

## 解説

## ガーネット型酸化物の結晶構造と Li イオン伝導率

太田慎吾\*, 野崎 洋, 朝岡賢彦

(株)豊田中央研究所, 480-1192 愛知県長久手市横道 41-1

## Li Ion Conductivity and Crystal Structure of Garnet-Type Oxide

Shingo OHTA\*, Hiroshi NOZAKI, Takahiko ASAOKA

Toyota Central R&amp;D Labs. Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192

Received May 2, 2016; E-mail: Shingo\_ohta@mail.toyota.co.jp

Lithium garnet-type oxides  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ) were synthesized by a solid-state reaction, and their lithium ion conductivity was measured using an AC impedance method at temperatures ranging from 25 to 150 °C in air. The lithium ion conductivity increased with increasing Nb content, and reached a maximum of  $\sim 0.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  at 25 °C. By contrast, the activation energy reached a minimum of  $\sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at the same point with  $X = 0.25$ . Lithium ion conducting mechanism in lithium garnet-type oxide has been investigated by Rietveld analysis and MEM analysis. Occupancy of lithium sites (24d and 96h site) in garnet-type lattice that is calculated from Rietveld analysis is dynamically changed with Nb content. This result indicates that a dominant parameter of lithium ion conductivity of garnet-type oxides is an occupancy of lithium in garnet-type lattice.

Key Words: *Lithium-Ion Battery, All-Solid-State Battery, Solid Electrolyte, Lithium-Ion Conductivity, Neutron Diffraction*

## 1. 緒言

現在の生活に欠かせないノート PC やスマートフォンは長時間利用がユーザーから求められている。また、電気自動車などの大型機器の電動には、大きな電気容量が必要となる。蓄電池の大容量化の流れは今後も一層加速すると予測される。しかし、蓄電池に貯蔵するエネルギー総量の増加は、一たび何かしらの事故が起こった時に被害を拡大させる恐れがある。このため、蓄電池の安全性に関する関心もまた益々高まっている。

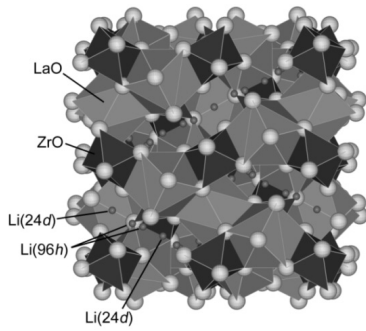
リチウムイオン二次電池は、その名の通りリチウムイオンが電池セル内部を伝導する。リチウムは世の中にある元素の中で最も卑な元素である ( $-3.0 \text{ V vs. SHE}$ )。このため、電池セル単体の平均作動電圧は現行の電池系で  $\sim 3.7 \text{ V}$  と鉛蓄電池や Ni-水素電池の約 3 倍程度の電圧を持つことが可能である。このため、リチウムイオン二次電池は、現在普及している蓄電池の中で最も高容量である。しかし、リチウムイオン二次電池は高電圧を実現するために水系の電解質が使えず(水が電気分解するため)、有機系の電解液を使うこととなる。この有機系電解液の使用がリチウムイオン二次電池の安全性と密接に影響する。リチウムイオン二次電池はその登場以来、しばしば発火事故が問題となっている。そこで電池の安全性を向上させる手段の一つとして有機系の電解液を不燃性の固体電解質に置き換える全固体電池についても近年検討が始まっている。

全固体電池は、難燃性のポリマー系、無機化合物の硫化物系及び酸化物系などに分けられる。それぞれ一長一短の特徴がある。この中でも最も安全性に優れると目されているのが酸化物系である。酸化物は一般的に、高い不燃性と、大気中での安定性を有する。このことから、他の電解質(電解液)に比べて発火や有毒ガスの発生の可能性が低く、電池としても安全性が向上すると期待できる。また、活物質と固体電解質

