

元素置換した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ガーネットにおける Li サイト占有率調査

日本特殊陶業株式会社 研究開発本部 金子雅英

1. Introduction

固体電解質にセラミックスを用いた全固体 Li イオン二次電池は、従来の電解液を使用する電池と比べて発火や液漏れの心配がなく、安全で小型化が可能というメリットがある。酸化物系 Li イオン伝導性固体電解質の一つである $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、Li 金属や硫黄など高容量な電極を使用できる可能性があり、高エネルギー密度化が期待される材料として注目されている。

LLZ は概ね 550°C を境に結晶構造が変化し、高温域では高温立方晶が、低温域では正方晶が安定である。正方晶 LLZ は高温立方晶 LLZ と比べてイオン伝導率が 2~3 桁低いため、高温立方晶 LLZ の安定温度域を室温まで拡大することが課題となっている。高温立方晶 LLZ の安定温度域の低温化には元素置換が有効であり、Al, Ta, Nb 等を微量添加することで室温において立方晶が安定化することが報告されている^{[1][2][3]}。しかしながら、得られた室温立方晶 LLZ は高温立方晶 LLZ と比べてイオン伝導率が劣ることから、さらなるイオン伝導率向上に向けた置換元素の探索が続けられてきた。近年、Mg および Sr を LLZ に共置換することでイオン伝導率が大幅に向上することが明らかになり、LLZ 系固体電解質の実用化に期待が高まっている。

LLZ に添加した Mg および Sr は、イオン半径の観点から Mg は Li サイトに、Sr は La サイトに置換していることが推測される。これまでに行った XRD 測定から、Sr を添加すると結晶格子が伸長すること、また、Mg を添加すると室温における結晶構造が正方晶から立方晶へ変化することを確認している。この結果は、添加した Mg および Sr がそれぞれ異なるメカニズムによりイオン伝導率の向上に寄与していることを示唆するものの、置換サイトの特定やそれぞれの元素の効果を明らかにするには至っていない。

そこで本課題では、元素置換によるイオン伝導率向上メカニズムを明らかにするため、イオン伝導率に影響を与える Li サイト占有率を求めことを目的とし、中性子回折による結晶構造解析を行った。

2. Experiment

元素置換の効果を個別に検討するため、LLZ に対し Sr のみを置換した試料 (LLZ-Sr, 組成: $\text{Li}_{7.25}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) を固相反応法により作製し、その粉碎粉を測定試料とした。試料は大気中の水分と容易に反応するため、大気非曝露下でバナジウム管に封止し、茨城県材料構造解析装置 iMATERIA/BL20 にて TOF 型中性子回折測定を実施した。解析は Z-Rietveld によるリートベルト解析を行った。解析に際し、Sr は La サイトに置換すると仮定した。

3. Results

図 1 に LLZ-Sr のリートベルト解析結果を示す。回折パターンより、LLZ-Sr の主相は正方晶 LLZ であることが分かった。また、主相中の各 Li サイトにおける Li 占有率は表 1 に示す値に収束した。Sr 置換 LLZ では、16e サイトに Li が入るとともに、32g, 16f, 8a の各サイトの Li が欠損することを示しており、Sr 置換が Li サイト占有率に影響を及ぼし、イオン伝導率の向上に寄与していることが示唆された。

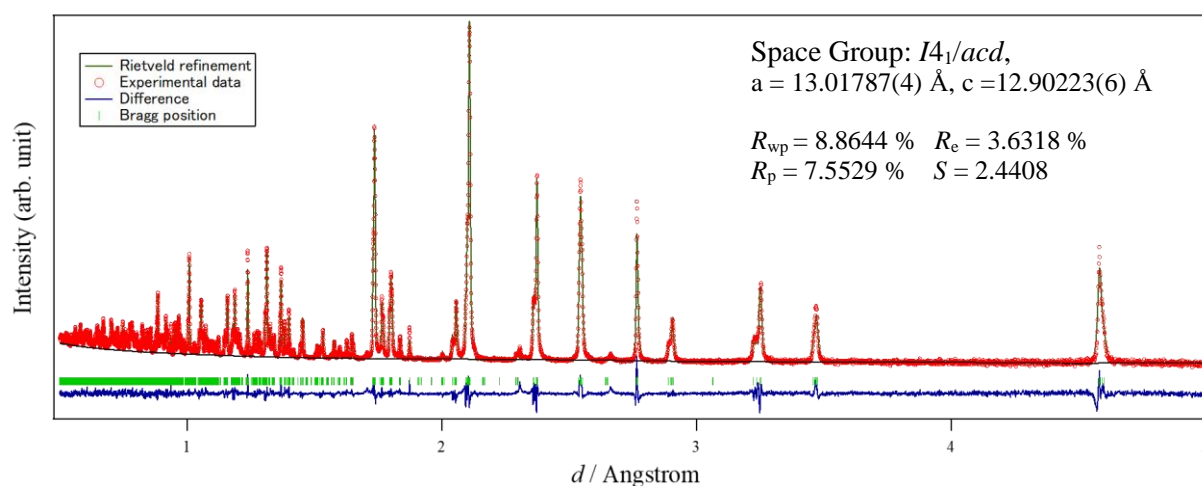


図1 LLZ-Sr リートベルト解析結果

表1. LLZ-Sr における Li サイト占有率

Li サイト	32g	16f	8a	16e
Li 占有率	0.948	0.852	0.879	0.436

4. Conclusion

LLZ に対する Sr 置換により、32g, 16f, 8a の各 Li サイトに欠損が生じることを示唆する結果が得られた。今回の解析結果を基に第一原理計算による Li イオン伝導シミュレーションを実行し、元素置換によるイオン伝導率向上メカニズムを議論する予定である。

参考文献:

- [1] E. Rangasamy, J. Wolfenstine and J. Sakamoto, *Solid State Ionics*, **206**, 28-32 (2012).
- [2] K. Ishiguro, H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A668-674 (2014).
- [3] S. Ohta, T. Kobayashi and T. Asaoka, *J. Power Sources*, **196**, 3342-3345 (2011)