

高温 XAS を用いたガーネット型リチウムイオン導電体
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 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 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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
^aNISSAN ARC, LTD, ^bKobe University

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)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、高安全性、高エネルギー密度化が期待されるため、全固体電池用固体電解質として注目を集めている。LLZは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 ZrO_6 の対称性を議論した。XANES スペクトルは温度上昇にともないブロードになり、再び室温に戻しても元に戻らなかった。動径分布に関しては温度を下げることで ZrO_6 の対称性が低くなることが示唆された。

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度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、酸化物であるにも関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 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 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：t-LLZ 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→700°C→400°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

結果および考察：

図 1(a)に Zr-edge, XANES スペクトルの温度依存性を示す。実験前の室温初期(27°C)では white line が 2 つに明瞭に分かれているが、温度を上げることでブロードな一つのピークになることが確認された。一度、温度を上げた試料に関して室温まで戻しても最初の XANES スペクトルには戻らず、高温でのスペクトル形状となった。この原因としては初期構造に CO₂ が含まれているが、温度を上げることで CO₂ が t-LLZ から抜けることが考えられる。図 1(b)には EXAFS 振動をフーリエ変換した動径分布を示す。温度によって 1 Å 付近のピークが変化するが ZrO₆ の対称性と関係あることが示唆される。はじめに 650°C 以上にあげた場合には 1 Å 付近のピークが小さくなり、ZrO₆ の対称性が高くなっていることが考えられる。しかし、一度温度を下げて再度温度をあげた場合、ZrO₆ の対称性は 650°C 以下の低い対称性であることが確認された。

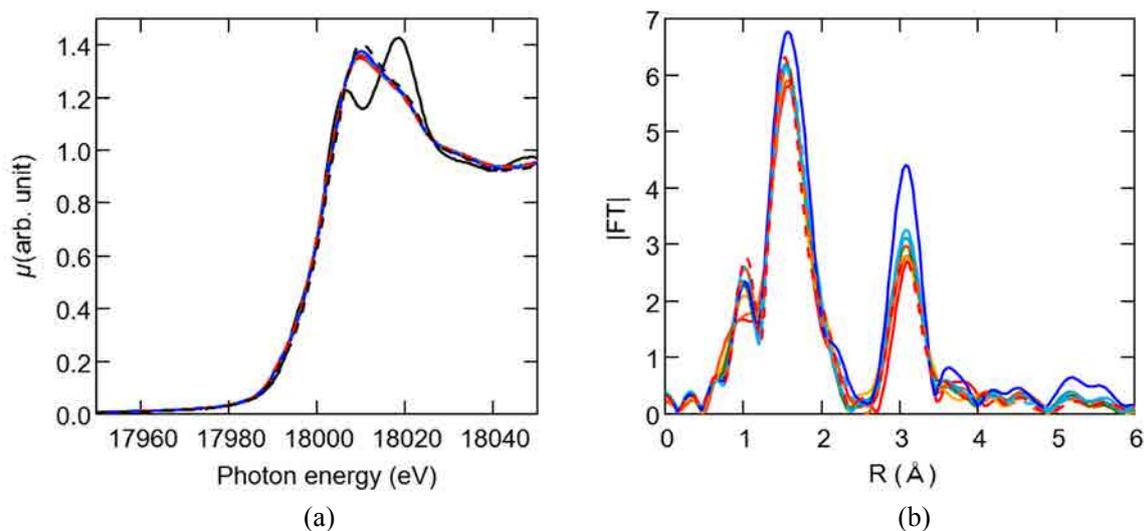


図 1. XANES スペクトル (a), 動径分布 (b) の温度依存性
(- : 室温初期, -- : 室温実験後, - - : 700°C→- : 400°C→-- : 700°C)

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).