

LLZ 固体電解質材料に対する元素置換による特性向上メカニズムの解明 Elucidation of the Mechanism of Conductivity Enhancement by Elemental Substitution in LLZ Solid State Electrolyte

金子 雅英^{a,c}, 二宮 翔^b, 後藤 宏幸^a, 西堀 麻衣子^{b,c}
Masahide Kaneko^{a,c}, Kakeru Ninomiya^b, Hiroyuki Goto^a, Maiko Nishibori^{b,c}

^a 日本特殊陶業(株), ^b 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター,
^c 東北大学大学院環境科学研究科

^a NGK Spark Plug Co., Ltd., ^b International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku
University, ^c Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

酸化物系固体電解質である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)は、元素置換により室温で立方晶構造が安定となり、イオン伝導率が向上する。特に Mg, Sr を共置換した系(LLZ-MgSr)は顕著なイオン伝導率の向上をもたらすことから、そのメカニズム解明が期待されている。本課題では、Mg を置換した LLZ に対する XAFS 測定の結果、Mg 置換は Zr-O 八面体構造に影響を与えることが示唆された。

キーワード：XAFS、固体電解質、全固体電池

背景と研究目的：

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[1-3]。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、Mg, および Sr を置換した LLZ を対象に元素置換によるイオン伝導率向上メカニズムを解明するため、XAFS 測定により添加元素の置換サイト、および、置換元素種やその置換量にともなう電子状態・局所構造変化を検討した。

実験：

元素置換の効果を個別に検討するため、LLZ に対し Mg のみを置換した試料 (LLZ-Mg) を固相反応法により作製した。LLZ-Mg は水や他の物質と容易に反応するため、BN など希釈材やバインダーの混入は避けることが望ましい。そのため、LLZ-Mg 焼結体粉碎粉のみを適量圧粉し、直径 10 mm のペレット状に成型した測定試料を作製した。なお、バインダーを含まない圧粉体ではペレットの形態を保つことが困難であるため、メンディングテープとパラフィン紙から成る敷板でペレット底面を補強した (図 1)。また、最外層をパラフィンフィルムで覆うことで試料形状を保持するとともに、雰囲気遮断を図った。

XAFS 測定は BL14B2 で実施した。Si (311) 二結晶モノクロメータを用い、透過法にて La K edge、Zr K edge スペクトルを得た。得られたスペクトルの解析にはソフトウェア Athena を用いた。

結果および考察：

LLZ-Mg 試料の Zr K edge XANES スペクトルを図 2 に示す。ここで、点 a, b は XANES スペクトルにおける変曲点である。点 a, b における規格化 X 線吸収強度の差分 ΔE_{a-b} を求めたところ、Mg 置換量により ΔE_{a-b} が減少することが分かった。スペクトルシミュレーションを行ったところ、このエネルギー領域は Zr-O 八面体の構造変化に応じて敏感に変化することが確認できたことから、Mg 置換により Zr 周囲の局所構造が変化することが示唆された。

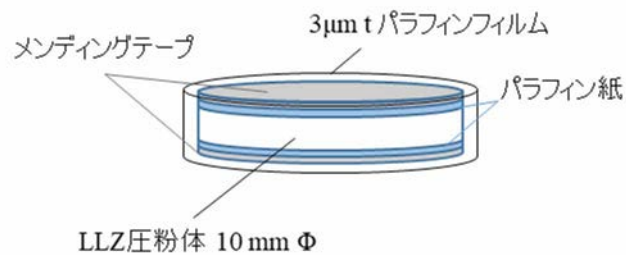


図 1 試料構成図

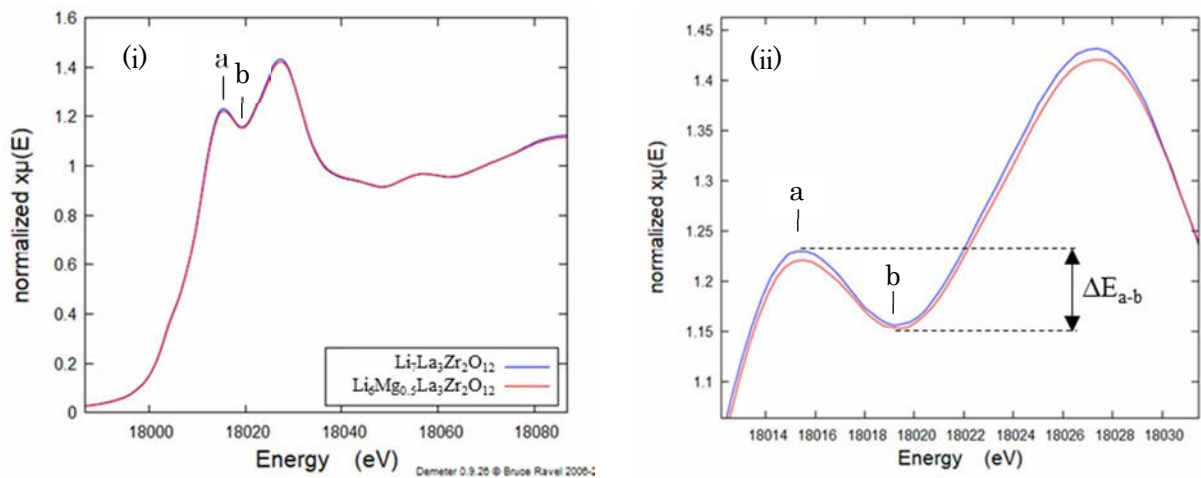


図 2. (i)Zr K edge XANES スペクトル, (ii) a,b 点付近の拡大図

今後の課題

今回の測定で得られた XANES スペクトル変化に合致する Mg 置換モデルを、スペクトルシミュレーションにより探索する。また、X 線回折により得られた結晶構造情報と合わせてイオン伝導のシミュレーションを第一原理計算により実行し、LLZ-MgSr の高イオン伝導率発現のメカニズムを議論する。

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).