

信州大学審査学位論文

固体電解質ニオブ酸ランタンリチウム単結晶育成と
そのイオン伝導特性に関する研究

2017 年 3 月

藤原 靖幸

目次

第 1 章 序論	1
1-1 研究背景	2
1-1-1 リチウムイオン電池	2
1-1-2 全固体電池	7
1-1-3 固体電解質	9
1-2 本研究の位置づけ	11
1-2-1 研究対象の選択	11
1-2-2 本研究の目的	12
1-3 本論文の構成	13
1-4 参考文献	15
 第 2 章 LLNbO の合成と熱物性	 18
2-1 緒言	19
2-2 LLNbO 単結晶育成の予備実験	19
2-3 実験方法	22
2-3-1 LLNbO の固相合成方法	22
2-3-2 固相合成した LLNbO のキャラクタリゼーション	27
2-3-3 LLNbO の熱分析方法	27
2-3-4 LLNbO 融解現象の直接観察	28
2-4 結果および考察	30
2-4-1 LLNbO の固相合成結果	30
2-4-2 LLNbO の熱分析結果	33

2-4-3 LLNbO 融解現象の直接観察結果	37
2-5 本章のまとめ	39
2-6 参考文献	41
第 3 章 LLNbO 単結晶育成	43
3-1 緒言	44
3-2 実験方法	44
3-2-1 一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成方法	44
3-2-2 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成方法	48
3-3 結果および考察	52
3-3-1 一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成結果	52
3-3-1-1 融解方法および育成開始時間の検討	52
3-3-1-2 結晶育成速度の検討	56
3-3-1-3 種結晶を用いた結晶育成条件の検討	59
3-3-2 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成結果	61
3-4 本章のまとめ	65
3-5 参考文献	66
第 4 章 LLNbO 単結晶のキャラクタリゼーション	68
4-1 緒言	69
4-2 実験方法	70
4-2-1 一方向凝固 LLNbO インゴットの定性・定量分析	70
4-2-2 LLNbO 単結晶の結晶方位解析	70
4-2-3 LLNbO 単結晶の微構造解析	71

4-2-4	LLNbO 単結晶の経時変化	73
4-3	結果および考察	74
4-3-1	一方向凝固 LLNbO インゴットの定性・定量分析結果	74
4-3-2	LLNbO 単結晶の結晶方位解析結果	80
4-3-3	LLNbO 単結晶の微構造解析結果	84
4-3-3-1	局所結晶構造解析結果	84
4-3-3-2	EELS 解析と化学結合	89
4-3-4	LLNbO 単結晶の経時変化	91
4-4	本章のまとめ	100
4-5	参考文献	102
第 5 章	LLNbO 単結晶のイオン伝導特性	104
5-1	緒言	105
5-2	実験方法	107
5-2-1	LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定方法	107
5-2-2	LLNbO 単結晶のイオン伝導異方性測定方法	107
5-3	結果および考察	108
5-3-1	LLNbO 単結晶のイオン伝導度結果	108
5-3-2	LLNbO 単結晶のリチウムイオン伝導異方性測定結果	111
5-4	本章のまとめ	122
5-5	参考文献	123
第 6 章	LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導メカニズム	125
6-1	緒言	126

6-2	実験方法	127
6-2-1	LLNbO 焼結体のキャラクタリゼーション	127
6-2-2	LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導測定方法	128
6-3	結果および考察	129
6-3-1	LLNbO 焼結体の組織観察結果	129
6-3-2	LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導測定結果	135
6-3-3	イオン伝導特性	137
6-3-4	焼結体による固体電解質の設計指針	142
6-4	本章のまとめ	145
6-5	参考文献	146
第 7 章	研究総括および結論	147
	研究業績	154
	謝辞	157

第 1 章

序論

1-1 研究背景

1-1-1 リチウムイオン電池

現在、世界中で使用されている携帯電話、スマートフォン、タブレット、デジタルカメラ、ノート PC などは 1980 年代に開発が進んだ。その携帯性が重要視されるこれらの製品に対し、それまでの二次電池の主流であったニッケル水素電池では対応が困難で、更なる小型化、軽量化を実現しつつ、それまでの電池にない高容量の二次電池が切望されるようになった。

水島氏らは 1980 年にリチウムとコバルト酸リチウム (LiCoO_2) などのリチウム遷移金属酸化物を用いた正極材を提案し、現在のリチウムイオン二次電池の原型となった[1]。さらに、1985 年、吉野氏らが負極材に炭素を用い、上述の LiCoO_2 を正極に用いたリチウムイオン二次電池 (LIB) の基本的構造の確立に至った[2]。

電池は電圧を始めとした電池の基本的な性能が、正極と負極に使用する材料の組み合わせで決まる。電圧は鉛蓄電池が 2V、ニッカド電池 (Ni-Cd) は 1.2V、ニッケル水素電池 (Ni-MH) が 1.2V あるのに対して、正極材料にリチウムを用いた遷移金属複合酸化物を使用するため、リチウムイオン二次電池は、現在約 3.2~3.8V 程度と、ニッカド電池やニッケル水素電池に比しておよそ 3 倍での電圧を利用しており、さらに高い電圧での利用も期待できる。

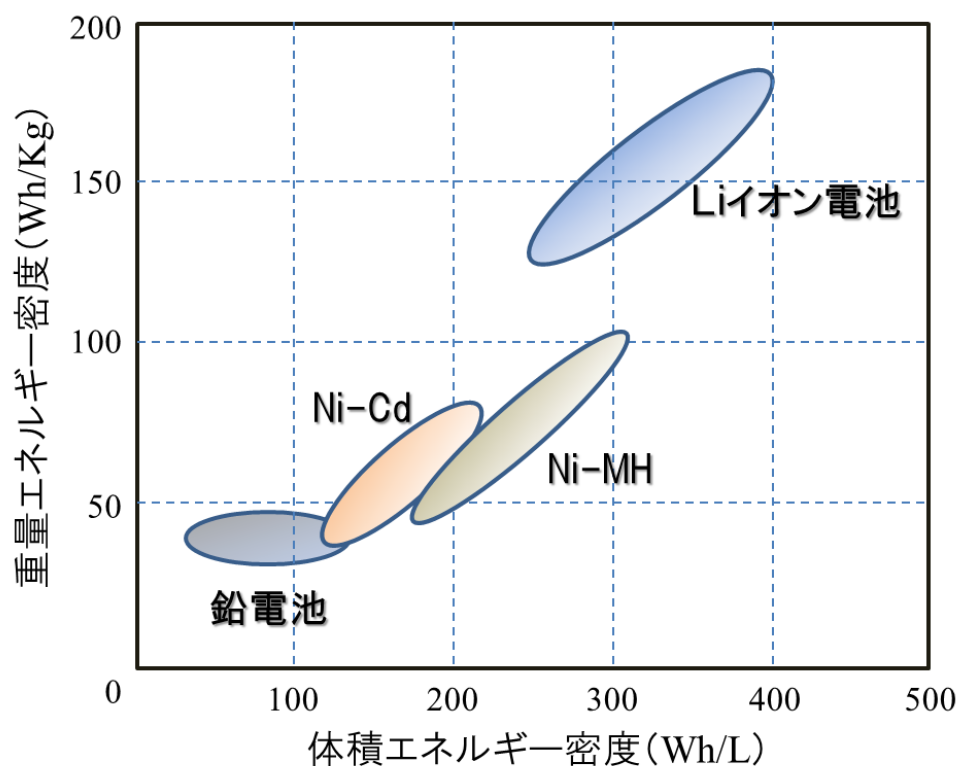


図 1-1 従来電池のエネルギー密度

次に、エネルギー密度であるが、図 1-1 に主な電池のエネルギー密度を示す。例えばニッケル水素電池に比して、重量エネルギー密度が約 2 倍、体積エネルギー密度が約 1.5 倍であり、同容量の電池であれば、リチウムイオン二次電池はニッケル水素電池の約 2/3 の体積となり、重さにおいては、半分となる小型軽量な電池を作製することが可能になる。この様にリチウムイオン二次電池はニッケル水素電池などに比して高い電位を持つため、容易に高容量が得られる。

リチウムイオン二次電池の基本構造を図 1-2 に示す。

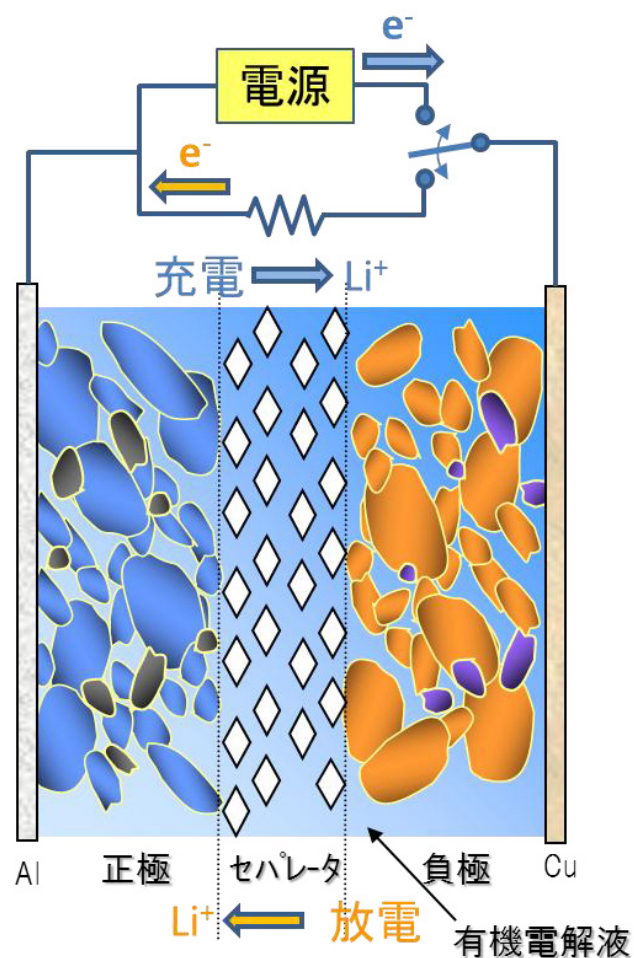
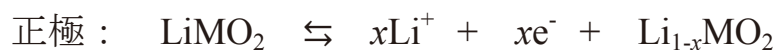


図 1-2 リチウムイオン二次電池の模式図

電解液には非水の有機電解液を用いて電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担う役割をしている。炭酸エチレン、炭酸ジエチル等の有機溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) 等のリチウム塩で構成されている。

現在では正極材にリチウム金属酸化物 (LiMO_2 : $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni など)、負極に黒鉛などの炭素材を用いるのが主流となっている。充放電に際しての正極、負極および電池全体における反応は以下の通りである[3]。



このようなリチウムの酸化還元反応を利用して電池としての動作を行う。そのため元素の中で最も卑な標準電極電位のリチウムを用いるリチウムイオン二次電池は大きな起電力を得られる。正極材 LiCoO_2 を用いた場合そのエネルギー密度が約 120 Wh/kg と従来の電池に比して大きく、さらには充放電時におけるエネルギー効率が良く、急速充電および放電が可能である。ただし、充放電反応において LiCoO_2 から全て Li が抜けてしまうと化合物の状態が不安定になる、そのため実際には x が 約 $0.4 \sim 0.5$ の範囲でしか使用できず、過充電に弱い。現在、リチウムイオン二次電池はその使用量は増加しており、その特性向上研究が盛んに行われている[4-6]。

しかし、現在のリチウムイオン二次電池は図 1-1 の様な有機電解液を使用した電池である。この有機電解液は可燃性の液体である。エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池はそのエネルギー密度の高さゆえ、ショートしてしまうと発火につながる恐れがあり、過充電や過放電でも発熱・発火の危険性がある。2013 年に旅客機のボーイング 787 型機にもリチウムイオン二次電池が採用されたが、運用での過熱による発火事故を起こし、運行停止となった。また、2016 年にはすでに世界的に利用されるようになったスマートホンの特定機種で、リチウムイオン二次電池が連続的に発火事故を起こした事

は記憶に新しい。そのため、発火の危険性に対する安全対策は必須な対策であり、多重の安全装置、安全対策が講じられるが、安全対策費が従来の製品より必要になることは性能面ではないデメリットと言える。このような発火、燃焼の危険性は重大な問題であることは自明であり、可燃性の有機溶媒を電解液の主成分と用いる根本的な問題対策がなされることが切望されている。

一方で、近年、CO₂による地球温暖化進行が顕著になり、その抑制は世界的な環境問題として大きなテーマになった。そのため化石燃料を大量に消費する社会から自然エネルギーである太陽光、風力等を活用する再生可能エネルギーの積極的利用促進による低炭素社会実現への動きが加速している。この低炭素社会実現に大きな貢献を期待されるデバイスの一つが電気エネルギーを蓄えられる高性能な二次電池の実現である。このような昨今のエネルギー、環境問題の観点からリチウムイオン二次電池は電気自動車や夜間電力貯蔵などにその利用拡大が進み、更なる高い安全性に加え、高容量化、高長寿命が求められるようになった。そのような期待や問題解決に応える可能性として、リチウムイオンのみを伝導する固体電解質材料を用いて有機電解液を使用しない全固体電池が考案された。使用される電池材料が全て固体からなるこの全固体電池は、不燃性の材料で構成されるため安全性はもとより、高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池としてその開発が期待されている。ただしその実現には、高イオン伝導度を発揮する固体電解質材料の開発、低抵抗で良好な電極-電解質の固体-固体界面の研究は必須である。一方で、これらの研究の基礎となる例えば固体電解質のイオン伝導メカ

ニズムや個々の電池材料の基本物性などに未解明の部分が多く残されているのが現状である。

1-1-2 全固体電池

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の二次電池開発ロードマップ [7]に示される新しい二次電池の候補の一つに全固体電池が挙げられている。図 1-3 に全固体電池の模式図を示す。

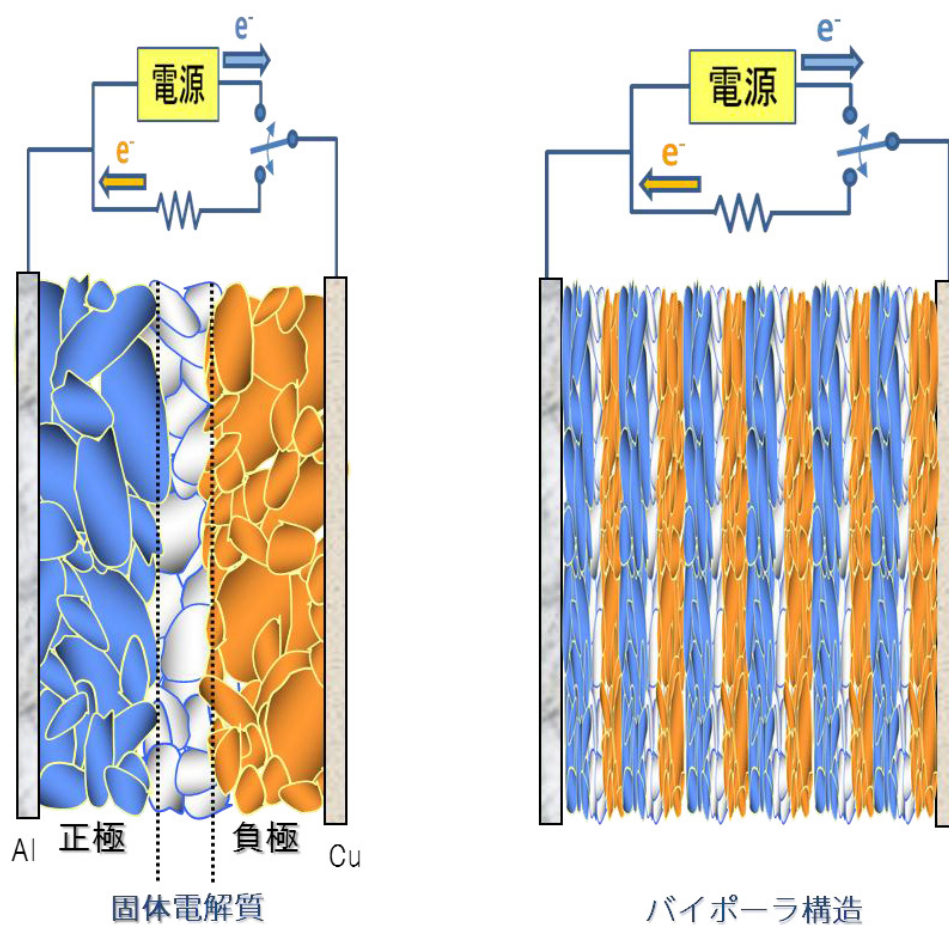


図 1-3 全固体電池の模式図

全固体電池[8-10]は前述（図 1-2）の有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池とは大きく異なり、有機電解液とセパレーターに代わり、無機材料からなる固体電解質を用いており、電池全体が不燃性の無機材料で構成されることから、発火の危険性を排除できる安全性の高い電池として期待される。また、焼結体などの高密度の材料を用いることから、単位体積当たりのエネルギー密度は大きくなり、現在の有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池の数倍に向上させることが出来る。また、全固体電池では電子およびイオン伝導の移動経路を材料により制限できるため、図 1-3 右図のように集電体の両面に異極を交互配置し正極・負極を直列配置したバイポーラー構造で電池を構成することが可能である。このため一つのセルで高電圧化することが出来る。さらに耐久性においても長寿命であることが予想されているため、比較的使用期間の長い、電気自動車や家庭用、工業用の蓄電デバイスの利用に期待されている。しかしながら、実現化に向けては課題が多く、全固体電池の要でもある固体電解質は固体物質中を Li イオンが移動することから従来の有機電解液と比べイオン伝導度が低い。よって高いイオン伝導性能を発揮する固体電解質材料の開発や低抵抗構造の構築が必要とされる。さらに、全固体電池は当然のことながら構造的に固体－固体接触で構成され、そのため反応点が少なく、固相反応を促進できる電極構造と良好な電極－固体電解質界面[11-13]の構築が必要である。

1-1-3 固体電解質

現在、既知となっている主な固体電解質材料とそのイオン伝導度を表 1-1 に示す。

表 1-1 主な酸化物系固体電解質材料とそのイオン伝導

固体電解質		イオン伝導度(Scm^{-1})
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$	[14]	$\sim 10^{-6}$
$\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$	[15]	2.3×10^{-7}
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	[16]	4.0×10^{-5}
$\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.3}\text{NbO}_3$	[17]	4.7×10^{-5}
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	[18]	4.7×10^{-4}
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	[19]	4.0×10^{-3}
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$	[20]	1.4×10^{-3}

固体電解質材料のリチウムイオン伝導度は有機電解液に比べ良くない。そのため充電速度が遅くなる問題を抱えることになり、実用化に向けてはリチウムイオン伝導度の高い材料の開発、固体電解質中のキャリアに対する抵抗の低減が重要な課題となっている。しかしながら、根本的な固体電解質中のイオン伝導メカニズムは未解明である。そのため、高イオン伝導を発揮する材料とはどのようなものであるのかは詳しく理解されておらず、新しい材料設計の指針となるべきものがない。さらには全固体電池として構成した時の電極材と固体電解質の固体－固体界面抵抗の問題も残されている。一方、

固体電解質の研究においては、現在、研究に利用されている主な材料は焼結体である。これは全固体電池が、最も簡便で高密度な材料として焼結体を使用して全固体電池を製作することが技術的かつコスト的に想定しやすく、研究においても焼結体を基本的材料とすることは必然と思われる。しかしながら、焼結体は多結晶体であり、その構造中、結晶粒の数に比例する形で結晶粒界が存在する。このため、表 1-1 に示した材料等、既知である固体電解質材料において、焼結体に存在する粒界抵抗などの材料構造に依存する抵抗成分を切り分け、材料自体のイオン伝導度（バルク伝導度）を測定できたものは、稲熊氏らによるチタン酸ランタンリチウム（ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ：LLTO と略す）しかない。したがって、ほとんどの固体電解質材料におけるイオン伝導度は粒界抵抗等を含む焼結体構造の全抵抗から評価され、材料自体のイオン伝導度はほとんど明らかにされていない。さらには、焼結体構造における粒界抵抗も各材料により異なるものなのか否か等、未解明な要素が残されている。また、固体電解質材料が例えば斜方晶や立方晶等である場合、イオン伝導度が結晶構造に依存する、伝導異方性の存在が予てより示唆されてきたが、実測された例はない。伝導異方性を調べることによりイオン伝導をより有利な状態で利用できる方法を明らかにできるだけでなく、これらの現象解析は根本的なイオン伝導メカニズムの解明につながるとも期待される。

1-2 本研究の位置づけ

1-2-1 研究対象の選択

本論文で研究対象とした固体電解質材料の一つであるペロブスカイト型の固体電解質、ニオブ酸ランタンリチウム ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$: LLNbO と略す) [17,21-23]は LaNb_3O_9 の La を Li で一部置換した複合酸化物である。そのため、LLNbO の融点は LaNb_3O_9 の融点約 1400°C 以下であると予想でき、単結晶育成における融解加熱温度として十分に実施可能な温度であると考えられる。さらには、すでに焼結体を用いた複数の研究報告[17,21-23]があり、合成方法やイオン伝導特性についても参照できる利点がある。LLNbO の分解電圧が約 2.2V と比較的低く、実際、実用化に適した材料ではないと考えられているが、ペロブスカイト構造のイオン伝導体材料は多く、今後、同材料系で更に研究が進めば、リチウム電位に耐えられる固体電解質材料が得られる可能性もある。また、何よりも、これまでの LLNbO 研究に用いられた材料は焼結体である。LLNbO のイオン伝導度に関しては川上氏らによって、そのイオン伝導度が Li 組成 $x=0.1$ において $4.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ [17]と報告されている。しかしながら、この時測定された試料は焼結体であり、前述のように、粒界の影響を排除した測定結果ではないと考えられる。そのため LLNbO 自体のバルク伝導度は明らかになっていない。以上を踏まえて、本研究では LLNbO を単結晶育成の対象材料として選択した。

本研究において LLNbO のバルク単結晶の育成を可能とし、そのイ

オン伝導度の測定を行うことが出来れば、バルク伝導を直接実測することが可能となる。その結果、LLNbO の材料自体のイオン伝導度が明らかになるのみならず、これまでの研究に用いられた焼結体構造のイオン伝導に及ぼす粒界等の影響も明らかにできることが考えられる。そして、均一な組織をからなる単結晶材料は固体電解質のイオン伝導メカニズム解明研究には最も有効な素材となり得ることも期待できる。

1-2-2 本研究の目的

本研究の目的は過去に育成報告の無い、全固体電池に必須な固体電解質材料の一つである LLLNbO のバルク状単結晶育成を可能にすることである。また、結晶のキャラクタリゼーションを明らかにし、そのバルク単結晶を用いて、Li 組成とイオン伝導度の関係、さらにはバルク単結晶の加工性を検証しつつ、イオン伝導異方性を含め、LLNbO のイオン伝導度特性を明らかにすることである。さらに、今後のリチウムイオン伝導度メカニズムの解明等、全固体電池研究における課題の克服に有用な基礎的知見の解明と単結晶がそれらの研究素材となりえることを確認することをも目的とする。

本研究遂行のための実施内容と概略を図 1-4 に示す。

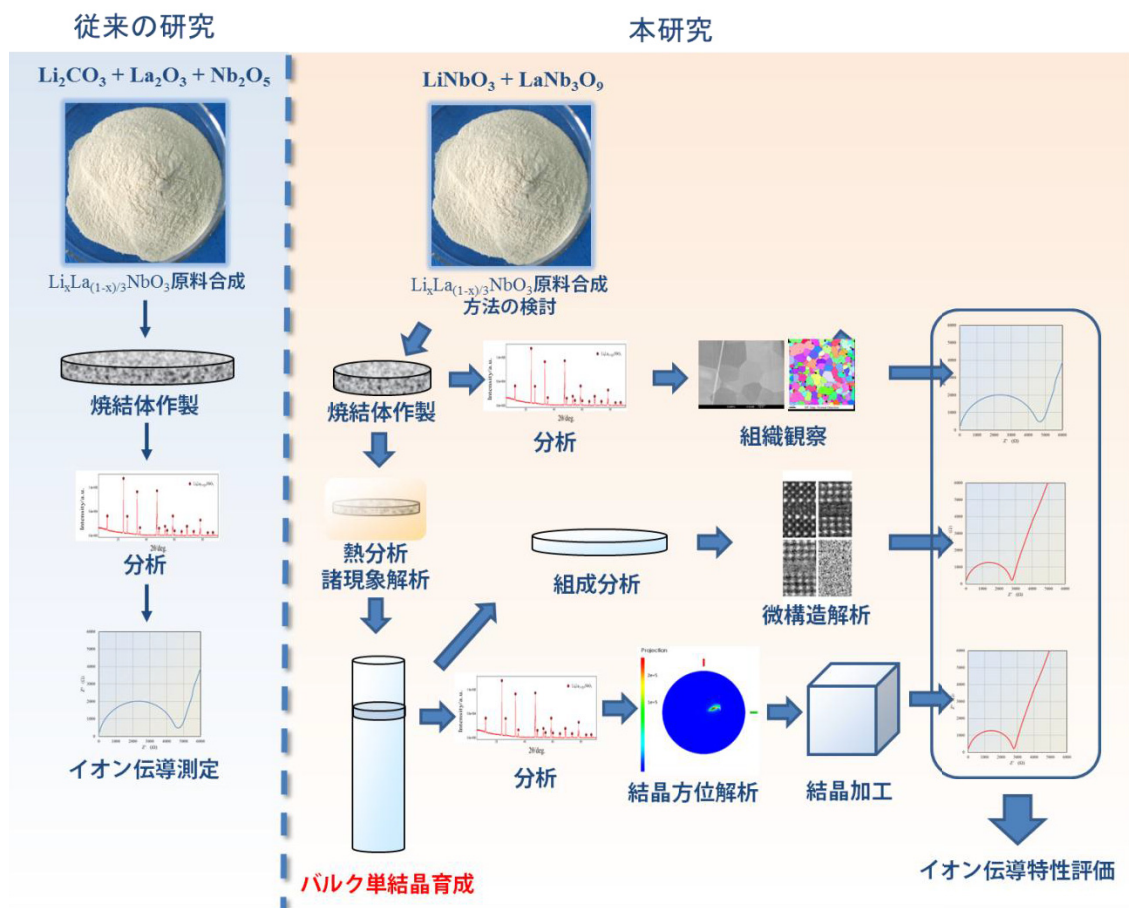


図 1-4 本研究の概略図

1-3 本論文の構成

本論文は以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示し、本論文の構成について述べる。

第 2 章では、LLNbO の合成方法および熱分析結果について述べる。LLNbO は単結晶育成の報告がなく、状態図も存在しない。そのため、まず、単結晶育成に必要な熱物性を調べるため、その基材となる LLNbO 単相合成方法を検討した。既報の LLNbO 合成方法を再検討

し、その短所を示し、その短所を解消した新たな熱合成プロセスを考案した。そして、合成した LLNbO 焼結体を用いて、単結晶育成に必須の情報である、融点や凝固温度等、融解－凝固過程の詳細について調べ、LLNbO 単結晶育成時の基本的加熱条件等を調べた。

第 3 章では、LLNbO 単結晶育成について述べる。第 2 章にて作製した焼結体とその熱分析結果を用いて、一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成条件を検討した。さらに LLNbO 単結晶において欠陥となる要素を解消する新しい結晶育成方法を考案し、高品質な LLNbO 単結晶育成をめざした。

第 4 章では、LLNbO 単結晶育成実験で得られた LLNbO インゴットおよびその LLNbO 単結晶部位のキャラクタリゼーションを行った。LLNbO インゴットの析出相、LLNbO 単結晶の化学組成、結晶成長方位を調べ、単結晶育成状態を明らかにし、育成条件が LLNbO 単結晶におよぼす影響を考察した。また、LLNbO 単結晶を用いて初めて微構造解析を行い、単結晶の特徴的な微構造を明らかにした。さらに LLNbO 単結晶の経時的変化の詳細について調べた。

第 5 章では、LLNbO 単結晶のイオン伝導度を測定した。Li 組成とイオン伝導度の関係を調べ、LLNbO のバルク伝導体のみのイオン伝導度測定結果を世界で初めて示す。さらには LLNbO 単結晶の結晶方位解析を行い LLNbO 単結晶(100)、(010)、(001)ウエハを作製可能にしたことで、LLNbO のリチウムイオン伝導異方性を初めて明らかにし、その要因を微構造解析結果から考察した。

第 6 章では、LLNbO 単結晶と同じ Li 組成の LLNbO 焼結体を作製し、LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導度の比較を行った。両者の

構造とそのイオン伝導度を比較することで、材料構造の違いが固体電解質 LLNbO の Li イオン伝導に及ぼす影響を明らかにし、そのイオン伝導度メカニズムを考察した。

第 7 章では、本研究を総括し、結論を述べる。

1-4 参考文献

- [1] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) : A new cathode material for batteries of high energy density, Materials Research Bulletin 15 (1980) 783-789.
- [2] 吉野彰, 実近健一, 中島孝之, 特許第 1989293 号.
- [3] 小久見善八, リチウム二次電池, 第 1 版 (2008).
- [4] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, Recent progress in high-voltage lithium ion batteries, J. Power Sources 237 (2013) 229–242.
- [5] S. S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, J. Power Sources 162 (2006) 1379–1394.
- [6] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, J. Power Sources 195 (2010) 2419–2430.
- [7] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2008, 2011, 2013.
- [8] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, Solid state lithium battery with oxysulfide glass, Solid State Ionics 86 (1996) 877-882.
- [9] A. Hayashi, J. Ceram, Preparation and Characterization of Glassy Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, Journal of the Ceramic Society of Japan 115 (2007) 110-117.

- [10] R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, Thermal properties of mixed alkali bis (trifluoromethylsulfonyl) amides, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 355–358.
- [11] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1333-1337.
- [12] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1486-1490.
- [13] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2226-2229.
- [14] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437-440.
- [15] B. J. Neudecker, W. Weppner, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$: A Lithium Ion Electrolyte for Voltages above 5.4 V, *J. Electro. Chem. Soc.* 143 (1996) 2198-2203.
- [16] V. Thangadurai, W. Weppner, J. Power Sources Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet-like $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ and lithium battery cathodes, *J. Power Sources* 142 (2005) 339-344.
- [17] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Nakayama, Ionic conduction of lithium for Perovskite-type compounds $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$,

J. Solid State Electrochem. 2 (1998) 206-210.

[18] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Solid State Ionics 46 (2007) 7778-7781.

[19] B. Chowdari, G. Rao, and G. Lee, XPS and ionic conductivity studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$ glass–ceramics, Solid State Ionics 136 (2000) 1067-1075.

[20] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, Solid State Communications 86 (1993) 689-693.

[21] A. Belous, E. Pashkova, O. Gavrilenko, O. V'yunov, L. Kovalenko, Solid electrolytes based on lithium-containing lanthanum metaniobates and metatantalates with defect-perovskite structure, Ionics 9 (2003) 21-27.

[22] S. García-Martín, J.M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Moran, M.A. Alario-Franco, Lithium-ion conductivity in the novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ solid solution with perovskite-related structure, Solid State Ionics 116 (1999) 11-18.

[23] M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Relationship between the Li ionic conduction and the local structures in $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)/3}\text{NbO}_3$, M., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4227-4229.

第 2 章

LLNbO の合成と熱物性

2-1 緒言

固体電解質材料 LLNbO[1-4]においては、その単結晶育成の報告がない。それどころか状態図が存在せず、融解による融液からの単結晶育成等に必要な融点や凝固温度も明らかとなっていない。さらには融解可能な物質であるのか否か、融解に際して分解しないのか否か等、基本的な物性も不明である。そこで本研究では LLNbO 単結晶育成に、必要な LLNbO の物性を調査することから始める必要があった。LLNbO は合成して製作しなければならない酸化物であるが、単結晶育成に必要な基本的な物性調査に用いる LLNbO はその材料自体の熱物性等の諸性質を正確に把握するため単相合成された LLNbO を用いることが重要である。また、LLNbO は Li の置換量を変化させられる材料であるため、Li 置換量に影響されることなく、正確に Li 置換量を制御した LLNbO 単相を合成できることが必須である。

そこで本章では、これまでに報告されている固体電解質材料 LLNbO の合成方法[1-4]を再検討し、新たに LLNbO 単相の合成方法を試みた。そして単相合成した LLNbO 焼結体を用いて熱分析を行い、単結晶育成に必要な物性値を調査するとともに融解に際しての諸現象解析を行った。

2-2 LLNbO 単結晶育成の予備実験

本研究では実験当初 LLNbO 単結晶育成の原料に、LLNbO の化学量論組成を満足する Li、La、Nb 源の化合物の仮焼体を用いて単結晶育

成を試みた。仮焼体を融解させその融液から LLNbO 単結晶が育成できるのであれば比較的簡便な方法で LLNbO 単結晶育成が可能であると考えたからである。

実験方法は Li 組成 $x=0.1$ の LLNbO に相当する化学量論比で Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 を混合しこれを 750°C 、2 時間保持で反応させた仮焼体を作製した。この仮焼体を充填した白金坩堝をブリッジマン型の結晶育成炉を用いて 1400°C で加熱した結果、仮焼体は融解し融液化した。この融液を 0.55mm/h の速度で一方向に冷却、凝固[5]させ LLNbO 単結晶育成が可能であるか検討した。その結果得られた結晶インゴットの典型例および粉末 X 線回折結果を図 2-1 に示す。

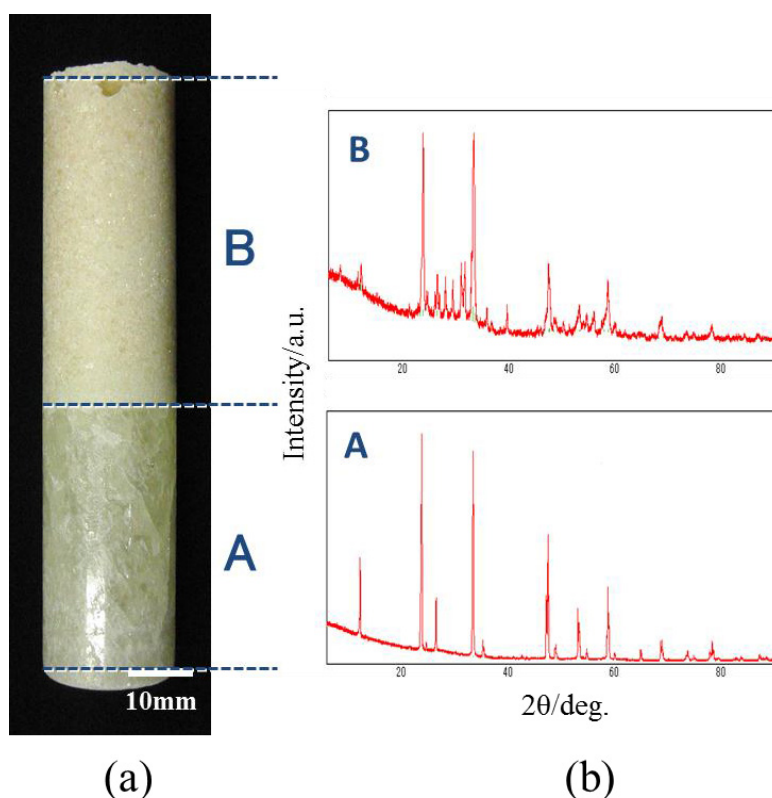


図 2-1 化学量論組成比原料仮焼体 ($x=0.1$) を用いた一方向凝固果 (a)結晶インゴット (b)各部の XRD 結果

得られた結晶インゴットは図 2-1(a)に示した様に大きく二層に分かれて結晶化した。この二つの層をそれぞれ粉末 X 線回折により調べたところ図 2-1(a)に示した様に A 部はほぼ LLNbO 単相で、B 部は LLNbO と多数の複相が混在しており、析出相の正確な解析ができなかった。この仮焼体融液から LLNbO は晶出するものの、その晶出量は常にインゴット全体の約半分以下で、さらにインゴットの半分以上には複数の物質が同時析出する状態であった。この A 部における LLNbO の単結晶化条件を検討したが、結晶が透明化することはなく、LLNbO のバルク状単結晶を得るのは困難であった。この様に LLNbO 単相の析出量が使用原料に比して少なくかつ多くの異相を多く伴う結果となるため、仮焼体からの LLNbO 単結晶育成は非効率かつ困難に思われる。また、この予備実験で原料として用いた仮焼体は多数の酸化物の集合体であるため、融解－凝固に際していかなる現象が起こっているのかは不明であり、LLNbO 単結晶化条件を考える上で改善すべき条件が見い出せなかった。さらに LLNbO は Li 組成を変化させられる物質であり、それに対する融点や凝固温度等は変化することが予想され、それら基本的な熱物性を理解できぬまま単結晶育成条件を検討するのは、良質な単結晶育成を目的とする観点からも弁別がなく粗略な方法であると思われる。

そこで単結晶育成に基本的に必要とされる融点や凝固点、融解凝固にともなう現象解析等、LLNbO の熱物性を明らかにし、その結果を用いて LLNbO 単結晶育成条件を検討することにした。そのためには単相の LLNbO を熱分析に用いることが重要であり、本章では、正確な熱分析結果を得るための単相 LLNbO の合成方法とその焼結体を

用いた熱分析を行った。

2-3 実験方法

2-3-1 LLNbO の固相合成方法

LLNbO の基本物性をより正確に理解するためには、単相合成した LLNbO を用いて熱分析を行う必要がある、そのため確実に単相が得られる LLNbO 合成方法を検討した。

LLNbO は固相反応により合成可能であることが報告[1-4]されており、その合成方法の概要を図 2-2 に示す。

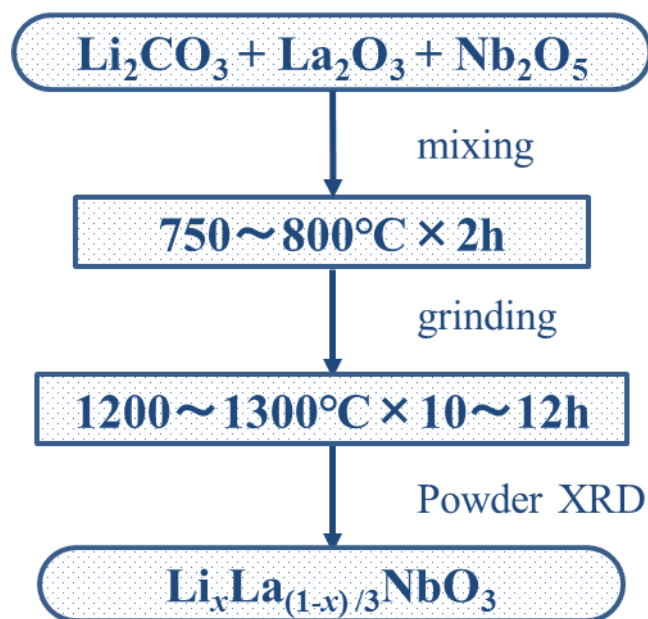


図 2-2 既報の LLNbO 合成方法[1-4]