が同じ酸化物同士であることから界面の化学的安定性に優れ、活物質/固体電解質界面の電荷移動抵抗が低い[1-3]という利点を持つ。更に酸化物固体電解質と  $\text{LiCoO}_2$  に代表されるような活物質は共に酸化物であることから一体焼成による固/固界面の接合が可能となる。この一体焼成による活物質と固体電解質の接合は、バイポーラ(直列積層)などの電池設計の自由度を広げるはずである。また、外装の簡易化や電池の拘束が不要になることから電池の小型化が可能になり電池の高エネルギー密度化が期待できる。これらの観点から酸化物固体電解質を用いた全固体電池の開発を行う意義は高い。

しかし、一般的に酸化物固体電解質のリチウムイオン伝導率は、電解液や硫化物系(共に  $\sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )に較べて(極めて低い  $\sim 1 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。このリチウムイオン伝導率の不足は、電池出力の低下に直結する。よって、高いリチウムイオン伝導率を有する酸化物固体電解質の出現が待たれていた。転機となったのが、2007年に報告されたガーネット型酸化物： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [4]とその派生化合物[5-8]の登場である。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は酸化物としては比較的高いリチウムイオン伝導率( $\sim 0.1 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )を有し、かつ、リチウムメタルに対しても耐還元性を有する。そのため酸化物固体電解質として有望と目されている。

ガーネット型酸化物： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造を Fig.1 に示す(ここでは  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  が立方晶構造を取るとして描写している)。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  はその名の通り、いわゆる一般的な宝石のガーネットと類似の結晶構造を有する。X 線回折による結晶構造解析は初期から行われ、リチウム以外の元素の占有サイト等は比較的直ぐに明らかにされてきた。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の組成においては  $\text{LaO}_8$  12 面体、 $\text{ZrO}_6$  8 面体、 $\text{LiO}_4$  4 面体、及び  $\text{LiO}_6$  6 面体が頂点共有もしくは稜共有することで結晶構造を形成していることが、我々が研究を始めた当初、既に明らかになっていた。

Fig.1 Crystal structure image of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

しかし、ガーネット型酸化物の組成・結晶構造とリチウムイオン伝導の相関については明らかではなかった。そこで様々な元素の置換によりガーネット型酸化物の結晶構造とリチウム占有サイトにどのような影響があるかを調べた。そしてガーネット型酸化物として最もリチウムイオン伝導性が高くなる組成・構造を明らかにすることを目的に研究を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 ガーネット型酸化物の合成

ガーネット型酸化物： $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0 \sim 2$ ) は通常の固相反応法で作製した[4]。出発原料には、水酸化リチウム (Sigma-Aldrich, 純度：99.99%)、水酸化ランタン (高純度化学, 純度：99.99%)、酸化ジルコニウム (高純度化学, 純度：99%)、酸化ニオブ (高純度化学, 純度：99.99%) を用いた。出発原料を所定の比率となるように秤量後、エタノール中にて遊星ボールミルによる粉碎・混合を行った。混合した出発原料粉末を 900 °C 程度で仮焼した。仮焼した粉末は X 線回折 (XRD：リガク, Ultima IV) からガーネット型酸化物の結晶相が出来ていることを確認した。仮焼した粉末を再度、遊星ボールミルにて粉碎した。粉碎した仮焼粉末をペレット形状に成形後、1200 °C で本焼結することで多結晶ペレットを作製した。作製した試料の密度はノギス法で計測した。相対密度は全ての組成で ~95% 以上であることを確認した。

### 2.2 伝導率評価と結晶構造解析

作製したガーネット型酸化物の各組成の Li イオン伝導率は交流インピーダンス測定法 (Agilent 4294A) にて評価した。交流インピーダンス測定のための集電体電極は多結晶ペレットの両面にイオンコーターで Au 電極を形成した。インピーダンス測定は計測周波数域：110 M~40 Hz の範囲で実施した。測定は大気雰囲気下にて 25 °C~150 °C の温度範囲にて実施した。

得られた多結晶体の詳細な結晶構造は、中性子回折から求めた。中性子回折は J-PARC にて実施した。Rietveld 解析及び MEM 解析 (解析ソフト：Rietan-2000, Rietan-FP) から、ガーネット型酸化物の結晶構造中の Li イオン伝導パスを可視化した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ガーネット型酸化物の組成と Li イオン伝導率の相関

