

フラックス法による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の単結晶合成

(三重大学¹, JSTさきがけ²) ○坂井田麻珠¹、松井雅樹^{1, 2}、今西誠之¹

[緒言]

ガーネット型構造を持つLiイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、2007年WeppnerのグループのMuruganらの報告[1]以降、全固体電池用電解質への適用や、Li金属負極の保護層としての利用を目的に研究が行われている。LLZには立方晶と正方晶の二種類の結晶系が存在する事が知られており、Awakaらによって単結晶XRDを用いた結晶構造解析の結果が報告されてきた [2]。しかしながら、最近の研究で、立方晶LLZの生成にはAlの混入が関与していることが明らかになってきており、立方晶LLZの構造解析にはAlの存在を考慮する必要がある。そこで本研究では、フラックス法による立方晶LLZの単結晶合成を行い、単結晶XRDによるAlサイトの特定を試みた。

[実験方法]

単結晶合成の原料に用いる立方晶LLZは固相法により合成した。出発物質には Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 の他、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。得られた立方晶LLZを原料として、フラックス法による単結晶合成を行った。フラックスには、 Li_2CO_3 と K_2CO_3 を混合して使用した。得られた単結晶を用いて単結晶XRDによる構造解析を行った。

[結果と考察]

まずフラックスに Li_2CO_3 を用いた場合、得られた単結晶は正方晶LLZであった。これはLi過剰雰囲気によりAlの脱離が起こる事によるものと考えられる。そこで、フラックス中のLi量を減少する為に、 Li_2CO_3 と K_2CO_3 の混合フラックスを用いた場合、20 μm 程度の立方晶LLZの単結晶を得ることができた (Fig.1)。単結晶XRDによる構造解析を行ったところ(Fig. 2)、Alの占有サイトを24d, 96hとした場合、Al組成はそれぞれ0.26, 0.49で良いフィッティング結果を得た。この結果より、原料中のAl組成を考慮すると、Alは主に24dサイトを専有していることが示唆された。

[References]

- [1] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 7778.
- [2] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009) 2046-2052.
- [3] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto and J. Akimoto, *Chem. Lett.*, **40** (2011) 60-62

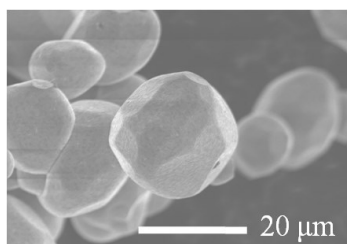


Fig.1 合成した高温立方晶 LLZ 単結晶

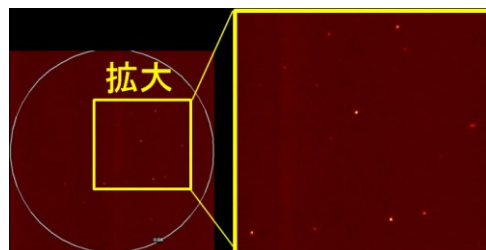


Fig.2 高温立方晶 LLZ 単結晶の X 線回折像