LLNbO の合成に用いる素原料は構成する Li、La、Nb 源とするそれぞれの化合物の Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 である。これらを合成する

LLNbO の化学量論比で混合し、最終的に約 1200℃以上の温度で 10 時間以上焼成し固相反応させるというものである。本研究においても、実際にこの方法で LLaNbO の合成を試みたが、得られた LLaNbO の X 線回折による測定結果、図 2-3 に示した様に、LLaNbO の他に LaNbO₄ が検出され、数回にわたり同様の合成を試みたが、単相の LLaNbO を作製することは困難であった。

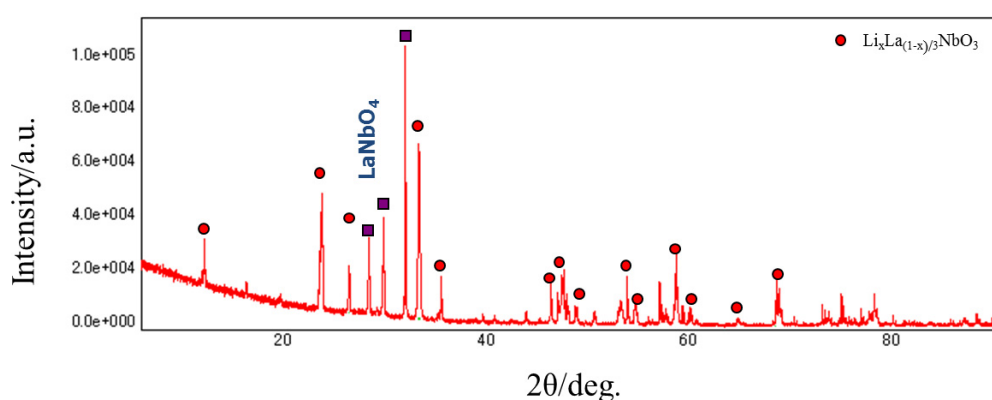
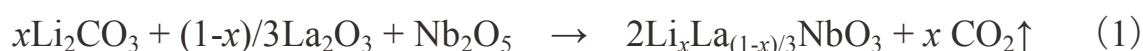


図 2-3 既報の合成方法による LLaNbO 合成結果

Li₂CO₃、La₂O₃、Nb₂O₅ を用いた固相反応における化学反応式は



であるが、この反応式において出発原料 Li₂CO₃、La₂O₃、Nb₂O₅ から単相の LLaNbO を得た場合、その重量変化は Li 組成 $x=0.1$ の LLaNbO 合成において、約 98.8%となるが、実際の合成実験における重量変化は約 101.8%となり、明らかに、合成反応における重量変化は理想的反応後のものではなかった。その原因は Li が最終的に 1200℃以上の反応温度下においてその一部が蒸発してしまう為と考えられる。

その抑制目的のため、750～800℃で約 2 時間程度の一次焼成を行うのだが、最終的に Li 欠乏の状態で合成が終了することは避けられなかった。そのため、 Li_2CO_3 の出発原料を化学量論比組成の約 1.05 倍～1.10 倍に増量し、固相反応に供し、固相反応過程における Li 蒸発量を補正する必要があった。Li 組成 $x=0.1$ の LLNbO 合成を行う例として、出発原料の Li_2CO_3 をその化学量論比に対して 1.07 倍として図 2-2 の合成方法で行った結果の XRD を図 2-4 に示す。

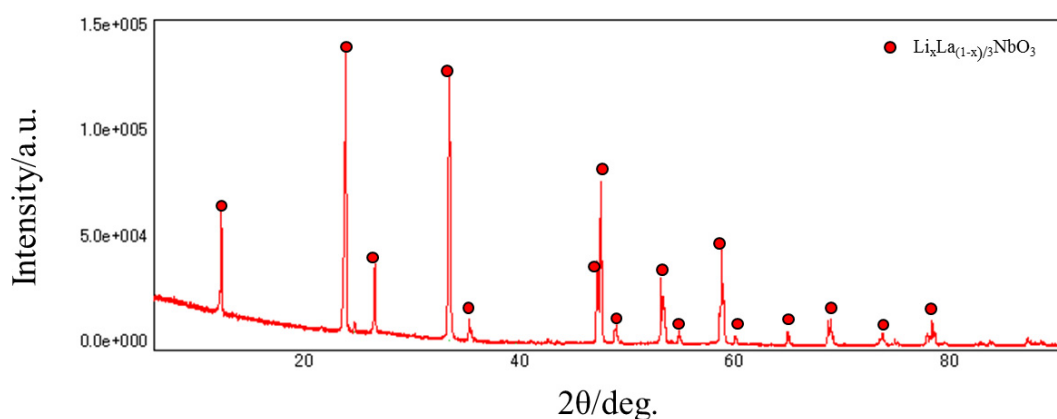


図 2-4 Li_2CO_3 を過剰添加 (1.07 倍) した出発原料を用いて図 2-2 の合成方法により得られた LLNbO 合成結果

その結果、 LLNbO 単相となり、前述の熱合成過程における Li 蒸発量を適切に出発原料で補正できれば、 LLNbO 単相合成が (1) 式でも可能であることがわかったが、この Li_2CO_3 過剰添加による単相合成のマッチングは以下の理由で、 LLNbO 単相合成を不安定にさせる。まず、目的とする Li 組成に応じて Li_2CO_3 過剰量を微調整する必要がある。また、Li 蒸発量は加熱温度に大きく影響され、さらに、焼成時の成形体の形状、サイズ、密度などによってもその蒸発量は異なる。

そのため経験とデータの積み重ね等、ノウハウ的要素が非常に重要となる。そのためこの Li_2CO_3 過剰添加補正で定常的に LLNbO 単相合成を行うには極めて不安定で難しいと考えられる。そこで、この Li 過剰固相反応における Li 組成不安定要素を解消する合成方法として以下のような固相反応を考案した。



この反応式は事前に作製した LiNbO_3 と LaNb_3O_9 を固相反応して、 LLNbO 合成することを示す。

(2) 式に従った LLNbO 合成方法[6]を図 2-5 に示す。

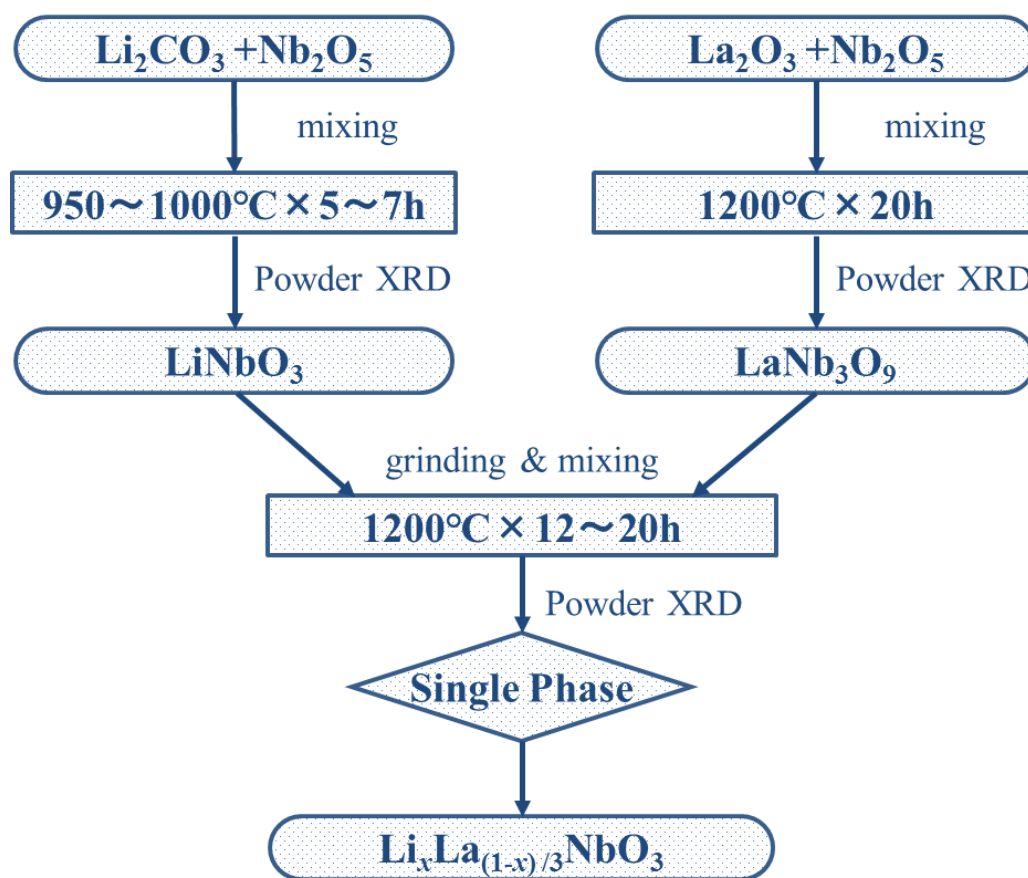


図 2-5 本研究で新たに考案した LLNbO 合成方法[6]

合成においては、素原料に Li_2CO_3 (99.9%, Santoku Co., LTD)、 La_2O_3 (99.9%, Miike Smelting Co., LTD)、 Nb_2O_5 (99.9%, Miike Smelting Co., LTD) を用いて図 2-5 に従い先ずは、 LiNbO_3 および LaNb_3O_9 合成を行った。 LiNbO_3 および LaNb_3O_9 はそれぞれ目標の化学量論比通りに秤量し、エタノールを用いて 24 時間、湿式混合した後、その乾燥粉を冷間等方圧加圧法 (CIP) により 60~200MPa で圧粉し、これを所定温度で焼成し LiNbO_3 および LaNb_3O_9 を合成した。なお、 La_2O_3 は原料状態で、数%程度吸湿していることと、その一部が $\text{La}(\text{OH})_3$ に変化しているため、秤量前に La_2O_3 原料粉末を 1100°C、3 時間で仮

焼し、再酸化と脱水処理を施し、再吸湿を避けるため 100℃以上で秤量した。なお、他原料は 120℃、1 時間の脱水処理後秤量を行った。

図 2-5 に従い固相合成した LiNbO_3 および LaNb_3O_9 はそれぞれ焼結した状態で得られるため、それらをボールミル粉砕し、平均粒径 1 μm に粒度を調整した。この LiNbO_3 および LaNb_3O_9 粉末を目的とする Li 組成の $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の化学量論比に秤量しこれを湿式混合後、CIP を用いて 60～200MPa で圧粉しその圧粉体を 1200℃、12～20 時間で焼成し、固相合成を行った。なお本研究では Li 組成 $x=0.05, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.20$ の 6 組成の合成を行った。

2-3-2 固相合成した LLNbO のキャラクタリゼーション

2-3-1 において合成した LLNbO 焼結体はその状態を確認するため、得られた焼成体を粉砕し、粉末 X 線回折測定（ Rigaku 製 水平型 X 線回折装置 SmartLab）を行った。また、同一の試料を ICP 発光分光（島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPS-8000）により定量分析し、目的とした Li 組成の LLNbO 単相に合成されているか確認した。

2-3-3 LLNbO の熱分析方法

単結晶育成に際して、目的とする物質が熱分解することなく融解しかつ凝固することは重要な基本物性で、その時の融点および凝固温度は結晶育成条件を決めるために必要不可欠な情報である。本研究で単結晶育成する LLNbO において、その状態図もなくその情報は

存在しない。そのため融解可能な物質であるのか否か、融解に際して分解しないのか否か等、その融点や凝固温度も明らかとなっていない。そこで、2-3-1 にて得られた LLNbO 焼結体を用いて、熱重量分析 TG/DTA (Thermogravimetry – Differential Thermal Analysis) (株リガク製 差動型示差熱天秤 TG8120) を用いて熱分析を行うとともに、熱分析前後の状態を粉末 X 線回折測定 (株リガク製 水平型 X 線回折装置 SmartLab) し、熱分析後の析出相を調べた。

2-3-4 LLNbO 融解現象の直接観察

LLNbO の融解挙動を観察するため、高温中の状態観察が可能な計測用高濃度階調カメラ (株三井フォトニクス DensitoCam Duo1300) を用いて、LLNbO 焼結体が融解する様子を観察した。直接観察に用いた直接観察装置付単結晶育成炉による観察方法の模式図を図 2-6 に示す。

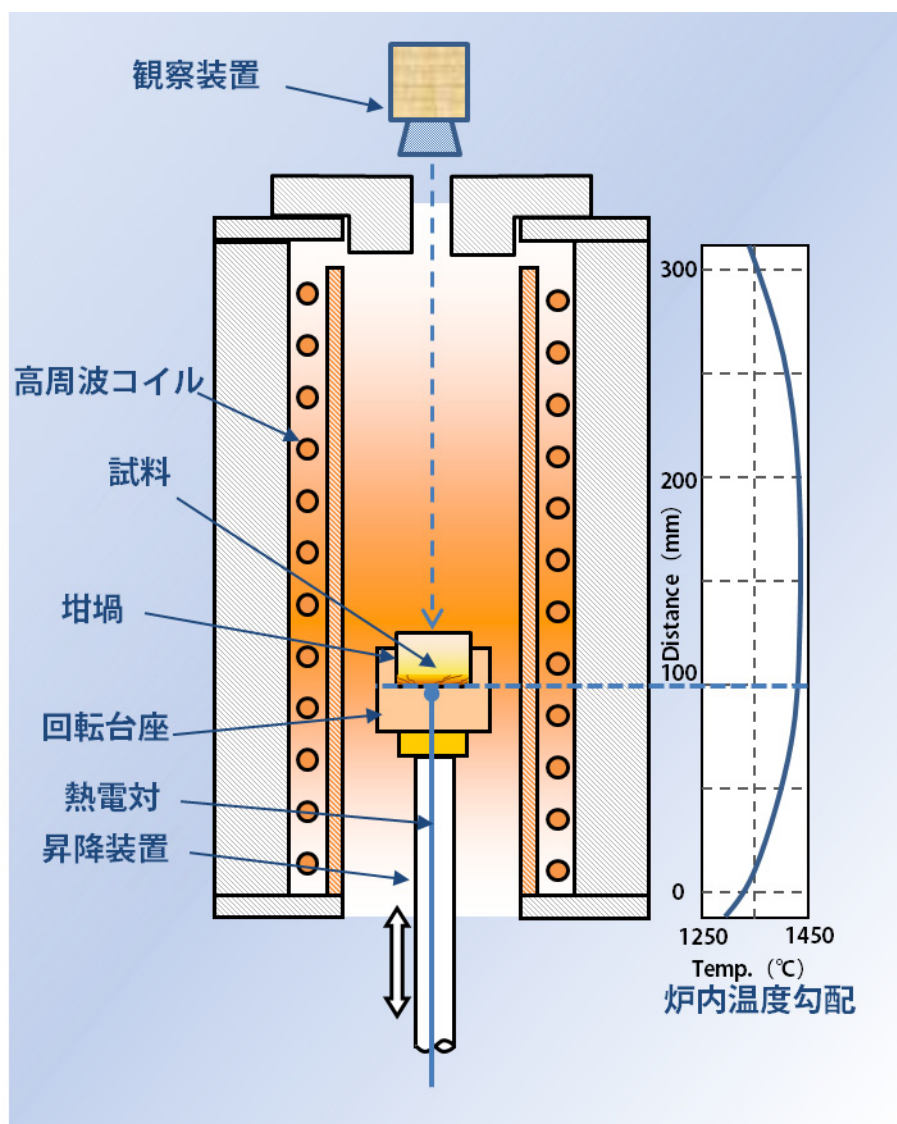


図 2-6 LLNbO 融解現象直接観察の模式図

加熱方法はサセプタ (Pt-30%Rh 合金) を用いた高周波加熱で、図 2-6 に示した様にホットゾーン中心部に $\phi 20 \times 5\text{mm}$ の桶状の Pt 坩堝を設置し、この Pt 坩堝に LLNbO 焼結体を設置し、これを昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱しながら、その加熱炉上方より直接観察装置を用いて LLNbO 焼結体の融解の様子を観察した。なお、Pt 坩堝下部に設置した熱電対 (Pt-PtRh) で温度を測定した。この直接観察と融解実験

にて、Pt 製の坩堝が LLNbO 単結晶育成の坩堝材として適正かを確認すると同時に、LLNbO 焼結体の融解に際して飛散や融液の流動等により坩堝外へ LLNbO が流出してしまわないか等、LLNbO の融解後の融液挙動を同時に確認した。

2-4 結果および考察

2-4-1 LLNbO の固相合成結果

2-3-1 の (2) 式の固相合成方法にて LiNbO_3 と LaNb_3O_9 の混合粉をペレット状に金型を用いて成型し焼成した。この時、合成焼結した LLNbO を図 2-7 に示す。最終的に得られた LLNbO は比較的高密度な焼結体であった。

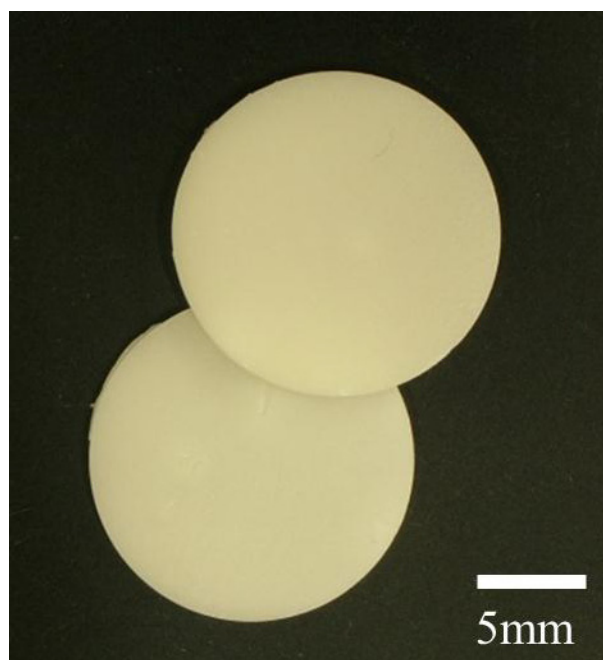


図 2-7 LLNbO 焼結体 ($x=0.10$)

この焼結体ペレットを粉砕して得られた、粉末を粉末 X 線回折により定性分析をした。図 2-8 に Li 組成 $x=0.05$ 、 0.08 、 0.10 、 0.13 、 0.15 、 0.20 で作製した LLNbO 焼結体の X 線回折結果を示す。

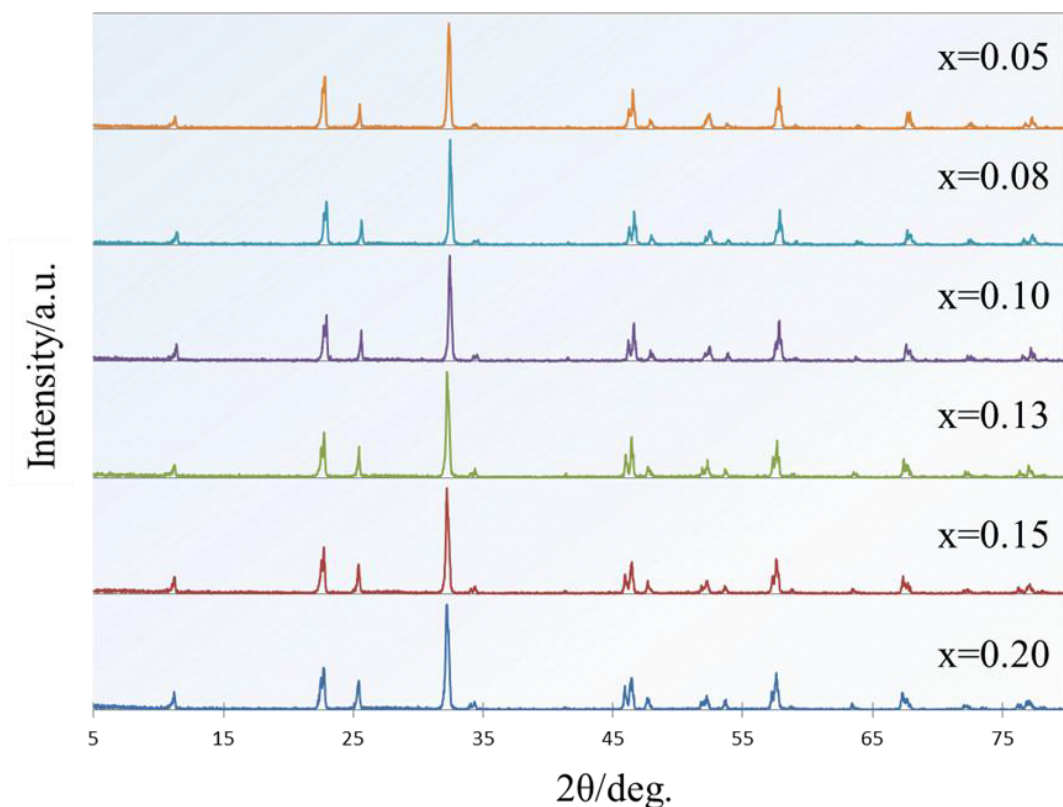


図 2-8 LLNbO の合成結果

反応式 (2) 式に従い合成された LLNbO は X 線回折パターンより全てペロブスカイト構造単一相であることが確認された。また、この固相合成においては 2-3-1 (2) 式の通りに反応した場合、その反応過程で差引される物質は無いことから、固相反応前後で重量変化は起こらないと予想される。今回、出発原料とした $\text{LiNbO}_3 + \text{LaNb}_3\text{O}_9$ から合成された LLNbO の重量変化は行った全ての Li 組成の LLNbO

において 0.01%以下であった。また、図 2-8 において粉末 X 線回折により定性分析した同試料を ICP により定量分析した結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 ICP 分析による LLNbO 焼結体の化学組成

$\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 合成形式の Li 組成	焼結体の組成
0.05	$\text{Li}_{0.05}\text{La}_{0.32}\text{NbO}_3$
0.07	$\text{Li}_{0.07}\text{La}_{0.31}\text{NbO}_3$
0.10	$\text{Li}_{0.10}\text{La}_{0.30}\text{NbO}_3$
0.13	$\text{Li}_{0.13}\text{La}_{0.29}\text{NbO}_3$
0.15	$\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.28}\text{NbO}_3$
0.20	$\text{Li}_{0.19}\text{La}_{0.27}\text{Nb}_{0.99}\text{O}_3$

ICP 測定結果は全体試料重量から測定された Li、La、Nb 以外の重量を O とし LLNbO の化学式で示す。得られた LLNbO は化学組成的にも目的の Li 組成通りによく制御された形で合成できたものと判断できた。これらの結果から反応式 2-3-1 (2) 式に示した固相反応が今回行った全ての LLNbO 組成で問題なく進行することが確認され、本方法は目的の Li 組成の LLNbO を安定に合成できる方法であることが示された。その大きな要因は、最終的な LLNbO の固相反応に LiNbO_3 と LaNb_3O_9 の単相原料を用いたことにあると考えられる。従来の Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 から LLNbO を直接合成する 2-3-1 の (1)

式の固相反応では1200℃にもなる合成温度下ではLiの蒸発が回避できない。そのため化学量論比の供給原料では化学式通りの理想的な反応を実行することが難しかった。それに対し、今回考案した2-3-1の(2)式によるLLNbOの固相反応では、Li源となる化合物原料にLiNbO₃を用いている。LiNbO₃はその融点が1254℃で、その融点まで熱分解することもなく熱的に安定であり、その合成も非常に容易である。また、LaNb₃O₉の融点も約1400℃と高く、こちらも融点まで熱分解することのない安定な物質である。この二つの化合物を用いる固相反応はその最終合成温度である1200℃においても物質的に安定であるため固相反応過程で、Liの蒸発が起こることなく、双方の原料化合物の熱拡散が進行することで、狙い通りの組成のLLNbOを合成可能となったと考えられる。

2-4-2 LLNbOの熱分析結果

2-3-1の(2)式の固相合成方法にて得られたLLNbO単相焼結体を用いて、TG/DTAによる熱分析を行った代表的な結果($x=0.1$ および0.13)を図2-9に示す。

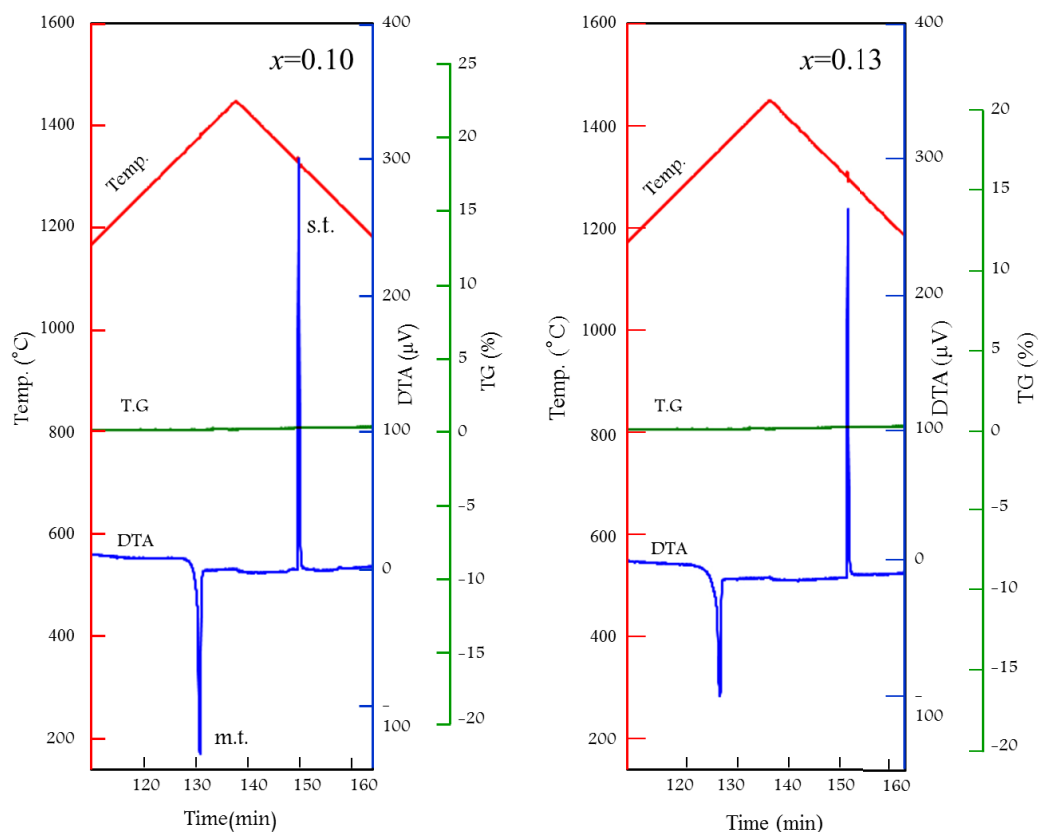


図 2-9 LLNbO ($x=0.10$) および LLNbO ($x=0.13$) の TG/DTA に
る熱分析結果

TG/DTA は全て大気雰囲気で行った。LLNbO は DTA において、比較的明瞭な吸熱点および放熱点、すなわち融点と凝固点が観察され、大気雰囲気中で融解凝固することが示唆された。この時、吸熱点および放熱点はそれぞれ一点のみであり、さらに重量変化は終始観察されなかったことから、LLNbO 焼結体は熱分解することなく単純に融解し凝固したものと考えられる。これら TG/DTA の結果より得られた Li 組成と融点および凝固点の関係を図 2-10 に示す。

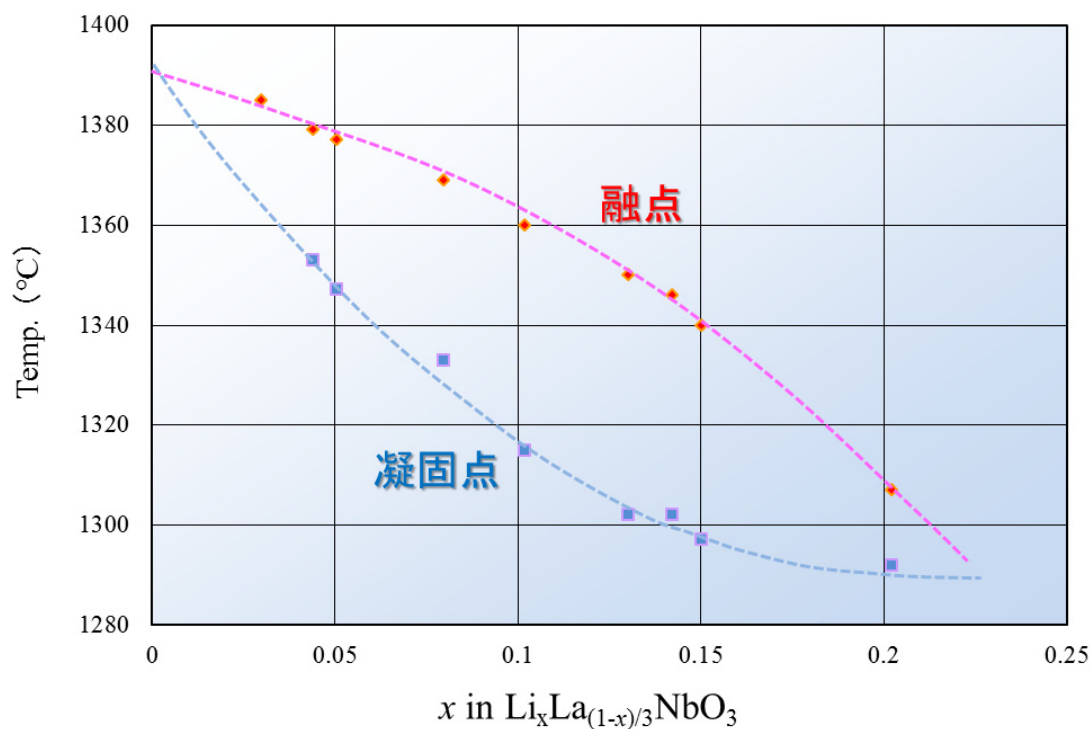


図 2-10 LLNbO の Li 組成と融点および凝固点の関係

図 2-10 より、事前に予想された通り Li 量にともなって LLNbO の融点および凝固点に変化する様子が観察され、図 2-10 の予想線からは Li 組成 $x=0$ すなわち LaNb_3O_9 の融点 1395°C 付近に帰着することも十分に予測できる状態を示している。以上のことから、 LaNb_3O_9 の La を Li 置換する化合物である LLNbO は、Li 置換量の増加とともにその融点と凝固点が徐々に低下することが明らかになった。また、この予想線から Li 組成 $x=0.23$ 付近までに融点および凝固点の一致が予測される。そのため、Li 組成 $x=0.23$ 以上の LLNbO は得られないのではないかと予想される。図 2-11 に TG/DTA による LLNbO 熱分析前後の粉末 X 線回折による定性分析結果の典型例として LLNbO ($x=0.1$) の結果を示す。

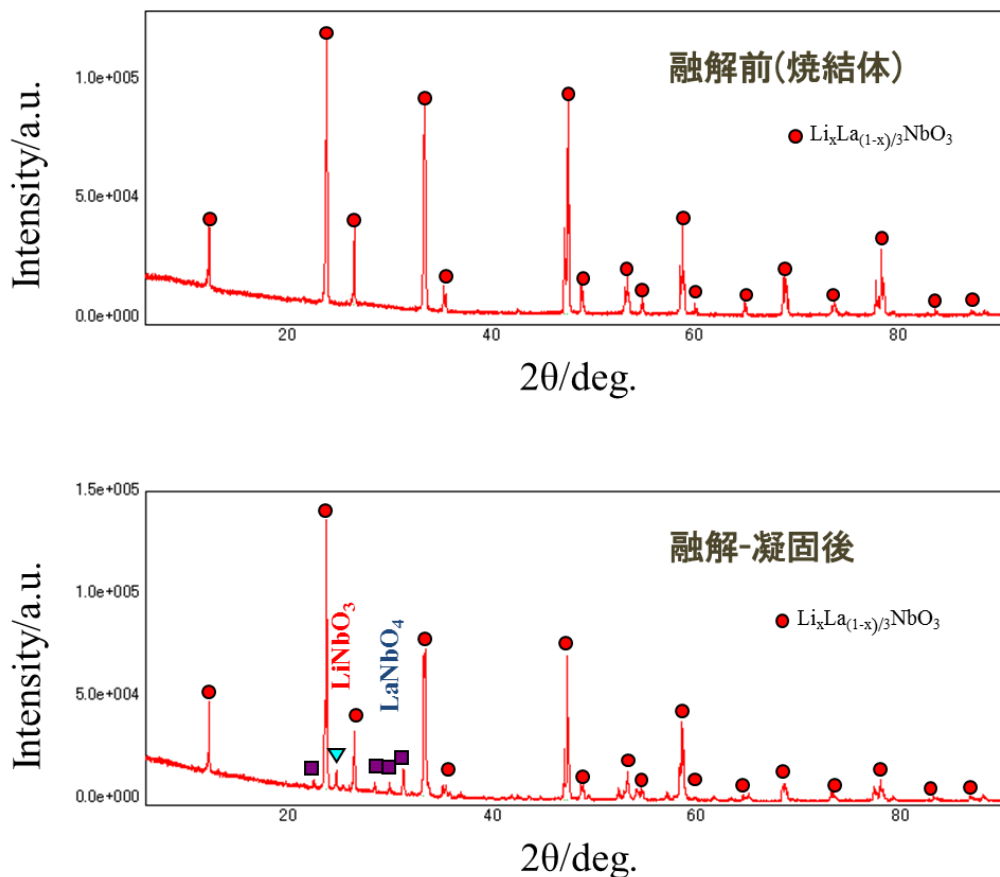


図 2-11 LLNbO 融解前後の粉末 X 線回折結果

粉末 X 線回折による相同定の結果、融解前、単相であった LLNbO 焼結体は加熱による融解－凝固過程を経て、



の様に二つの異相、LaNbO₄ および LiNbO₃ を伴って LLNbO が凝固していることが確認された。この結果は LLNbO の一部が LaNbO₄ および LiNbO₃ に分解したと考えられるが、図 2-9 の TG/DTA 測定結果には LLNbO の融点と考えられる吸熱反応前には重量変化や示差熱反

応は見られないため、融解前に熱分解したとは考えられない。さらに、 LaNbO_4 および LiNbO_3 はそれぞれ融点が約 1620°C と 1250°C の化合物であり、TG/DTA における最高加熱温度は 1450°C であるため、少なくとも LaNbO_4 が融液状態で存在したとは考え難い。また、吸熱点から放熱点の間にも熱分解を示す反応も観られない。そのため、 LLNbO が融解後、その融液組成の変化に伴い、析出したのではないかと考えられるが、その過程は今回の実験では明らかにできなかった。

以上の結果から、 LLNbO は大気雰囲気中で融点および凝固点を有する融解物質であるが、その融解－凝固過程において (3) 式のように LLNbO の一部が分解し、異相として LaNbO_4 および LiNbO_3 が析出することがわかった。

2-4-3 LLNbO 融解現象の直接観察結果

図 2-12 に LLNbO ($x=0.1$) 焼結体融解時の観察結果の典型例としてその観察像を連続写真で示す。またこの時の融解前および凝固後の LLNbO の状態を図 2-13 に示す。

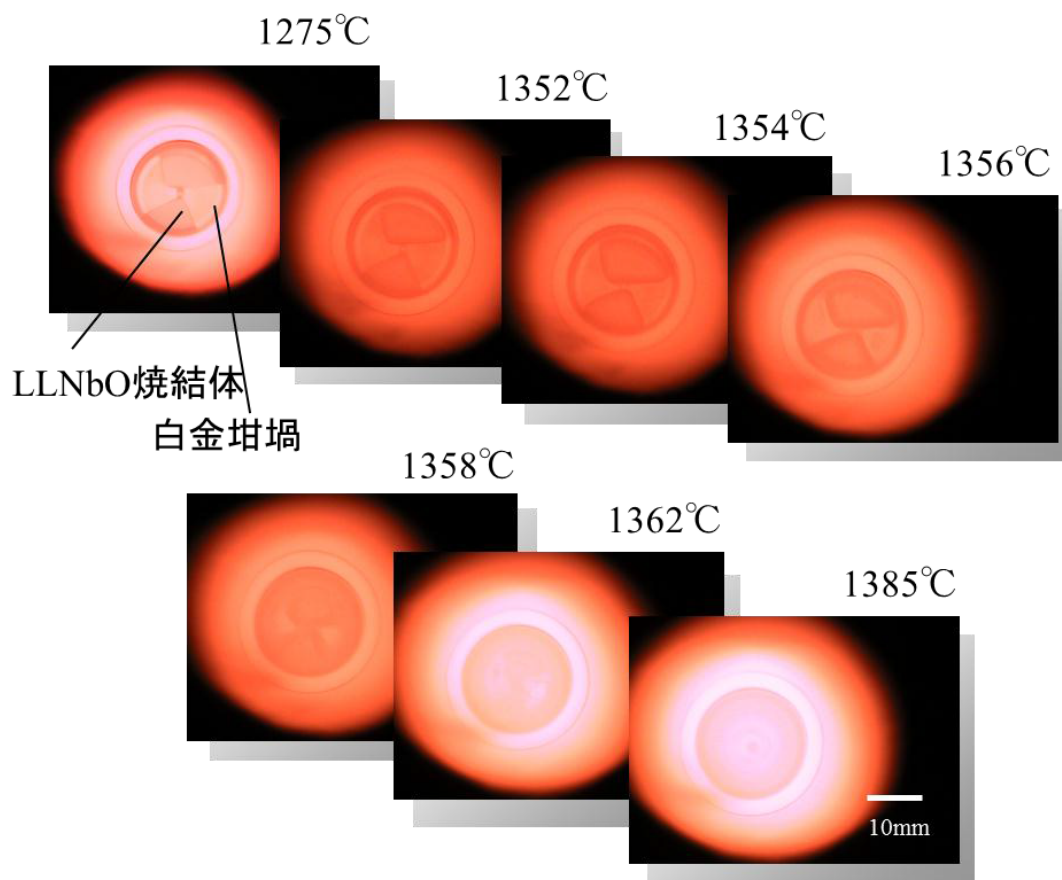


図 2-12 直接観察による LLNbO 焼結体の融解観察

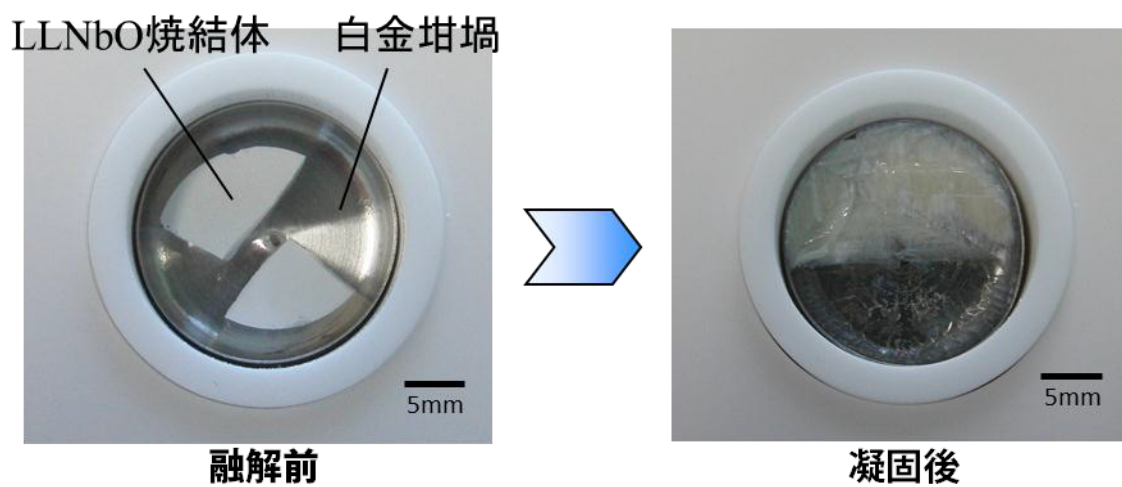


図 2-13 直接観察前後の LLNbO 焼結体の状態

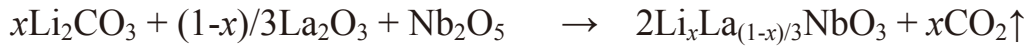
1352℃で LLNbO 焼結体側部がやや丸みをおびはじめ、1356℃で明らかに LLNbO 焼結体の外周部分が融解し始め、1362℃で焼結体は完全に融解する様子が観察された。試料融解後は 1385℃まで加熱したまま約 24 時間加熱保持し、その後、凝固させた。この間、融解時に融液が飛散することなく、融液の加熱保持においても融液が白金坩堝から這い上がるなどの流動現象は観られず、白金坩堝に対する浸食などの様子も観察されなかった。そして融解加熱保持後、凝固させた LLNbO は坩堝内に偏って固化し、融解前の焼結体の状態とは明らかに異なった状態に変化しており、焼結体に比してやや透明な固化物として白金坩堝内に確認された。これは LLNbO が融液化し、その融液が凝固した状態と考えられる。白金坩堝は LLNbO 融液に浸食されることなく、固化物は容易に坩堝内壁より剥離可能であった。この結果から白金製坩堝を用いて LLNbO 融液の保持および凝固が可能であることが確認できた。

2-5 本章のまとめ

第 2 章では LLNbO 単結晶育成に必要な LLNbO の熱物性を調べるため、その原料となる LLNbO の単相合成方法を検討した。既報の LLNbO 合成方法を再検討し、その短所を示し、その短所を解消した新たな合成プロセスを考案した。その結果、任意の Li 組成で LLNbO の単相合成および LLNbO 焼結体の作製を可能にした。そして、LLNbO 単結晶育成に必要な融解－凝固時の熱分析を作製した

LLNbO 単相焼結体を用いて調べた。

(i) 既報の



合成方法は Li 蒸発をとまなうため、 Li_2CO_3 過剰添加補正が必要で、定常的に LLaNbO 単相合成を行うには不安定で難しく、確実な単相合成方法として良法でないと結論した。

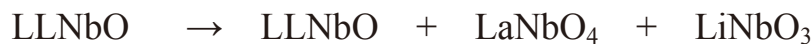
(ii) LLaNbO 合成温度である 1200°C においても熱分解しない LiNbO_3 をその合成に用いる



LLaNbO 合成プロセスを新たに考案し、より確実な LLaNbO 単相合成に適した固相反応であることを確認した。その結果、任意の Li 組成で LLaNbO 単相合成を可能にした。

(iii) 単相合成した LLaNbO を用いて、単結晶育成に必要な熱分析を行い、LLaNbO が融点および凝固点を有する融解物質であることを明らかにした。

(iv) LLaNbO は融解－凝固過程において LLaNbO の一部が分解し



となることが明らかになった。そのため LLaNbO は凝固時に異相を伴って固化することがわかった。

(v) LLaNbO 融解時の直接観察により、融解後の融液の流動や白金坩堝への浸食は無いことが確認され、白金坩堝を用いた単結晶育成が、融液の這い上がり現象などを伴わず行えることが明らかとなった。

以上の実験結果から、LLaNbO の任意の Li 組成で単相合成が可能と

なり、この LLNbO 単相焼結体を用いて、熱分析を行い、融解凝固における諸現象が明らかとなった。この知見に基づき行った一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成実験結果を第 3 章にて述べる。

2-6 参考文献

- [1] A. Belous, E. Pashkova, O. Gavrilenko, O. V'yunov, L. Kovalenko, Solid electrolytes based on lithium-containing lanthanum metaniobates and metatantalates with defect-perovskite structure, *Ionics* 9 (2003) 21-27.
- [2] S. García-Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, Lithium-ion conductivity in the novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ solid solution with perovskite-related structure, *Solid State Ionics* 116 (1999) 11-18.
- [3] M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Relationship between the Li ionic conduction and the local structures in $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)/3}\text{NbO}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4227-4229.
- [4] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Nakayama, Ionic conduction of lithium for Perovskite-type compounds $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 206-210.
- [5] K. Kudo, K. Kakiuchi, K. Mizutani, T. Fukami, K. Hoshikawa, Non-stoichiometry in potassium niobate crystals grown by directional solidification, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 150-155.
- [6] Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, K. Kohama, Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method, *J.*

Crystal Growth 433 (2016) 48–53.

