

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, 二宮 翔^b, 渡辺 剛^c, 西堀 麻衣子^b

Masahide Kaneko^a, Kakeru Ninomiya^b, Takeshi Watanabe^c, Maiko Nishibori^b

^a 日本特殊陶業(株), ^b 九州大学大学院総合理工学府, ^c (公財) 高輝度光科学研究センター

^a NGK Spark Plug Co., Ltd.,

^b Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, ^c JASRI

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) は高いイオン伝導率を示し、そのメカニズム解明が期待されている。本課題では、LLZ に Sr を添加した系について XAFS 測定を行った結果、結晶性とイオン伝導率が相関する可能性が示唆された。

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に比べて、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) 系は、Li 金属や硫黄などの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できる材料として研究開発が行われている。

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 と比べると 2-3 桁程度イオン伝導率が低いため、高温立方晶が安定な温度域を室温にまで拡大することが課題となっている。この課題に対しては、LLZ への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、こうして得られた室温立方晶 LLZ は高温立方晶 LLZ と比べるとイオン伝導率が劣ることから、さらなる向上に向けた置換元素の探索が続けられてきた。近年、Mg, 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っており、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, 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定される。これまでにを行った XRD 測定から、Sr 添加により結晶格子伸長効果があること、および、Mg 添加により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, 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イオン伝導率向上のメカニズム解明には至っていない。

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 測定による添加元素の置換サイトの特定、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：

Sr 置換と Mg 置換の影響をそれぞれ個別に検討するため、Sr のみを置換した試料(LLZ-Sr)を固相反応法により作製した。LLZ-Sr は水や他の物質と容易に反応するため、BN 等バインダーの混入は避けることが望ましい。そのため、LLZ-Sr 焼結体粉碎粉のみを適量圧粉し、直径 10 mm のペレット状としたものを測定試料とした。なお、バインダーを含まない圧粉体ではペレット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。

測定は BL14B2 の 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, Sr 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-Sr 試料に対する測定により得られた La K-edge XANES スペクトル、および FT-EXAFS スペクトルを図 2 に示す。XANES スペクトルにおいて、Sr 添加によるスペクトル形状の変化は確認できなかったが、FT-EXAFS スペクトルでは、1-2 Å における La-O ピーク、2-4 Å における La-Zr および La-La の各ピークが Sr 添加量にともない増大することが分かった。これは、Sr 添加により結晶性が向上したことを反映していると考えられることから、LLZ の結晶性とイオン伝導率に相関があることが示唆された。

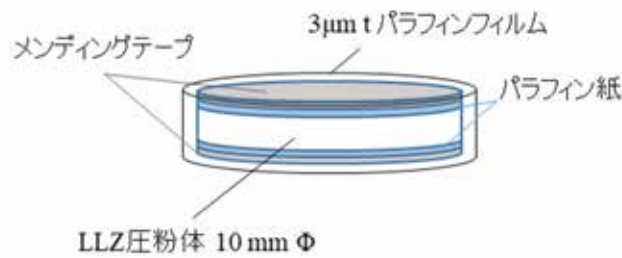


図 1. 試料構成図

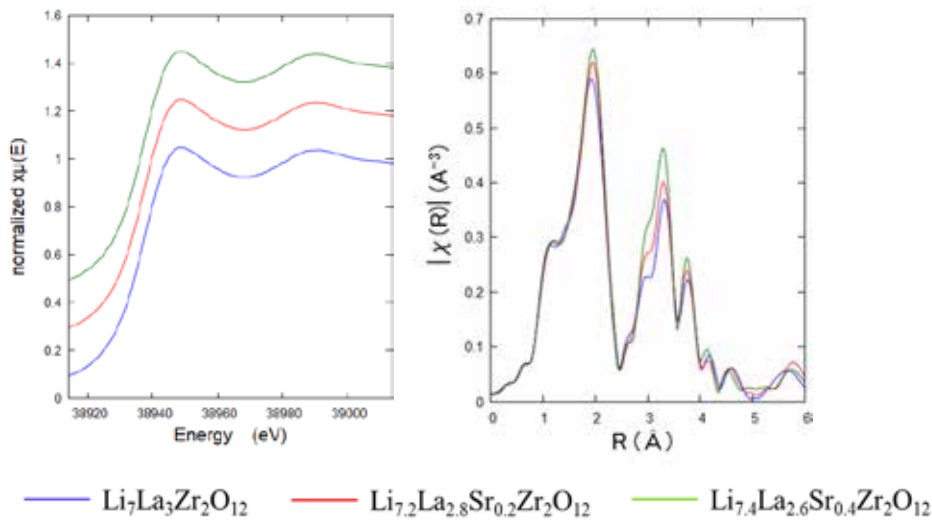


図 2. Sr 添加 LLZ の La K-edge XANES、FT-EXAFS スペクトル

今後の課題

Mg 置換および Mg, Sr 共置換した LLZ についても同様に局所構造解析を実施予定である。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)