

高温 XAS を用いたガーネット型リチウムイオン導電体
 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) の相転移時における局所構造解析
Local Structural Analyses of Phase Transition for Garnet-type Lithium Ion
Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) using High Temperature
in-situ XAS

伊藤 孝憲^a, 高尾 直樹^a, 松井 雅樹^b
Takanori Itoh^a, Naoki Takao^a, Masaki Matsui^b

^a(株)日産アーク, ^b神戸大学
NISSAN ARC, LTD, Kobe University

$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) はリチウム金属負極が使用可能であるという特徴を持っており、全固体電池用固体電解質として注目を集めている。LALTZ は置換体、置換量、晶系によってイオン伝導性が大きく変化することが *in-situ* XRD によって確認されている。本課題では *in-situ* XAS によって対称性、局所構造を議論した。動径分布に関しては温度を上げることで Zr-O のデバイワラー因子が大きくなった。Zr-La に関しては高温で対称性が低くなると、室温に戻しても対称性は低いままであった。

キーワード： 全固体電池、固体電解質、XAS

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、より高いエネルギー密度だけでなく、安全性の向上、長寿命化が期待されている。特に安全性向上のため、可燃性の有機電解液に替わり、無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が進められている。近年、硫化物系無機固体電解質が高いイオン伝導性を示すこと知られており、全固体電池の高出力化が期待されているが、加水分解による硫化水素の生成などが懸念される。一方、酸化物系無機固体電解質はより化学的に安定であることから、本質的に安全な電池の実現が可能である。特に、ガーネット構造を持つ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、酸化物であるにもかかわらずリチウム金属負極が使用可能であるという特徴を持っており、安全性に加えて高エネルギー密度化が期待されるため、注目を集めている。しかしながら、これまでに報告されている LLZ のイオン伝導度は、 $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 程度であり、実用的な出力を持つ蓄電池を実現するには、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ を超える高いイオン導電性を示す材料の開発が必須である。

松井ら(神戸大)は高温 *in-situ* X 線回折を用いて、イオン導電性の低い正方晶 (t-LLZ) が約 923 K で立方晶 LLZ への可逆な相転移を示すことを報告しており、イオン伝導度と相転移との関係について議論している。[1]また、高温で生成する立方晶 LLZ (h-LLZ) は、Al や Ta, Nb などによる元素置換によって生成する立方晶と比較して、高いイオン導電性を示す可能性が示唆されている。この h-LLZ が室温以下を含めた広い温度範囲で使用できるようになれば、本質的に安全、かつ実用的な出力を示す全固体電池実現に向けて大きく進歩する可能性がある。そこで申請者らは各種量子ビームを用いた LLZ の相転移挙動の解析を行っている。

これまでに、TOF 中性子回折のリートベルト解析から Li, 酸素の占有率を決定し、放射光 XRD を用いたリートベルト/MEM 解析を行った結果、正方晶 LLZ においては、Zr に配位している O と Li が結合を形成しているのに対して、立方晶 LLZ においては、96h サイトのリチウム周辺の電子密度が低下し、結合が消失する事を見出している。また、BL04B2 における全散乱測定結果を用いて PDF 解析を行ったところ、相転移の起こる 893-908 K の範囲で ZrO_6 の結合距離が大きく変化する事を見出している。以上のことから、Zr の配位状態を制御することで、高いイオン導電性を示す固体電解質を得ることが可能であることが示唆された。

上記で得られた知見を元に、LLZ と今回は Al を 0.1 置換した $\text{Li}_{6.7}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LALZ) の相転移過程における X 線吸収分光測定を行なうことで、LLZ、LALZ の相転移が Zr 周囲の局所構造変化によって起こる事を確認し、新たな高イオン導電性材料の設計指針に繋げる。

実験：

試料：LLZ、LALZ を適量窒化ホウ素と均一混合し、ペレットとして測定試料とした。

実験方法及び条件：

実験方法：X 線吸収測定(透過法)

測定エネルギー：Zr K-edge(18 keV)

温度条件：室温(27°C)~700°C(電気炉使用)

室温→450°C→700°C→室温

測定ビームライン：BL14B2

検出器：イオンチャンバー

解析ソフト：Athena

結果および考察：

LLZ、LALZ の Zr-edge, XANES スペクトルの温度依存性に関しては差がほとんど確認されなかった。そこで EXAFS 解析を行い動径分布を求めた。その結果を図 1 に示す。LLZ に関しては、1.5 Å 付近の Zr-O ピークは 1 つであり、温度を上げることで小さくなっている。これは熱振動によりデバイ・ワラー因子が大きくなっていると考えられる。高温から再度室温に戻すと、Zr-O ピークは大きくなり、 ZrO_6 の対称性が高くなっているか、Disorder が小さくなっている可能性がある。一方、(b)LALZ は室温では Zr-O ピークは一つであるが、高温ではピークがブロードになり、2 種類の結合長を有する Zr-O が存在することが示唆された。また、LALZ に関しては高温から室温に戻した場合、Zr-O ピークが重なり、初期状態に戻ることが分かった。3.2 Å 付近の Zr-La ピークに関しては、LLZ、LALZ ともに一度高温に上げると対称性が低くなり、室温に戻しても初期状態に戻らないことが分かった。

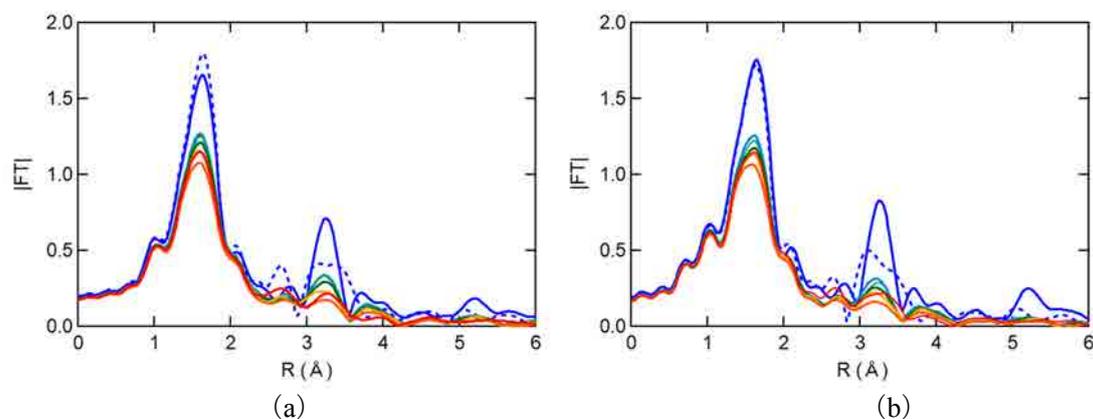


図 1. XANES スペクトル(a)LLZ(b)LALZ
(- : 室温初期, -- : 室温実験後, - : 400°C→-- : 700°C)

今後の課題：

今後、XANES, 動径分布の温度依存性の考察を詳細に行うとともに、動径分布を Fitting し解析することで定量的な議論を行う。

参考文献：

[1] M. Matsui et al., *Dalton Trans.*, **43**, 1019(2014).