第 3 章

LLNbO 単結晶育成

3-1 緒言

固体電解質材料 LLNbO[1-4]においては、その単結晶育成の報告がない。また、状態図が存在せず、そのため融点や凝固点はもちろんのこと、融解可能な物質であるのか否か、融解に際して分解しないのか否か等、単結晶育成に必要な極基本的な物性は理解されていなかった。第2章にて LLNbO の単相合成を可能にし、この LLNbO 単相焼結体を用いて熱分析を行った結果、LLNbO はおよそ 1300～1400℃の間にその融点が存在する物質であり、Li 組成と融点および凝固点の関係、さらには融解－凝固に伴い LLNbO の一部が分解析出することが明らかとなった。しかしながら、LLNbO 単相焼結体の融液からは LLNbO が主成分として晶出することが確認されたため、LLNbO 単相焼結体を原料に用い、単結晶育成実験を行うこととした。

本章では LLNbO 単相焼結体原料を用い、一方向凝固法[5]による LLNbO 単結晶育成実験を行い、LLNbO 単結晶化条件を検討した。さらに得られた LLNbO 単結晶の断面観察結果より、単結晶部位に介在する異相成分を偏在化させる単結晶育成方法を考案し、その効果を検証した。

3-2 実験方法

3-2-1 一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成方法[6]

LLNbO は単結晶育成の報告がなく、その単結晶は存在しないため、

種結晶を用いた単結晶育成は不可能である。そこで、一方向凝固法による単結晶育成条件を検討することとした。一方向凝固法は、坩堝中で融解させた融液を一定の温度勾配に沿って冷却し、その坩堝底面に核生成した自由晶を粗大成長させ、単結晶を得る結晶育成方法である。本研究に用いた単結晶育成装置の模式図および温度分布を図 3-1 に示す。

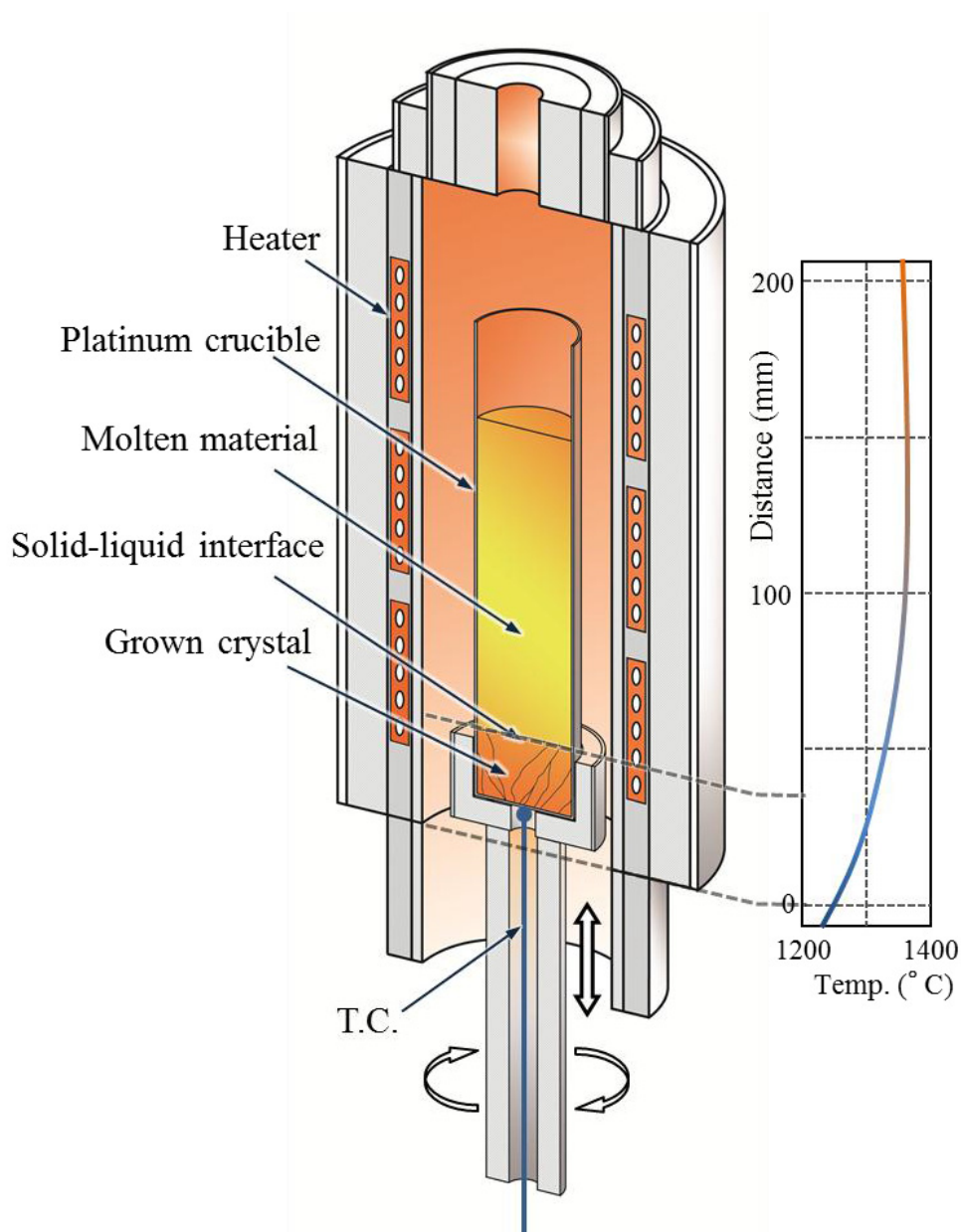


図 3-1 単結晶育成装置の模式図

単結晶育成装置は一般的なブリッジマンタイプの結晶育成装置で、炉内の詳細な温度制御を可能とするため、2 また 3 ゾーンの発熱体 (MoSi_2) で構成されている。それぞれの発熱体を個々に温度制御することが可能であるため、ホットゾーン中心から上部を結晶育成原料の融点以上に設定し、ホットゾーン中心から下部を融点以下に徐々に温度が低くなる様設定した。本研究においては結晶育成に際して、 LLNbO の凝固温度に相当する位置での温度勾配を $1.0\sim 1.5^\circ\text{C}/\text{mm}$ に設定した。加熱炉下部には坩堝の昇降装置が設置され、加熱炉の内外に任意の移動速度で坩堝を昇降動作により出し入れできる。なお、坩堝の昇降装置には回転機能があり、坩堝を任意の速度で回転させることが可能である。単結晶育成原料を融解後に保持し、かつ結晶を育成する坩堝はこの昇降装置先端部分にセラミックス（アルミナまたはジルコニア）製の桶状の坩堝台座を用いて設置した。この坩堝下部の温度を常時測定できるよう、坩堝台座内に熱電対 (Pt-PtRh) が設置してある。

単結晶育成原料には2-3-1の(2)式の固相合成方法に用いる LiNbO_3 と LaNb_3O_9 の合成前混合粉を用いて、これをラバーCIP成形により円柱状に圧粉成形し、合成焼結を行い、図 3-2 に示した様な $\phi 19\times 50\sim 60\text{mm}$ の LLNbO 単相焼結体を作製し、これを原料として用いた。



図 3-2 LLNbO 単結晶育成用原料焼結体 ($x=0.10$)

この原料焼結体を白金坩堝（内径 20mm×高さ 140～180mm×厚さ 0.12mm）に約 120 g～180 g 充填した。図 3-3 に基本的な LLNbO の一方向凝固過程の解説図を示す。

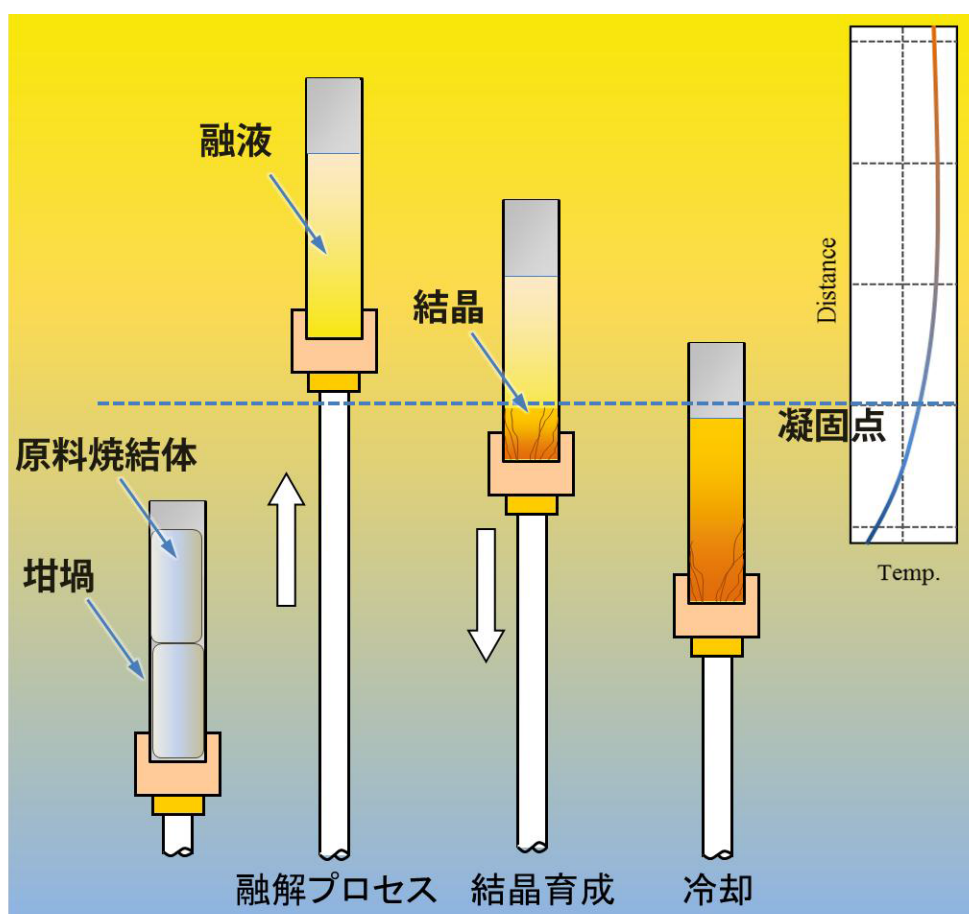


図 3-3 一方向凝固法による結晶育成

先ず、原料を充填した白金坩堝を融点以上に加熱保持した炉内に挿入し融解した。この時、原料焼結体の融解の確認は、坩堝底部に設置した熱電対によりその融解潜熱を確認することにより行った。原料焼結体の融解確認後、0.5～0.12mm/h の速度で炉内から昇降装置を用いて坩堝を降下させ、坩堝底面から徐々に一方向に冷却することで単結晶育成を行った。結晶育成終了後、育成した結晶は白金坩堝にステッキングした状態で固化しているため、白金坩堝を結晶より剥離することで育成した結晶を取り出した。なお、白金坩堝は剥離が容易なように、その厚さが 0.12mm と肉薄な坩堝を用いている。取り出した育成結晶はその外観観察を目視により行い、結晶化状態を確認した。

3-2-2 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成方法

LLNbO 単結晶育成実験により得られた LLNbO 単結晶の分析結果は、その詳細を第 4 章にて後述することになるが、一方向凝固法で育成できた LLNbO 単結晶相は完全な単相でないことが、単結晶育成実験を通して明らかとなった。微量の異相成分が LLNbO と同時析出し、通常の一方向凝固法ではこの異相成分が育成する LLNbO 単結晶内にランダムに介在する状態の結晶が得られる結果となった。そのため、LLNbO 単結晶内における異相介在を極力抑制し、異相介在部分のない一様な LLNbO 単結晶部分を多く確保するため、この微量な異相析出状態を偏在させる傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成方法を考案した。

図 3-4 に通常の一方向凝固法による単結晶育成と傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成方法の違いを示す。

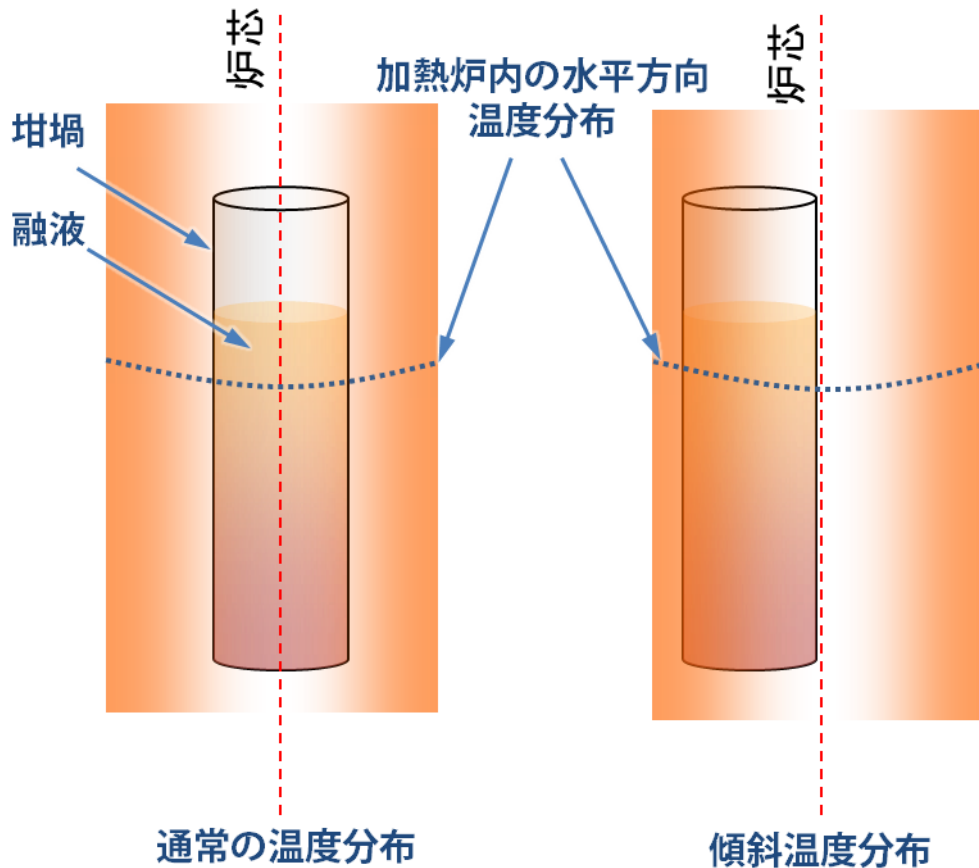


図 3-4 通常加熱状態と傾斜温度分布を利用した加熱状態の違い

通常、加熱炉はその構造上、図 3-4 の様にヒーターから加熱炉内中心 (炉芯) に向けて温度が徐々に低下する温度分布が存在している。今回、結晶育成に用いた加熱炉では、炉芯位置から 50mm 外周位置で $+5.2^{\circ}\text{C}$ (1400°C 加熱保持状態で測定) であった。この炉芯から水平方向の温度分布は坩堝設置位置を変化させることで坩堝に対する加熱状態を水平方向に対して常に傾斜した温度分布にできる。図 3-4 左図の様に坩堝を炉芯に合わせて設置した場合、坩堝の中心から半

径方向に温度勾配は $0.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以下で、ほとんど坩堝の水平方向に温度勾配は存在しないと考えられるが、図 3-4 右図に示した様に、炉芯から外れた位置に坩堝を設置すると、坩堝の水平方向に対して明確な温度勾配を付けることが出来る。これは加熱される坩堝に対して、加熱ヒーターに近い側面と遠い側面ができるように設置することにより坩堝はその水平面で加熱ヒーターに近い側から遠い側に温度勾配が存在するようになるため、坩堝は一様に傾斜した温度分布状態で加熱されるようになる。この状態で一方向凝固を行う方法が傾斜温度分布を利用した単結晶育成方法である。なお、炉芯で結晶成長を行う場合、更に加熱温度の平均化を助長するため、一定速度坩堝を回転させるが、この傾斜温度分布を利用した結晶育成方法では、傾斜温度分布の影響を結晶育成時に定常化させるため、坩堝を回転させていない。また、この結晶育成方法では坩堝を炉芯からずらす必要があるため、図 3-5 に示した様な、坩堝偏芯台座を作製した。

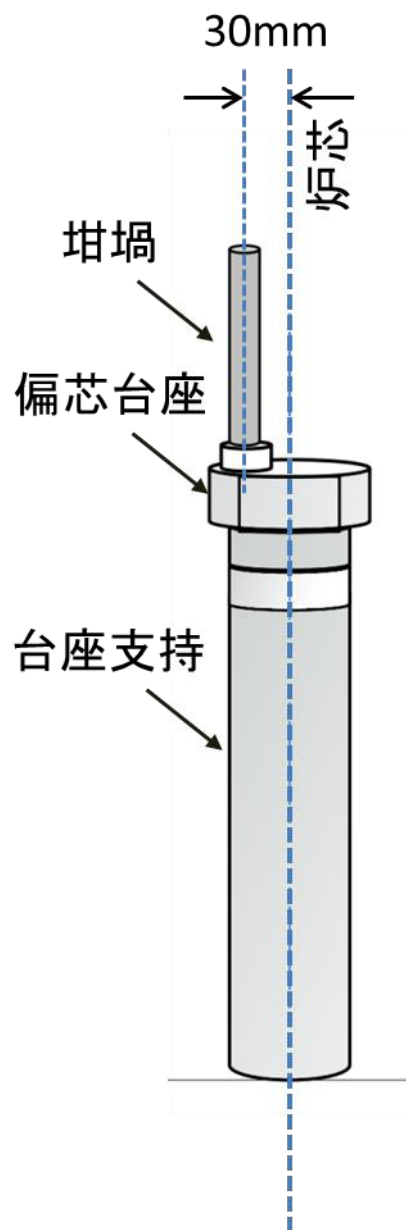


図 3-5 坩埚偏心台座（偏心 30mm）の模式図

さらには、台座部を任意に炉芯から偏心させることが可能な台座偏心調整器を設置し、結晶育成実験炉芯からの偏心量を 15～45mm の範囲で調整し、傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成を行いその効果を検討した。

3-3 結果および考察

3-3-1 一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成結果

LLNbO 焼結体を用いた熱分析結果より、LLNbO は大気雰囲気中で融解可能で、融解凝固過程において、(3)式に示した様に LLNbO の一部が分解析出するものの、大半が LLNbO を主成分として析出することが確認されたため、LLNbO 融液からの凝固析出過程を利用した単結晶育成を試みることとした。

LLNbO は単結晶育成例がなく、その単結晶は存在しないため、種結晶を用いた単結晶育成は不可能である。そこで、一方向凝固法による単結晶育成条件を検討した。

3-3-1-1 融解方法および育成開始時間の検討

本研究において、実験当初、LLNbO 単結晶育成に際して、原料焼結体を充填した坩堝を融解予定位置に設置し、加熱炉を昇温 ($11.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$) させることで原料を融解させ、その後、融解後、融液の熱対流や加熱温度が落ち着くまで、約 12~24 時間融解位置で加熱保持後、坩堝を炉内より一定速度 (0.1mm/h) で降下させ一方向に冷却することで結晶育成を行っていた。この時得られた結晶を図 3-6 ($x=0.1$ 原料使用) に示す。



図 3-6 融解後 12 時間加熱保持後に育成開始して得られた LLNbO 結晶インゴットの状態

大きく三領域に分かれているのが観察された。第 4 章で詳細は後述するが、定性分析の結果、領域 I は $\text{LLNbO} + \text{LaNbO}_4$ 、領域 II は LLNbO 、領域 III は $\text{LLNbO} + \text{LiNbO}_3$ であった。この LLNbO 単相領域である領域 II の部分を単結晶化する必要があるのだが、全体が白濁し、その断面観察の結果、 LLNbO の単結晶相は観察されなかった。この原因が、領域 I の LaNbO_4 析出量に関係あるのではないかと考えた。 LaNbO_4 は Li を含まない物質であり、融液からの析出機構は本研究では明らかにできなかったが、後述する LLNbO 単相領域の Li 組

成変化とも関係があると考えられ、さらには凝固後の組成分析結果から、LLNbO は融解後、その融液組成が、融液上方に Li、下方に La が濃くなる形で徐々に変化するものと考えられる。そのため、12～24 時間になる融液の保持時間において Li 成分が希薄になった坩堝底面付近では結晶育成時の冷却に伴い先ず LLaNbO が晶出し始めるが、その場の融液組成では LLaNbO のみを晶出できない状態、すなわち Li 成分が不足した状態の融液組成に変化しているため、Li を含まない LaNbO₄ が同時析出したと推察した。そこで、経時的に融液組成が変化するのであれば、融解後、速やかに凝固過程に移行させ、LLNbO を坩堝底面に融解直後から可能な限り短時間で LLaNbO を晶出させ始めれば、LaNbO₄ の析出を低減し、この LaNbO₄ 析出に供してしまった La と Nb を LLaNbO の晶出に供することが可能になり、結果的に LLaNbO 晶出量を向上できるのではないかと考えた。この育成条件を充足させるためには、原料融解を一挙に行う必要があるため、短時間内に融解を行い、さらに融解直後に結晶育成プロセスに移行しなければならなかった。そのため、大幅に前述の融解および結晶育成開始までのプロセスを変更した。先ず、結晶育成炉を事前に LLaNbO 融解可能な温度（1380～1390℃）に加熱保持しておき、この炉内の融解位置まで極短時間内で坩堝を昇降装置で押し上げ、比較的急速な融解を行った。坩堝底面の熱電対にて原料融解時の屈曲点（融解潜熱）を確認後、直ちに結晶育成を開始するプロセスに移行する方法で実験を行った。なお、この時の融解までの平均昇温速度は約 37.5℃/min で融解確認後、15 分以内には結晶育成を開始した。この条件変更により得られた LLaNbO 結晶の状態を図 3-7(a) ($x=0.1$

原料使用) に示す。なお、出発原料には $x=0.1$ の LLNbO 単相焼結体を用い、1378℃で融解後、坩堝底面の熱電対で測定温度 1358℃から坩堝下降を開始し、移動速度 0.8mm/h で育成した。

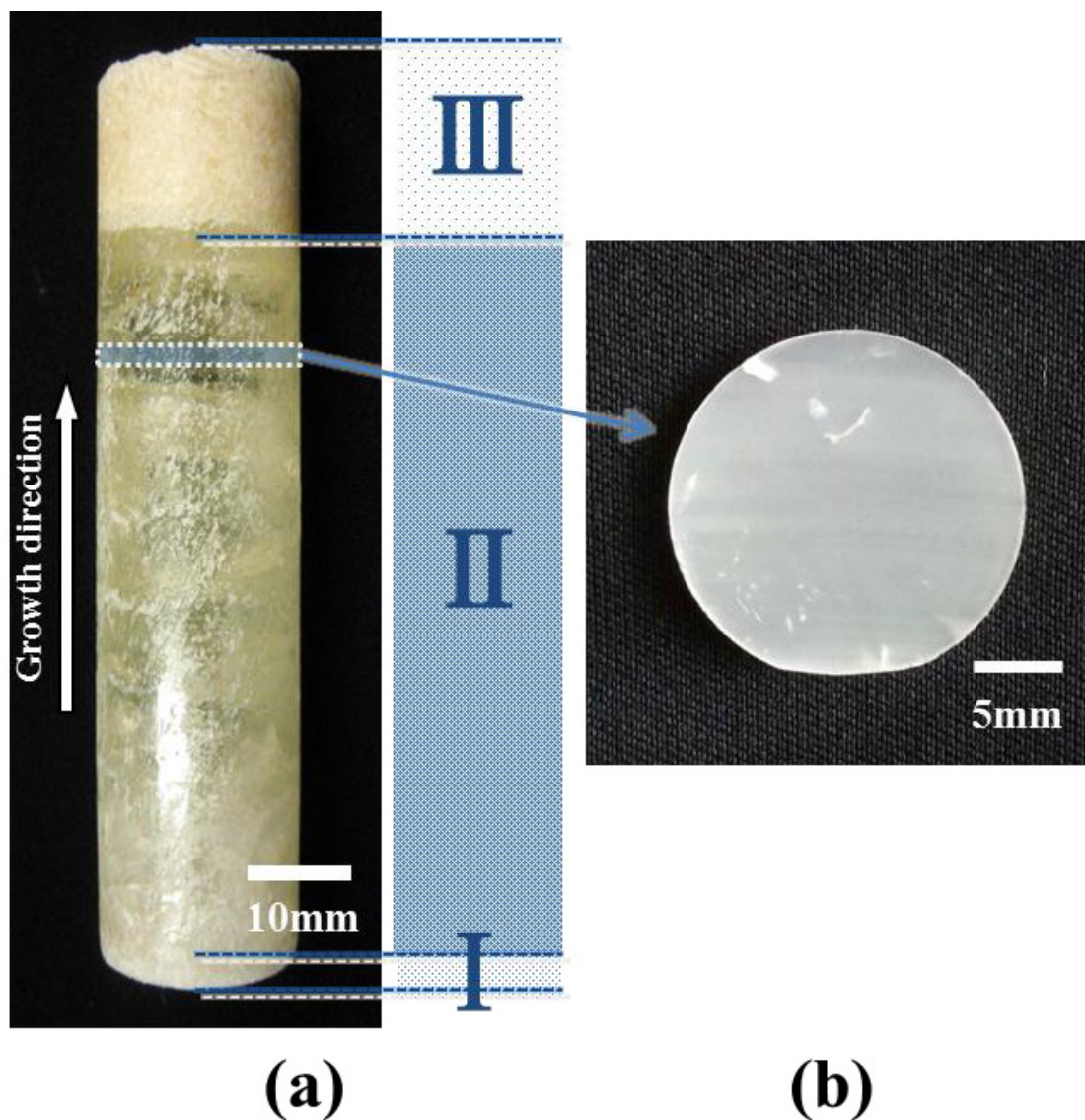


図 3-7 一方向凝固法により得られた LLNbO インゴットとその領域 II の断面観察結果

結晶開始端部分の領域 I (LLNbO+LaNbO₄) 層が図 3-6 に比して

明らか低減し、それに伴って、領域Ⅱ（LLNbO 単相領域）がより結晶育成開始端の近く、すなわち育成開始早期から析出し始めている状態に変化していることがわかる。さらにはその領域Ⅱの透明化が顕現する状態に変化しているのが観察された。以上の実験結果から、LLNbO 単結晶育成に際しては、原料全体の融解を急速的短時間で行い、融液化を確認後、速やかに結晶育成を開始する方法が不可欠であることが判明した。以後、LLNbO 単結晶育成においては同等の急速的融解からの結晶育成条件を付加することとした。

3-3-1-2 結晶育成速度の検討

3-3-1-1 の融解方法および育成開始時間の検討を行った結果、LLNbO 単相領域の結晶化状態が向上したため、この領域を単結晶化するための、結晶成長速度を検討した。0.5～1.2mm/h の成長速度範囲で検討した結果、最も透明度が高く、LLNbO 単結晶部分が多く育成できた育成速度の条件が 0.7～0.8mm/h であった。なお、この育成条件で得られた LLNbO 結晶インゴットの典型例は図 3-7(a)に示す。このインゴットの垂直方向断面の試料例をその採取位置対応させて図 3-7(b)に示す。

結晶インゴットの外観観察から、図 3-7(a)に示すように、領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの三つの領域に分かれて結晶成長が進行していた様子が観察された。結晶成長初期は、乳白色、不透明なやや脆い多結晶な領域Ⅰが 1～2mm 程度晶出し、続いて徐々に透明度を増しながら結晶成長の様子がうかがえる領域Ⅱが約 80mm、そして結晶終端に再度、乳

白色の不透明な多結晶な領域Ⅲが約 12mm 程度晶出したものと認識された。第 4 章で詳細を後述するが、領域Ⅱは LLNbO 単相領域である。図 3-7(a)の外観が示すように領域Ⅱの LLNbO 単相領域は明らかに結晶成長の進行とともに透明化が進み、単結晶化が進んでいる様子が観察された。成長した単結晶の有効サイズは領域Ⅱの約 2/3～3/4 程度で、直径 20mm で長さが約 50～60mm であった。この時の一方向凝固における LLNbO の単結晶成長過程[7]は図 3-8 の様に考えられる。



図 3-8 一方向凝固による単結晶成長過程の模式図

原料の焼結体が融解し、その融液を加熱保持した坩堝を一定の速度で坩堝底面から冷却を開始する（図 3-8- i）。坩堝底面近傍の融液が凝固点に達すると坩堝底面に結晶核が生成する（図 3-8- ii）。そして冷却が進むにつれ、結晶核がさらに生成しつつ、その結晶核が徐々に成長し始める（図 3-8- iii）。この時の結晶は等軸的な自由晶である。その後、この等軸的な結晶が融液前方および幅方向に成長しながらやがて坩堝の幅全体に安定した凝固核が形成（図 3-8- iv）される。この状態になると冷却が一方向であるため。言い換えると加熱は坩堝底面方向にのみ行われるため、新たな結晶核は生成しなくなる。そしてこの凝固核は一方向である冷却の影響を受け、冷却方向と反対方向に柱状的に成長（図 3-8- v）する。そして、その成長が進むにつれ約 25～30mm 程度の成長区間（図 3-8- vi～viii）において、成長結晶間で模式図の様な競争成長が進み、最終的に坩堝径（内径 20mm）の大きさまで選択的に一つの結晶が成長し図 3-7(b) に示した様な結晶の垂直方向断面に粒界のない単結晶となったものと考えられる。この図 3-8- vi～viii の競争成長過程においては、熱勾配に対する材料自体の優先成長方位への成長が比較的他の方位に比べて速いため、材料の優先成長方位が徐々に選択されるようになると考えられる。LLNbO の場合、第 4 章で詳細を後述するが、得られた単結晶の結晶方位解析より c 軸方向に近い優先成長方位（成長方向に対して[001]方向が 18° 傾斜）が確認されている。すなわち、自由核生成した等軸晶が柱状的に成長し始めた結晶の方位は、当然のことながらランダムである。その中より、優先成長方位により近いものが徐々に競争成長により選択成長されるものと考えられる。ま

た、幅方向への結晶成長には、図 3-8 に示したように成長方向に対して凸状の凝固界面に制御することが重要である。結晶は凝固界面の法線方向に成長が進行するため、緩やかな凸状界面の形成により、幅方向への結晶成長を助長すると考えられる。本実験に用いた結晶育成炉は加熱ヒーターが設置される炉の外周からその中心（炉芯）に向かって一定の温度勾配があり、 $\phi 20$ の坩堝に対してはその外周から中心位置で約 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ の温度勾配が在ることが測定の結果よりわかっている。そのため、わずかな温度差ではあるが、成長速度を $0.7\sim 0.8\text{mm}/\text{h}$ とした LLNbO では十分にその加熱状態の影響を受け、凸状の凝固界面となっていたものと考えられる。

以上の結果より、一方向凝固法による LLNbO 単相領域の単結晶化の最適成長速度は $0.70\sim 0.80\text{mm}/\text{h}$ で、LLNbO の優先成長面の幅方向、すなわち結晶の成長方向に対する垂直方向への拡大成長を阻害しない結晶成長速度と推察された。なお、この時の LLNbO 凝固領域における温度勾配は約 $1.0\sim 1.2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ であった。

3-3-1-3 種結晶を用いた結晶育成条件の検討

3-3-1-2 の一方向凝固法による LLNbO 単結晶部位の最適育成速度が明らかになり、単結晶部位が育成可能になったことから、この単結晶部位を種結晶に用いた結晶育成方法を検討した。この方法が有効であれば、一方向凝固法による単結晶育成に比して、結晶の粗大化を行う成長区間の必要がなくなり、単結晶育成を効率化でき、さらには任意の方位での結晶育成も可能性が見いだせる可能性がある。

実験は図 3-9(a)に示した様に一方向凝固法により得られた単結晶部位合計約 50mm+LLNbO ($x=0.10$) 焼結体原料を用いてこれを白金坩堝に充填し、LLNbO 単結晶部分の約半分の位置までメルトバックさせ、その後、0.7mm/h の結晶育成速度で種結晶からの結晶育成を試みた。この時、得られた結晶インゴットを図 3-9(b)に示す。

