

解 説

ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の 相関係

松田 泰明^a, 松井 雅樹^{a,b}, 今西 誠之^a

^a 三重大学 大学院 工学研究科

^b JST さきがけ

(受取日: 2015 年 2 月 11 日, 受理日: 2015 年 4 月 2 日)

Phase Transformation of Garnet-Type Lithium-Ion Conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Yasuaki Matsuda^a, Masaki Matsui^{a,b}, and Nobuyuki Imanishi^a

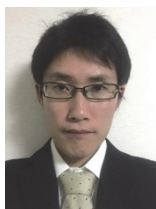
^a Department of Chemistry, Graduate School of Engineering,
Mie University, 1577 Kurimamachiya-cho, Tsu, 514-8507, Japan

^b Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4-1-8 Honcho,
Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

(Received Feb. 11, 2015; Accepted Apr. 2, 2015)

Garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) has been studied as an electrolyte for all-solid-state lithium batteries because the LLZ exhibits $\geq 3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ of conductivity at room temperature with chemical and electrochemical compatibility with lithium metal. Three phases have been reported for LLZ; a fast lithium-conduction cubic phase prepared at high temperature (H.T.)-cubic phase stabilized by Al^{3+} substitution, a tetragonal phase, and a low temperature (L.T.)-cubic phase formed by reaction with moisture and CO_2 . Although the H.T.-cubic phase exhibits high ionic conductivity, the other phases have low ionic conductivity of ca. 10^{-6} Scm^{-1} at 25°C. The phase formation of LLZ was investigated by high temperature X-ray diffraction measurements. The thermodynamically stable phase of the stoichiometric LLZ at room temperature is the tetragonal phase. The reversible phase transition between the tetragonal phase and the cubic phase was observed at 640°C for the stoichiometric LLZ. The phase transition temperature decreased with increasing x , and the cubic phase was stabilized at $x = 0.25$ from room temperature to 900 °C in $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. The formation of the L.T.-cubic phase at around 200°C is strongly affected by the Li^+/H^+ exchange reaction with moisture.

Keywords: Lithium ion conductor, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Garnet-type structure, Phase transformation, Tetragonal phase, Cubic phase.



松田 泰明
Yasuaki Matsuda
E-mail: matsuda@chem.mie-u.ac.jp



今西 誠之
Nobuyuki Imanishi
E-mail: imanishi@chem.mie-u.ac.jp



松井 雅樹
Masaki Matsui
E-mail: matsui@chem.mie-u.ac.jp

1. はじめに

近年、携帯電話やノートパソコンの電源としてリチウムイオン電池が広く普及しているが、車載用等への用途の拡大のため、安全かつより高容量な次世代蓄電デバイスが求められている。より高容量かつ高出力な電池の安全と信頼性を高めるという点で、全固体リチウム二次電池が注目されている。全固体リチウム二次電池の開発には、固体電解質が重要である。

無機系のリチウムイオン導電体は、主に酸化物系と硫化物系に分類される。硫化物系リチウムイオン導電体は、 $\text{Li}_{10}\text{GePS}_{12}$ や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える導電率が報告されており、電位窓も広いことから全固体電池の実用化に向けた研究が盛んに行われている。^{1,2)} 硫化物系に比べて扱いが容易な酸化物系では、ペロブスカイト型の $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ や NASICON 型の $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ が高リチウムイオン導電性を示すものの、リチウム金属に対して不安定である。^{3,4)} ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、室温で $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のバルク導電率を示し、リチウム金属に対して安定である。⁵⁾ このため、LLZ は、酸化物系全固体リチウム二次電池の固体電解質やリチウム空気二次電池のリチウム金属保護層として最も有望な化合物である。

ガーネットは一般的に、 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ の組成式で表され、立方晶の構造をもつ。LLZ では、*A* サイトを La^{3+} 、*B* サイトを Zr^{4+} 、*C* サイトと格子間位置を Li^+ が占有する。定比の LLZ は、 Li が規則配列した正方晶相が安定で、クエンチは難しいが Li が不規則配列した高温立方晶相の 2 相が存在する。⁶⁾ また、リチウムを含む酸化物特有の合成の難しさから、正方晶相以外に、高温焼成過程でアルミナルツボから Al^{3+} が混入してリチウム欠損となった高リチウムイオン導電率を示す立方晶相 (高温立方晶相)、⁵⁻⁸⁾ 400°C 以下で空気中の水と反応して生成する導電率の低い立方晶相 (低温立方晶相)^{9,10)} の 3 つの結晶相が LLZ としてこれまでに報告されていて、いささか混乱している。現在、高リチウムイオン導電相として研究されているのは、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x \sim 0.25$)、 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}^{5+}$ and Ta^{5+} , $y \sim 0.4$) の立方晶の化合物である。^{5-8,12,13)}