Fig.2 にガーネット型酸化物： $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0 \sim 2$ ) の XRD 測定結果を示す[9]。Nb の置換量 ( $x$  値) によらず、全ての試料は立方晶系 (空間群  $la\bar{3}d$ , JCPDS : 84-1753) の結晶構造を取り、単相であることが確認された [Fig.2 (a)]。XRD パターンより求めた格子定数を Fig.2 (b) に示す。Nb<sup>5+</sup> の割合

の増加に従い、格子定数は大きくなっていることがわかる。これは、Zr<sup>4+</sup> (72 pm) と Nb<sup>5+</sup> (60.4 pm) のイオン半径差に起因する。Zr と Nb の割合によらず、同一の結晶構造であること、格子定数の伸長が単調減少であること、から Zr と Nb は全置換していると思われる。

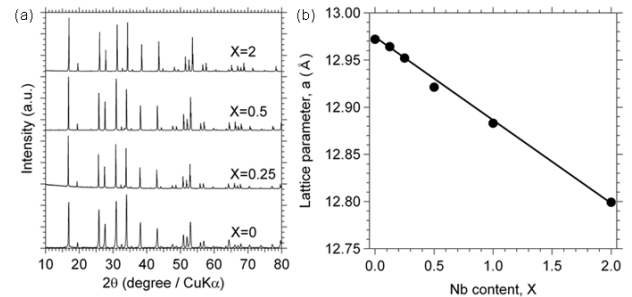
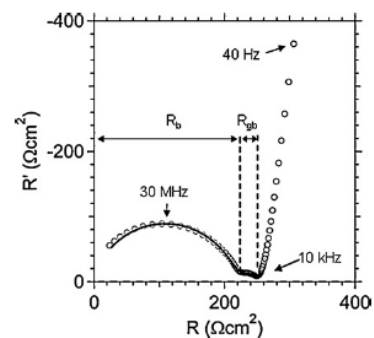
Fig.2 (a) XRD pattern of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0 \sim 2$ ), (b) Change of a lattice parameter of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0 \sim 2$ ) as a function of Nb content, X.

Fig.3 にガーネット型酸化物のうち、後述の結果から最も Li イオン伝導性の高い組成である  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  の組成の 25 °C での交流インピーダンス測定結果である Nyquist plot を示す。二つの円弧と抵抗の発散が観察された。このうち低周波領域の抵抗の発散は、Li イオンのブロッキング電極である Au 電極との界面抵抗に起因する。観察された二つの円弧は、高周波側がガーネット型酸化物多結晶体内の粒内抵抗、低周波側が多結晶粒子の粒子間の粒界抵抗にそれぞれ起因する。粒内抵抗と粒界抵抗が直列に配置されたとする等価回路図から算出した粒内抵抗と粒界抵抗はそれぞれ 211  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  と 49  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。粒内抵抗から算出したガーネット型酸化物の粒内の Li イオン伝導率は ~0.1  $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  となる。この値は、他の代表的な酸化物イオン伝導体であるペロブスカイト型酸化物： $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$  [10,11] や NASICON 型 (注：Na super ion conductor の頭文字略) 酸化物： $\text{Li}(\text{Ti},\text{Al})\text{PO}_4$  [12,13] の粒内伝導率と較べてほぼ同等の値である。一方、ガーネット型酸化物の全抵抗 (粒内抵抗+粒界抵抗) に占める粒界抵抗の割合は ~20% となる。この値は、他の酸化物リチウムイオン伝導体の多結晶体に較べて際立って小さい (例えば、 $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$  などは全抵抗に占める粒界抵抗の割合は ~90%)。酸化物全固体電池の研究が加速しない原因の一つは酸化物電解質の粒界抵抗の大きさにある。ガーネット型酸化物が他の酸化物リチウムイオン伝導体に対して優位な点はこの粒界抵抗の小ささにある。ガーネット型酸化物の粒界抵抗が小さい理由は、ガーネット型酸化物の組成中に含まれる Li 量が約

Fig.3 Nyquist plot of  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ .