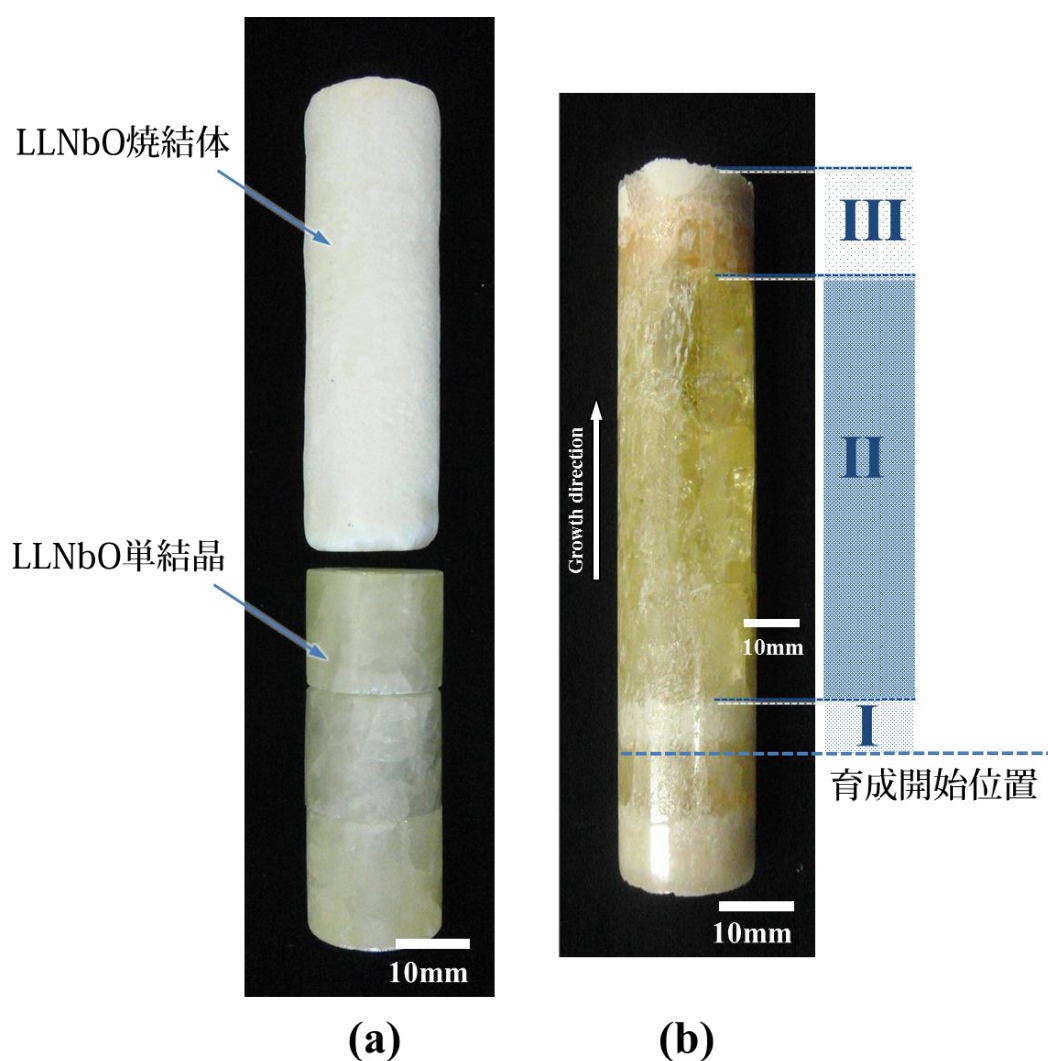


図 3-9 得られた LLaNbO 単結晶を用いて行った種結晶からの結晶育成結果

図 3-9(b)より種結晶の約 2/3、20mm 位置までメルトバックし、そこから結晶育成されている状態が確認できる。その育成開始位置には一方向凝固法で得られた結晶育成の開始端と同様に、領域Ⅰの白い層が約 5mm 確認できる。その後、領域Ⅱ(LLNbO 単相成長領域)が晶出している様子が観られ、種結晶が成長し、結晶育成開始位置から単結晶状態で成長していなかった。種結晶を用いた単結晶育成は、種結晶の方位に沿って結晶成長させる方法であるが、この LLNbO の場合、3-3-1-1 における融解方法および育成開始時間の検討により、結晶成長開始端における領域Ⅰの析出相を低減できるが、この析出相を完全に抑制することはできない。そのため、結晶育成開始端に析出する領域Ⅰが種結晶上の単結晶成長の阻害要因となり、LLNbO の種結晶をそのまま成長させることが適わなかったものと考えられる。また第 4 章で後述する融液の Li 濃度の変化とも関係があると考えられ、種結晶が融解した界面前方の融液組成は、融解後、直ちに变化してしまっている可能性が示唆される。そのため種結晶と融液の組成が異なっていることも推察される。以上の結果から、LLNbO 単結晶を用いた種結晶成長は困難であることが明らかとなった。なお、この実験は再現実験として 5 回行ったが、いずれも図 3-9 と同様の育成結果となった。

3-3-2 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成結果

図 3-10 に傾斜温度分布を利用した結晶育成により得られた LLNbO インゴットを示す。



図 3-10 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成結果

図 3-10(a)のヒーターに近い比較的高温側結晶表面は透明度が高く、結晶内部が見えるのに対して、図 3-10(b)のヒーターから遠い比較的低温側である炉心近傍はその結晶表面が白く、透明度が高温側に比べて低い様態であり明らかな相違が観られた。これは、LLNbO 単結晶領域に介在していた微量の異相成分に、傾斜温度分布を利用した

結晶育成方法が何らかの影響を与えたと推測され、傾斜温度分布を利用した結晶育成により異相成分が低温側に集まったためと考えられる。図 3-11 に傾斜温度分布を利用しなかった、通常の炉芯部で育成した LLNbO インゴットの垂直方向断面および傾斜温度分布を利用して得られた LLNbO インゴットの垂直方向断面の状態観察比較を示す。

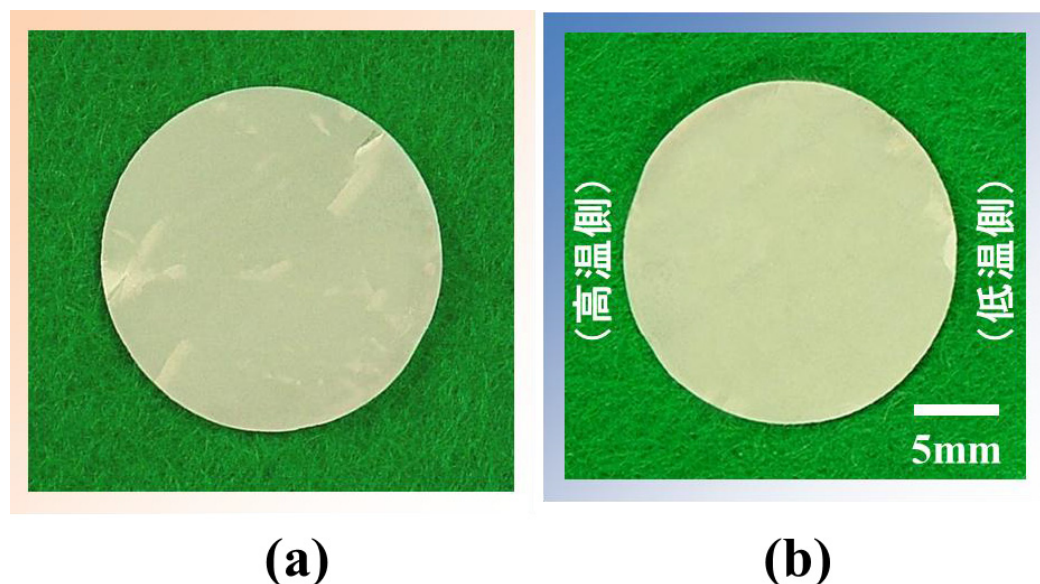


図 3-11 結晶育成方法の違いによる LLNbO 単結晶の断面状態
(a) 通常の一方向凝固により得られた LLNbO 単結晶断面
(b) 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶により得られた LLNbO 単結晶断面

図 3-11(a)に示した様に、通常の一方向凝固法により得られた LLNbO 単結晶部位にはその内部に白い介在物がランダムに点在している様子が観察されるが（図 3-11(a)）、傾斜温度分布を利用して得られた LLNbO 単結晶内部（図 3-11(b)）には、白い介在物が、片側

(低温側) に偏って存在していることがわかる。この傾斜温度分布を利用した結晶育成時の坩堝に対する加熱状態の測定結果を図 3-12 に示す。

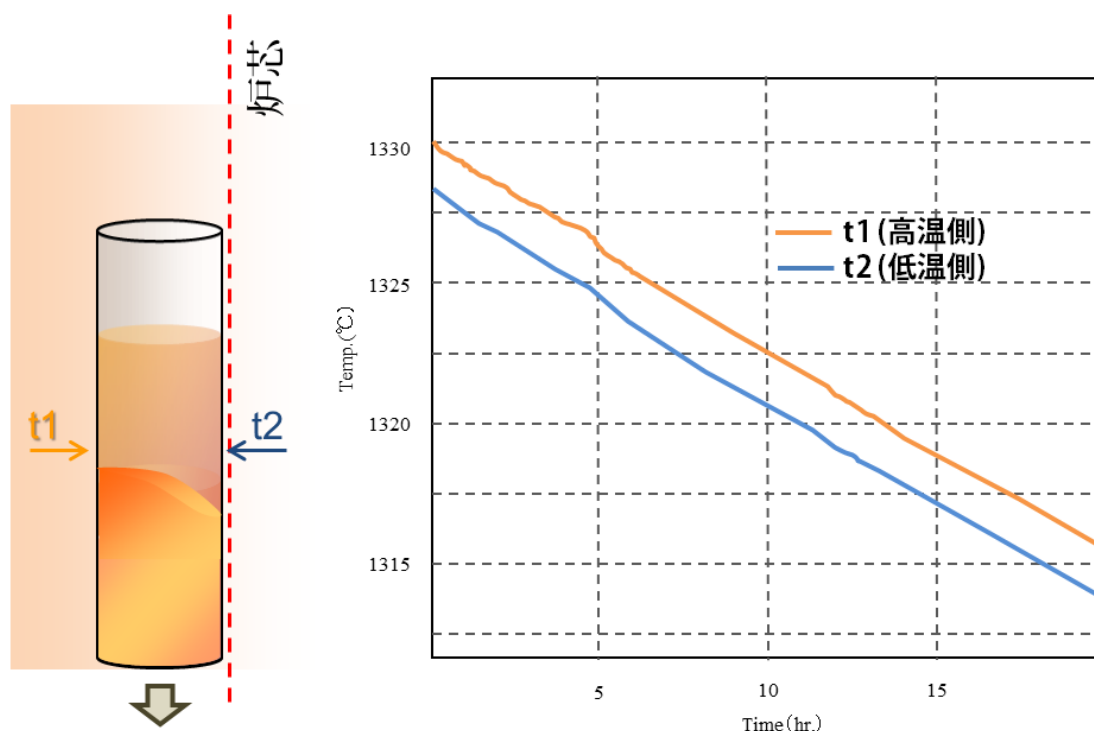


図 3-12 傾斜温度分布を利用した結晶育成時の坩堝に対する加熱状態

坩堝底面から約 60mm の位置に 2 か所に熱電対を水平対面位置になるよう設置し、一方をヒーターに近い側、一方をヒーターから遠い側になるよう設置して、結晶育成中の温度を測定した。図 3-12 は LLNbO ($x=0.1$) の結晶育成における温度差を示したもので、この測定結果からこの時の凝固温度付近の温度差は約 $\phi 20\text{mm}$ の坩堝直径方向で約 2.4°C であった。この加熱状態がほぼ平衡的に持続しながら

LLNbO の凝固が行われたものと考えられる。その結果、坩堝幅方向における融液の温度分布の偏り、凝固界面の傾斜などの影響により、異相成分を低温側に偏って晶出させられたものと考えられる。なお、この温度測定の結果、育成中の凝固界面を平面として考えた場合、その凝固界面の傾斜は約 $12\sim 13^\circ$ と推測できた。以上の結果より、傾斜温度分布を利用した LLaNbO 単結晶育成方法は、LLNbO 単結晶部分に介在する微量異相成分を偏在化させることが可能であり、より高品質な LLaNbO 単結晶部分を育成可能にするのに有効な結晶育成方法であることがわかった。なお、本研究における LLaNbO 単結晶育成に関しては、この傾斜温度分布を利用した単結晶育成方法を用いて、LLNbO 単結晶を一方向凝固法にて育成している。

3-4 本章のまとめ

第 3 章では、第 2 章で LLaNbO 単相焼結体を用いて得られた熱分析結果の知見をもとに、LLaNbO 単相焼結体を原料に用い、一方向凝固法による LLaNbO 単結晶育成条件を検討した。その結果、LLaNbO 単結晶部位の育成に成功し、バルク状 LLaNbO 単結晶を育成可能にした。さらに LLaNbO 単結晶部位における欠陥要素を解消する新しい結晶育成方法を考案し、より高品質な LLaNbO 単結晶育成を可能にした。

(i) LLaNbO は一方向凝固において、三つの領域に分かれて、領域 I - LLaNbO+LaNbO₄、領域 II - LLaNbO、領域 III- LLaNbO+LiNbO₃ の順で凝固が進行することがわかった。

(ii) LLaNbO 単相成長領域の領域 II の晶出量増大には、領域 I -

LLNbO+LaNbO₄ の低減化が必要であると考えられる。そのため LLaNbO 融解直後から LLaNbO 凝固を速やかに開始するため、急速な原料融解と融解直後からの LLaNbO 育成を行う条件で結晶育成を行った。その結果、領域 I - LLaNbO+LaNbO₄ は低減し、LLaNbO 晶出力は増大し、単結晶化が促進された。

(iii) LLaNbO 単相領域における単結晶化条件を検討した結果、その成長速度が 0.70~0.80mm/h で ϕ 20mm の LLaNbO 単結晶育成をすることが可能になった。

(iv) 育成した LLaNbO 単結晶部分を種結晶として用い、種結晶からの LLaNbO 単結晶育成実験を行った。その結果、LLaNbO 単結晶育成開始端に析出する LNbO₄ が阻害要因となり、種結晶を成長させることが困難であることが確認された。

(v) 傾斜温度分布を利用した LLaNbO 単結晶育成方法を新たに考案し、LLaNbO 単結晶内部に確認された微量の異相成分の単結晶内における混在を抑制し、異相混在部分のない LLaNbO 単結晶部分をより多く育成することを可能にした。

以上の実験結果から、LLaNbO の単結晶育成が可能になったため、得られた LLaNbO 単結晶の成長状態詳細を解析し、成長条件が LLaNbO 単結晶育成に及ぼす影響を第 4 章にて述べる。

3-5 参考文献

[1] A. Belous, E. Pashkova, O. Gavrilenko, O. V'yunov, L. Kovalenko,

Solid electrolytes based on lithium-containing lanthanum metaniobates and metatantalates with defect-perovskite structure, *Ionics*. 9 (2003) 21-27.

[2] S. García-Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, Lithium-ion conductivity in the novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ solid solution with perovskite-related structure, *Solid State Ionics*. 116 (1999) 11-18.

[3] M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Relationship between the Li ionic conduction and the local structures in $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)/3}\text{NbO}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4227-4229.

[4] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Nakayama, Ionic conduction of lithium for Perovskite-type compounds $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 206-210.

[5] K. Kudo, K. Kakiuchi, K. Mizutani, T. Fukami, K. Hoshikawa, Non-stoichiometry in potassium niobate crystals grown by directional solidification, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 150-155.

[6] Y. Fujiwara, K. Hoshikawaa, K. Kohama, Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method, *J. Crystal Growth* 433 (2016) 48–53.

[7] 大野篤美, 新訂金属凝固学, 第 1 版(1977).

第 4 章

LLNbO 単結晶のキャラクタリゼーション

4-1 緒言

第2章にて確実な LLNbO 単相合成法を提案し、その LLNbO 単相焼結体を用いて、LLNbO の単結晶育成に必要な物性を調べた。その結果をもとに、第3章にて一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成条件を検討し、バルク状 LLNbO 単結晶の育成を可能にした。さらに、得られた LLNbO 単結晶中に介在する微量な異相成分を新たに考案した傾斜温度分布を利用した単結晶育成方法により高品質の LLNbO 単結晶の作製を可能にした。

本章では、単結晶育成実験で得られた一方向凝固 LLNbO インゴットおよび LLNbO 単結晶のキャラクタリゼーションを行い、単結晶育成条件が LLNbO 単結晶におよぼす影響を調べた。また、得られた LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定実験（第5章）で参照する必要がある重要な要素である、LLNbO 単結晶の組成分析および結晶方位解析を行い、その化学組成を明らかにするとともに、LLNbO 単結晶の結晶方位を明らかにした。さらに、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope; TEM）による LLNbO 単結晶の微構造解析を行った。最後に得られた LLNbO 単結晶を用いて LLNbO の経時変化についても調べた。

4-2 実験方法

4-2-1 一方向凝固 LLNbO インゴットの定性・定量分析

一方向凝固法により得られた LLNbO インゴットを目視によりその結晶成長状態を観察するとともに、一方向凝固した LLNbO インゴット全体を全て厚さ 1.2mm のウエハ状に切断し、各部を X 線回折により定性分析し、得られた LLNbO インゴット全体の析出相の同定を行った。インゴットの切断加工にはマルチブレードソーを用いて、インゴット全体を同時に等間隔で切断した。この時のマルチブレードソーの切代は約 1.0mm である。なお、今回結晶育成を行った Li 組成 $x=0.05$ 、0.08、0.10、0.13、0.15、0.20 の原料焼結体を用いて得られたすべての LLNbO インゴットを調べた。さらに定性分析結果より、インゴットの LLNbO 単相部分と同定された領域を ICP を用いて定量分析し、一方向凝固により得られる LLNbO の化学組成を調べた。

4-2-2 LLNbO 単結晶の結晶方位解析

一方向凝固法により育成した LLNbO 単結晶の結晶方位を X 線回折装置（株式会社リガク製 水平型 X 線回折装置 SmartLab）を用いて評価解析した。結晶方位解析においては、LLNbO 単結晶部位である約 50～60mm 間の結晶方位を正確に比較測定できるよう、結晶育成実験にて得られた LLNbO インゴットにその成長方向に沿って、幅 6mm および 3mm のオリエンテーションフラット（今回、本来の意味と異なる

るが、便宜的にオリエンテーションフラットと呼称し、オリフラまたは OF と略称) を任意の位置に 90° で加工し、その後マルチブレードソーを用いて垂直方向断面スライス加工することで、得られる垂直方向断面試料に 6mm (1st OF) および 3mm (2nd OF) の大小オリフラ部分を図 4-1 の様に加工した。この加工により、任意に抽出した LLNbO 断面試料同士でも同一方向からの X 線回折測定が可能となる。また、垂直方向断面内をその中心部から外周方向へ三点結晶方位測定を行い、面内の結晶方位も同時に確認した。なお、結晶方位回折は(001)極点測定により行い成長方向との相対角度を比較することにより、LLNbO 単結晶の成長方位を調べた。

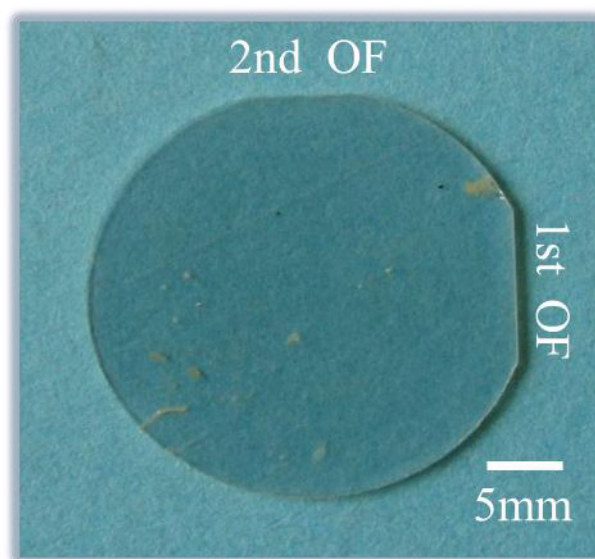


図 4-1 オリフラ加工後の LLNbO 単結晶断面状態

4-2-3 LLNbO 単結晶の微構造解析[1]

LLNbO は LaNb_3O_9 の La を一部 Li で置換した複合酸化物である。 LaNb_3O_9 は Li イオンを伝導しないが、その La を Li によって一部置

換することにより Li イオン伝導性を持つ物質になる。そこで、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて、一方向凝固法により育成した LLNbO 単結晶および LaNb_3O_9 の原子レベルの構造解析を行い、その微構造を比較した。なお、この微構造解析には ICP による組成分析により、 $\text{Li}_{0.04}\text{La}_{0.32}\text{NbO}_3$ および $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ である化学組成の LLNbO および LaNb_3O_9 を用いた。比較試料の LaNb_3O_9 は合成した LaNb_3O_9 を 1300°C で焼結 ($\phi 19 \times 50\text{mm}$) させ、この焼結体を用いて一方向凝固させた結晶である。透過観察においては観察試料とする LLNbO 単結晶および LaNb_3O_9 を粉砕し、それを Cu 製のマイクログリッド上に保持することで、透過型電子顕微鏡用観察試料とした。LLNbO の結晶構造および高分解能観察には、照射系収差補正器を搭載した走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた。STEM 法では、高角度に散乱された電子を検出し結像する高角度環状暗視野 (high angle annular dark field: HAADF) 法および環状明視野 (annular bright field: ABF) 法により解析を行った。観察条件は、電子線プローブ収束半角は、 25mrad とした。ABF 像は、 $9 \sim 25\text{mrad}$ に散乱された電子から得た。同時に観察した HAADF 像は、 $75 \sim 240\text{mrad}$ に散乱された電子から得た。また、Li 添加による LLNO 結晶における各元素の結合状態について EELS スペクトル解析を行った。電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) は、電子線が試料内を透過する際に損失するエネルギーを測定することで、物質の組成や電子状態を分析する手法であり、走査透過型電子顕微鏡と組み合わせて測定を行う。本研究では、EELS 解析は、照射系収差補正器、Gatan 製イメージフィルター、ウィンタイプモノクロ

メーターを搭載した走査透過型電子顕微鏡（日本電子製 STEM, JEM-ARM200F microscope）を用いて解析を行った。この時、加速電圧 120 kV、ディスパージョン 0.1 eV/pixel にて EELS データを取得した。なお、ゼロロスピークの半価幅（FWHM）を測定して求めたエネルギー分解能は 0.3eV である。

4-2-4 LLNbO 単結晶の経時変化

一般的に、酸化物材料は大気中で安定であると認識されている。これまで LLNbO について通常の大気中において変質や劣化等の報告は無い。しかしながら、LLNbO 単結晶をウエハ状にスライス加工し、これを研磨した試料を作製したところ、加工後、約 1 週間前後で試料表面の状態変化が観察された。そのため LLNbO 単結晶試料の取扱いの観点から、この状態変化の詳細を調査する必要があると思われる。

そこで、試料表面の状態変化の様子を目視で確認するとともに、レーザー干渉計（Zygo 非接触三次元表面形状・粗さ測定器 NewView7100）を用いて、LLNbO 単結晶の研磨後の表面性状を試料表面変質前後で比較観察するとともに、その表面状態の変化要因を推察し、GD-OES（堀場製作所製 マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置(rf-GD-OES)、GD-Profilier2）を用いて試料表面層からの深さ方向分析を行った。GD-OES を用いた深さ方向分析においては、分析終了後のスパッタクレータの深さを測定し、その時のスパッタレートが一定であると仮定して、スパッタ回数からスパッタ深さに

換算した。スパッタクレータの深さ測定には段差標準試料（9090 Å ±5%）で校正した表面粗さ計を用いた。さらに、試料表面に顕現した物質を同定するため、X 線回折装置（リガク製 水平型 X 線回折装置 SmartLab）を用いて、薄膜 X 線回折（in-plane 回折法）により極表面層の成分物質の同定を行った。

4-3 結果および考察

4-3-1 一方向凝固 LLNbO インゴットの定性・定量分析結果[2]

図 4-2 に一方向凝固法により得られた LLNbO インゴット（ $x=0.13$ 原料使用）の分析結果の典型例を示す。

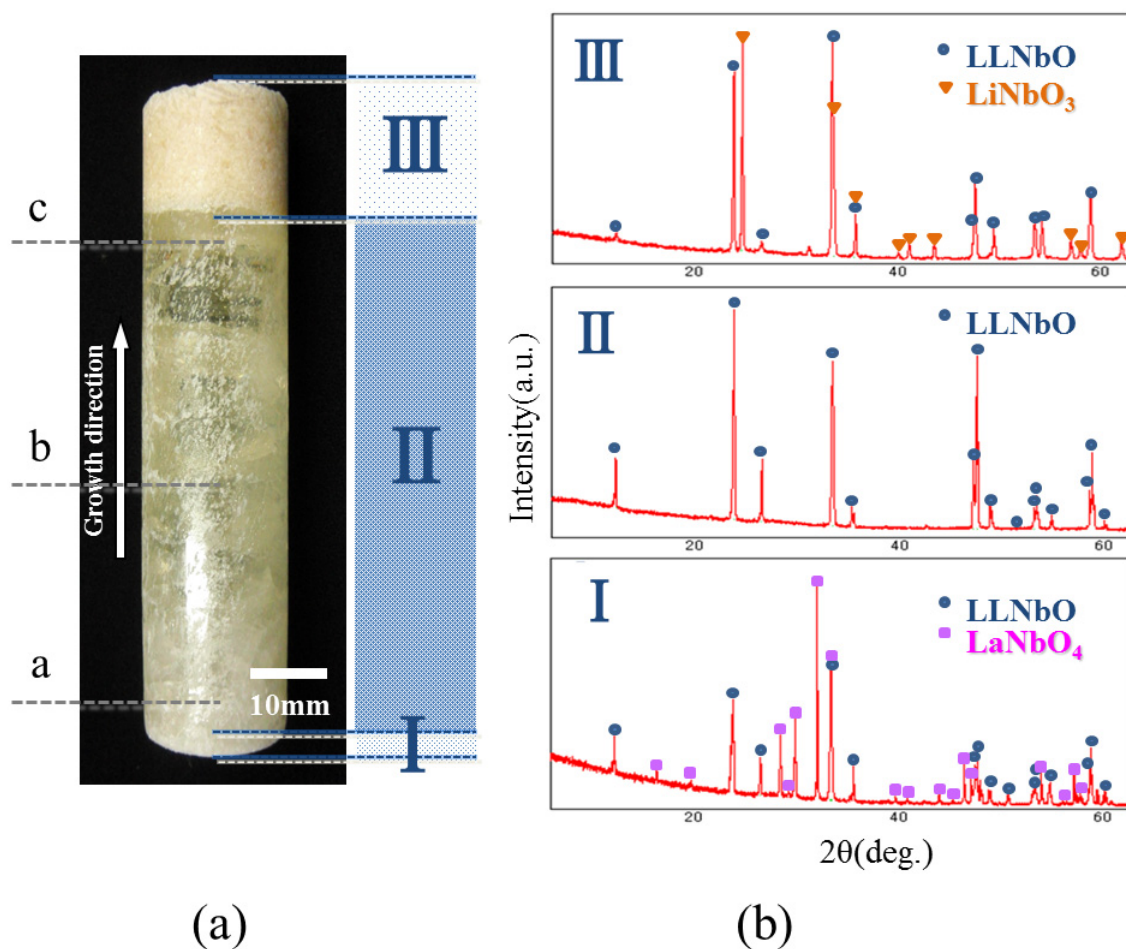


図 4-2 一方向凝固 LLNbO インゴットの粉末 X 線回折による解析結果

一方向凝固法により得られた LLNbO インゴットはその外観観察から、図 4-2(a)に示すように、領域 I、II、III の三つの領域に分かれて結晶成長が進行していた様子が観察された。この 3 領域 I ~ III を X 線回折により調べた結果を図 4-2(b)にそれぞれの位置に対応させて示す。同定・解析の結果、結晶成長開始端から約 1~2mm の領域 I は LLNbO+ LaNbO₄、その後、約 80mm 続く領域 II は LLNbO、結晶

育成終了端付近、約 10mm の領域Ⅲは $\text{LLNbO} + \text{LiNbO}_3$ であることがわかった。この結果は、2-3-3 の LLNbO 焼結体を用いた熱分析結果により明らかとなっている LLNbO の融解－凝固過程における熱分析結果と合致する。 LLNbO の一部が分解析出したと推測した異相成分である LaNbO_4 および LiNbO_3 が、一方向凝固成長の場合において、その結晶育成開始端部分（領域Ⅰ）と終了端部分（領域Ⅱ）にそれぞれ分かれて LLNbO と混在析出したものと推察される。また、図 4-2(a)の外観が示すように領域Ⅱの LLNbO 単相領域は明らかに結晶成長の進行とともに透明化が進み、単結晶化が進んでいる様子が観察された。なお、定量的評価は困難であるが、単結晶育成において、用いる原料の Li 組成が比較的低い $x=0.05$ や 0.08 では結晶育成開始端部分（領域Ⅰ）の析出量が Li 組成の比較的高い $x=0.13$ 、 0.20 に比べて少ない傾向が見られた。

次に、この LLNbO 単相領域と同定された領域Ⅱを図 4-2(a)に示した先端部(a)、中央部(b)、終端部(c)としてそれぞれを ICP 発光分光により組成分析を行った結果を表 4-1 に示す。

表 4-1 ICP 測定による LLNbO 単結晶の定量分析結果

LLNbO 単相 結晶部分 領域 II	a	$\text{Li}_{0.06}\text{La}_{0.31}\text{NbO}_3$
	b	$\text{Li}_{0.09}\text{La}_{0.30}\text{NbO}_3$
	c	$\text{Li}_{0.11}\text{La}_{0.30}\text{NbO}_3$
原料焼結体		$\text{Li}_{0.13}\text{La}_{0.29}\text{NbO}_3$

領域 II は定性的に LLNbO 単相の領域であるが、表 4-1 の ICP 発光分光の結果からは出発原料である $x=0.13$ の Li 組成に対し、約半分程度の Li 組成である $x=0.06$ (領域 II – a) の LLNbO が晶出し、結晶育成の進行に伴い徐々に Li 組成が増加した LLNbO に変化しながら、最終的に領域 III 直前では $x=0.11$ の LLNbO になっており、Li 組成が徐々に増えながら結晶成長が進行している状態であることが確認された。なお、Li 組成の変化に対しては LLNbO の化学式を満足する形で La および Nb も変化していた。すなわち、LLNbO の単結晶育成に際して、この LLNbO 単相の晶出領域 (領域 II) は、初めに Li 組成がその原料組成より低い LLNbO が晶出し、成長の進行とともに徐々に増える傾向で結晶成長が進行することがわかった。なお、このような結晶育成の進行に伴う LLNbO 組成の変化は、今回育成実験を行った全ての Li 組成原料で同様に起こるものであった。

成長開始端に存在する LaNbO_4 はその融点が約 1620°C の化合物であるが、結晶育成時の加熱温度は今回結晶育成を行ったいずれの原

料組成においても 1400℃以下であるにも関わらず析出していることから、LLNbO 融液の冷却による平衡析出相とは考えにくい。LLNbO 原料が融解後、表 4-1 の様な融液成分の変化が起こることにより、結晶育成開始端付近に相当する坩堝底面の融液は重力偏析など、何らかの要因により Li 成分の少ない状態に変化することで、結晶育成開始時に LLaNbO の晶出と同時に Li を含まない LaNbO₄ が結晶化したものではないかと推測される。また、結晶育成初期に Li を含まない化合物である LaNbO₄ が析出してしまうため、結晶育成終了端付近では La が逆に希薄になり、領域Ⅲの LiNbO₃ の析出につながったと推察される。

このような析出状況は、ICP により確認された LLaNbO インゴットの LLaNbO 単相領域（領域Ⅱ）が原料組成より低い Li 組成の LLaNbO の晶出に始まり徐々に Li 組成が高くなる LLaNbO に変化していく様子から、LLaNbO 融解後、融液中の成分が安定かつ常時均一な状態ではなく、比較的原子量の小さい Li が融液上方に移動する形で融液成分が経時変化するためではないかと推察されるが、そのメカニズムを今回の実験では明らかにすることはできなかった。

次に、3-3-5 傾斜温度分布を利用した LLaNbO 単結晶育成により得られた LLaNbO インゴット（図 3-10）の低温側表面に顕在化した、白い部位表面について、微小 X 線回折を行った結果を図 4-3 に示す。

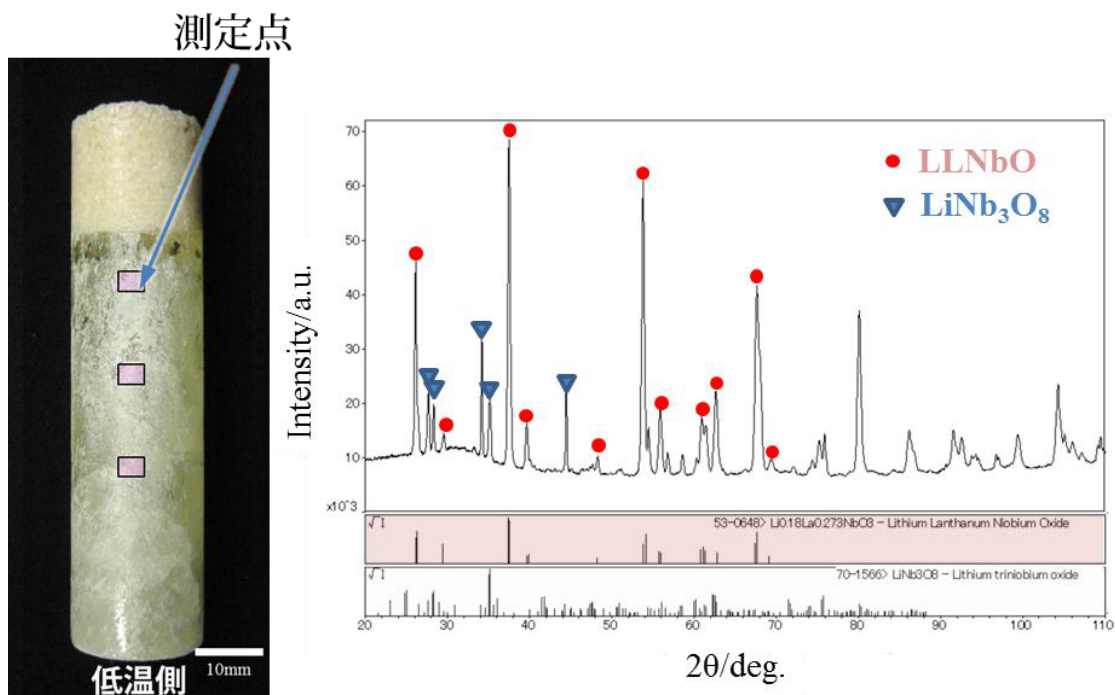


図 4-3 傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶表面の微小 X 線回折結果

微小 X 線回折の結果、この低温側表面のその透明度が高温側に比べて低い白い部分には LiNb_3O_8 が存在していることがわかった。LLNbO 単結晶表面（低温側）近傍に LiNb_3O_8 が局在化したことで、結晶表面が白くなったものと考えられる。この LiNb_3O_8 は通常の一方向凝固による LLNbO 単結晶では内部にランダムな状態で介在していた微量の異相成分と考えられ、傾斜温度分布を利用した結晶育成条件により低温側に偏って析出したと推測される。この結果より、最終的に LLNbO はその融液から



で析出すると言える、つまり、一部の LLNbO が $\text{LaNbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{LiNb}_3\text{O}_8$ の三つの成分に分解していることが、この傾斜温度分布を利用した LLNbO インゴットによりわかった。また、それぞれの異相が図 4-2 の結果と合わせて LLNbO 単結晶育成に際しては、領域 I、II、III にそれぞれ $\text{LLNbO} + \text{LaNbO}_4$ 、 $\text{LLNbO} + \text{LiNb}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LLNbO} + \text{LiNbO}_3$ に分かれて析出していることもわかった。なお、2-3-3 の熱分析および 4-3-1 の LLNbO インゴットの定性分析（図 4-2）において LiNb_3O_8 が確認されなかったのは、領域 II に析出する LiNb_3O_8 は極めて微量でかつ点在していたためと考えられる。また、傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成により LLNbO 単結晶中に偏った状態で LiNb_3O_8 が析出した現象は、LLNbO の融液成分の変化と LiNb_3O_8 の融点の違いによるものと考えられる。 LiNb_3O_8 はその融点が LLNbO より低い約 1230°C であり、LLNbO が凝固した後、La 成分が欠乏した状態の残液が最終的に LiNb_3O_8 として凝固したのと考えられる。すなわち LLNbO 凝固以前に LiNb_3O_8 が凝固することではなく、そのため傾斜温度分布の影響で高温側と低温側でわずかに LLNbO の凝固が先に進むことで、低温側に LLNbO より低温物質の LiNb_3O_8 が偏って析出したものと推察された。

4-3-2 LLNbO 単結晶の結晶方位解析結果[1]

