

ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相変態挙動

三重大学大学院工学研究科 ○坂元希美枝

現在、リチウム電池系に用いられる電解質として、安全性、信頼性の観点から固体電解質に注目が集まっている。中でも、酸化物系のガーネット構造を有するリチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)は、2007年にWeppnerのグループのMurugan等によって高いリチウムイオン導電性 ($4.67 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) を示す酸化物として報告された新しい材料である。更に、Li、水分に対して安定であることから、全固体電池や水溶液系電池の保護層・電解質として応用が期待できる。しかしながら、このLLZは焼成温度が高いため、単相を得ることが難しい。また、これまでに報告されている様々な合成条件では、その安定相についても統一的な見解がないのが現状である。これまでの検討でLLZには大きく分けて高温立方晶、低温立方晶、正方晶の三つの相が存在すると考えている。本報告では、LLZに存在する三つの相、高温立方晶、低温立方晶、正方晶の各相変態挙動についての調査結果を発表する。

まず、原料を混合した後、 900°C 、5時間で焼成することで正方晶LLZを合成した。窒素-酸素混合ガス、大気雰囲気中の連続的な温度変化の下で、in-situ X線回折、TG-DTAを用いて三つの相の相関について調査をした。また、交流インピーダンス法により各相変態によるイオン導電率の変化を評価した。

Fig. 1に示す窒素-酸素混合ガス雰囲気in-situ X線回折において、 $650\text{-}700^\circ\text{C}$ で正方晶から立方晶への相変態を確認した。これはDTA、交流インピーダンス測定からも同様に考えられる結果を得ることができた。一方、Fig. 2に示す大気雰囲気条件下のin-situ X線回折では、 $150\text{-}200^\circ\text{C}$ において正方晶から立方晶（低温）の相変態を確認できた。この立方晶は CO_2 の吸蔵による低温相と考えられ、その生成挙動についても報告する予定である。

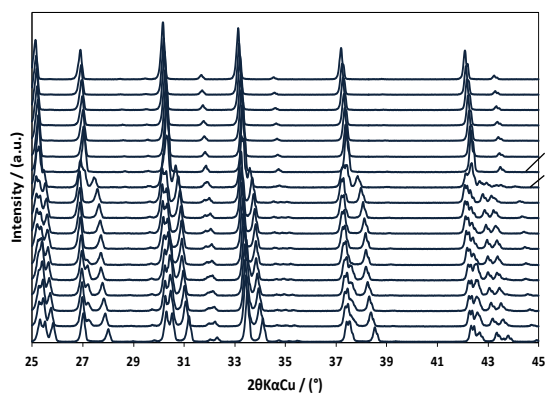


Fig. 1 窒素酸素混合ガス雰囲気条件下
in-situ X線回折スペクトル

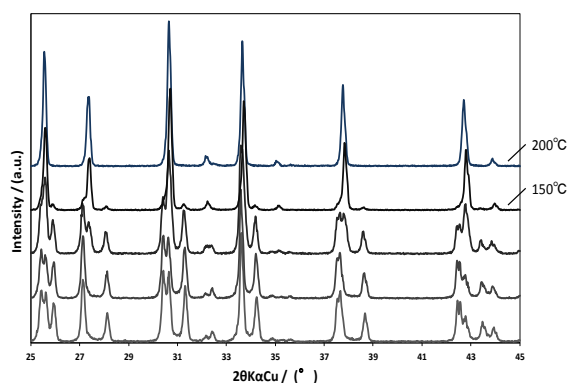


Fig. 2 大気雰囲気条件下
in-situ X線回折スペクトル