$\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  個と他の酸化リチウムイオン伝導体に比べて 1 桁以上大きいことにあると考えている。すなわち、大きなリチウムイオン濃度は、粒界に生成している二重ショットキーバリアーを下げる効果があると考えている。

Fig.4 (a) にガーネット型酸化物の多結晶体の各組成の Li イオン伝導率の温度依存性 (Arrhenius plot:  $\sigma = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ ,  $A$ : 頻度因子,  $k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度,  $E_a$ : 活性化エネルギー) を示す。測定温度範囲において、全ての組成の Li イオン伝導率は温度の逆数に対して直線的に変化した。これはこの温度範囲内においては大気中で安定に存在し、また結晶構造や相変化がないことを示している。

各組成での 25 °C での Li イオン伝導率と活性化エネルギーの Nb 量依存性を Fig.4 (b) に示す (活性化エネルギーは Arrhenius の式に則り、Fig.4 (a) の Li イオン伝導率の温度依存性から算出した)。Li イオン伝導率は Nb の置換量の増大とともに増大し、組成中の Nb 量が 0.25 になった時に極大値 ( $0.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) を示した。更に Nb 量が増えると Li イオン伝導率は減少した。一方の活性化エネルギーも Li イオン伝導率の結果と同様に Nb 量が 0.25 となる時に極小値 (0.31 eV) を示した。これらのことからガーネット型酸化物の Li イオン伝導率は組成に大きく依存することがわかった。

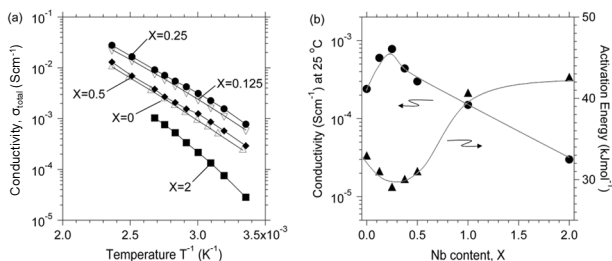


Fig.4 (a) Temperature dependence of lithium ion conductivity for  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ), (b) Nb content dependence of conductivity at 25 °C and activation energy.

### 3.2 ガーネット型酸化物の結晶構造解析

前項結果からガーネット型酸化物:  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  は、Nb の置換量が 0.25 の時に Li イオン伝導率とその活性化エネルギーが極大・極小となることがわかった。この原因を明らかにするためにより詳細な結晶構造解析を実施した。結晶構造解析で注目すべきは結晶構造内のリチウムイオンの占有サイトとその占有率である。

一般的にイオンは結晶格子内を、格子振動を駆動力とするホッピング伝導で拡散する [この拡散 (= 伝導) を自己拡散係数という。実際の電池の中では正極と負極の電気化学ポテンシャル差による電場の影響を受ける。この電場を駆動力とする拡散を化学拡散係数という]。イオンが結晶格子内をホッピング伝導する際に、組成中の全てのイオンが伝導に寄与するわけではない。あるサイトを占めるイオンがホッピング出来るかどうかは、①隣のサイトが空の時、②イオンが隣のサイトとの間の活性化エネルギーを超えるエネルギーを受け取った時、のみである (Fig.5)。よって、ガーネット型酸化物のリチウムイオン伝導の組成依存性を明らかにするためには、結晶構造中のリチウムサイトとその占有率を調べる必要がある。リチウムイオンは軽元素であるため、X 線に対する感応性が低い。そのため中性子回折を行い、Rietveld 解析を通じて結晶構造解析を行った。

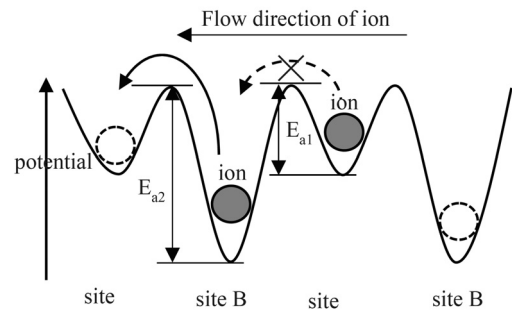


Fig.5 A hopping mechanism image of ion in structure; Hopping of ion is limited by  $E_{a2}$ .