図 4-4 に一方向凝固法により得られた LLNbO インゴット ($x=0.1$ 原料使用) の LLNbO 単結晶部位についてその結晶方位を調べるため、

(001)極点測定を行った結果を測定位置に対応させて示す。

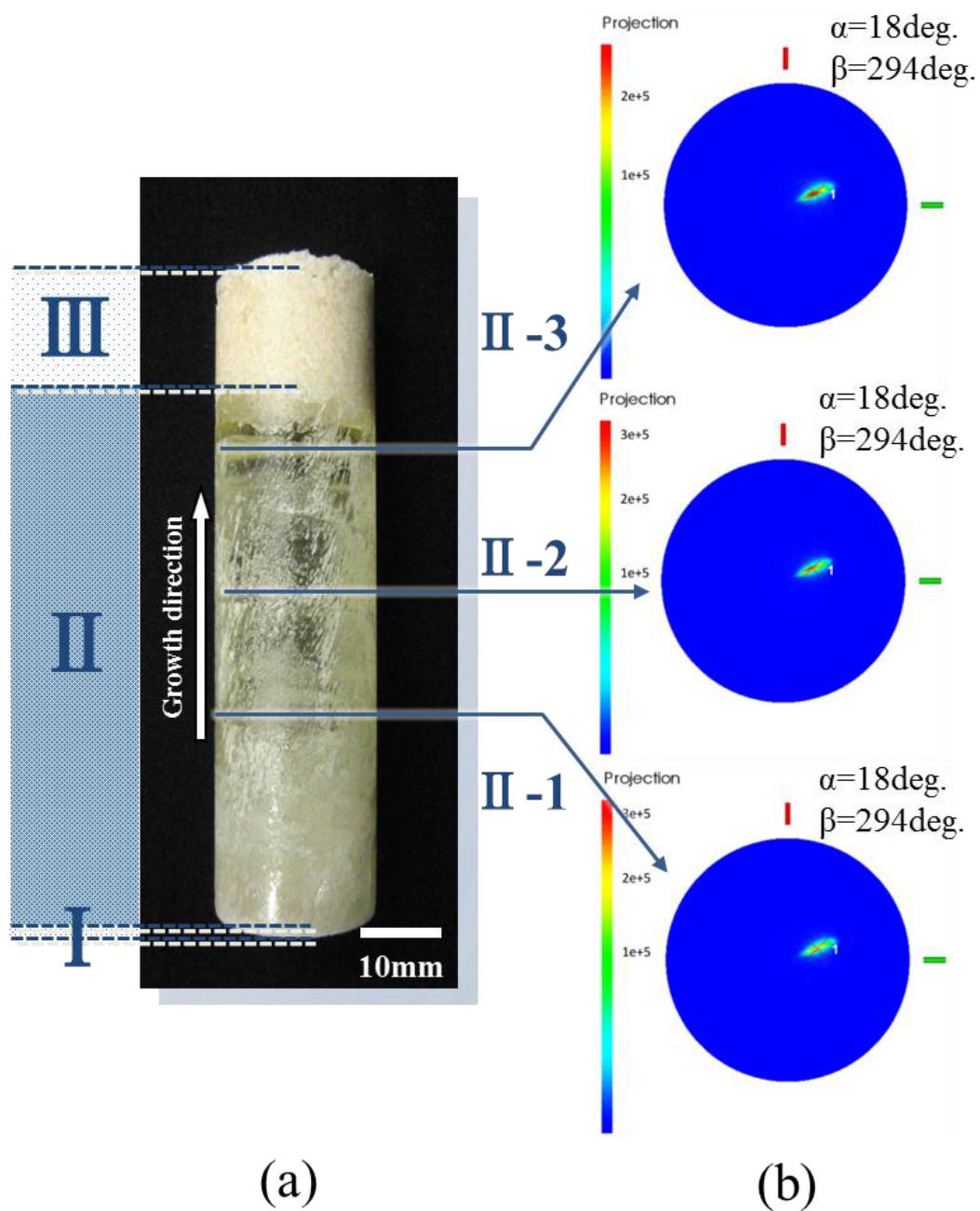


図 4-4 LLNbO 単結晶部の(001)極点測定による結晶方位解析結果

また、図 4-4 の II-2 部の面内の結晶方位測定結果を測定試料の測

定位置に対応させて図 4-5 に示す。

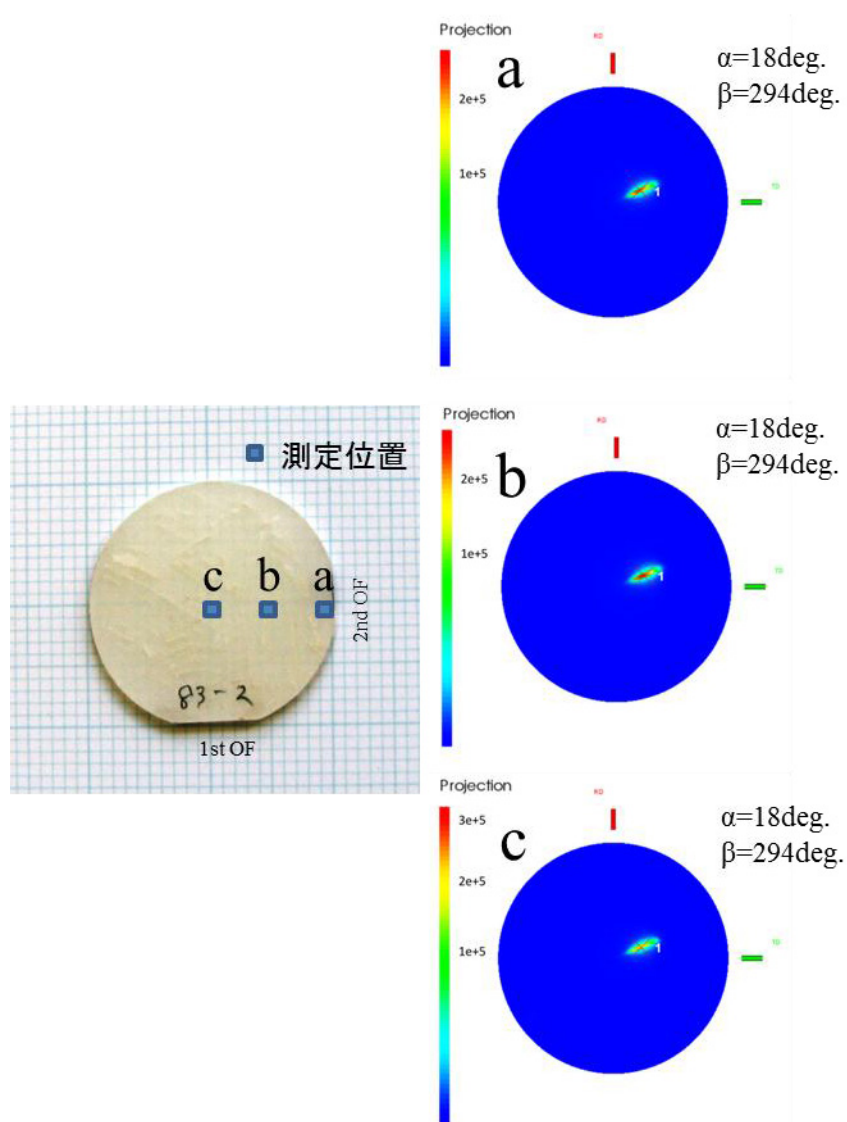


図 4-5 図 3-3 II-2 部面内の(001)極点測定による結晶方位解析結果

図 4-4 より育成した LLNbO 単結晶は成長方向に測定した三箇所でも(001)極点図が同じ測定角度で観察された。また、図 4-5 より LLNbO 単結晶はその垂直方向断面を半径方向に測定した三箇所においても(001)極点図が同じ測定角度で観察された。そしてこの成長方向と垂

直断面方向の(001)極点図は同じ測定角度で観察されていることから、LLNbO 単結晶はすべての測定面で同一の方位であることが確認された。結晶成長に垂直な断面（基準面）を用いて(001)極点の測定結果から、基準面からの角度差により、結晶育成時の結晶成長方向に対して約 18° 傾斜している状態で連続成長していることがわかった。言い換えると、LLNbO 単結晶はその[001]方向が結晶成長方向に対して約 18° 傾斜した状態で連続的に成長している状態である。結晶成長時、成長方向に垂直な面がほぼ凝固界面であると推察できるが、これを単純な指数面で特定することはできなかった。なお、今回育成を行った全ての Li 組成原料から得られた単結晶はその結晶方位は $18^\circ \sim 21^\circ$ の範囲であったが、これは、結晶育成時の坩堝の倒立精度に依存していると考えられる。測定試料作製時に LLNbO 結晶インゴットを垂直方向断面に切断する際、インゴット側面に垂直に切断している。そのため、結晶育成時の倒立状態が若干傾いていると、最終的な結晶方位測定にばらつきを生じてしまうものと考えられる。

以上の結果から、LLNbO はその単結晶育成において、温度勾配に対する成長異方性が明らかな物質であり、すなわち優先成長方位における結晶成長が顕著な物質であることがわかった。なお、その時の成長方位は結晶成長方向に対して[001]が約 18° 程度傾斜するものであった。

4-3-3 LLNbO 単結晶の微構造解析結果[2]

一方向凝固法により得られた LLNbO 単結晶について局所結晶構造解析および EELS 解析を実施した。その結果を以下に示す。

4-3-3-1 局所結晶構造解析結果[2]

図 4-6 に LaNb_3O_9 および LLNbO の $[1-10]$ 軸方向から観察した HAADF 像を示す。

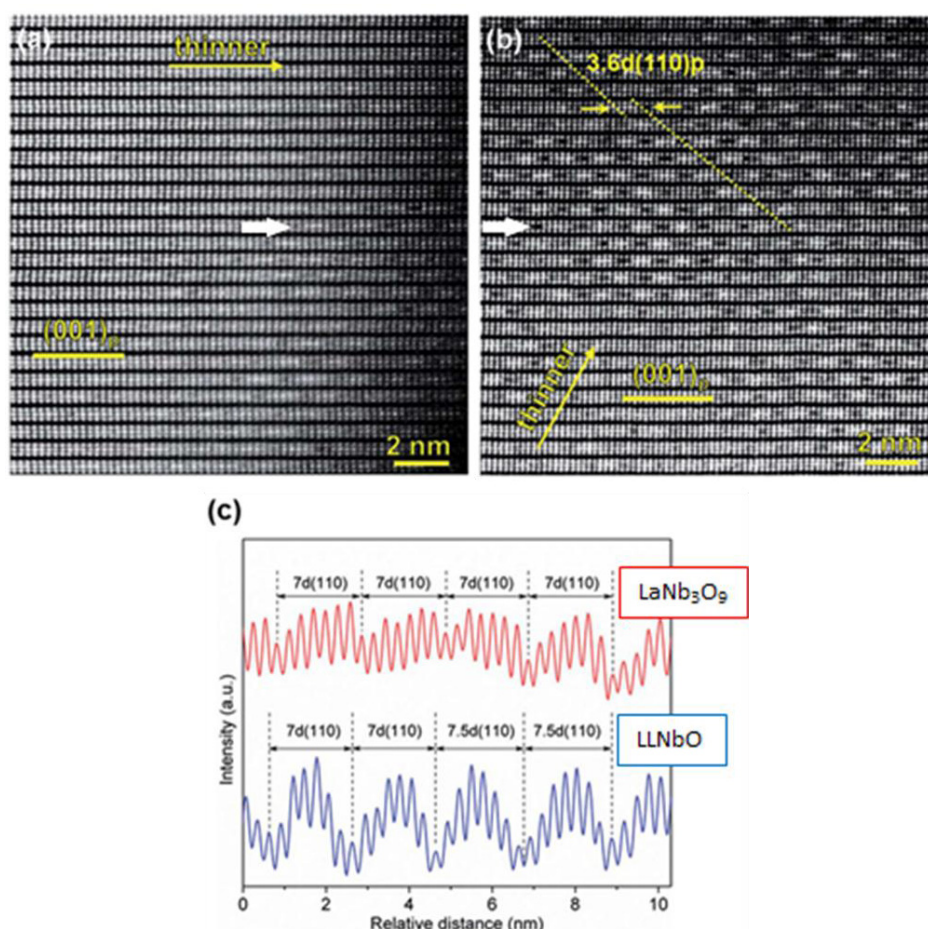


図 4-6 (a) LaNb_3O_9 、(b)LLNbO の $[1-10]$ 方向から観察した HAADF 像および(c) HAADF 像(a) (b)中に矢印で示した La1 コラムの強度

HAADF 像は、コントラストが原子番号の約二乗に強く依存するため、軽元素と重元素が混在する場合、軽元素の解析は困難で、重元素のみの解析に有利である。すなわち、重元素である Nb と La 原子が明るいコントラストで観察でき、軽元素である Li と O はコントラストが低くほとんど見えない。図 4-6(a)および図 4-6(b)では、A2 層は La 空乏層で、白矢印で示す A1 層は、周期的に La と酸素と空乏層が分布するため、周期的なコントラストが確認できた。これらのコントラストの周期性は、白矢印の部分の各(110)面でのコントラスト強度(図 4-6(c))で一層明瞭となる。LLNbO では、(110)面の 7 層あるいは、7.5 層ごとの周期で、超周期構造が形成されており、平均すると約 7.3 層ごとに超周期構造が観測された。これは、(001)面に垂直な A1、A2 層の La/空孔からなる一次の結晶構造周期性に加えて、二次的な A1 サイトの La 原子と空孔から成る変調構造である。LaNb₃O₉においても、同様な La 原子の変調構造は確認できたが、その周期は 7 層で、カラムオーダリング性は LLaNbO より低い。また、LLNbO の変調構造の周期性は、SAED パターンから得られたサテライト反射と一致することが明らかになった。これらのカラムオーダリングは周期性に限界があり、ショートレンジオーダーであるため不定形なサイズのマイクロドメインが形成されると考えられる。

図 4-6(a)および図 4-6(b)の HAADF 像から LaNb₃O₉、LLNbO のマイクロドメインサイズは、それぞれ、10nm²、30-60nm²であった。相対的な格子変位は、図 4-6(b)において点線で示すように 3.6d (110)で変調構造周期の 1/2 であった。したがって、試料厚さが厚い部分や、マ

イクロドメイン粒界近傍ではこれらのマイクロドメインが重なることで、La 高濃度層と La 低濃度層が重なり、コントラストが軽減される。

図 4-7(a)(b)に LaNb_3O_9 の単一のマイクロドメインを拡大した部分の HAADF 像、ABF 像を示す。

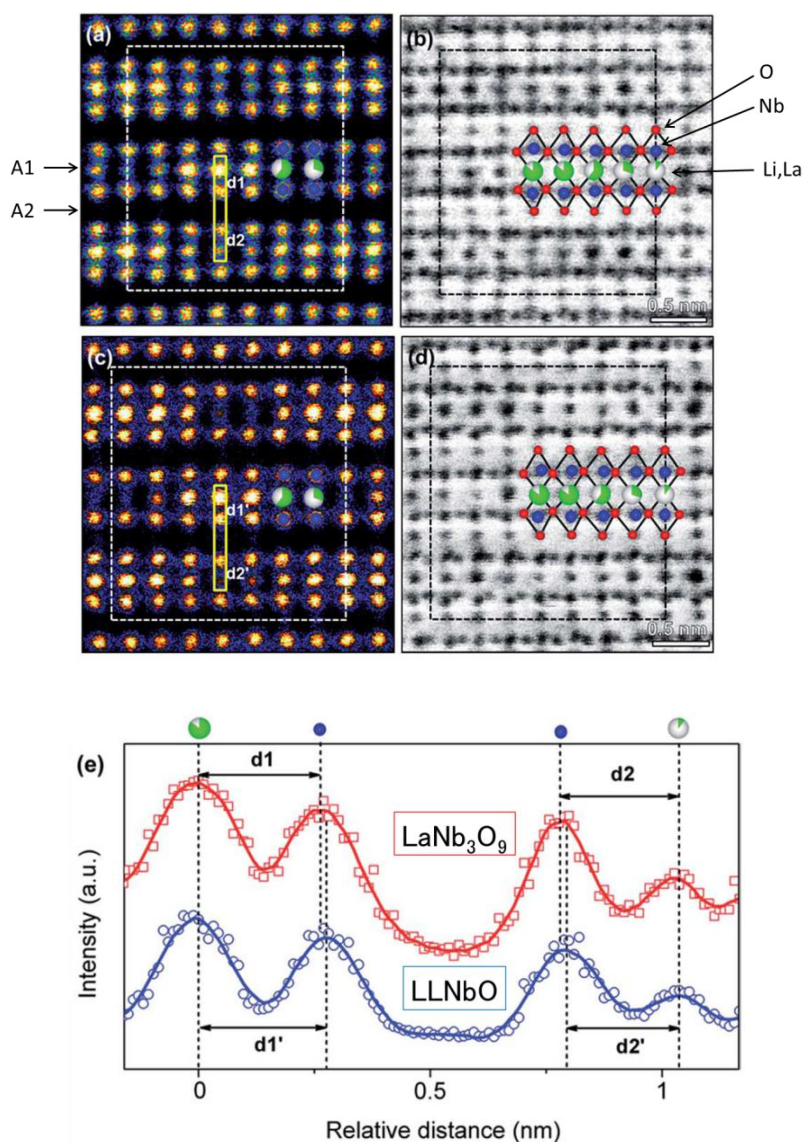


図 4-7 (a)(b) LaNb_3O_9 、(c)(d) LLNbO の $[1-10]$ 方向から観察した HAADF 像および ABF 像 (e)HAADF 像(a)(c)中に黄枠で示した隣接する La + 空孔 + O と Nb の強度

また、同様に、図 4-7 (c)(d)に LLNbO の[1-10]方向から観察した拡大 HAADF 像、ABF 像をそれぞれ示す。

図 4-7(a)(c)の拡大 HAADF 像より、La 高濃度 (La1) 層の La カラムは、変調周期構造の半分の周期で格子がシフトして準規則的な構造を呈していることが明らかになった。さらに、図 4-7(b)(d)は、LaNb₃O₉ と LLNbO の ABF 像を示しており、軽元素である酸素原子、La、Nb 元素を観察できた。この際、A1 層での Li は、La サイトに配位しているため、判別ができていない。また、A2 層では、明るい La のコントラストが全く確認できなかったことから、A2 層は、La 空乏層で、かつ、Li 元素も存在していないことが明らかになった。一般にペロブスカイト結晶 (ABO) においては、A カチオンの空孔濃度によって、B カチオンと O との移動が起こる。したがって、LaNb₃O₉ と LLNbO においては、La 原子のオーダリングにより、Nb/O の変位、すなわち NbO₆ 八面体の傾斜、歪みが生ずる。ABF 像から、この変位は、LaNb₃O₉ と比べて、LLNbO がより顕著に観察できる。また、図 4-7(a)(c)の黄枠中の原子列についてコントラスト強度を計測した結果を図 4-7(e)に示す。その分布を観ると、La1 層において La の占有率が最も高い (コントラストの最も高い) サイトでは、La と近接した Nb との距離について、LLNbO の d1'が LaNb₃O₉ の d1 よりも長くなり、La の占有率が最も低い (コントラストの最も低い) サイトでは La と近接した Nb との距離について LLNbO の d2'が LaNb₃O₉ の d2 よりも短くなっていた。このように La 高濃度層 (La1 層) における短周期のカラムオーダリングの直接観察に成功した。

一方、LaNb₃O₉ と LLNbO について、[100]方向から観察した結果を

図 4-8 に示す。

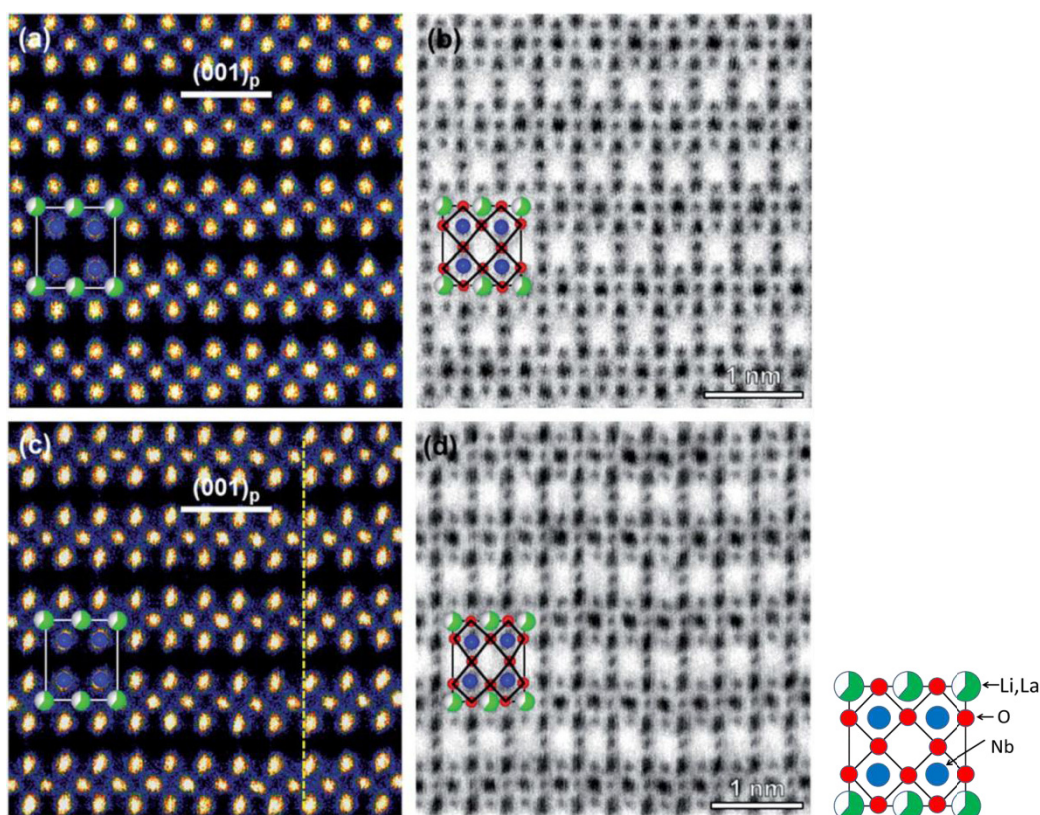


図 4-8 (a) (b) LaNb_3O_9 、(c) (d) LLNbO の $[100]$ 方向から観察した HAADF 像および ABF 像

図 4-8(a)(b)はそれぞれ LaNb_3O_9 の HAADF 像および ABF 像、図 4-8(c)(d)は、 LLNbO の HAADF 像および ABF 像を示す。図中に結晶モデルを重ね合わせると、 LaNb_3O_9 では、Nb カラムのコントラストが円形となっているのに対し、 LLNbO では、黄色点線で示した(1-10)面に沿った Nb カラムのコントラストが楕円状になっていることがわかる。また、ABF 像より、NbO 八面体は、 LaNb_3O_9 より、 LLNbO の方がより大きく傾斜し、ひずんでいることが判明した。以上より、 LaNb_3O_9 への Li 添加により、NbO 八面体のひずみや、マイクロドメ

イン構造、A サイトである La1 層のカチオンオーダーリング、空孔の形成が顕著になったことが明らかになった。

4-3-3-2 EELS 解析と化学結合[2]

LaNb₃O₉ の Li 置換による LLNbO 内での各元素の結合状態について EELS スペクトル解析を行った。内殻励起損失スペクトル領域では内殻電子を励起したコアロス電子がエッジ状に観察され、エッジ近傍のスペクトルの ELNES (Energy-Loss Near Edge Structure) を解析することにより、結合状態の情報が得られる。図 4-9 に LaNb₃O₉、LLNbO それぞれについて、バックグラウンドを差し引いた O-K、La-N_{4,5} と Nb-M_{4,5} 内殻励起スペクトルを示す。

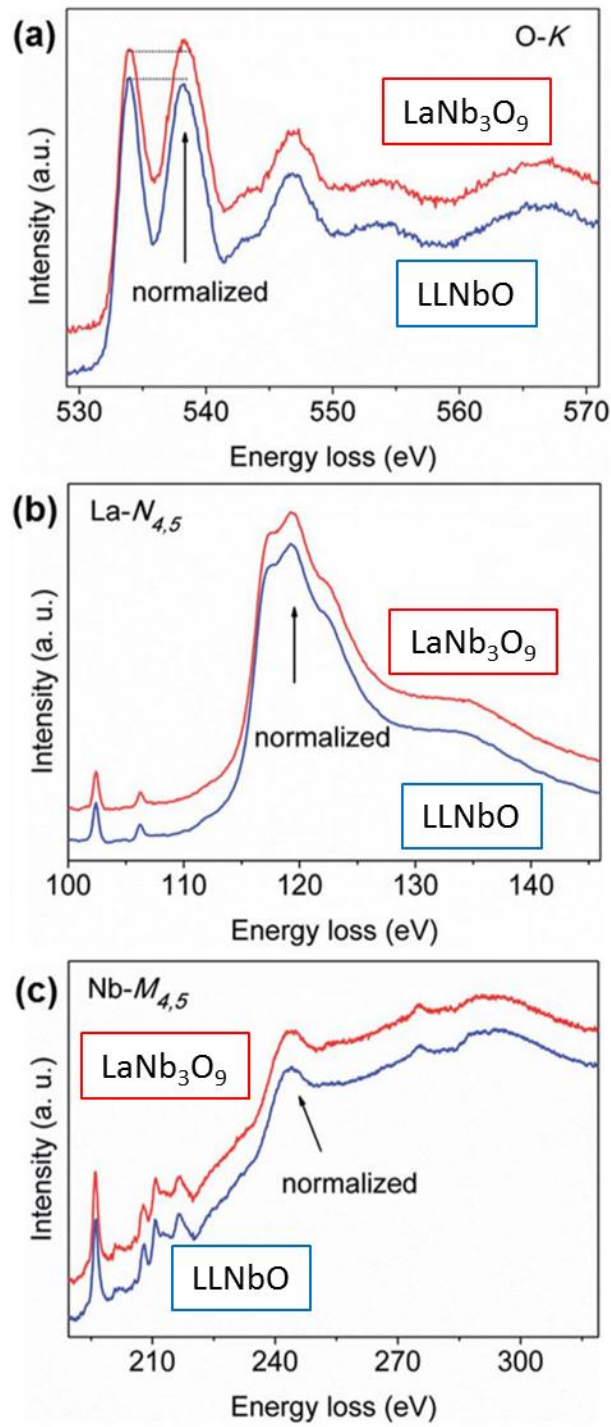


図 4-9 LaNb_3O_9 、 LLNbO の EELS (TEM モード) 分析結果 (a) O-K, (b) La- $N_{4,5}$ and (c) Nb- $M_{4,5}$ 内殻励起スペクトル

LLNbO には、Li 濃度が低く、Li-K 端は、La や Nb の M 端に重なるため、観測できなかった。一方、530eV 付近の O-K 端のプレピークについては、LLNbO より、 LaNb_3O_9 の方が、わずかにピーク高さが低い。遷移金属酸化物においては、このプレピークは、TM-3d バンドと O-2p のハイブリッド化すなわち、Nb-O の結合状態に由来する。この微構造解析に用いた LaNb_3O_9 および LLNbO は XRD によりその格子定数がそれぞれ LaNb_3O_9 ($a = 7.8129 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.8437 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.9364 \text{ \AA}$)、LLNbO ($a = 7.7888 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.8252 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.9164 \text{ \AA}$)であり、この格子定数測定結果より LLNbO の方が LaNb_3O_9 よりそのセル体積が縮小していることがわかる。 LaNb_3O_9 の La を一部 Li により置換したことにより、Nb-O 距離が短くなり Nb-O 結合のハイブリッド化が進行したことが明らかになった。一方、今回解析に用いた Li 組成 $x=0.04$ である LLNbO においては、La や Nb の結合状態には大きく影響を与えないことが分かった。

4-3-4 LLNbO 単結晶の経時変化

図 4-10 に LLNbO 単結晶のスライス加工後、CMP 研磨を施した LLNbO 単結晶試料および、同試料を 14 日間、大気雰囲気中で通常保管した試料状態を示す。

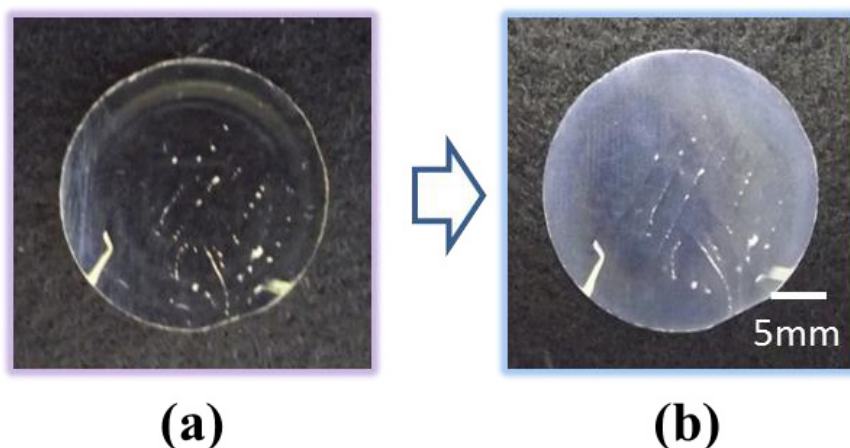
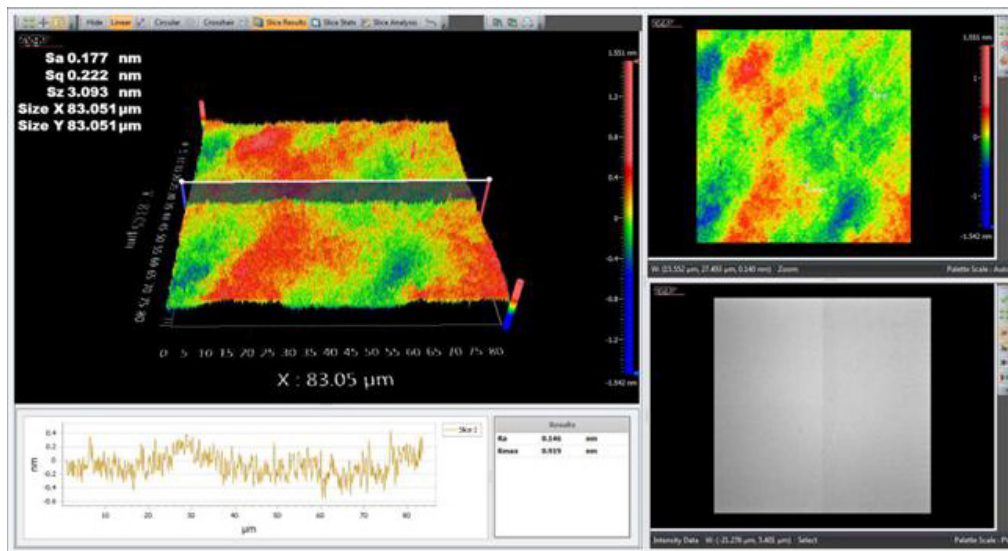
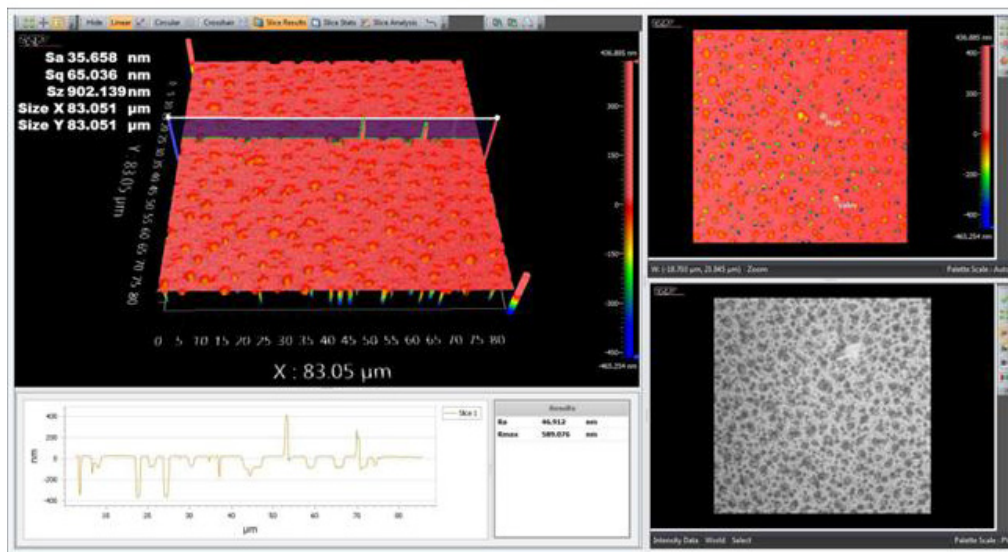


図 4-10 経時変化した LLNbO 単結晶試料 (a) CMP 研磨後の表面状態(b) 300 時間、大気雰囲気中で保存した試料の状態

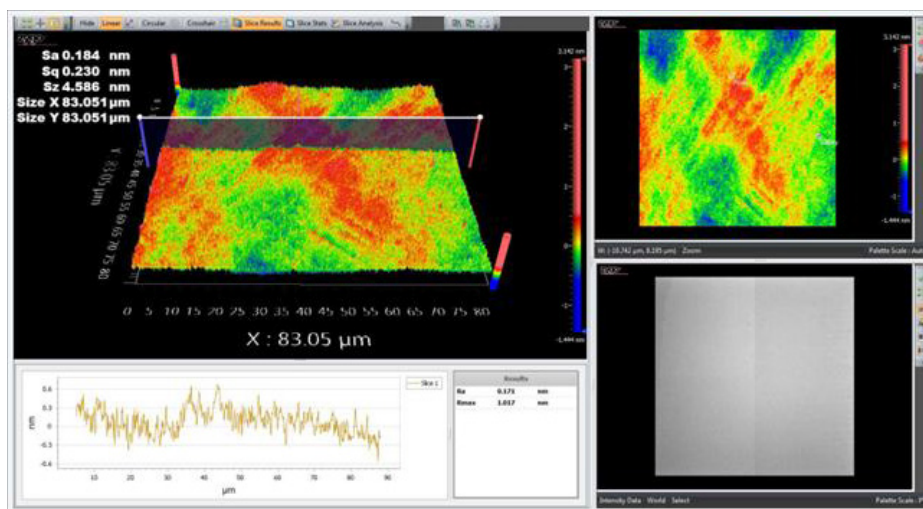
CMP 研磨後、透明であった LLNbO 単結晶試料は徐々にその表面が白く変色し始め、300 時間以上（約 14 日）大気雰囲気中で保管していた LLNbO 単結晶試料は表面が白色に曇った状態に変化した。そこで、この経時変化の状態を確認するため、先ず、レーザー干渉計（Zygo）を用いて研磨直後の状態と変質した試料の表面性状を観察した結果を図 4-11 に示す。なお、レーザー干渉計の測定面積は約 $83 \times 83 \mu\text{m}$ である。



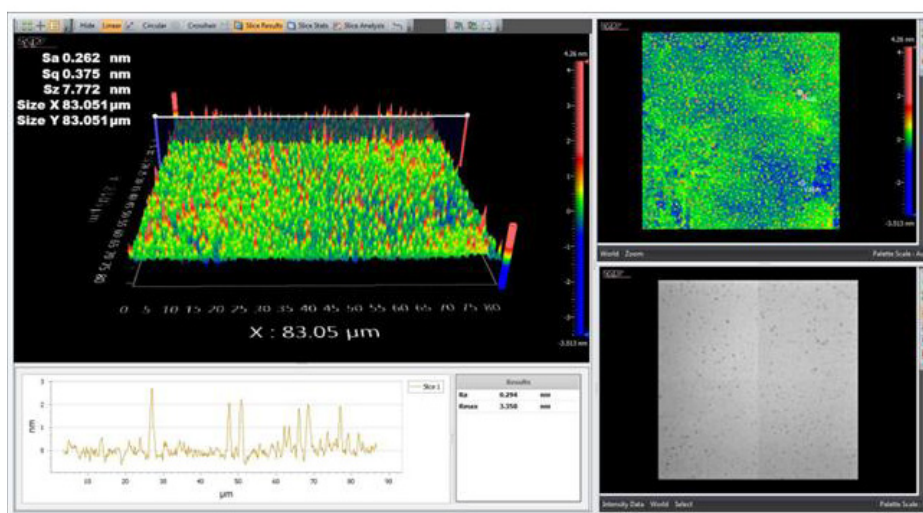
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4-11 LLNbO 単結晶試料の経時変化 (a) CMP 研磨後の表面状態 (b) 300 時間、大気雰囲気中で保存した試料の表面状態 (c) (b)試料拭きあげ後の表面状態 (d) CMP 研磨後、真空中で 300 時間保存した試料の表面状態

図 4-11(a)より LLNbO 単結晶試料表面は CMP 研磨によりその LLNbO 単結晶の表面平均粗さ $Ra=0.146\text{nm}$ と非常に平滑な状態に加

工されていることがわかる。一方、同様の CMP 研磨を施した単結晶試料を大気雰囲気中で保管し 300 時間経過したものは図 4-11(b)の様にその表面が大きな凹凸状に変化し全く異なる状態になっている様子が観察された。平均粗さも $Ra=46.912\text{nm}$ となり CMP 研磨面とは明らかに異なる表面状態であった。この経時変化した試料表面をエタノール等を用いてペーパーウエスで拭きあげると白色に変化していた状態は解消され、目視観察においては元の CMP 研磨後の状態を取り戻したように見られた。この拭きあげ後のこのレーザー干渉計による観察結果を図 4-11(c)に示す。明らかに経時変化していた試料表面は、その表面の拭きあげ処理により、平均粗さ値も $Ra=0.171\text{nm}$ と回復しており、元の CMP 研磨面となることが確認できた。そのため、試料表面が白色に状態変化したのは経時的に試料表面に何らかの物質が膜状に形成され白く変化したものであることがわかった。また、この試料表面に形成された膜物質は容易に除去できることから、極強固に試料表面に結合したしている状態でないと考えられる。図 4-11(d)は CMP 研磨後、真空デシケーターを用いて真空中で 300 時間保存した試料の表面状態である。大気中で同じ 300 時間経過した図 4-11(b)の試料表面とは明らかに異なり、その平均粗さ値も $Ra=0.262\text{nm}$ と試料表面に変化はあるものの真空中で保管することにより、LLNbO 表面の経時変化を遅延できることが確認できた。

この試料表面の膜状物質のおおよその厚さと物質成分が何であるか調べるため、GD-OES を用いて、Li、La、Nb、O の深さ方向分析を行った。図 4-12 に GD-OES による分析結果を示す。

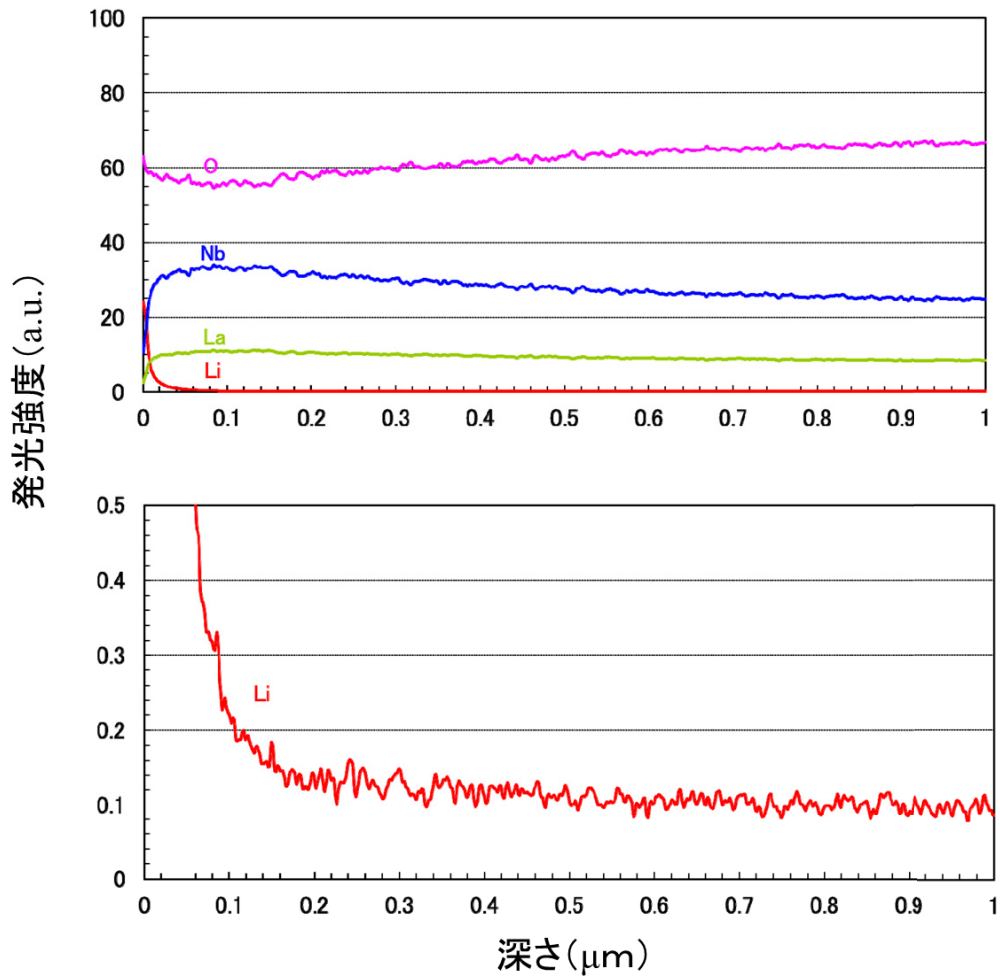


図 4-12 GD-OES による経時変化した LLNbO 単結晶試料の深さ向分析結果

変質した LLNbO 単結晶試料の表面には Li が高い強度で検出され、深さ方向に対してその強度は約 $0.5\mu\text{m}$ あたりまで高い状態で、それ以降は、ほぼどの組成強度も一定となったことから、スパッタにより一定部分では LLNbO 単結晶に到達したものと判断される。また、深さ対し、Li の強度低下に相対し La と Nb の強度が上昇した。このことから明らかにその経時変化が観察された LLNbO 単結晶試料表面には Li の濃化状態が確認され、試料表面に Li 化合物の膜が形成さ

れていることが推察できた。さらにこの Li は化合物化している可能性が高いと考えられるので、その同定を薄膜 X 線回折 (in-plane 回折法) により行った結果を図 4-13 に示す。

