

X線全散乱法を用いたリチウムイオン電池固体電解質 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr},\text{M})_2\text{O}_{12}$ (M=Al, Ta) の高温における局所構造 Local Structure of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr},\text{M})_2\text{O}_{12}$ (M=Al, Ta) of Lithium Ion All-Solid-State Battery Electrolyte at High Temperature Using X-ray All Scattering

伊藤 孝憲^a, 松井 雅樹^b, 尾原 幸治^c
Takanori Itoh^a, Masaki Matsui^b, Koji Ohara^c

^a(株)日産アーク, ^b神戸大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aNISSAN ARC, LTD., ^bKobe University, ^cJASRI

全固体リチウムイオン電池用固体電解質として、導電率が高い $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は有望視されている。しかし、低温立方晶相が含まれることで伝導度が著しく低下することが課題となっており、LLZ において結晶(平均)構造と導電率が密接に関係していることが分かっている。しかし、局所構造と導電率の関係は殆ど研究されていない。そこで本研究では高温 *in situ* X線全散乱測定によって LLZ の局所構造について調べた。高温 XRD によって報告されている高温立方晶領域でも 620~635°C において LLZ 中の ZrO_6 は歪んでいることが分かった。

キーワード： 全固体電池, 全散乱, 局所構造

背景と研究目的：

リチウム二次電池は高いエネルギー密度をもつことから、小型電子機器から大型の蓄電池システムまでさまざまな機器に搭載・使用されている。次世代のリチウム二次電池には、エネルギー密度の向上や安全性確保、長寿命化が期待されている。中でも安全性の観点から、可燃性の有機電解液に替わり、固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が進められている。特にガーネット系 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) (図 1) はリチウムイオン伝導度が高く有望な固体電解質である。しかし、合成条件、組成によって含まれる低温正方晶相がリチウムイオン伝導度を著しく低下させることが課題となっている。松井ら(神戸大)は高温 *in situ* XRD, 高温導電率測定によって立方晶相(平均構造)とリチウムイオン導電率の関係、低温正方晶相の安定性を議論している[1]。しかし、LLZ に関して局所構造について議論している研究はほとんどない。そこで本研究において、LLZ の高温 *in situ* X線全散乱測定を行い、高温での局所構造変化について議論する。

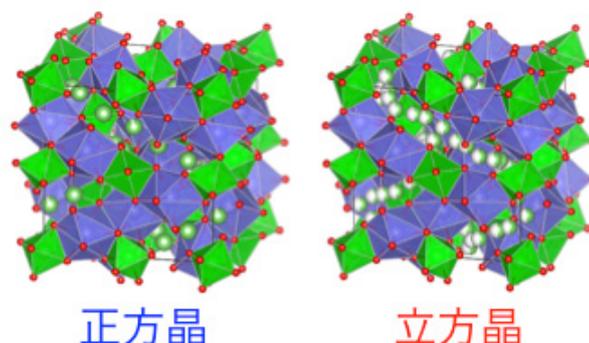


図 1. $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造

実験：

LLZ は固相法によって合成した。粉末 LLZ を石英キャピラリー(内径 1mm)に詰めて SPring-8,

BL04B2にて全散乱測定を行った。測定条件としてはX線波長: 0.2 Å (61 keV), Q 範囲: 0.16~25.7 Å⁻¹, 検出器は CdTe: 4 台, Ge: 1 台を用いた。高温測定にはリガク製電気炉を用い、600~650°C で1温度毎に6時間ずつ測定した。

結果および考察:

図2左にLLZの600°Cにおける Q に対する回折強度を示す。 Q : 15 Å⁻¹程度までピークが確認されるが、25 Å⁻¹ではピークが確認されない全散乱データを得た。このデータをフーリエ変換し得られる二体分布関数(Pair Distribution Function: PDF)解析の分解能 Δr は Q_{\max} で決定される。そこで、本研究は25 Å⁻¹まで用いた全散乱PDF解析による局所構造の理解を試みた。吸収、偏光、バックグラウンド補正及び、弾性散乱とコンプトン散乱の分離を実施し、図2右に示すような静的構造因子($S(Q)$)を求めた。さらに、フーリエ変換することで図3に示す還元二体分布関数(Reduced pair distribution function: $G(r)$)を求めLLZの局所構造を議論した[2]。高温 *in situ* XRDの結果から600°C以上で立方晶の平均構造は解明されていたが、全散乱PDF解析によると620~635°Cで局所的にZrO₆が歪んでいることが分かった。

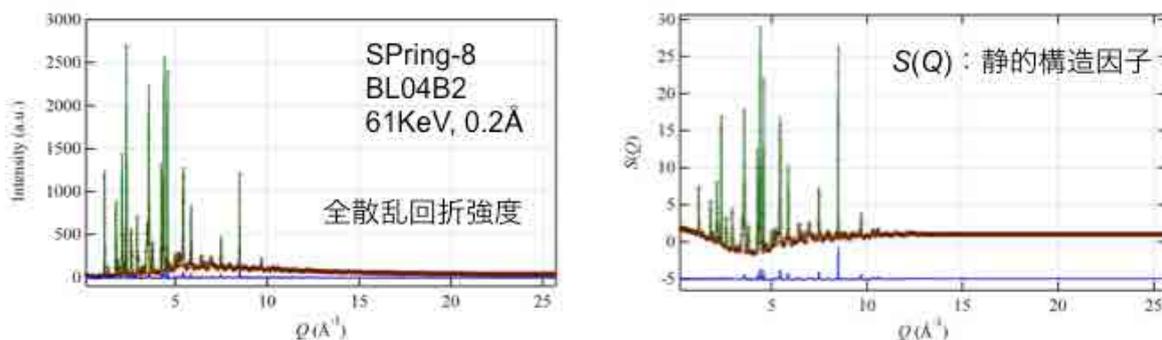


図2. 600°Cにおける全散乱回折強度と静的構造因子

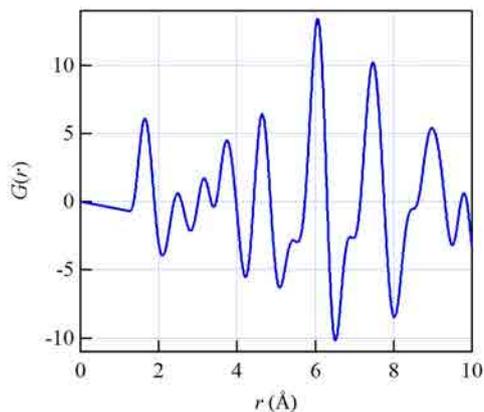


図3. 600°Cにおける還元二体分布関数 (Reduced pair distribution function: $G(r)$)

今後の課題:

構造モデルを用いて $G(r)$ を Fitting し、構造パラメータの定量的な議論を行う。

参考文献:

- [1] M. Matsui et. al., *Dalton Trans.*, **43**,1019 (2014).
- [2] Valeri Petkov, *Chem. Mater.*, **18**,814 (2006).