ガーネット型酸化物:  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  の各種組成の中性子回折を実施したところ、XRD の結果と同様に、不純物相などは観察されず、ガーネット型酸化物の結晶は単相であることがわかった (図は省略する)。

解析を始めた当初 (2009 年) は、ガーネット型酸化物内のリチウムイオンの占有サイトについてほとんど報告がなかった。この中性子回折結果の Rietveld 解析を通じてガーネット型酸化物中のリチウム占有サイトを調べた結果を Fig.6 に示す。リチウムは  $\text{LiO}_4$  4 面体の中心 (24d) 及び、 $\text{LiO}_6$  6 面体の中心 (48g) もしくは中心から少しずれた位置 (96h) に局在していることがわかった。そして 24d サイトがほぼ円形のサイトに対して、96h のサイトは楕円形の広がりを持つ。つまり、ガーネット型酸化物中においてリチウムイオンは、24d-96h-96h-24d と伝導していることが解かる。この結果は、別の研究機関が既に報告している Nb と同じイオン半径を持つ Ta を Zr サイトに置換した  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_{12}$  の系の結果とよく一致している [14]。また近年多数報告されているリチウムイオンのより詳細な伝導メカニズムについてのシミュレーション結果ともよく一致している [15,16]。

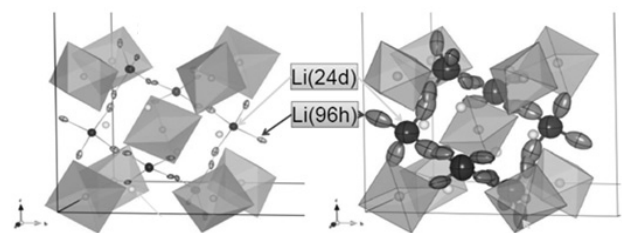


Fig.6 MEM analysis results of  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  (left: 37 °C, right: 407 °C).

このガーネット型酸化物中の 24d サイトと 96h サイトのリチウム占有率の組成依存性を Fig.7 (a) に示す。24d サイトと 96h サイトの Li 占有率は組成中の Zr 量の増大と共に 24d サイトの占有率は単調減少し、逆に 96h サイトの占有率は単調増加していることがわかった。ここで重要なのは、前述の通り、①二つのリチウムサイトの占有率の絶対値 (空サイトの割合) と、②サイト間の占有率の差、である。占有率の絶対値は一般的に 0.5 程度が好ましい。これは、リチウムイオンは、隣のサイトにある程度の“空き”がなければホッピング出来ないからである。占有率の差は小さいことが好ましい。



特定の占有率が高い場合はそのサイトのポテンシャルがもう片方のサイトに比べて相対的に“深い”ことを意味している。ポテンシャルが極端に深いサイトが存在すると、そこからイオンを動かすのに大きな活性化エネルギーが必要であることを意味するからである。この観点から、二つのリチウムサイト (24d 及び 96h) の占有率の差分の絶対値とリチウムイオン伝導率の組成依存性を Fig.7(b) に示す。二つのサイトの占有率の差分は Nb 量が 0.25 の時に最も小さくなり、この組成の時にリチウムイオン伝導率が極大となった結果をよく説明している。このことから、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0 \sim 2$ ) のリチウムイオン伝導率が Nb の置換量が 0.25 近傍で最大になった理由は、結晶中に存在する二つのリチウムイオンのサイトが最適化されたためと考えられる。

しかし、リチウムサイトの占有率の支配因子が Zr と Nb の比による格子定数の変化によるものなのか、組成中のリチウム数によるものなのか、その特定は未だ出来ていない。そこで  $\text{Zr}^{4+}$  サイトに  $\text{Nb}^{5+}$  を、 $\text{La}^{3+}$  サイトにアルカリ土類元素群を置換した  $\text{Li}_{7-x-y}(\text{La}_{3-x}\text{A}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{12}$  (A : Mg, Ca, Sr, Ba) を合成し格子定数及び組成中の Li 数が  $\text{Li}^+$  伝導率に与える影響を調べた[17]。