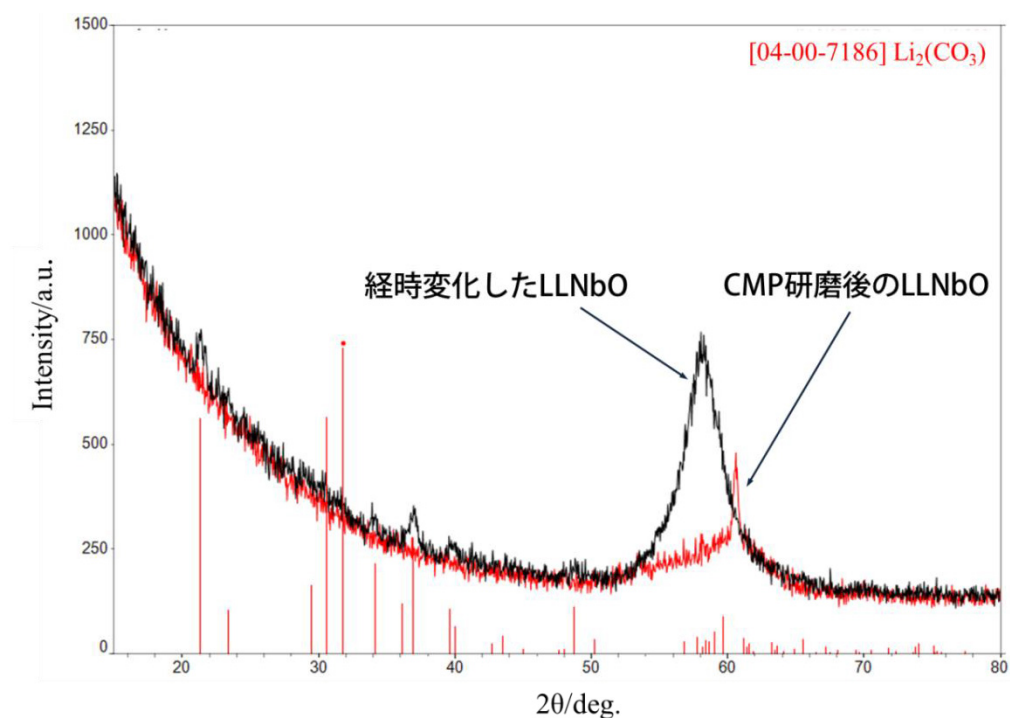


図 4-13 薄膜 X 線回折 (in-plane 回折法) による経時変化した LLNbO 単結晶試料の分析結果

測定は比較のため CMP 研磨直後の試料も薄膜 X 線回折を行い比較した。研磨直後の変色のない LLNbO 単結晶試料は LLNbO の単結晶成分だけが検出されたが、白く経時変化した試料では単結晶成分以外に、 Li_2CO_3 のピークが検出された。この結果より、経時変化した試料表面に Li_2CO_3 が膜状に形成されたことがわかった。なお、図 4-13 に示した薄膜 X 線回折測定結果において比較材とした研磨直後の試料と経時変化した試料の単結晶成分、半値幅やピーク位置が若干異

なっているのは、試料間の方位差によって、熱散漫散乱の方位が異なるためと考えられる。

以上の結果より、LLNbO はその表面に大気雰囲気中において経時的に LLaNbO 試料表面に Li_2CO_3 皮膜が約 $0.5\mu\text{m}$ ほど形成されることがわかった。この Li は LLaNbO 内部から供給されていと考えるのが妥当であり、Li イオン伝導体である LLaNbO はその材料内部を Li イオンが動ける材料である。そのことから、試料表面極近傍の Li が大気成分と反応することで徐々に Li が抜け出し、材料表面において Li_2CO_3 皮膜を形成すると考えられる。この経時変化の抑制方法として大気中で Li_2CO_3 を形成することから、真空中での保管が効果的と考え、真空デシケーターでの保管実験を行った。図 4-11(b)に対比し、真空デシケーターで同じ 300 時間保管した後の LLaNbO 試料表面状態を図 4-11(d)に示す。その結果、大気中の保存状態とは明らかに異なり、その平均粗さは $R_a=0.294\text{nm}$ で、その表面の状態は Li_2CO_3 皮膜が比較的薄い状態で形成されている様で、CMP 表面状態ではなかった。真空中保存でも Li_2CO_3 皮膜形成を完全に抑制することはできなかったが、真空中で管理を行うことで遅延効果は十分に得られることが確認できた。

この Li_2CO_3 皮膜は Li^+ が LLaNbO 内部から供給されていると考えられるため、材料内部が電気的中性の状態を維持する傾向があるなら、 Li^+ を代替するカチオンが必要である。代替カチオンの供給源となる可能性として最も考え易いのが、空気中の H_2 (の H^+) である。その場合、下記のような反応の可能性が考えられる。



この推論を確認するために、GD-OES を用いて Li、La、Nb、O の他に H、C の測定を変質前後の試料を用いて再度行った。図 4-14 に測定結果を示す。

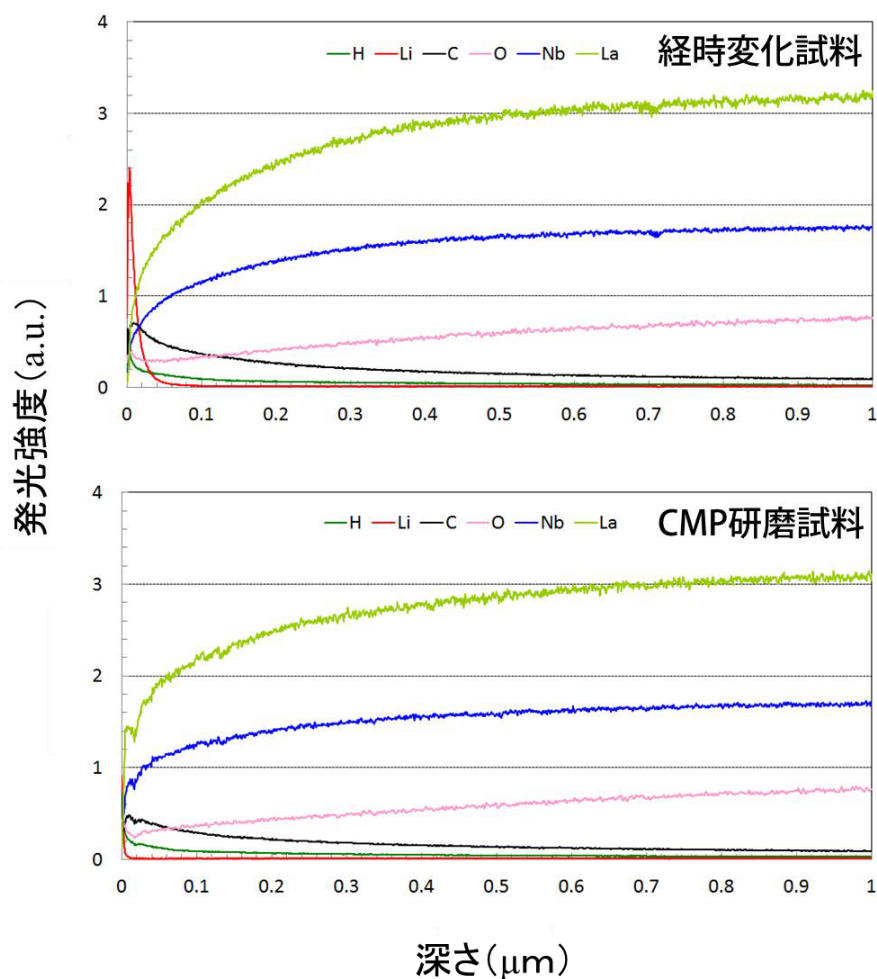


図 4-14 GD-OES による経時変化した LLNbO 単結晶試料と CMP 研磨試料の深さ方向分析結果

なお、測定は経時変化した試料と CMP 研磨試料を比較して行った。経時変化前後を比較すると、経時変化試料では表面に Li の濃化がはっきりと見られ、同時に C も濃化しているよう様子が観察され、薄膜 X 線回折の結果より Li_2CO_3 が検出されたことと対応している。問題とした H の発光強度は大きな差は見られず、深さ約 $0.025\mu\text{m}$ か

ら内部では H 濃度が減少傾向にあり、O もほぼ同じ $0.025\mu\text{m}$ で減少を示してから、増大傾向を示す。再表面から H および O が同様の減少傾向を示したことから、試料最表面における表面汚れや装置由来の水分の影響であると考えられる。なお、O が $0.025\mu\text{m}$ 以降、再度増大するのは LLNbO に到達したためと考えられる。この測定結果から、 Li^+ を代替するカチオンとして H^+ が内部に侵入していることは確認できなかった。

4-4 本章のまとめ

第 4 章では、第 3 章の LLNbO 単結晶育成実験で得られた LLNbO インゴットおよび LLNbO 単結晶部位のキャラクタリゼーションを行った。その結果、一方向凝固法により得られた LLNbO 単結晶の育成状態を明らかにし、育成条件が LLNbO 単結晶育成におよぼす影響を考察した。また、得られた LLNbO 単結晶の ICP 測定および結晶方位解析を行い、その化学組成を明らかにするとともに、LLNbO 単結晶の成長方位を調べた。さらに、TEM による LLNbO 単結晶の微構造解析を行った。最後に得られた LLNbO 単結晶を用いて LLNbO の経時的变化についても調べた。

(i) 一方向凝固法により得られた LLNbO インゴットは大きく、領域Ⅰ - LLNbO+ LaNbO_4 、領域Ⅱ - LLNbO、領域Ⅲ - LLNbO+ LiNbO_3 の順で凝固が進行することがわかった。この結果は熱分析の $\text{LLNbO} \rightarrow \text{LLNbO} + \text{LaNbO}_4 + \text{LiNbO}_3$ に合致する。

(ii) LLNbO インゴットの単結晶部位を成長方向に沿って定量分

析した結果、育成開始初期には原料の約半分の Li 組成の LLNbO が晶出し、育成が進むとともに Li 組成が徐々に増えながら、LLNbO 単結晶成長が進むことが明らかとなった。

(iii) 成長開始端に析出する LaNbO_4 はその融点が生産時の LLNbO 融液温度より高い。そのため、LLNbO 融解後の融液成分の変化に起因し、Li 成分が不足した育成開始端付近で Li を含まない LaNbO_4 が同時析出したと考えられる。

(iv) LLNbO 単結晶は(001)面が結晶成長方向に対して約 18° 傾斜している状態で連続成長している状態であることがわかった。LLNbO は温度勾配に対する優先成長方位を顕著に示す物質であることが明らかとなった。

(v) LLNbO 単結晶を用いて直接その変調構造を観察することに成功した。なお、LLNbO 単結晶の変調構造は LaNb_3O_9 の Li 置換により周期性が異なることがわかった。

(vi) LLNbO 内の(001)面に沿った長周期の La 変調構造、(001)面の La リッチ層における短周期のカラムオーダーリングを直接観察することに成功した。Li 添加量の増大により、変調構造の規則性が強調され、リチウムイオン伝導特性に大きく関わっていることが示唆された。

(vii) LLNbO は一方向凝固において、三つの領域に分かれて、領域Ⅰ - LLNbO+ LaNbO_4 、領域Ⅱ - LLNbO、領域Ⅲ - LLNbO+ LiNbO_3 の順で凝固が進行することがわかった。

(viii) LLNbO 単相成長領域の領域Ⅱの晶出量増大には、領域Ⅰ - LLNbO+ LaNbO_4 の低減化が必要であると考えられる。そのため

LLNbO 融解直後から LLaNbO 凝固を速やかに開始するため、急速的な原料融解と融解直後からの LLaNbO 育成を行う条件で結晶育成を行った結果、領域 I - LLaNbO+LaNbO₄ は低減し、その結果、LLaNbO 晶出量が増大し、単結晶化が促進された。

(ix) LLaNbO 単相領域における単結晶化条件を検討した結果、その成長速度が 0.70~0.80mm/h で ϕ 20 の LLaNbO 単結晶育成をすることが可能になった。

(x) LLaNbO の表面には Li₂CO₃ 皮膜が形成されることが表面研磨を行った LLaNbO 単結晶試料によりわかった。この表面被膜は LLaNbO 内部より供給される Li が材料表面で炭酸化合物になることによって形成されるものとわかった。

(xi) LLaNbO の表面には Li₂CO₃ 皮膜は基材と強固な結合状態ではなく、容易に除去可能であった。また、真空中に保管することにより、その生成反応を遅延させられることが確認できた。

以上の結果から LLaNbO 単結晶の詳細な成長状態を明らかにできたので、これらの結果と参照し、LLaNbO 単結晶のイオン伝導測定を第 5 章にて行う。

4-5 参考文献

[1] Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, K. Kohama, Growth of solid electrolyte Li_xLa_{(1-x)/3}NbO₃ single crystals by the directional solidification method, J. Crystal Growth 433 (2016) 48–53.

[2] X. Gao, Craig A. J. Fisher, T. Kimura, Y. Ikuhara, A. Kuwabara, H. Moriwake, H. Oki, T. Tojigamori, K. Kohama, Y. Ikuhara, Domain boundary structures in lanthanum lithium titanates, *Mater. Chem. A*, 2 (2014) 843-852.

第 5 章

LLNbO 単結晶のイオン伝導特性

5-1 緒言

固体電解質材料のイオン伝導度測定を行う場合、直流電流を用いてオームの法則 $E = IR$ に従い、試料に直流電流を流し、この時の電圧と電流を測定し、抵抗値を求め、試料面積と厚さ依存を計算すればイオン伝導度 σ を求めることができると単純には想像できる。しかしこのような単純な方法では固体電解質のイオン伝導度 σ を求めることは実際にはできない。固体電解質材料は電子ではなく、例えば O や Li などのイオンをその固体内において伝導するものであり、ブロッキング電極の場合、直流電流をかけた時、キャリアであるカチオンは負極に移動し、物質内のキャリアが全て負極に移動してしまうと、電流が流れなくなるからである。また、固体電解質材料が焼結体であるなら、イオン拡散における抵抗成分は複数存在することが予想できるが、直流法では抵抗成分は総和となって測定されるため、特に固体電解質自体のバルク伝導を測定することは難しい。そこで、交流電圧を利用することで、物質内のキャリアを負極に偏らないようにする。また、伝導体は抵抗成分と容量成分から成るため、周波数依存性を持ち、電流の大小でその流れ方が変化する。そのため定電圧下で周波数を変化させながら電流測定を行うのが交流インピーダンス測定である。本研究では、この交流インピーダンス測定法[1-4]を用いて第3章にて得られた LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定を行った。

第3章で、これまで単結晶が育成されたことのないリチウムイオン伝導体である固体電解質材料 LLNbO を一方向凝固法によりその

単結晶育成を可能にしたことを述べた。そして得られた LLNbO インゴットおよびその LLNbO 単結晶部位の詳細なキャラクタリゼーションについて第 4 章で行った。その結果、LLNbO 単結晶は LLNbO の化学式を満足する組成で単結晶化しており、また、LLNbO 単結晶の結晶方位はその成長方向に対して(001)面が約 18° 傾斜している状態で単結晶化していることを明らかにした。LLNbO はこれまで川上氏ら[3]により固相反応により合成された焼結体のイオン伝導度の測定結果が報告されている。しかしながら焼結体を用いているため、LLNbO 材料自体のバルク伝導度とは言いがたい。そこで、本研究にて育成可能になった LLNbO 単結晶を用いてイオン伝導測定を行えば、材料自体のイオン伝導度を明らかにできるとともに、結晶構造に対するイオン伝導特性、すなわちイオン伝導異方性の有無など、異方特性が明らかにできるものと考えられる。さらにそれらの情報はイオン伝導メカニズムを根本的に解明するための重要な物性情報になりうる。本章では、育成した LLNbO 単結晶を用いて固体電解質材料としてのイオン伝導度の測定を行い、Li 組成とイオン伝導度の関係を調べた。さらには、LLNbO 単結晶の結晶方位解析結果より LLNbO 単結晶(100)、(010)、(001)ウエハを作製し、そのイオン伝導測定を行い、LLNbO のリチウムイオン伝導異方性を初めて評価した。

5-2 実験方法

5-2-1 LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定方法

本研究で 6 組成の LLNbO 焼結体単相原料を用いて育成した 6 本の Li 組成の異なる LLNbO 単結晶より、比較的結晶状態の良い部位より、成長方向に対して垂直方向断面で厚さ 1.0~2.0mm のウエハに切り出し、回転研磨機を用いて試料両面を #2000 まで研磨を行い、イオン伝導測定用サンプルウエハ ($\phi 20 \times 1.0 \sim 2.0$ t) を作製した。このサンプルウエハはマイクロメーターを用いて試料厚さを測定するとともに、 $\phi 5$ mm のマスクを用いて $\phi 5$ -Au 電極を真空蒸着装置により蒸着した。リチウムイオン伝導度測定[1-4]は電極金属と固体電解質の金属イオンが異なる非活性化電極（ブロッキング電極）による交流インピーダンス測定により行った。インピーダンスはインピーダンスアナライザー（Hewlett Packard 4192A）を用いて、50Hz~13MHz で室温、大気中で測定を行った。イオン伝度測定後、サンプル表面の Au 電極を研磨により除去した後、測定部位である電極直下の部位を削り出し、それらを全て粉砕し、ICP を用いてイオン伝導測定部位の LLNbO 単結晶の組成を調べた。今回測定しているイオン伝導度は試料作製条件から、成長方向と平行な方向のイオン伝導度測定結果となる。

5-2-2 LLNbO 単結晶のイオン伝導異方性測定方法

4-2-2 に示した LLNbO 単結晶の結晶方位解析と同様の方法で、図

4-1 に示した様にオリフラを付けた結晶方位解析用の試料を LLNbO 単結晶部最終端より垂直方向断面で厚さ 1.0mm に切り出した。作製した測定用試料を用いて、X 線回折装置により極点測定を行い、[100]、[010]、[001]の方位解析を行い、その測定結果より、基準面とした垂直方向断面からの α および β 方向の角度差から、LLNbO 単結晶に対して、(100)、(010)、(001)の各結晶面の切削加工を行った。この結晶面出し加工を施したのち、それらの加工面と平行に LLNbO 単結晶をマルチブレードソーを用いて厚さ 1.0~1.2mm に切断し、(100)、(010)、(001)面のイオン伝導（異方性）測定用試料を作製した。なお、本研究では、Li 組成 $x=0.08$ 、 0.10 、 0.13 の出発原料より育成した LLNbO インゴットをそれぞれ三本ずつ用意し、各組成インゴットの LLNbO 単結晶部位より(100)、(010)、(001)面のイオン伝導測定用試料をそれぞれ作製した。イオン伝導測定方法および測定後の試料組成の測定は 5-2-1 に示した同様の方法で行った。以上の方法により LLNbO の Li 組成と[100]、[010]、[001]方向のイオン伝導度の関係を調べた。さらに、Li 組成 $x=0.08$ で(111)、(112)および(110)面のイオン伝導測定用サンプルを作製し、三軸配向におけるイオン伝導度と[001]方向の影響のない[110]方向イオン伝導度を調べた。

5-3 結果および考察

5-3-1 LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定結果

図 5-1 に Li 組成と LLNbO 単結晶の結晶成長方向に平行（(001)面

18° 傾斜) なイオン伝導度の関係を示す[5]。

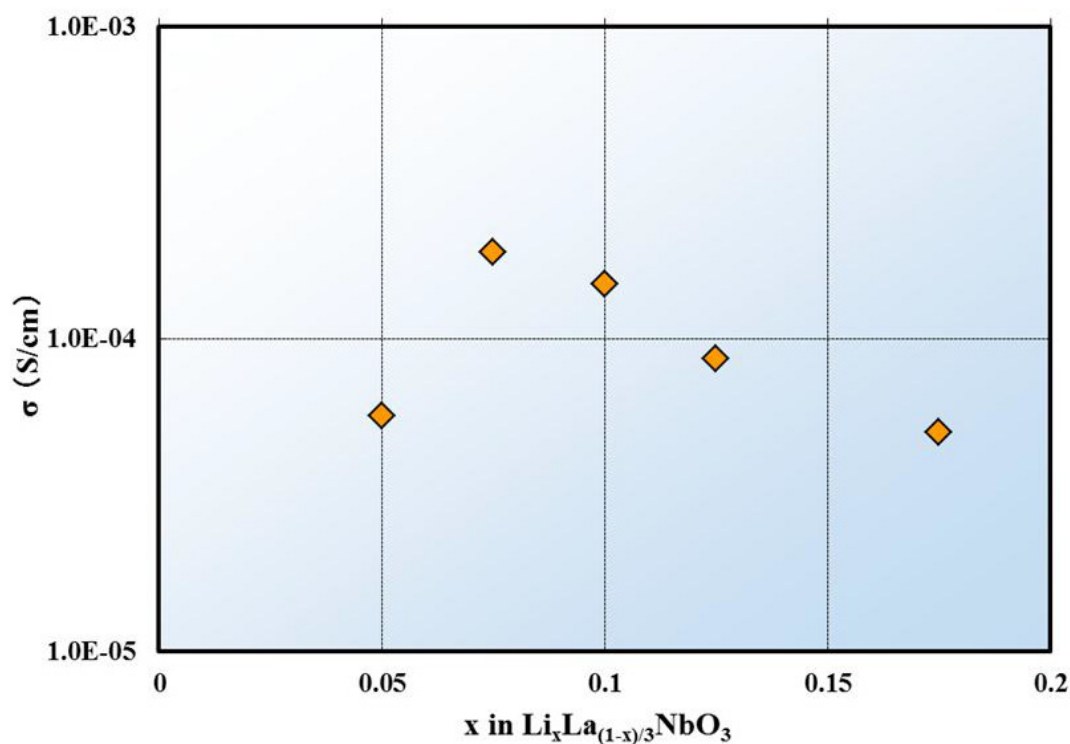


図 5-1 LLNbO 単結晶の Li 組成とイオン伝導度の関係

LLNbO 単結晶のイオン伝導度は Li 組成 $x=0.08$ で極大値を示し、 $x=0.08$ を境に Li 組成の変化に伴いイオン伝導度が低下する傾向が観察された。LLNbO のイオン伝導度の極大値については川上氏ら[3]により焼結体を用いた測定結果として Li 組成 $x=0.1$ で $4.7 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ が報告されている。これに比して今回得られた LLNbO 単結晶のイオン伝導度の極大値は図 5-1 に示した様に Li 組成 $x=0.08$ で $1.9 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であった。今回、イオン伝導が測定可能なバルク状の LLNbO 単結晶育成に初めて成功したことにより、LLNbO 材料自体の

イオン伝導度すなわちバルク伝導度が測定できたと言える。そして LLNbO がこれまでに報告の無い、 10^{-4}Scm^{-1} 台のイオン伝導度を示すことが確認された。既報に比して LLNbO 単結晶のイオン伝導度が高かった原因は、測定サンプルの材料構造に最も影響されていることが考えられる。第 6 章で詳しく後述するが、単結晶と焼結体の材料構成要素の最も大きな違いは、結晶粒界の有無であり、そのことがイオン伝導度に大きく影響していることが、この LLNbO 単結晶のイオン伝導度の想定結果より示唆された。

本研究において LLNbO 単結晶を作製したことにより、材料のバルク伝導度が確認された固体電解質材料は LLNbO と LLTO[4]である。両者のバルク伝導度は一桁異なり、LLTO の方が大きい。これは A サイトカチオン欠損ペロブスカイトにおいては、A サイトカチオンのサイズが大きく、Li イオン伝導パスをブロックするため、結晶内での Li イオン移動度は、A サイトカチオン（空孔）の分布に大きく影響を受ける。LLTO に比べ、LLNbO の方が空孔量も多いため、高い Li イオン伝導が期待されたが、実際は、LLTO より LLNbO の方が約一桁低い伝導度となった。LLTO においては、Li 原子は、La1、La2 層のいずれにも配位しており、Li イオンは、主に La2 層を伝導している[6]。しかし、4-3-3 に示したように LLNbO を高分解能の STEM により解析を行った結果、その HAADF 像と ABF 像から、Li 原子と La 原子は、A1 層に配位し、A2 層は、Li 原子も La 原子も存在しない空乏層であることが初めて明らかになった。また、カチオン空孔の多い LLNbO は、LLTO には存在しない変調構造を形成することも明らかになった。この変調構造が存在することで、A1 層においてイ

オン半径や、電荷の異なる Li と La が存在すること、 NbO_6 八面体が歪むなど、局所的な結合状態が変化する。したがって、このような変調構造は、リチウムイオンの伝導性を抑制する原因となると考えられ、LLNbO においては、この変調構造、つまり A2 層が空乏層であることが LLTO よりバルク伝導度が低くかった要因であると推測できる。

5-3-2 LLNbO 単結晶のリチウムイオン伝導異方性測定結果

結晶方位測定用試料を用いて行った、LLNbO 単結晶に対する X 線回折では明瞭な回折ピークが限られたため、結晶方位決定は以下の方法で行った。

- 1) (001)極点測定を行い、 c 軸 $\langle 001 \rangle$ 方位を決定 (図 5-2)
- 2) (200)、(020)、(002)極点測定で、 a 軸 $\langle 100 \rangle$ または b 軸 $\langle 010 \rangle$ の方位絞り込み (図 5-3)
- 3) 2)の工程で決めた二方位の高指数である(400)と(040)を測定し、 a 、 b 軸方位を決定した。(図 5-4)

なお、LLNbO の結晶構造は、PDF#04-015-0745 を参照した。

S.G. : Pmmm (斜方晶)

格子定数 : $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) = (3.9060, 3.9070, 7.8885, 90, 90, 90)$

測定例として示した図 5-2 から図 5-4 は Li 組成 $x=0.10$ 原料を用いて育成した LLNbO 単結晶の X 線回折による測定結果である。

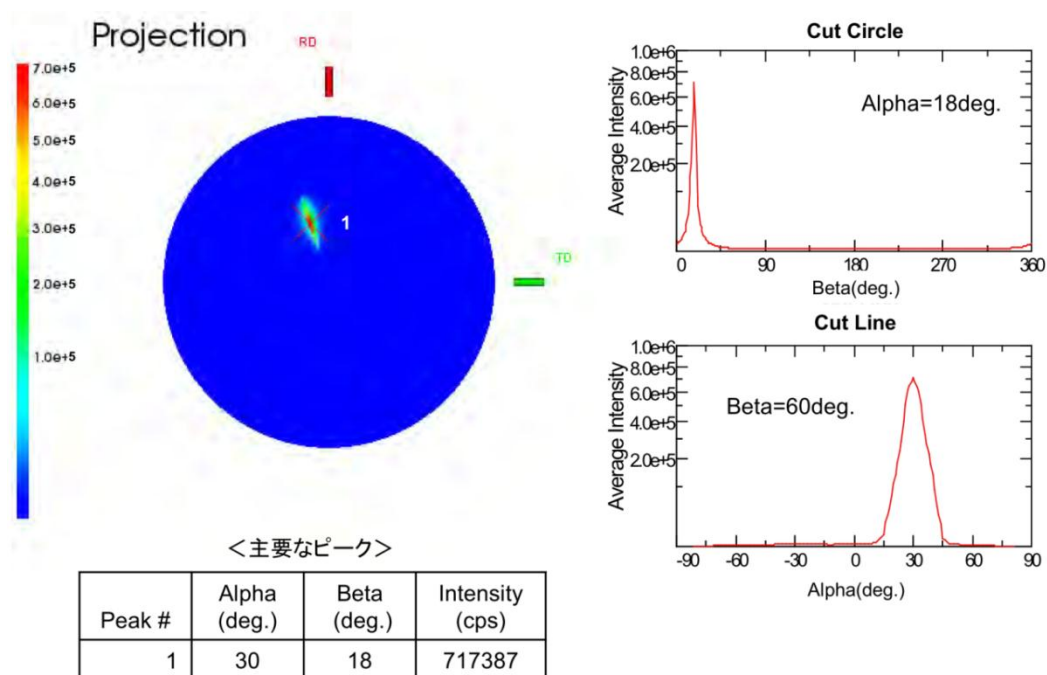


図 5-2 (001)極点測定結果

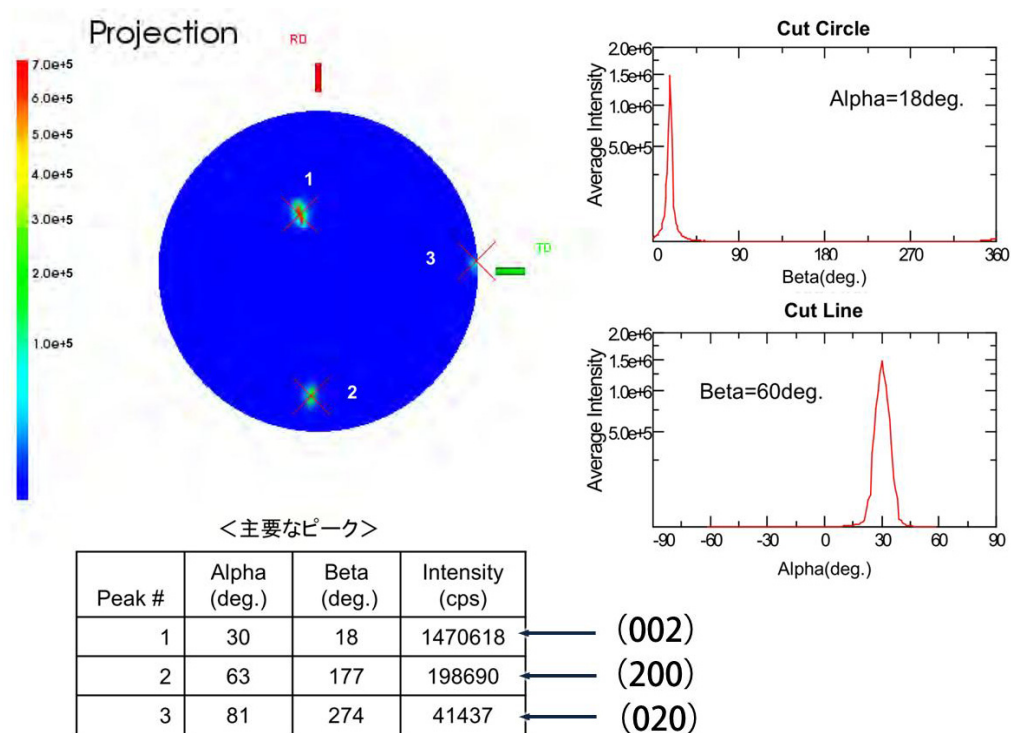


図 5-3 (200)、(020)、(002)極点測定結果

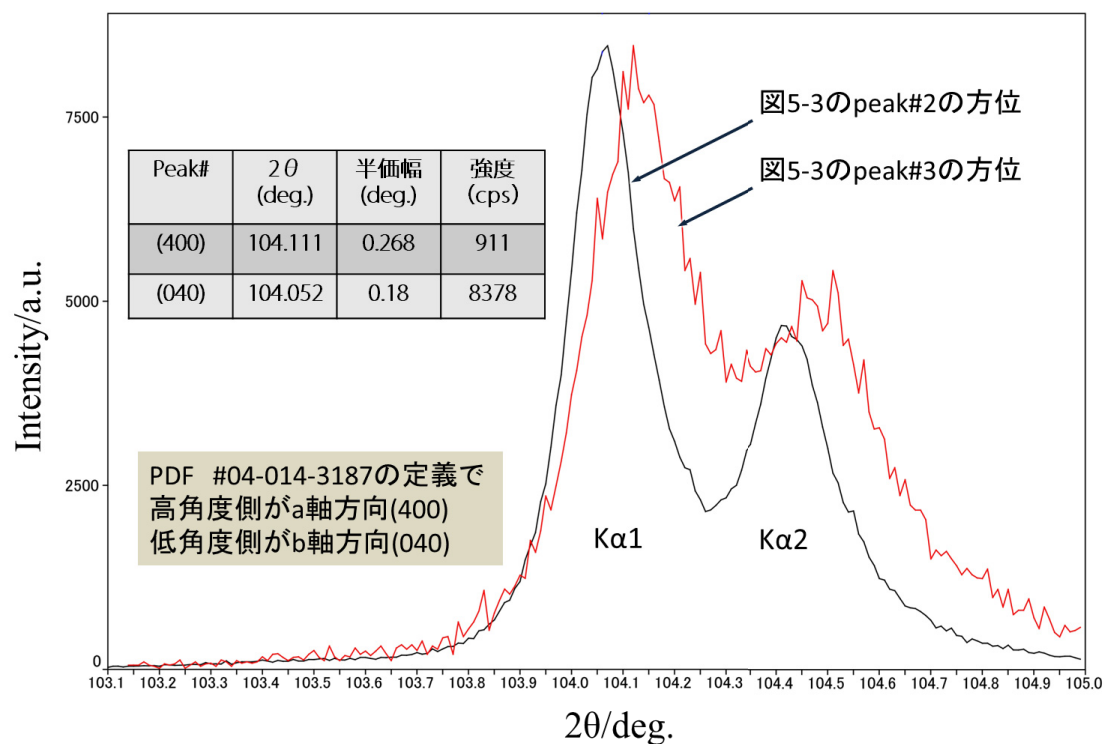


図 5-4 $\omega/2\theta$ の測定結果

以上の方法で(100)、(010)、(001)を決定し、各面出し加工を三つのLi組成の異なるLLNbO単結晶にそれぞれ行った。なお、この結晶面決定作業において、 a 、 b 軸方位の確認のため(400)と(040)の測定を行った結果、リチウムイオン伝導異方性サンプルのLLNbO単結晶は斜方晶であることが確認され、この結果より、格子定数を求めたものを表5-1に示す。

表 5-1 LLNbO 単結晶 ($x=0.10$) の格子定数

軸	格子定数 (Å)	偏差 (Å)	Δd (Å) a軸とb軸の差	$\Delta 2\theta$ (Å) (800)と(080)の差
a	3.9071	0.0001	0.0026	0.10
b	3.9097	0.0001		
c	7.8880	0.0002		

この格子定数から計算する(400)と(040)回折角の角度差は 0.3° 程度で極わずかな斜方晶であることがわかった。

図 5-5 にイオン伝導異方性評価用試料の結晶面出し加工の典型例として、(001)の面出し加工の状態を示す。図 5-5(a)に育成した LLNbO インゴット、この LLNbO インゴットにおける単結晶部位の(001)面および [100]、[010]、[001]方位のイメージを図 5-4(b)に示す。図 5-4(c)には方位測定用サンプルとの位置合わせに使用するオリフラ加工の状態と結晶育成終端付近に(001)の面出し加工を施した状態の LLNbO インゴットを示す。

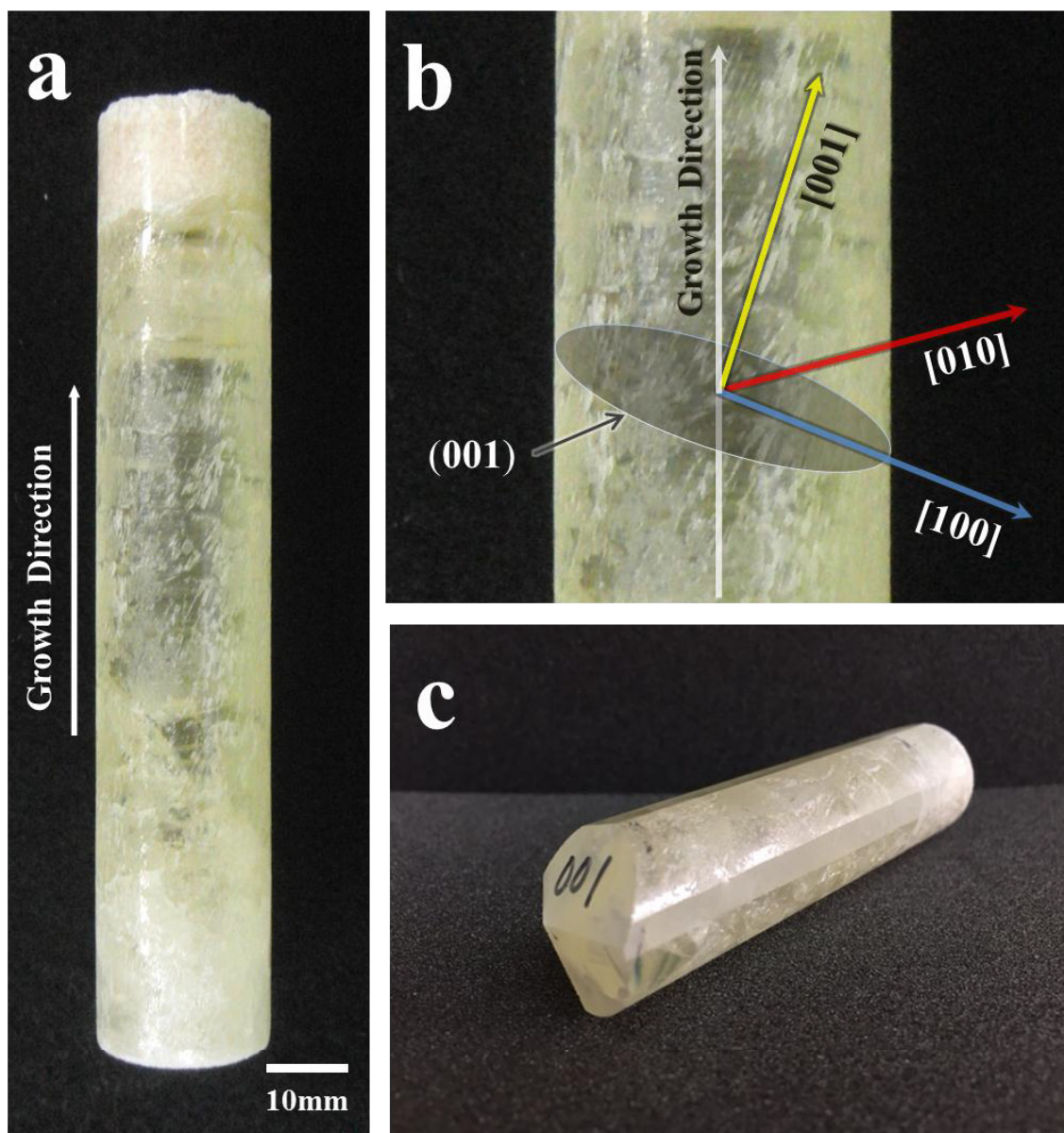


図 5-5 イオン伝導度異方性測定用単結晶加工例

図 5-5 の様に結晶面出し加工を行った LLNbO 単結晶を用いて、その加工面と平行に LLNbO 単結晶を切断して(100)、(010)、(001)面イオン伝導測定用ウエハを作製し [100]、[010]、[001] 方向のイオン伝導度をそれぞれ測定した。図 5-6 に[100]、[010]、[001]方向における Li 組成とイオン伝導度の関係を示す。

