって安定化されているペロブスカイト構造に対して、Li イオンが過剰固溶した結果、層状構造に相転移したのだろう。実際、 900°C で溶質濃度を $1, 10, 50 \text{ mol}\%$ と系統的に変化させたところ、 $1 \text{ mol}\%$ では $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が主相として生成し、微量の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が共生した。溶質濃度 $50 \text{ mol}\%$ では、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ が主相として生成した。その他、副産物として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が僅かに共生することがわかった。また、上述の条件で保持温度のみを 700°C や 1000°C に変化させると、高温では $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が、低温では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ がそれぞれ安定相として生成した。さらに、保持時間を変化させた結果、長時間では $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が、短時間では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が安定相と

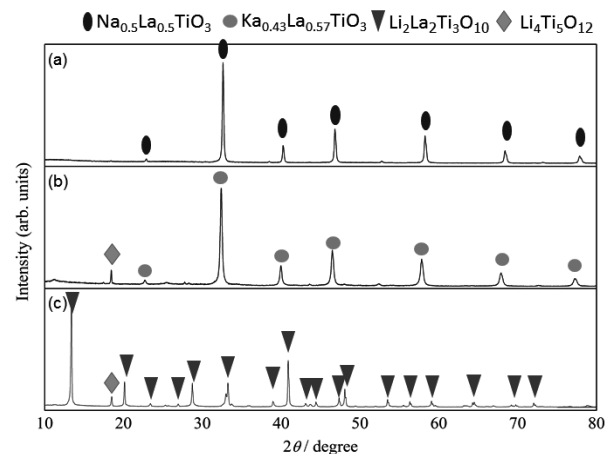


Fig.2 XRD profiles of as grown crystals from (a) NaCl , (b) KCl and (c) LiCl fluxes.

して共生した。以上の結果から、Li 過剰雰囲気では、副産物の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の生成に Li が消費され、Li が不足した結果 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ が生成する傾向にあると言える。

各フラックスから育成した結晶の SEM 像を Fig.3 に示す。NaCl や KCl フラックスから生成した結晶の基本形状は不定形であった。一方、LiCl フラックスから生成した結晶の基本形状は大型板状であり、一部、立方体形状の結晶が含まれていた。板状は層状 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、立方体状がペロブスカイト型 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ と考えるのが妥当である。以上の結果から、自形の発達において LiCl フラックスが有効に作用したと判断できる。

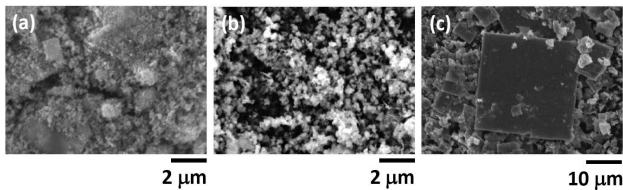


Fig.3 SEM images of as grown crystals from (a) NaCl, (b) KCl, and (c) LiCl fluxes.

次に、一般に塩化物よりも溶解度が大きいと言われるフッ化物フラックスに着目した。これまでと同様の結晶育成条件で、NaF フラックスを用いた結果を Fig.4 に示す。XRD プロファイルから、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ が単層で得られることがわかった。NaCl フラックス育成とは異なり、回折線が $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の文献値 (ICCD-PDF:89-4928) と一致した。NaF フラックスでは Li^+ と Na^+ のイオン交換反応が抑制されることがわかった。イオン交換反応には、塩化物イオンとの錯形成が寄与する可能性がある。一方、溶解除去後の SEM 像からわかるように、NaF フラックスから生成した結晶は不定形であった。溶解度が高すぎるため、過飽和状態からの解放が不十分で、核形成と成長反応を経由せず、準安定形結晶として析出したと考える。

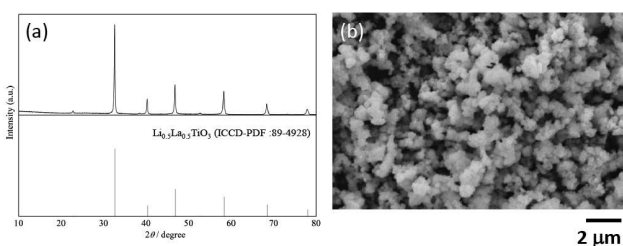


Fig.4 XRD profile and corresponding SEM image of the as grown crystals from NaF flux and ICDD PDF of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (89-4928).

以上の結果を踏まえ、自形の発達に有効に作用する NaCl フラックスとイオン交換反応による Li イオンの脱離を抑制できる NaF フラックスを混合した二成分系フラックスに着目した。Li と La の溶質源を $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ に対する化学量論組成条件で混合し、これまでと同条件で熱処理した。得られた結晶の XRD プロファイルと SEM 像を Fig.5 に示す。回折線は $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の文献値 (ICCD-PDF:87-4928) と一致した。化学式 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の化学量論組成となるよう原料を調整したにもかかわらず、主相としては $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ が生成した。これは、 $\text{B}''\text{-O-B}''$ が規則的に配列した $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ よりも、

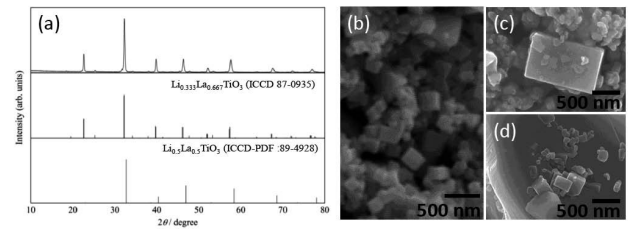


Fig.5 (a) XRD profiles of the as grown crystals from NaCl-NaF binary flux system and ICDD PDF of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (87-0935), and $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (89-4928) (b, c, d) SEM images of the as grown crystals.