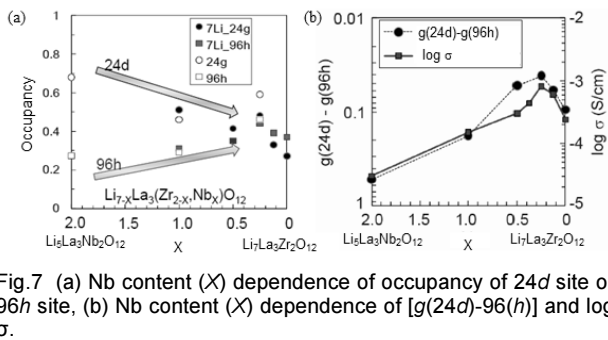


Fig.7 (a) Nb content (X) dependence of occupancy of 24d site or 96h site, (b) Nb content (X) dependence of  $[g(24d)-g(96h)]$  and  $\log \sigma$ .

Nb と Mg, Ca, Sr, Ba の各元素を置換したガーネット型酸化物の XRD パターンを Fig.8 に示す。Ca 及び Sr を置換した組成ではガーネット型酸化物の単相が得られた。しかし、Mg 及び Ba を置換した組成では不純物としてそれぞれ  $\text{MgO}$  と  $\text{BaZrO}_3$  が観測された。これは、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  のイオン半径 (1.34, 1.44 pm) は  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径 (1.36 pm) とほぼ等しいために置換出来たのに対し、 $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  のイオン半径はそれぞれ 0.89 pm, 1.61 pm と  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径と差が大きいため置換できなかったのだろう。よって、リチウムイオン伝導率の評価は Sr または Ca を置換した組成でのみで行った。ガーネット型酸化物のリチウムイオン伝導率に対する格子定数と組成中のリチウム数の相関を明らかにするためにまず組成中のリチウム数を 7 に固定し、格子定数が 12.89~13.0 Å 程度となるようにガーネット型酸化物を合成した。25 °C でのリチウムイオン伝導率の格子定数依存性を Fig.9 に示す。全ての組成で格子定数が 12.95 Å となる時にリチウムイオン伝導率が極大になっていくことがわかる。このことからガーネット型酸化物のリチウムイオン伝導率が最大となる格子定数が存在することがわかる。次に格子定数を 12.95 Å に固定し、組成中のリチウム数が 6.65~7.0 となるような Nb と Ca もしくは Sr を置換したガーネット型酸化物を合成した (注 : 合成したガーネット型酸化物の組成は  $\text{Li}_{6.65}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.6}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.65}(\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{1.6}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7(\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7(\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$  である。各試料の格子定数は

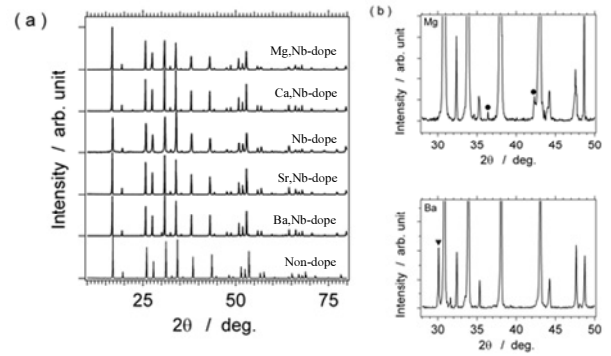


Fig.8 (a) XRD patterns of LLZO-ANb (A: Mg, Ca, Sr, Ba). (b) Specific regions of the XRD patterns of  $\text{Li}_7(\text{La}_{2.85}\text{Mg}_{0.15})(\text{Zr}_{1.85}\text{Nb}_{0.15})\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{6.6}(\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{12}$  showing the presence of  $\text{MgO}$  (●) and (c)  $\text{BaZrO}_3$  (▼).