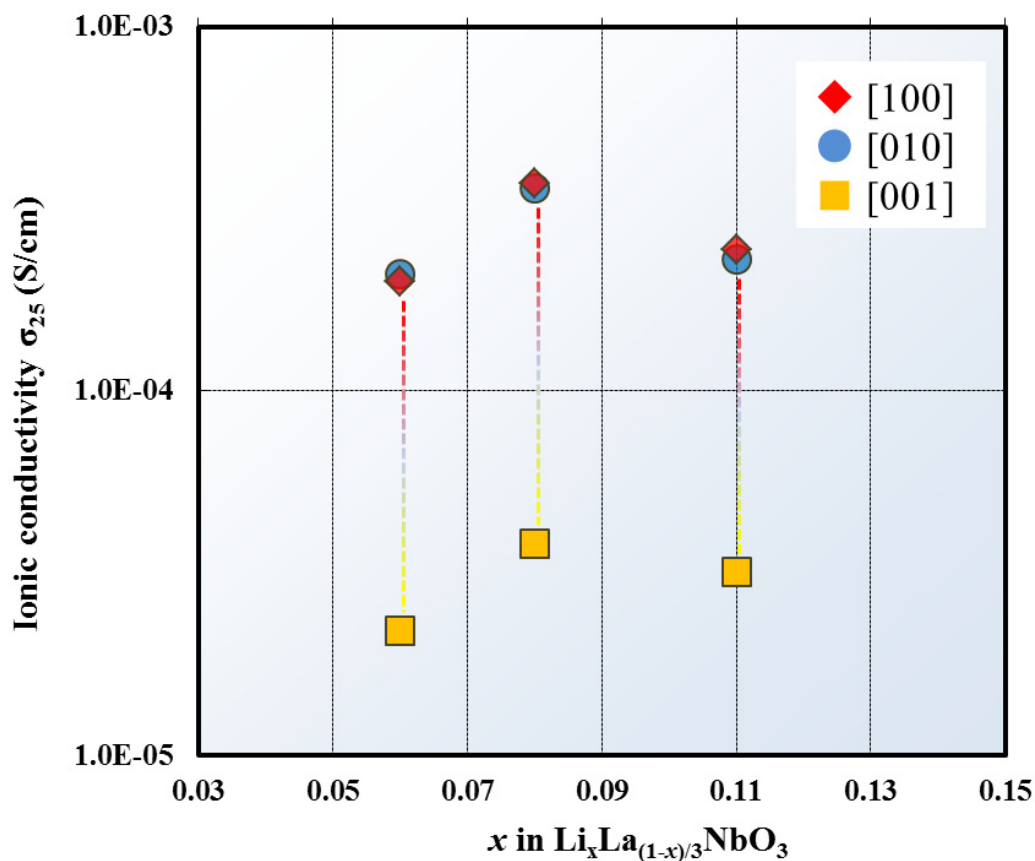


図 5-6 LLNbO 単結晶の[100]、[010]、[001]方向における Li 組成とイオン伝導度の関係

測定結果より、明らかな結晶方位に対するイオン伝導の異方性が観察された。今回イオン伝導度を測定した中で、(100)、(010)、(001)面のそれぞれのウエハ組成が ICP レベルではほぼ同値であったイオン伝導度には差がみられ、そのイオン伝導度は $[100]=[010]>[001]$ であることがわかった。[001]方向のイオン伝導度に対して[100]、[010]方向のイオン伝導度は約 8~10 倍で、最もイオン伝導度が大きかった Li 組成 $x=0.08$ における[100]、[010]方向のイオン伝導度は $3.6 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であった[7, 8]。そして、[100]および[010]方向のイオン

伝導度はほぼ同値を示し、[100]方向と [010]方向にはほとんどイオン伝導異方性がないことが確認された。これはイオン伝導方向が 90° 異なるものの、LLNbO の結晶構造において(001)面に沿って、二次元に拡散していくため、ほぼ同値のイオン伝導度を示したものと考えられる。一方、[001]方向は[100]、[010]方向とは対照的に LLNbO の層状構造に対して直交方向のイオン伝導方向となるため、[100]、[010]方向に比してイオン伝導度が低下したものと考えられる。次に、Li 組成 $x=0.08$ で作製した(111)、(112)および(110)面のイオン伝導測定用サンプルを用いて、三軸配向におけるイオン伝導度と[001]方向の影響のない[110]方向イオン伝度を調べた。その結果を図 5-7 に示す[8]。

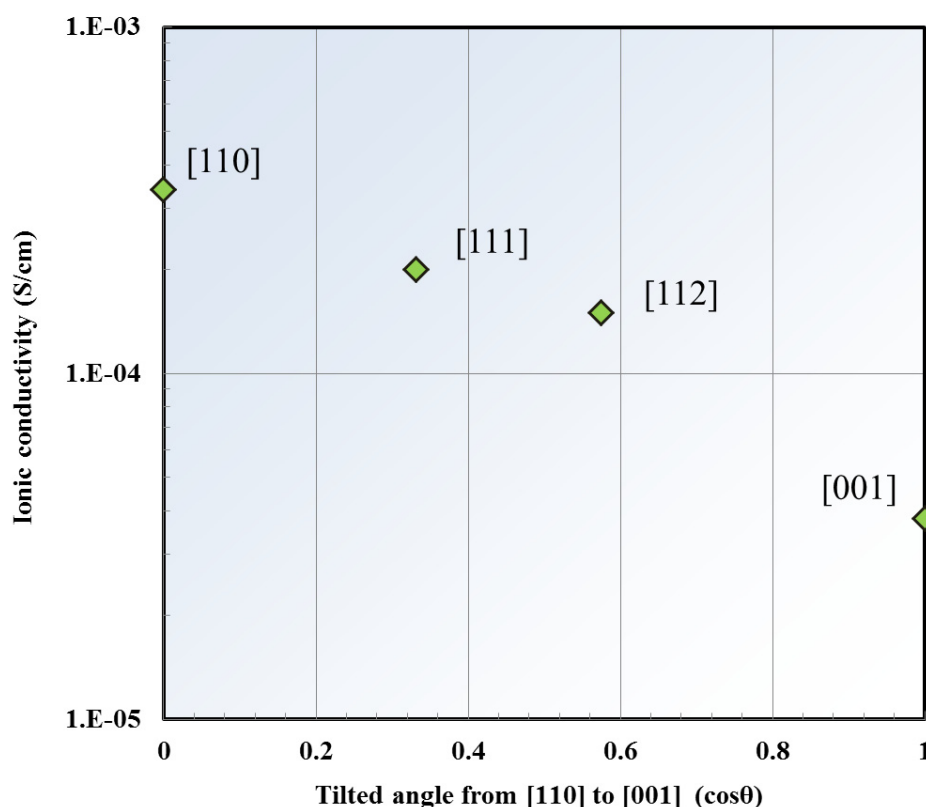


図 5-7 [110]方向から[001]方向へのイオン伝導度の変化

図 5-7 に示した様に[110] 方向から[001]方向にかけて徐々にイオ

ン伝導度が低下する結果となった。この時、[111]方向のイオン伝導度は $2.0 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ で、[112]方向のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であった。このことから三軸配向において三軸方位のイオン伝導度が角度に依存するため[001]方向の成分がその角度変化に応じて増えるとともに、イオン伝導度が低下したものと考えられる。また、[001]方向の影響がないと考えられる[110]方向のイオン伝導度は $3.4 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ を示し、[100]および[010]方向とほぼ同値を示すことが確認された。さらに[001]方向のイオン伝導の影響がない(001)面に沿った[100]、[010]、[110]方向のイオン伝導度は、ほぼ同等であることがわかった。以上の結果から、LLNbOの結晶構造において(001)面に沿ったイオン伝導とそれに直行する[001]方向のイオン伝導は基本的にその伝導メカニズムが異なることが推察される。

図 5-8 に LLNbO の一般的な結晶構造モデルと[100]、[010]、[001]方向のイオン伝導度方向のイメージを示す。また、LLNbO 単結晶 ($x=0.07$) の[010]方向からの TEM 観察像 (HAADF-STEM) を図 5-9 に示す。

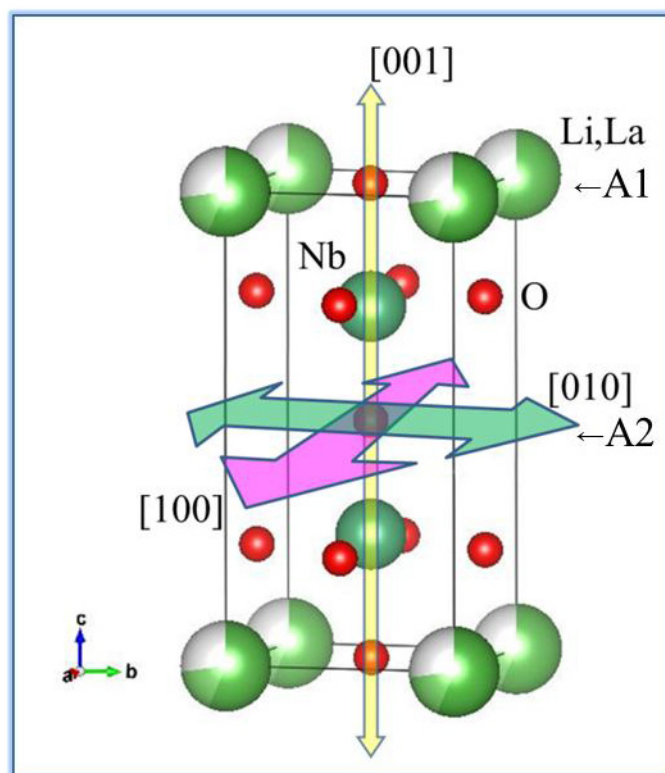


図 5-8 LLNbO 結晶構造モデルとイオン伝導度方向のイメージ

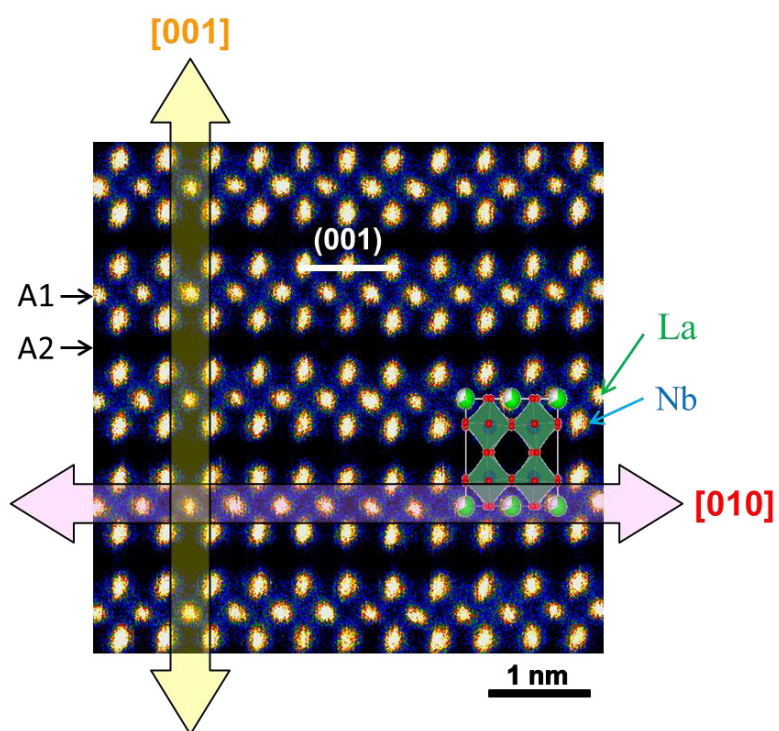


図 5-9 LLNbO HAADF-STEM 像とイオン伝導度方向

今回の[100]、[010]、[001] 方向のイオン伝導度は図 5-8 に示した様な方向であり、実際の TEM による微構造を示した図 5-9 の HAADF-STEM 像中に示した黄色の矢印の方向が[001]方向、赤い矢印が[010]方向である。固体電解質 LLNbO 内でのリチウムイオンの拡散係数 D は一般的に、

$$D=A\exp(-E_A/KT)$$

のアレニウスの式で表される。ここで、 A は比例定数、 E_A は活性化エネルギーである。式より、拡散係数 D は、活性化エネルギー E_A の指数関数として表され、Li 拡散係数 D を高く（イオン伝導性を高く）するためには、活性化エネルギー E_A を小さくする必要がある。Li イオンがサイト間をホッピングするイオン拡散においては、サイト間距離が短い方がより活性化エネルギー E_A が低く拡散確率が高い。La サイトの一部を Li が置換している LLNbO においては、[001]方向の $\text{La}_{\text{A1}}\text{-La}_{\text{A2}}$ サイト間距離より、[010]方向の $\text{La}_{\text{A1}}\text{-La}_{\text{A1}}$ サイト間距離の方が短いため、[010]方向に Li イオンは拡散しやすい。

また、黄色矢印方向のイオン伝導を考えた場合、(001)面に La_{A1} サイトとの La_{A2} サイトが交互に存在し、さらに、図 4.8(d)に示すような NbO_6 八面体の傾斜、歪みにより、Li イオンの拡散パスがブロックされている構造であることから、伝導度が低いことが容易に想像できる。また、[100]と[010]のイオン伝導度がほぼ同値となった理由としては、伝導方向は 90° 異なるものの、Li イオンは、(001)面に沿って、二次元に拡散していくためと考えられる。以上のことから、LLNbO のイオン伝導は、 $[100]=[010]>[001]$ の結晶方位依存が現れたものと考えられる。

次に、Li が La_{A1} サイト、あるいは La_{A2} サイトのいずれかに置き換わり、Li がどう拡散していくかをシミュレーション計算および STEM 観察により検討した。古典分子動力学 (MD) 法により、 LLNbO の結晶構造と Li イオン拡散の関係性を解析した結果、すべての Li イオンが A1 層に存在する構造は、A1 と A2 層の両方に Li が分布する構造よりエネルギー的に安定であることが明らかになった。また、Li の拡散係数の方位関係を解析した結果、 LLNbO 中の Li イオン拡散は A1 層内に限られ、2 次元的な拡散であると判明し、図 5-6 の実験結果と一致した。

そこで、STEM による微構造解析結果との関連性を確認した。図 4-7(c)の LLNbO の HADEF-STEM 像では、A1 層に La が存在して、A2 層には La が存在していないことが分かった。また、図 4-7(d)の LLNbO の ABF 像からは、A1 層の黒く見えるコントラストは、Li と La サイトの両方の存在を示しているが、A2 層には、いずれのコントラストも見えないことから La、Li ともに存在していないことが明らかになった。したがって、Li イオン拡散は A1 層内に限られることが、シミュレーション計算および微構造観察から示された。

STEM 観察結果より、このような規則的な A1 層での変調構造を形成することで、Li イオン拡散に、最適な空孔サイト、空孔濃度、Li 濃度が実現できると考えられる。 LaNb_3O_9 への Li ドープにより周期的な変調構造が形成され、Li 組成 $x=0.08-0.09$ でイオン伝導に最適な構造が得られるため、最も高いイオン伝導率が実現できたと推測される。したがって、微細構造が、イオン伝導に大きく影響を与えることが判明した。

本研究において、LLNbO 単結晶の実現により、(001)面での二次元の Li イオン伝導機構が明らかになり、さらに、原子レベルでの変調構造の解析により Li イオン伝導機構の解明が初めて可能となった。

5-4 本章のまとめ

第 5 章では、第 3 章の単結晶育成実験にて得られた LLNbO 単結晶を用いてそのイオン伝導度の測定を行い、Li 組成とイオン伝導度の関係を調べ、LLNbO のバルク伝導体のみのイオン伝導度測定結果を初めて報告した。さらには LLNbO 単結晶の結晶方位解析を行い LLNbO 単結晶(100)、(010)、(001)ウエハを作製し、そのイオン伝導測定を行い、LLNbO の[100]、[010]、[001]方位におけるイオン伝導異方性を初めて測定した。

(i) LLNbO 単結晶の成長方向に平行 ((001)面が 18° 傾斜) なイオン伝導度を測定し、Li 組成とイオン伝導度の関係を明らかにした。LLNbO 単結晶は Li 組成 $x=0.08$ で極大値を示し、そのイオン伝導度は $1.9 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であった。

(ii) LLNbO 単結晶を用いて LLNbO のイオン伝導度異方性を確認するため、LLNbO 単結晶の結晶方位解析を行い、(100)、(010)、(001)面の測定用サンプル作製を可能にした。

(iii) LLNbO のイオン伝導度異方性は $[100]=[010]>[001]$ であることがわかった。[001]方向のイオン伝導度に対して[100]、[010]方向のイオン伝導度は約 8~10 倍で、最もイオン伝導度が大きかった Li 組成 $x=0.08$ における[100]、[010]方向のイオン伝導度は $3.6 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$

であった。また、[111]、[112]、[110]方向のイオン伝導度を測定した結果、[110]方向は[100]、[010]方向と同じであり、c面に沿ったイオン伝導はほぼ同じになることがわかった。そして[001]方向の成分が角度に依存して増すに従いイオン伝導度は低下することがわかった。

(iv) LLNbO のイオン伝導度異方性はその微構造解析による直接観察の結果より、A2 層には Li と La が存在せず、Li イオン拡散は A1 層内サイトに限られることが明らかとなった。そして規則的な A1 層での変調構造を形成することで、Li イオン拡散に、最適な空孔サイト、空孔濃度、Li 濃度を、実現できるものと考えられる。

以上の結果より、LLNbO 単結晶のイオン伝導特性を明らかにできた。この単結晶のイオン伝導度と焼結体のイオン伝導度を比較し、材料構造の影響を第 6 章で調べる。

5-5 参考文献

- [1] A. Belous, E. Pashkova, O. Gavrilenko, O. V'yunov, L. Kovalenko, Solid electrolytes based on lithium-containing lanthanum metaniobates and metatantalates with defect-perovskite structure, *Ionics*. 9 (2003) 21-27.
- [2] S. García-Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, Lithium-ion conductivity in the novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ solid solution with perovskite-related structure, *Solid State Ionics*. 116 (1999) 11-18.
- [3] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Nakayama, Ionic conduction of lithium for

Perovskite-type compounds $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$, J. Solid State Electrochem. 2 (1998) 206-210.

[4] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, solid state Commun. 86 (1993) 689-693.

[5] Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, K. Kohama, Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method, J. Crystal Growth 433 (2016) 48–53.

[6] X. Gao, Craig A. J. Fisher, T. Kimura, Y. Ikuhara, A. Kuwabara, H. Moriwake, H. Oki, T. Tojigamori, K. Kohama, Y. Ikuhara, Domain boundary structures in lanthanum lithium titanates, Mater. Chem. A, 2 (2014) 843-852.

[7] Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, K. Kohama, Single-Crystal Growth of Solid Electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ by Unidirectional Solidification Method, 39th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-39).

[8] Y. Fujiwara, T. Taishi, K. Hoshikawa, K. Kohama, H. Iba, Anisotropy of ionic conduction in single-crystal $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ solid electrolyte grown by directional solidification, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 090306-1-4.

第 6 章

LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導メカニズム

6-1 緒言

全固体電池はリチウムイオン伝導のみを行う固体電解質材料を用い、これを正極および負極の間に配置し、電氣的絶縁をしながら、両極間でイオン伝導のみを行うことで電池を構成する。そのため、固体電解質材料のイオン伝導に材料構造が与える影響に関する研究は重要であると考えられる。

全固体電池は基本的に製造コストや技術的応用の観点から、焼結体材料で作製することが想定されている。そのため固体電解質の研究においては粉末、二次粒子または多結晶焼結体を用いた研究がほとんどで、LLNbO についても焼結体を用いた研究[1-4]例しかない。この焼結体材料の場合、イオン伝導においては少なくとも材料自身の抵抗と粒界などの焼結体構造がもたらす抵抗が存在するため、イオン伝導測定において結晶粒内（バルク伝導）のイオン伝導度と結晶粒界のイオン伝導度の違いを明確に分けて測定することは交流インピーダンス測定を用いても実際には難しい。そこで固体電解質材料のバルク状単結晶を得られれば、固体電解質材料自体のイオン伝導度が測定できると期待され、さらに単結晶と焼結体の比較から、固体電解質材料の構造がイオン伝導に与える影響を明らかにできる可能性があると考えられる。第 2 章で融点や凝固温度はもちろんのこと、状態図が存在しない固体電解質材料の LLaNbO の単結晶育成に必要な物性を調査し、その結果、第 3 章で一方向凝固法を用いてバルク状 LLaNbO 単結晶育成に成功したことを述べた。そして得られた LLaNbO 単結晶のイオン伝導度特性を第 5 章で調べた。

本章では、材料構成要素がイオン伝導度に及ぼす影響を明らかにするため、LLNbO 単結晶と同じ Li 組成の多結晶焼結体を作製し、両者の材料構造詳細とそのイオン伝導度を比較することで、材料構造の違いが固体電解質 LLNbO おけるリチウムイオン伝導に及ぼす影響を調べた。

6-2 実験方法

6-2-1 LLNbO 焼結体のキャラクタリゼーション

LLNbO 単結晶と LLNbO 焼結体のイオン伝導度を比較測定するため、まず、比較対象として Li 組成 $x=0.08$ 、 0.10 、 0.13 焼結体原料を用いて得られた、LLNbO 単結晶より図 3-10 に示した様に比較的単結晶化状態の良い、結晶成長開始端から約 $50\sim 60\text{mm}$ の位置で厚さ 2mm のウエハ状試料を成長方向に対して垂直方向に切断採取した。この LLNbO 単結晶イオン伝導度測定用サンプルを用いてイオン伝導度測定後、5-2-1 に示した同様の方法で ICP による組成分析を行った。この LLNbO 単結晶のイオン伝導度測定用サンプルと同じ組成の LLNbO 焼結体を 2-3-1 の (2) 式の固相反応を利用した合成方法にて作製した。この LLNbO 焼結体イオン伝導度測定用サンプルは $\text{ID}20\text{mm}$ の金型を用いてペレット状に圧粉成形、焼成し、最終的に研磨により LLNbO 単結晶イオン伝導度測定用サンプルと同じ厚さに調整し、 $\phi 15\times$ 厚さ 2mm の焼結体を得た。この焼結体サンプルのイオン伝導度測定後、X 線回折で合成状態を確認するとともに、5-2-1

と同様の方法で、測定部分を ICP によりその組成を確認した。LLNbO 焼結体の内部構造評価は、イオン伝導度測定後のサンプルをアルキメデス法によりその密度測定を行うとともに、Scanning Electron Microscope (SEM) (日本電子(株) JSM-7000F) による反射電子像により、LLNbO 焼結体の断面組織観察を行った。また、LLNbO 焼結体サンプルの焼結状態と平均結晶粒径を測定するため、Electron BackScatter Diffraction (EBSD) (TSL 社製 OIM) を用いて方位マッピングを行い、SEM による組織観察を行った反射電子像の結晶粒径分布解析により平均結晶粒径測定を行った。なお LLNbO 焼結体の断面加工にはクロスセクションポリッシャ(CP) (日本電子(株) SM-09010) を用いて行った。また、焼結体はその結晶粒の結晶方位がランダムであると予想されるため、第 5 章で明らかとなったイオン伝導異方性を持つ LLNbO の場合、焼結体のバルク伝導度は三軸平均に近いものになると考えられる。そこで、5-2-2 に示した結晶方位測定と結晶加工法により、Li 組成 $x=0.07$ で(111)面のイオン伝導測定用試料も作製し、そのイオン伝導度と同組成の焼結体を比較した。

6-2-2 LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導測定方法

6-2-1 により作製した LLNbO 単結晶および焼結体のイオン伝導度測定サンプルを用いて、同じ電極面積、同じ厚さで 5-2-1 に示したイオン伝導度測定方法を用いて両試料の Li 組成とイオン伝導度の関係を測定比較した。この時、同サンプルのイオン伝導度の温度特性を -30°C から 50°C まで恒温槽を用いて 5°C おきに測定し、試料サンプル

の活性化エネルギーも同時に求めた。さらに、LLNbO 焼結体の材料構造がイオン伝導度におよぼす影響を調べるため、LLNbO 単結晶および焼結体サンプルの試料厚さを約 1.2 mm から 0.4mm まで変えてその抵抗測定を行い、試料厚さと抵抗値の関係を調べた。

6-3 結果および考察

6-3-1 LLNbO 焼結体の組織観察結果

表 6-1 に LLNbO 単結晶より成長方向に対して垂直方向に切断採取したイオン伝導度測定用 LLNbO 単結晶サンプルの ICP 結果およびその密度を示す。また、この LLNbO 単結晶サンプルと同じ組成を目標組成として 2-3-1 の (2) 式の固相反応を利用した合成方法で作製した LLNbO 合成焼結体サンプルの ICP 結果および平均粒径測定結果およびサンプル密度も同時に示す。

表 6-1 LLNbO 単結晶と焼結体（比較材）のイオン伝導測定サンプルの組成、平均粒径および密度

		Composition	Mean grain size (μm)	Density (g/cm^3)
Single crystal	a	$\text{Li}_{0.04}\text{La}_{0.32}\text{NbO}_3$	-	5.3
	b	$\text{Li}_{0.07}\text{La}_{0.31}\text{NbO}_3$	-	5.2
	c	$\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.28}\text{NbO}_3$	-	5.1
Sintered body (Comparison material)	a	$\text{Li}_{0.04}\text{La}_{0.32}\text{NbO}_3$	4.7	4.6
	b	$\text{Li}_{0.07}\text{La}_{0.31}\text{NbO}_3$	4.8	4.7
	c	$\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.28}\text{NbO}_3$	4.2	4.5

採取した単結晶サンプルの組成は ICP 分析より Li 組成 $x=0.04$ 、 0.07 、 0.15 の LLNbO であった。この単結晶試料と同じ Li 組成の焼結体試料作製を行った結果、LLNbO 単結晶と同じ Li 組成となる LLNbO 焼結体を作製できた。この焼結体の平均粒径及び密度を表 6-1 に示した。組成は ICP で測定した結果である。この LLNbO 焼結体は ICP の測定誤差範囲内で目標とした単結晶とほぼ同じ組成になっており、合成反応式 2-3-1 の (2) 式による LLNbO の合成は化学量論比組成によく合致した LLNbO を合成できることも確認できた。

このイオン伝導度測定用焼結体の典型例として図 6-1 に LLNbO ($x=0.07$) 合成焼結体の状態および粉末 X 線回折結果を示す。

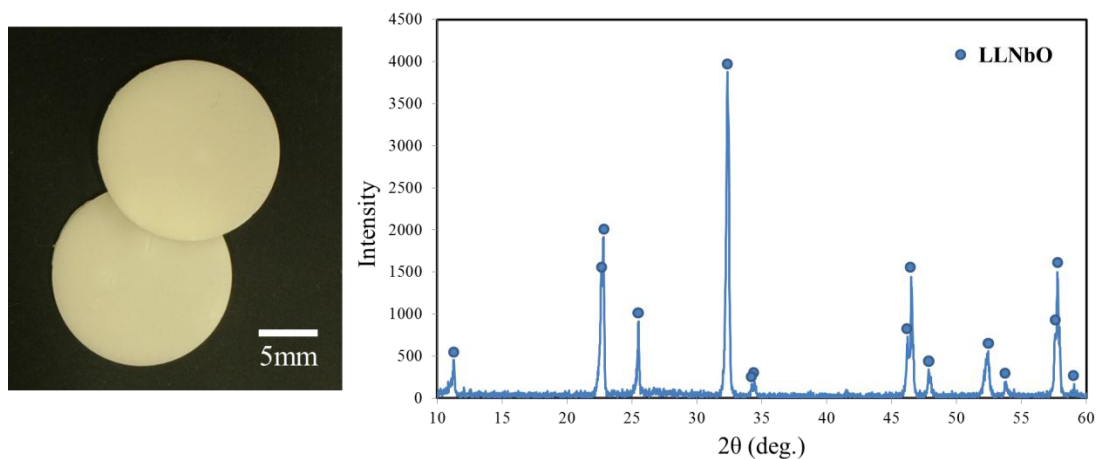


図 6-1 イオン伝導測定用焼結体サンプルと粉末 X 線回折結果

LLNbO 焼結体は X 線回折パターンよりペロブスカイト構造単一相であることが確認された。図 6-2 にこの焼結体 ($x=0.07$) の断面組織観察結果を示す。

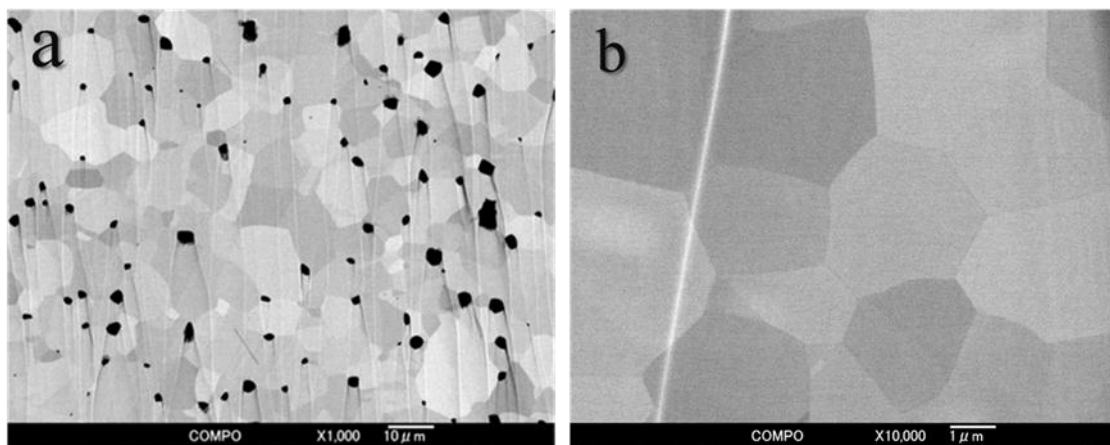


図 6-2 LLNbO ($x=0.07$) 焼結体の断面組織観察写真(a)1,000 倍 (b)10,000 倍

LLNbO 焼結体は比較的その粒径が揃っており、多角形の結晶粒から成る結晶組織で結晶粒界は線状である様子が観察された。また、

これら結晶粒界や結晶の三重点において、間隙や巣、不純物等が濃化した様な状態も観察されなかった。しかしながら焼結体内部には最大 5 μm 程度の空孔（図 6-2 中黒点部分）が点在しており、これらはイオン伝導に寄与しない内部構造の一つである。また、アルキメデス法により測定した焼結体サンプルの密度は単結晶サンプル対し約 10%程度低かった。単結晶の密度は真密度に相当する値であると考えられるが、焼結体サンプルは反射電子像による組織観察において粒界等に明らかな間隙が存在しないため、組織内に確認された空孔が単結晶サンプルに比して約 10%密度が低かった主な原因であると考えられる。

図 6-3 に Li 組成 $x=0.07$ 焼結体サンプルの組織観察結果と EBSD による結晶方位マッピング結果を示す[5, 6]。

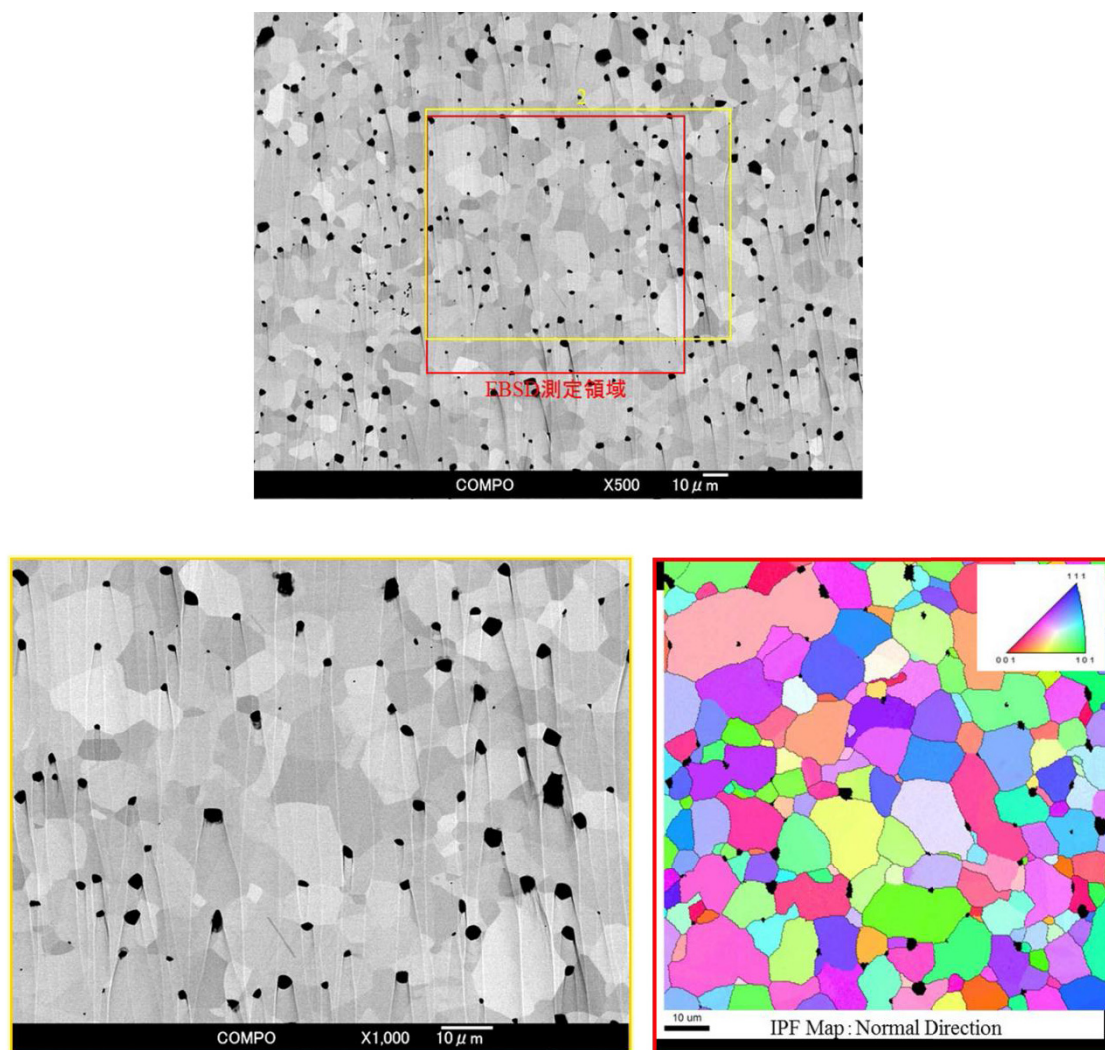


図 6-3 LLNbO ($x=0.07$) 焼結体の断面組織観察と EBSD による結晶方位マッピング (図中黒点は空孔)

図 6-3 より、焼結体の結晶組織は一様であり、EBSD によりその一部の結晶粒の方位を解析した結果、LLNbO 焼結体の結晶粒方位はランダムで特に配向している状態は観察されない。そのため、イオン伝導においては測定電極間で、単結晶の三方位平均に近い状態のイオン伝導度になるものと考えられる。

図 6-4 に平均粒径測定为例として Li 組成 $x=0.07$ 焼結体の反射電子

像による組織観察像を画像解析により結晶粒径分布解析した結果を示す。

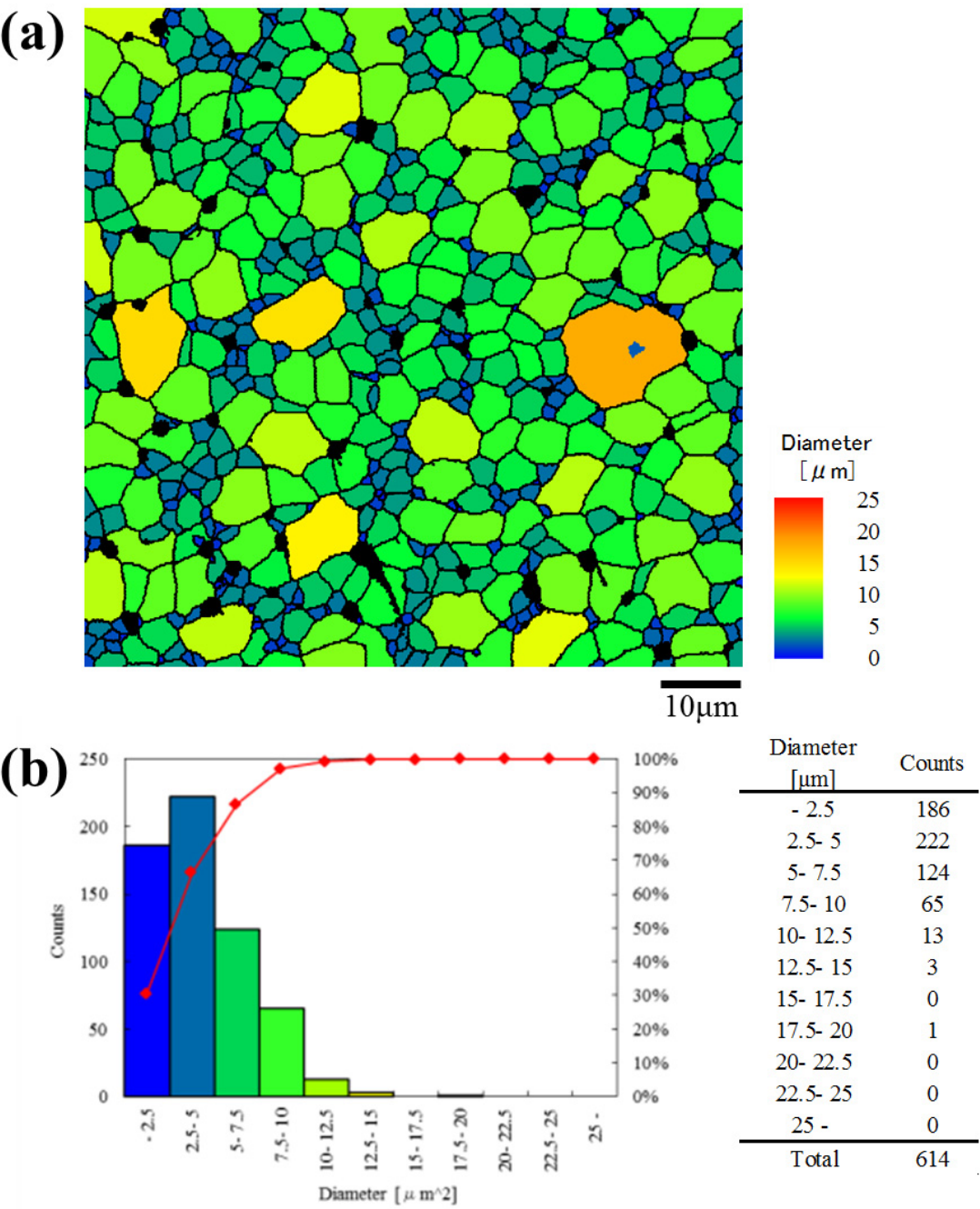


図 6-4 LLNbO 焼結体の平均粒径測定

図 6-4(a)は反射電子像のコントラストを調整し粒界を明瞭化し、この画像解析により確定した個々の結晶粒の面積を測定しそれを円換算した結果を色識別表示した画像である。図 6-4(b)は測定画像中の粒径分布を示したもので、この結果より平均結晶粒径を求めた。なお、図 6-4 断面組織観察により確認された空孔部分（黒色部分）は除外した平均粒径である。この平均粒径測定結果は表 6-1 に示す。図 6-4(a)結晶粒径の色識別から焼結体サンプルは比較的その粒径が揃っていることが確認できた。本実験で作製した Li 組成 $x=0.04$ 、 0.07 、 0.15 の三つのサンプルの平均粒径は約 $4.5\sim 4.8\mu\text{m}$ と揃っており、Li 組成の違いによる大きな平均粒径の差はなく、焼結条件が同じであれば、ほぼ同等の焼結体構造が得られるものと考えられる。以上の結果から、イオン伝導度測定サンプルとして作製した LLNbO 単結晶サンプルと比較材として作製した LLNbO 焼結体サンプルはその密度が 10%程度低いが、組成的に同等であり、焼結体サンプルの平均粒径は全ての組成で $4.5\sim 4.8\mu\text{m}$ とほぼ同様の組織状態のサンプルを作製できたことが確認できた。

