

高温 *in situ* XRD を用いたリチウムイオン電池固体電解質
 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) の相変化の研究
Study of Phase Transitions for $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) of
Solid-state Electrolyte and Cathode Materials at High Temperature using
in situ X-ray Diffraction

伊藤 孝憲^a, 松井 雅樹^b
Takanori Itoh^a, Masaki Matsui^b

^a(株)日産アーク, ^b神戸大学
^aNISSAN ARC, LTD., ^bKobe University

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 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) は有望視されている。LALTZ は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、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、LALTZ の相変化における詳細な結晶構造、構造パラメータの変化はほとんど研究されていない。そこで本研究では高温 *in situ* XRD によって LALTZ の相変化について調査した。Al 置換と Ta 置換を比べると立方晶への相変化には Al 置換の方が効果的であることが分かった。

キーワード： 全固体電池, X 線回折, 相転移

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 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ (LALTZ) 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、LALTZ の相変化における詳細な結晶構造、構造パラメータの変化はほとんど研究されていない。そこで本研究では高温 *in situ* XRD によって LALTZ の相変化について調査した。

実験：

LALTZ は固相法によって合成した。粉末試料を石英キャピラリー(内径 0.3 mm)に詰めて SPring-8, BL19B2 にてデバイセラーカメラに一次元検出器用いて回折測定を行った。測定条件としては X 線波長：0.7 Å (17.7 keV), 高温測定は窒素ガス吹付け装置によって行い、500 K から 1000 K まで 50 K 毎に測定し、相転移を確認したら、その温度領域を 10 K 毎に測定した。RIETAN-FP、Dysnomia を用いてリートベルト/最大エントロピー法(MEM)解析によって電子密度を算出した。

結果および考察：

図 1(a) に Al, Ta 置換なしの正方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (t-LLZ) の 860 K から 900 K の XRD 回折パターンを示す。880 K 以下は正方晶で 890 K 以上では立方晶であることが分かる。図 1(b) に Al, Ta 置換量と相転移温度の関係を示す。Al 置換は置換量と共に急激に相転移温度が低下することが分かる。一方、Ta 置換は $y=0.25$ でもほとんど相転移温度に影響を与えず、 $y=0.5$ で室温でも立方晶となった。相転移には Al 置換が効果的であることが分かった。

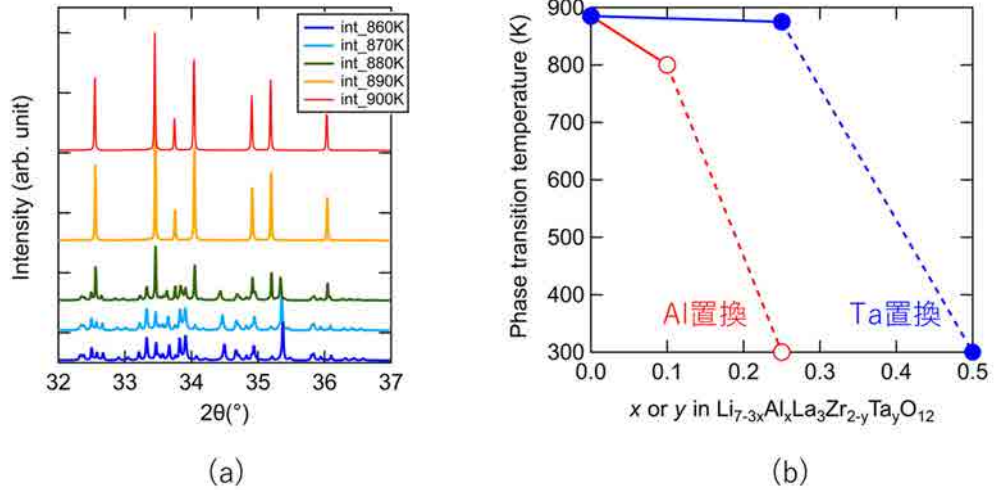


図 1. (a)t-LLZ の 860 K~900 K における XRD 回折パターン (b) Al, Ta 置換量と相転移温度の関係

図 2(a)に t-LLZ の 900 K におけるリートベルト解析結果, 図 2(b)に MEM 解析で求めた電子密度を示す。信頼性因子から適切にリートベルト解析が実施されたことが分かった。MEM 解析から立方晶では Li サイトが分裂していることが確認された。

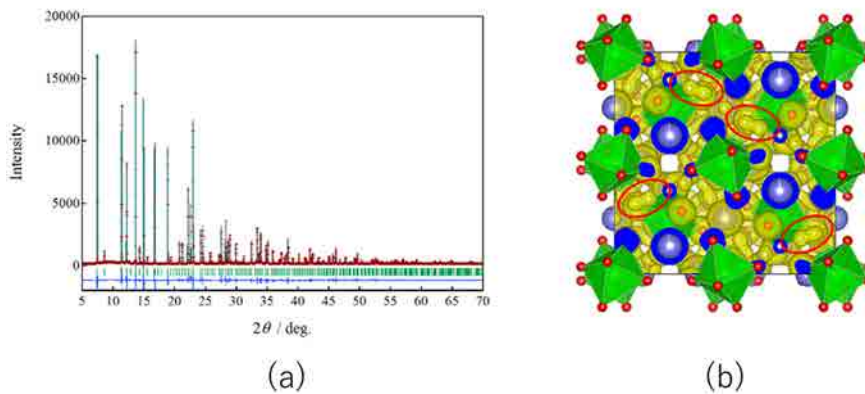


図 2. (a)t-LLZ のリートベルト解析結果 (b)t-LLZ の MEM 解析による電子密度

今後の課題：

リートベルト解析を行い構造パラメータ、電子密度の温度依存性を議論する。

参考文献：

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