XRD 測定からそれぞれ  $12.95 \pm 0.01$  Å であることを確認している)。25 °C でのリチウムイオン伝導率のリチウム数依存性を Fig.10 に示す。リチウムイオン伝導率は組成中のリチウム数が少ないほど高くなる傾向にあることがわかる。今回の実験ではリチウムイオン伝導率が極大となるリチウム数を実験的に見出すことが出来なかった。これは格子定数を 12.95 Å を維持しつつこれ以下のリチウム数を持つガーネット型酸化物をつくるための元素の組み合わせが見い出せていないからである。このことから現時点ではガーネット型酸化物は、Li 数が 6.65 で格子定数が 12.95 Å となる組成が最適組成と考えている。前述の通り、ガーネット型酸化物のリチウムイオン伝導率は 2 つのリチウムサイトの占有率と密接な関係がある。

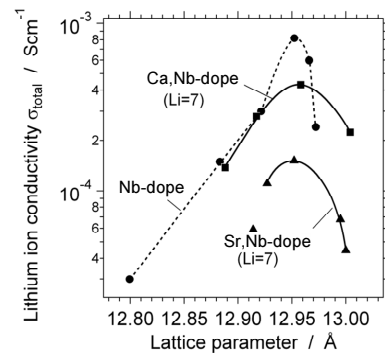


Fig.9 Lattice parameter dependence of lithium ion conductivity for Nb-doped, Ca,Nb-doped, and Sr,Nb-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

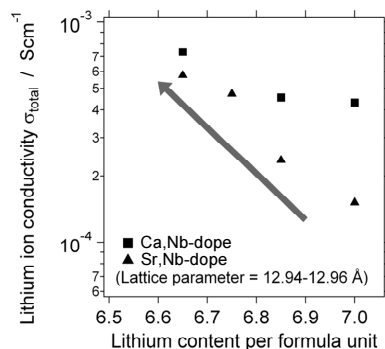


Fig.10 Lithium-ion conductivities of Ca,Nb-doped, and Sr,Nb-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  at various values of lithium content.

リチウム数及び格子定数が二つのリチウムサイトに及ぼす影響についてはより詳細な実験が別途必要である。

#### 4. 結言

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の La サイトにアルカリ土類元素を, Zr サイトに Nb を置換することで,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の組成・格子定数を制御し,  $\text{Li}^+$ 伝導率との相関を調べた。その結果,  $\text{Li}^+$ 伝導率は最適の格子定数 (12.95 Å) を取る時に極大となり, 組成中の Li 数を制御することでより高い  $\text{Li}^+$ 伝導率を得られることがわかった。格子定数及び組成中の Li 数を制御することで  $\text{Li}^+$ 伝導率が向上する原因としては中性子回折の結果を解析した結果, 結晶構造中に存在する 2 つの  $\text{Li}^+$ サイトの占有率が最適化されるためだと推測される。

#### References

- 1) Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 745.
- 2) S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **2012**, *202*, 332.
- 3) N. Kuwata, N. Iwaguma, Y. Tanji, Y. Matsuda, J. Kawamura, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, A521.
- 4) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7778.
- 5) V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 107.
- 6) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources*, **2005**, *142*, 339.
- 7) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics*, **2007**, *13*, 195.
- 8) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*, 2046.
- 9) S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 3342.
- 10) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, W. Wakihira, *Solid State Commun.*, **1993**, *86*, 689.
- 11) H. Kawai, J. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, L78.
- 12) V. Thangadurai, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 739.
- 13) J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 1901.
- 14) A. Logéata, T. Köhlera, U. Eiselea, B. Stiasznya, A. Harzera, M. Tovarb, A. Senyshync, H. Ehrenbergd, B. Kozinskye, *Solid State Ionics*, **2012**, *206*, 33.
- 15) M. Nakayama, M. Kotobuki, H. Munakata, M. Nogami, K. Kanamura, *Chem. Mater.*, **2012**, *14*, 10008.
- 16) R. Jalem, MJD. Rushton, W. Manalastas, M. Nakayama, T. Kasuga, J. A. Kilner, RW. Grimes, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 2821.
- 17) Y. Kihira, S. Ohta, H. Imagawa, T. Asaoka, *ECS Electrochem. Lett.*, **2013**, *2*, A56.