6-3-2 LLNbO 単結晶と焼結体のイオン伝導測定結果

6-2-1 にて作製したイオン伝導度測定用 LLNbO 単結晶および焼結体サンプルの Li 組成とイオン伝導度の関係および活性化エネルギーの関係を図 6-5 に示す。

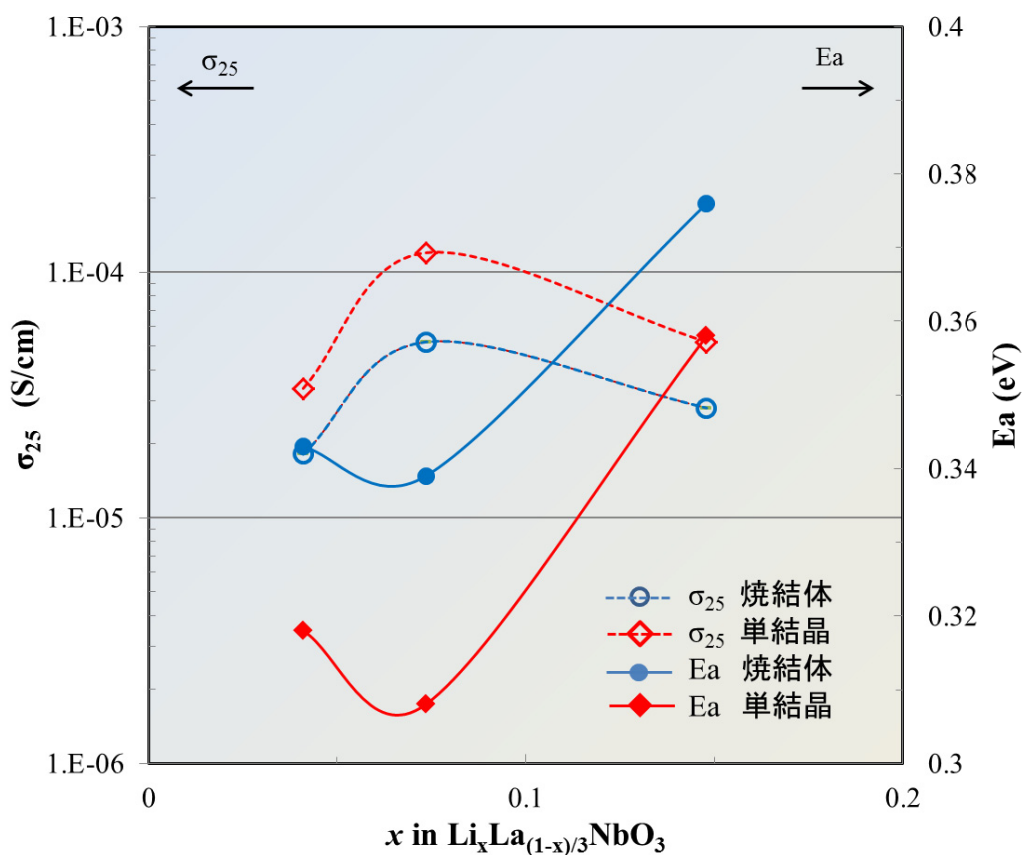


図 6-5 LLNbO 単結晶および焼結体の Li 組成とイオン伝導度および活性化エネルギーの関係

Li 組成に対するイオン伝導度と活性化エネルギーは単結晶、焼結体ともにほぼ同傾向を示し大きな違いは見られなかった。イオン伝導度において単結晶サンプルは焼結体サンプルに比して約 3 倍のイオン伝導度を示し、測定した三組成の中では $x=0.07$ におけるイオン伝導度が最も大きく、この時の単結晶サンプルのイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 、焼結体サンプルは $4.0 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ であった。単結晶、焼結体サンプルともに Li 組成 $x=0.04$ および 0.15 のイオン伝導度は $x=0.07$ より低下する傾向が見られた。このような Li 組成に対するイ

オン伝導度の傾向は 5-3-1 における単結晶のイオン伝導度測定結果と合致していた。Li 組成に対する活性化エネルギーの増減傾向も単結晶、焼結体サンプルともに同様に、イオン伝導度が最も高い $x=0.07$ が最も低く、 $x=0.04$ および 0.15 の活性化エネルギーは $x=0.07$ に比して大きくなる傾向が観察された。Li 組成とイオン伝導度との関係は明らかに LLNbO 中の Li イオンの動きやすさに関係していると思われるが、 $x=0.15$ の活性化エネルギーは $x=0.04$ より大きく単結晶サンプルにおける活性化エネルギーは約一桁以上異なる。このようなイオン伝導度と活性化エネルギーの大きさが相対的な関係にならなかったことは、主に固体電解質材料中のキャリア、すなわち伝導する Li イオン量の影響があるのではないかと推察される。結晶構造的には活性化エネルギー、すなわち Li イオンの初動時のエネルギーは Li 組成 $x=0.10$ 以上で上昇する傾向であるが、イオン伝導度に寄与する Li イオンは増えるため、イオン伝導度が活性化エネルギーの増大に伴って大きく低下しなかったのではないかと考えられる。

6-3-3 イオン伝導特性

同一の Li 組成の LLNbO 単結晶サンプルと焼結体サンプルのイオン伝導度を比較した結果、焼結体サンプルのイオン伝導度が単結晶に比して低下する結果であった。これは材料構造に起因していると考えられる。両者の大きな構造的相違は多結晶組織と結晶粒界の有無である。単結晶は粒界のない単一組織であるためイオン伝導は、全てバルク伝導である。そのため LLNbO 単結晶におけるリチウムイ

オン伝導は粒内律速であると結論できる。次に焼結体であるが、これはすでに稲熊らの研究[7]で、焼結体内部の結晶粒内の抵抗および結晶粒界の抵抗の存在は報告されており、材料によっては交流インピーダンス測定周波数によりそれらを切り分けることが可能であるが、周波数帯が重なり、分離が無理な材料も多い。

図 6-6 に同組成 ($x=0.07$) 同じ試料厚さ ($t=0.8\text{mm}$) の LLNbO 単結晶および焼結体サンプルの Cole-Cole plot (25°C) をそれぞれ示す[5, 6]。

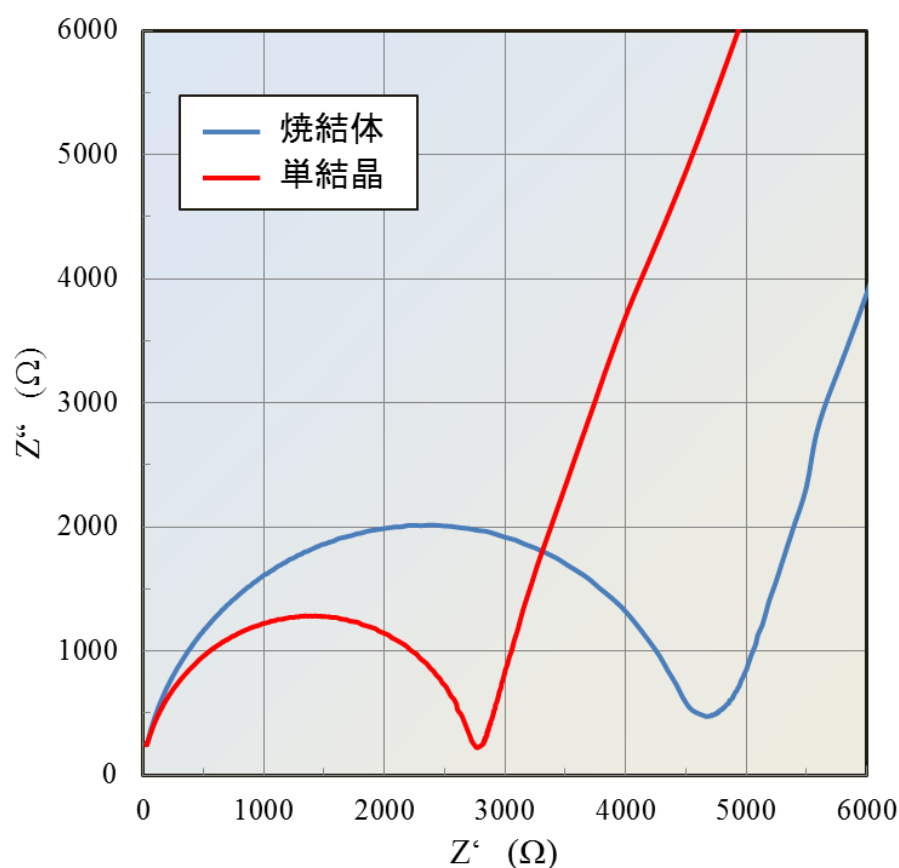


図 6-6 LLNbO ($x=0.07$) 単結晶および焼結体の Cole-Cole plot

図 6-6 より、単結晶サンプルの Cole-Cole plot は、ほぼ完全に近い半円弧であるのに対し、同じ厚さである焼結体サンプルは、その全

体抵抗が大きいだけでなく、円弧が少し x 軸方向に伸び、 y 軸方向につぶれた形状であり、二成分以上の異なる抵抗が存在することが示唆された。

図 6-7 に焼結体のイオン伝導の模式図を示す。

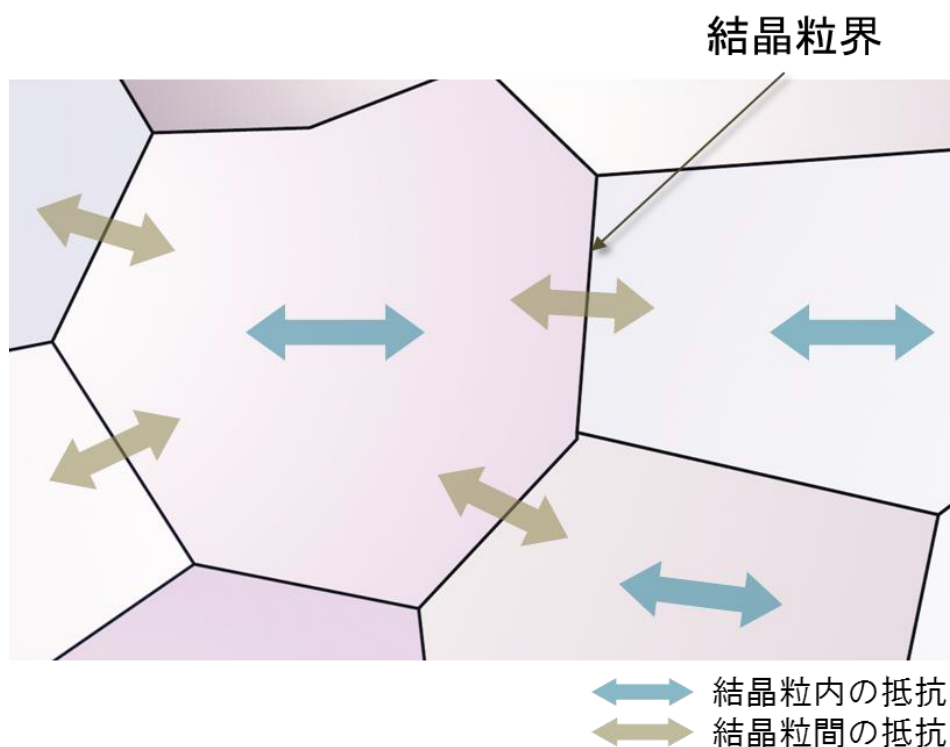


図 6-7 焼結体内部のイオン伝導度抵抗成分

焼結体は図 6-7 の模式図の様に微細な結晶粒の集合体であり、その結晶粒間が粒界である。図中、左右方向の伝導を考えた場合、物質固有の結晶粒内のバルク抵抗 (R_b) と結晶粒から結晶粒へイオンが伝わる粒界を経る抵抗、すなわち結晶粒間抵抗 (R_{gb}) が構造上存在する。これに電極での分極抵抗の総和が全抵抗となる。そのため単結晶に比して、少なくとも R_{gb} が余分に存在し、図 6-6 のように同じ Li 組成、同じ厚さの LLNbO の単結晶に比して焼結体は全体抵抗が

R_{gb} 分大きくなり、結果、イオン伝導度が低下したものと考えられる。すなわち焼結体サンプルでは粒内→粒間→粒内というようにイオン伝導が進行するため、Li イオン伝導に対して結晶粒界の存在が全抵抗の増大に大きく影響していると考えられる。なお、粒界中を伝わるイオン伝導が存在する可能性は否定できないが、粒界のない単結晶のイオン伝導が、粒界のある焼結体より高いことから、粒界を伝わる伝導は存在していたとしても全イオン伝導に対する寄与は非常に小さいと考えられる。

次に、Li 組成 $x=0.07$ の(111)面加工により作製した単結晶および焼結体サンプルの試料厚さと抵抗値の関係を図 6-8 に示す[5, 6]。

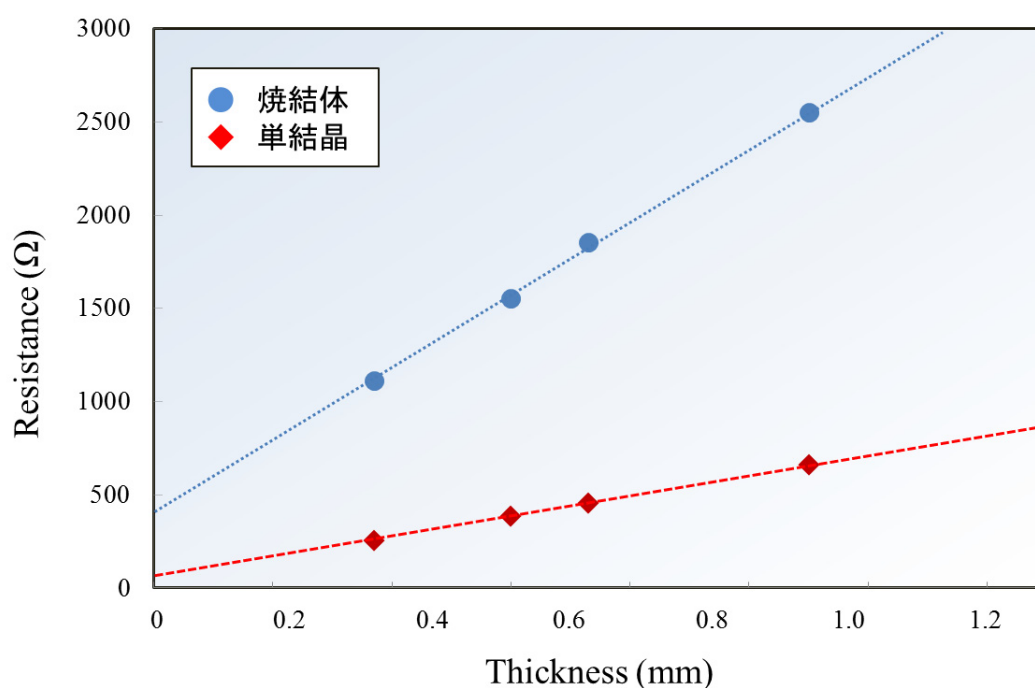


図 6-8 LLNbO ($x=0.07$) 単結晶 ([111]方向) および焼結体の試料厚さと抵抗の関係

全抵抗と試料厚さの関係は、図 6-8 に示したように焼結体と単結晶でその傾きが約 3.5 倍程度異なるものの、明確な直線関係があることがわかる。単結晶サンプルはその材料内部が単一構造であるため厚さに対してその抵抗がほぼ完全に比例している。焼結体サンプルも厚さに対して一定の比例関係を示すことから、その厚さに比例する結晶粒の数とそれに相対する粒界がイオン伝導に対する主な抵抗要因であると推察される。ここで LLNbO ($x=0.07$) の材料自体の抵抗 (R_b) の厚さに対する変化は、今回測定した LLNbO 単結晶サンプルで近似できると考えると、LLNbO 焼結体サンプルの R_{gb} は同一の厚さにおける単結晶と焼結体の抵抗値の差に近似すると予想できる。そのことから、焼結体サンプルの全抵抗の約 70% が R_{gb} であると考えられ、LLNbO 焼結体におけるリチウムイオン伝導は粒界律速である。LLNbO 焼結体はまた、図 6-8 の単結晶および多結晶焼結体の厚さと抵抗値の関係は、その近似線が最終的に 0 点に帰着しない。この y 軸との接点となる抵抗値の値は電極－固体電解質間の界面抵抗であると考えられ、その値は、単結晶サンプルで 50Ω 多結晶焼結体サンプルで 380Ω となり、この電極界面の抵抗は両者で約 7 倍の差があることがわかった。これは、5-2-1 の EBSD で確認されているように、焼結体サンプルが等方的な結晶組織であり、電極との界面における焼結体表面の方位はあらゆる方位からなるため、電荷移動に寄与しないまたは電荷移動抵抗が高い結晶面の結晶粒が存在しているためではないかと考えられる。

以上のことから、焼結体サンプルはその平均粒径が約 $4.5\mu\text{m}$ で一様な結晶組織から成り、結晶粒界部に明らかなミクロ的欠陥要素は

ない状態であったが、材料の構造上存在する結晶粒界は、イオン伝導に対して、結晶粒内のバルク抵抗より大きい抵抗を有する構造であることが確認された。そのため単一組織、粒界レス構造である単結晶の全抵抗に比して焼結体の抵抗が増大する主な要因は結晶粒界であると結論できる。さらにはイオン伝導にまったく寄与しない空孔の存在もあり、イオン伝導度が同組成、同サイズの単結晶に比して約 1/3 になったものと考えられる。

6-3-4 焼結体による固体電解質の設計指針

以上の結果より、LLNbO 焼結体はそのイオン伝導度が粒界律速であり、焼結体における結晶粒界はその数に比例して材料のイオン伝導度を低下させる要因である。そのため、本実験で作製した粒界の無い単結晶を第 5 章で明らかとなった[100]、[010]方向に使用することで最も高いイオン伝導度を有効的に利用できると言える。しかしながら単結晶を固体電池に利用するためには必要量の供給や単結晶加工の難しさ、そして総合的なコスト面を考えた場合、現状で現実的とはいえない。したがって焼結体の様に比較的簡便な方法で作製可能な材料でこれらの知見を考慮した材料設計が有効であると考えられる。その一つの方法として、図 6-9 の様に、イオン伝導方向を横切る結晶粒界を極力排除した材料を作製できれば、固体電解質材料のバルク伝導のみを利用できる。さらには、この個々の結晶粒を最もイオン伝導度が低い[001]方向を除外した結晶方位に制御できれば、単結晶とほぼ同じイオン伝導度をとることが可能になる。

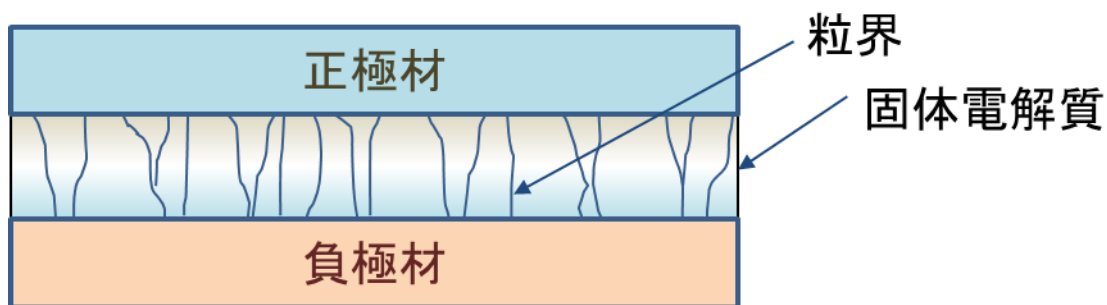


図 6-9 多結晶体における理想的な固体電解質材料の状態

しかしながら、これを実現する方法を今回の研究結果のみで提案できるものではないが、単結晶でなくともキャストリング等による一方方向凝固組織を有する材料等でも十分、高 Li イオン伝導性材料とできる可能性があると考えられる。

今回、LLNbO 単結晶を育成し初めてそのバルクイオン伝導度を明らかにした結果、LLNbO 焼結体における粒界のイオン伝導に対する抵抗を明らかにできた。LLNbO 焼結体の粒界抵抗は全体の約 70% であり、粒界抵抗を含むイオン伝導度は 10^{-5}Scm^{-1} 程度である。一方、バルク抵抗と粒界抵抗が区別されている材料は、これまで稲熊[5]らによる LLTO だけであるが、この LLTO における粒界抵抗はバルク抵抗の約数十倍以上と報告されており、粒界抵抗を含む焼結体のイオン伝導度は LNbO と同じ 10^{-5}Scm^{-1} 程度である。この結果から、同じペロブスカイト型の固体電解質材料でありながら、その焼結体における粒界抵抗は LNbO と LLTO で約 20 倍異なることになる。このことより、結晶粒界を経る際のイオン伝導の抵抗は一概に近似する訳ではなく、材料により異なることが示唆される。このため、焼結体におけるイオン伝導度はそのバルク抵抗と粒界抵抗の内訳を

明らかにし、そのメカニズムを研究していくことが今後の固体電解質材料の設計における重要な要素であると考えられる。その一つの研究手法として、バルク単結晶を用いた研究は非常に有用であると言える。

6-4 本章のまとめ

第 6 章では、全固体電池の実装材料として最も一般的に考えられている焼結体材料の構造がイオン伝導度に及ぼす影響を明らかにするため、LLNbO 単結晶と同じ Li 組成の LLaNbO 焼結体を作製し、両者の材料構造詳細とそのイオン伝導度を比較することで、材料構造の違いが固体電解質 LLaNbO おける Li イオン伝導に及ぼす影響を調べた結果を述べるとともにそのイオン伝導度メカニズムを考察した。

(i) LLaNbO 焼結体の組織は多角形の結晶粒から成り、その結晶粒界は間隙の無い直線的な粒界であることが確認された。また、その平均結晶粒径は約 $4.5\mu\text{m}$ であった。

(ii) 同組成の LLaNbO 単結晶のイオン伝導度は焼結体の約 3 倍で、材料の構造上存在する焼結体の結晶粒界の影響が示唆された。

(iii) 同組成の LLaNbO 単結晶および焼結体を用いてその抵抗の厚さ依存性を測定した結果、結晶粒界の抵抗が全抵抗の約 70%以上あることが確認された。

(iv) LLaNbO 単結晶がイオン伝導測定可能であったことおよび焼結体より高イオン伝導度であったことから、LLaNbO 焼結体のイオン伝導度は粒界律速であると結論できた。

(v) LLaNbO 焼結体の電極界面抵抗は単結晶の約 7 倍であった。

以上、同組成の LLaNbO 単結晶と焼結体した結果、焼結体における粒界のイオン伝導に対する抵抗を明らかにできた。第 7 章で LLaNbO 単結晶育成とそのイオン伝導特性について総括する。

6-5 参考文献

- [1] A. Belous, E. Pashkova, O. Gavrilenko, O. V'yunov, L. Kovalenko, Solid electrolytes based on lithium-containing lanthanum metaniobates and metatantalates with defect-perovskite structure, *Ionics*. 9 (2003) 21-27.
- [2] S. García-Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, Lithium-ion conductivity in the novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ solid solution with perovskite-related structure, *Solid State Ionics*. 116 (1999) 11-18.
- [3] M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Relationship between the Li ionic conduction and the local structures in $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)/3}\text{NbO}_3$, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 4227-4229.
- [4] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Nakayama, Ionic conduction of lithium for Perovskite-type compounds $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 206-210.
- [5] 駒澤晴輝、藤原靖幸、太子敏則、干川圭吾、小浜恵一、固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の結晶組織とイオン伝導性の関係 2014 年電気化学秋季大会、1C25, 2014.
- [6] 駒澤晴輝、藤原靖幸、太子敏則、干川圭吾、小浜恵一、固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ のイオン伝導特性 第 45 回結晶成長国内会議、21aB01, 2015.
- [7] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.* 86 (1993) 689-693.

第 7 章

研究総括および結論

近年、CO₂による地球温暖化進行が顕著になり、その抑制は世界的な環境問題として大きなテーマになった。そのため化石燃料を大量に消費する社会から自然エネルギーである太陽光、風力等を活用する再生可能エネルギーの積極的利用促進による低炭素社会実現への動きが加速している。この低炭素社会実現に大きな貢献を期待されるデバイスの一つが電気エネルギーを蓄えられる高性能な二次電池の実現である。現在、世界中で使用され、私達の生活に欠かせなくなった携帯電話、スマートフォン、デジタルカメラ、ノート PC など携帯機能を重視したこれらの電気製品は小型軽量でありながら、従来の二次電池に比して高容量であるリチウムイオン二次電池の開発と性能向上がその普及に大きく貢献した。そのリチウムイオン二次電池は昨今のエネルギー、環境問題の観点から電気自動車や夜間電力貯蔵などに利用拡大が進み、更なる高容量化に加え、高い安全性、高寿命が求められるようになった。そのような期待や問題解決に応える可能性として、リチウムイオンのみを伝導する固体電解質材料を用いて有機電解液を使用しない全固体電池が考案された。使用される電池材料が全て固体からなるこの全固体電池は、不燃性の材料で構成されるため安全性はもとより、高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池としてその開発が期待されている。ただしその実現化には、高イオン伝導度を発揮する固体電解質材料の開発、低抵抗で良好な電極－電解質の固体－固体界面の研究は必須である。一方で、これらの研究の基礎となる例えば固体電解質のイオン伝導メカニズムや、個々の電池材料の基本物性などに未解明の部分が多く残されている現状である。そこで材料の諸性質をよく示す電池材

料のバルク状の単結晶を得ることが可能になれば、電池研究における様々な知見を得るための標準的な研究素材として様々な電池材料における未解明な物性やメカニズム解明の重要アイテムとなりうると思った。

本論文では過去に報告の無い、全固体電池に必須材料である固体電解質材料の単結晶育成を目的とし、ペロブスカイト型固体電解質材料 LLNbO の一方向凝固法による単結晶育成を行った。その結果、直径 20mm、長さ約 100mm サイズのバルク状単結晶育成に世界で初めて成功した。そして得られた LLNbO 単結晶を用いてそのイオン伝導度測定を行い、Li 組成とイオン伝導の関係を調べるとともに、LLNbO のイオン伝導度異方性の関係を初めて測定した。さらには LLNbO 焼結体とイオン伝導度を比較し、焼結体の結晶粒界がイオン伝導におよぼす影響を明らかにした。

本論文の各章について、その検討事項と結果および結論を以下に述べる。

(1) 第 1 章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成について示した。

(2) 第 2 章では LLNbO 単結晶育成に必要な LLNbO の熱物性を調べるため、その出発材料となる LLNbO の単相合成方法を検討し、新たな熱合成プロセス $x\text{LiNbO}_3 + (1-x)/3\text{LaNb}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ を考案した。その結果、任意の Li 組成で LLNbO の単相合成および

焼結体の作製を可能にした。そして、合成した LLNbO を用いて熱分析および融解時の現象解析を行った。その結果、LLNbO は融解－凝固過程においてその一部が分解し

LLNbO \rightarrow LLNbO + LaNbO₄ + LiNbO₃ となることが明らかになり、凝固時に異相を伴って凝固することがわかった。

(3) 第 3 章では、第 2 章で LLNbO 単相焼結体を用いて得られた熱分析結果の知見をもとに、LLNbO 単相原料を用いて一方向凝固法による LLNbO 単結晶育成条件を検討した。その結果、成長速度 0.70～0.80mm/h で ϕ 20mm のバルク状 LLNbO 単結晶育成を可能にした。さらに LLNbO 単結晶の欠陥要素を解消する新しい傾斜温度分布を利用した LLNbO 単結晶育成方法を考案し、LLNbO 単結晶部に析出する微量の異相成分を偏在化させ、異相混在部分のない高品質な LLNbO 単結部分をより多く育成することを可能にした。

(4) 第 4 章では、第 3 章の LLNbO 単結晶育成実験で得られた LLNbO 結晶インゴットおよび LLNbO 単結晶のキャラクタリゼーションを行った。その結果、一方向凝固法により得られた LLNbO 結晶インゴットの成長状態を明らかにし、LLNbO 結晶インゴットは第 2 章では解らにならなかったもう一つの異相成分を含む三つの領域、領域 I - LLNbO+LaNbO₄、領域 II - LLNbO+LiNb₃O₈、領域 III - LLNbO+LiNbO₃ に分かれ結晶成長が進行することがわかった。また、得られた LLNbO 単結晶の組成分析および結晶方位解析を行い、得られた単結晶の化学組成を明らかにするとともに、LLNbO 単結晶の成

長方位を明らかにした。さらに、TEM による LLNbO 単結晶の微構造解析を行い、LLNbO 単結晶を用いて初めて解析された特徴的な微構造を報告した。最後に得られた LLNbO 単結晶を用いて LNbO の経時的变化についても調べた。

(5) 第 5 章では、単結晶育成実験にて得られた LLNbO 単結晶を用いてそのイオン伝導度の測定を行い、Li 組成とイオン伝導度の関係を調べ、LLNbO のバルク伝導体のイオン伝導度測定結果を初めて報告した。さらには LLNbO 単結晶の結晶方位解析を行い LLNbO 単結晶(100)、(010)、(001)ウエハをそれぞれ作製し、そのイオン伝導測定を行い、LLNbO の[100]、[010]、[001]方位におけるリチウムイオン伝導異方性を初めて測定した。その結果 LLNbO の伝導度異方性は $[100]=[010]>[001]$ の関係であることが明らかとなり、そのイオン伝導度は Li 組成 $x=0.08$ において[100]、[010]方向は[001]方向に比して約 10 倍で、 $3.6 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であることを報告した。

(6) 第 6 章では、全固体電池の実装材料として最も一般的に考えられている焼結体の材料構造がイオン伝導度に及ぼす影響を明らかにするため、LLNbO 単結晶と同じ Li 組成の LLNbO 焼結体を作製し、両者の材料構造とそのイオン伝導度を比較することで、材料構造の違いが LLNbO おける Li イオン伝導に及ぼす影響を調べた。その結果、同組成の LLNbO 単結晶は焼結体のイオン伝導度の約 3 倍であり、焼結体の結晶粒界における抵抗は全体抵抗の約 70%以上に相当することを明らかにした。

(7) 第 7 章では、本研究を総括し、結論を述べた。

本研究では、LLNbO のバルク状単結晶育成を可能にし、その単結晶を用いて Li 組成とイオン伝導度の関係やこれまで実測例のない、イオン伝導異方性を測定可能にした。その結果 LLaNbO は一致溶融の比較的単結晶育成が容易な材料ではなく、複数異相をとまう非一致溶融の物質であり、その単結晶育成には幾つかのアイデアが必要であったが、融液からのバルク単結晶育成は可能であることが確認できた。さらには粒界のないバルク状 LLaNbO 単結晶は、イオン伝導測定が可能であり、その値は粒界を有する焼結体に比して、高いイオン伝導度を示し、焼結体構造における結晶粒界はイオン伝導に対して、材料内部で高い抵抗要因となるものであることがわかった。さらには一定の結晶方位と均一な組織からなる LLaNbO 単結晶の結晶方位解析により、(100)、(010)、(001)面の単結晶ウエハを作製し、これを用いて[100]、[010]、[001]方向におけるイオン伝導測定を行った。その結果、[001]方向のイオン伝導度に対して[100]、[010]方向のイオン伝導度は約 10 倍で、LLaNbO の伝導度異方性は $[100]=[010]>[001]$ であることを明らかにした。また、このバルク単結晶を用いた微構造解析により LLaNbO の変調構造が明らかとなり、今後、イオン伝導度との関係が解れば、未解明である伝導メカニズムに迫れる可能性もある。さらに、単一構造であることを用いて、今後、活物質との固体－固体界面の研究に利用されることも大いに期待できる。

このように、LLaNbO 単結晶を得られたことにより、これまで解析

や実測が不可能であった知見を得ることが可能になることから、固体電解質材料のバルク単結晶育成研究は基礎研究素材として、電池研究における課題克服に有用な研究材料であると結論できる。今後、電池材料の基礎物性、基本特性はもとよりメカニズム解明研究の基盤材料とすべく、固体電解質材料のみならず活物質材料も含めた更なるバルク単結晶育成研究を行う予定である。

研究実績

本論文審査に関係する査読付き論文

1. Yasuyuki Fujiwara, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method, J. Crystal Growth 433 (2016) 48–53.
2. Yasuyuki Fujiwara, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, Hideki Iba, Anisotropy of ionic conduction in single-crystal $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ solid electrolyte grown by directional solidification, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 090306-1-4.

本論文に関係する論文

1. Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Yumi H. Ikuhara, Yasuyuki Fujiwara, Shunsuke Kobayashi, Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, Hideki Iba, Yuichi Ikuhara, Cation ordering in A-site-deficient Li-ion conducting perovskites $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 3351-3359.
2. Xiaobing Hu, Shunsuke Kobayashi, Yumi H. Ikuhara, Craig A. J. Fisher, Yasuyuki Fujiwara, Keigo Hoshikawa, Hiroki Moriwake, Keiichi Kohama, Hideki Iba, Yuichi Ikuhara, Atomic Scale Imaging of the Microstructural Variation of Solid Electrolyte $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.13$), Acta Materialia 123 (2017) 167-176.

海外会議における発表

口頭発表

1. Yasuyuki Fujiwara, Keigo Hoshikawa, Keiichi Kohama, Single-Crystal Growth of Solid Electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ by Unidirectional Solidification Method, 39th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-39), Invited.

国内学会における発表

口頭発表

1. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、齋藤俊哉、垂直ブリッジマン法 (VB 法) による $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の単結晶成長、第 42 回結晶成長国内会議、10AB03, 2012.
2. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、一方向凝固法による $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ (ニオブ酸ランタンリチウム) の単結晶成長、2013 年電気化学秋季大会、特 2E23, 2013. 特別招待講演.
3. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、一方向凝固 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ における傾斜温度分布の効果、第 43 回結晶成長国内会議、07AA04 2013.
4. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 単結晶成長とそのイオン伝導特性 2014 年電気化学秋季大会 1C24, 2014.
5. 駒澤晴輝、藤原靖幸、太子敏則、干川圭吾、小浜恵一、固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の結晶組織とイオン伝導性の関係 2014 年電気化学秋季大会、1C25, 2014.

6. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 単結晶のイオン伝導性 第 44 回結晶成長国内会議、06aC09, 2014.
7. 藤原靖幸、干川圭吾、小浜恵一、中西真二、 LiMnPO_4 単結晶育成、第 45 回結晶成長国内会議、21aB01, 2015.
8. 駒澤晴輝、藤原靖幸、太子敏則、干川圭吾、小浜恵一、固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ のイオン伝導特性 第 45 回結晶成長国内会議、21aB01, 2015.
9. フィッシャー クレイグ、桑原 彰秀、幾原 裕美、森分 博紀、藤原靖幸、干川 圭吾、小浜 恵一、幾原 雄一、固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 中のリチウムイオン伝導度へ及ぼす変調構造の影響 第 56 回電池討論会、2F23, 2015.

本発明に関する特許

1. ペロブスカイト構造の固体電解質単結晶及びその製造方法
出願番号 PCT/JP2013/073184 (日本), 出願日 2013 年 8 月 29 日、外国出願 CN104583469A, EP2891731A1, EP2891731A4, US20150244021.
発明者: 藤原靖幸、干川圭吾
2. 単結晶製造装置
特願 2017-039286 (日本), 出願日 2017 年 3 月 2 日
発明者: 干川圭吾、藤原靖幸、小浜恵一、中西真二、小林拓実、大葉悦子、

謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、終始全面的なご協力と懇切丁寧なご指導、ご助言を頂きました信州大学環境・エネルギー材料科学研究所の太子敏則准教授に謹んで感謝申し上げます。

本論文の審査にあたり、信州大学カーボン科学研究所の橋本佳男教授、工学部物質化学科の新井進教授、工学部電気電子工学科の番場教子准教授には、大変有益なご指導とご教授を頂きました。学習院大学理学部化学科の稲熊宜之教授には専門的な視点より本論文を審査して頂きました。ご多忙の中、お時間を割いていただきまして、心より感謝申し上げます。

そして、信州大学工学部機能性単結晶材料創製と応用共同研究部門の干川圭吾特任教授には、本論文の作成機会を与えていただいたのみならず、本研究に関してその研究環境の構築、遂行のサポートと本論文の執筆にあたり、単結晶育成の高度な専門性に基づいた議論とご指導を賜りました。ここに甚謝申し上げます。

社会人学生として、研究を進めることができましたのも、トヨタ自動車株式会社電池技術・研究部、射場英紀部長、小浜恵一主幹、中西真二 CPE、蛇川育稔元室長（現トヨタ中研）および横石章司元 SSE のご理解と多大なご支援があつてこそのものでした。ここに、心より深謝申し上げます。またトヨタ自動車株式会社電池技術・研究部 電池研究室 M6P、ほかの関係者の方々にも厚く感謝申し上げます。

本研究に関する構造解析研究を推進するにあたり、一般財団法人
ファインセラミックスセンターの幾原裕美主任研究員、幾原雄一客
員主管研究員、森分博紀主席研究員、高翔研究員、小林俊介研究員、
胡肖兵研究員はじめ関係者の方々にも厚く感謝いたします。また、
単結晶の分解析等にご協力いただきました株式会社コベルコ科研の
井戸秀和氏、北原周氏 松原智行氏はじめ多くの方々に心より御礼
申し上げます。

本研究の結晶加工、装置開発、原料作製等にご協力いただきまし
た株式会社セラテックジャパン、テクノサーチ株式会社、日下レア
メタル、株式会社アサヒメタル商事の方々にお世話になりました心
より御礼申し上げます。

本研究の実験を共に行って頂きました信州大学の駒澤晴輝氏、齋
藤義一氏、安斎義春氏、前原隆氏、児玉早春氏、瀬在知映子氏、手
塚とし子氏および干川研究室、太子研究室の皆様に変感謝いたし
ます。信州大学工学部白川達男特任教授、カイン工業株式会社の
堀豊会長とそのほかの関係者の方々にも深く感謝致します。

最後に本研究の遂行と本論文の執筆には家族の理解と協力により、
成し遂げることができました。支えてくれた家族に感謝致します。