

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

三重大院工¹, JSTさきがけ²

○坂元希美枝¹, 松井雅樹^{1,2}, 松田泰明¹, 武田保雄¹, 今西誠之¹

諸言

現在、リチウム電池系の電解質として、安全性に優れる固体電解質が注目されている。その中でも、2007年にMurugan等によって報告されたガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)は、室温で高リチウムイオン導電性 ($4.67 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$) を示し、Liに対して安定であるため、酸化物系固体電解質として最も有望である[1]。しかし、LLZの相関係は複雑であり、高リチウムイオン導電相の合成が困難である。LLZには大きく分けて高温立方晶、低温立方晶、正方晶の三つの異なる相が存在する。本研究では、高温X線回折測定を用いてLLZに存在する三つの相の生成条件と相変態挙動の解明を目指した。

実験・結果

LLZの合成は、固相法で行った。所定のモル比の Li_2CO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 を混合粉砕し、粉末試料を加圧形成した。成型したペレットを窒素雰囲気下で 950°C 、5時間で焼成することで目的物質を得た。その後、窒素-酸素混合ガス、窒素雰囲気中で連続的に温度変化させてin-situ X線回折測定、TG-DTA測定し、LLZの相関係について調査した。

窒素-酸素混合ガス雰囲気中で測定した化学量論組成のLLZのin-situ X線回折パターンをFig. 1に示す。 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ では正方晶から低温立方晶、 450°C 以上で再び正方晶に相転移し、 $650\text{--}700^\circ\text{C}$ で正方晶から高温立方晶へ相転移した。定比の組成では、 650°C での相転移が可逆的に起こり、室温では正方晶LLZが安定であることが判明した。TG/DTAおよびTF-IR測定より、 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ での正方晶から低温立方晶への相転移は CO_2 の吸収が寄与することが分かった。Fig.2にAl置換量に対する $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ の正方晶-高温立方晶相転移温度の変化を示す。LLZへのAl固溶量が増加するにつれて高温立方晶相が低温で安定となることが確認された。高リチウムイオン導電性を示す高温立方晶相の安定化には、Al固溶によるLi組成の最適化が重要であることが提示された。

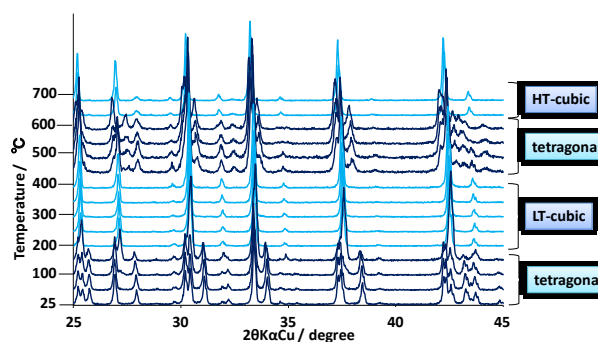


Fig.1 窒素酸素混合ガス雰囲気条件下
in-situ X線回折スペクトル

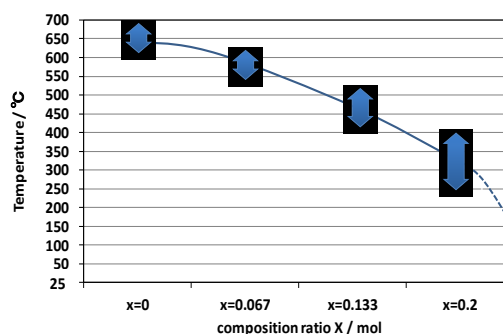


Fig.2 Al添加量に対する $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ の
相変態温度変化のグラフ

[1] R. Murgan, V. Thangadurai and W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 7778-7781