それぞれの層が部分的に配列した $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の生成エネルギーが低いと考える。ICP-OES では、Na が検出された。しかし、Na 含有化合物と一致する XRD プロファイルは検出されなかったため、結晶中に取り込まれた Na ではなく、結晶表面や粒界に付着した Na であると判断した。以上のことから、混合フラックスを使用することで、 Li^+ と Na^+ のイオン交換反応を抑制されたと考える。また、SEM 像からは一辺が 150-300 nm の自形の発達した立方体および大型の直方体形状の結晶が多く観察された (Fig.5b と c)。大型結晶の表面を拡大すると、小型の立方体形状が取り込まれている様子が観測できた (Fig.5d)。結晶成長の後半の過程で、小型の立方体結晶が大型の結晶に取り込まれるといった、オストワルド熟成機構に支配されて結晶成長が進行している。混合フラックスの共晶温度を利用して、単一フラックスに比べて低温度域まで利用して結晶が成長したため、より大きく、形状の発達した結晶が得られたと考える。保持時間をさらに長くして、よりゆっくりと冷却することで、ミリメートル級の大型結晶が得られる可能性がある。

4. まとめ

ハロゲン化物フラックスとして、塩化物とフッ化物を用いたフラックス冷却法により、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3-x)(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ 結晶を育成した。NaCl および KCl フラックスから成長した結晶は立方体を基本形状とした。しかし、XRD や ICP-OES の結果から、Li の一部が Na や K で置換された $\text{Li}_{3-x}\text{M}_y\text{La}_{(2/3-x)(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) の生成が明らかになった。また、フラックスに LiCl を用いると、イオン交換による Li の脱離は抑制できたが、過剰に存在する LiCl が Li 供給源として作用し、副産物として $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ などの安定相が共生した。さらに、塩化物よりも溶解度の大きな NaF フラックスを検討したところ、NaCl フラックスの場合とは異なり、XRD プロファイルが $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の文献値と一致した。このことから、NaF フラックスを用いることで Li^+ と Na^+ のイオン交換反応を抑制できることがわかった。これらの結果を踏まえて、NaCl-NaF 混合フラックスの検討に着想した。混合フラックスでは、立方体および直方体を基本形状とした $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 結晶が得られた。また、フラックスの低融点化により、鋭角な頂点をもつ立方体および直方体状に発達した $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 結晶が得られた。固相反応法では合成の難しい LLTO 結晶をフラックス法では比較的低温で育成できることを見出した。

謝辞

本研究の一部は、NEDO 省エネルギー革新技术開発事業および JST 先進的低炭素化技術開発事業 (ALCA) の援助のもとに遂行された。記して謝意を表す。

References

- 1) S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3974.
- 2) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **1993**, *86*, 689.
- 3) A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Y. I. Gornikov, *Neorg. Mater.*, **1987**, *23*, 470e472 (English translation : *Inorg. Mater.* **1987**, *23*, 412e415.).
- 4) A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Y. I. Gornikov, *Zh. Neorg. Khim.*, **1987**, 283e286 (English translation : *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1987**, *32*, 156e157.).
- 5) For example, D. F. Nelson, J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.*, **1964**, *35*, 522.
- 6) J. L. Fourquet, H. Duroy, M. P. Crosnier-Lopez, *J. Solid State Chem.*, **1996**, *127*, 283.
- 7) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **1993**, *86*, 689e693.
- 8) Y. Inaguma, Y. Matsui, Y.-J. Shan, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics*, **1995**, *79*, 91e97.
- 9) A. Mei, X.-L. Wang, Y.-C. Feng, S.-J. Zhao, G.-J. Li, H.-X. Geng, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 2255e2259.
- 10) K. Y. Yang, J. W. Wang, K. Z. Fung, *J. Alloys Compd.*, **2008**, *458*, 415.
- 11) A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria, A. Varez, M. A. Paris, J. Sanz, *J. Non-Crystal. Solids*, **2002**, *307*, 992.
- 12) Y. Inaguma, T. Katsumata, M. Itoh, Y. Morii, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *166*, 67.
- 13) K. Kishida, N. Wada, H. Adachi, K. Tanaka, H. Inui, C. Yada, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 4713.
- 14) T. Wohrle, P. Gomez-Romero, T. Fries, K. West, M. R. Palacin, N. Casan-Pastor, *Ionics* **1996**, *2*, 442.
- 15) K. Kitaoka, H. Kozuka, T. Hashimoto, T. Yoko, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 2063.
- 16) J. Ibarra, A. Varez, C. Leon, J. Santamaria, L. M. Torres-Martinez, J. Sanz, *Solid State Ionics*, **2000**, *134*, 219.