我々は、高温 X 線回折装置を用いて、LLZ の相関係について系統的な調査を行ってきた。本稿では、LLZ の相関係について報告する。

2. 正方晶－高温立方晶相の相関係

2.1 室温での $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相関係

Fig.1 に室温で測定した $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末 X 線回折図形を示す。 $x = 0 - 0.20$ では、空間群 $I4_1/acd$ の正方晶相が確認され、 $x = 0.25$ では空間群 $la\bar{3}d$ の立方晶相が生成した。ICP 測定では、 x の増加に対して Al^{3+} は連続的に増加するのに対して、 Li は連続的に減少し、生成物の組成は目的通りに変化していることが確認された。

Al^{3+} の固溶による正方晶相から立方晶相への変化は、過去にもいくつか報告されているが、本研究でも同様の傾向が確認された。⁶⁻⁸⁾ 正方晶相から立方晶相への変化は、合成中のルツボからの Al^{3+} の混入を抑えて合成された $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ でも報告されており、¹⁴⁾ 室温での LLZ の安定相は、 Li 位置を占有する陽イオン量に依存していると考えられる。

$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の格子定数は、 $x = 0$ では $a = 13.124 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.661 \text{ \AA}$ 、 $c/a = 0.965$ だが、 x の増加と共に a は連続的

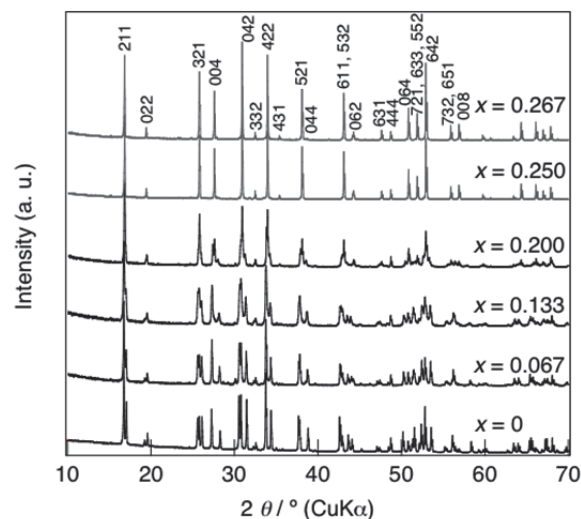


Fig.1 X-ray diffraction patterns for $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ samples measured at room temperature.

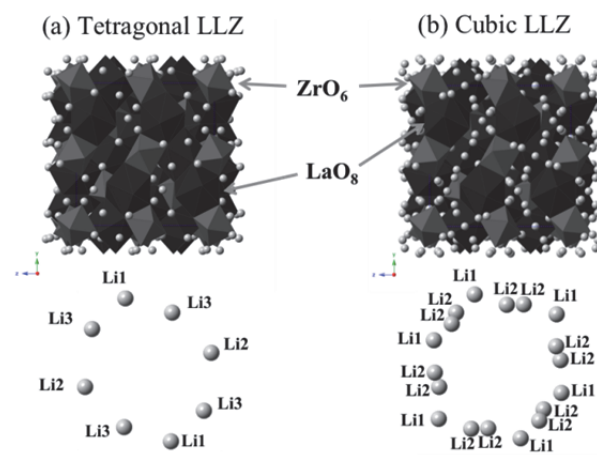


Fig.2 Crystal structure of (a) tetragonal and (b) cubic LLZ.

に収縮し、 c は連続的に伸長した。立方晶相の生成した $x = 0.25$ 以上の組成では格子定数が一定となり、固溶限界となる。 $x = 0$ では立方晶から大きく歪んだ正方晶の構造だが、 x の増加と共に格子の歪みが減少し、 $x = 0.25$ で立方晶の構造が安定となる。

Fig.2 に LLZ の正方晶と高温立方晶の構造を示す。正方晶と立方晶の構造を比較すると、いずれも LaO_8 十面体と ZrO_6 八面体が骨格を形成するが、 Li の配列が異なる。正方晶の構造では、結晶学的に異なる 3 つの Li 位置の全てを Li が完全に占有して規則配列しているのに対して、空間群 $la\bar{3}d$ の立方晶の構造では、 $24d$ リチウム四面体位置と $96h$ 格子間リチウム位置の一部を Li が占有し、不規則配列している。¹⁵⁻¹⁷⁾ 更に、2 つの構造の $\text{Li}-\text{Li}$ 間の距離を比較すると、正方晶系では $2.5 \text{ \AA}$ 以上と立方晶系のものと比べて長いことが分かる。

Li が 7 付近の組成では、隣接する Li が多くなる。LLZ の構造は、 $\text{Li}-\text{Li}$ 間の静電反発エネルギーを緩和するため、 $\text{Li}-\text{Li}$ 間の距離を十分にとるように Li が規則配列し、かつ正方晶系へ変化するのだと考えられる。 Al^{3+} の固溶により構造内の Li 量が減少すると、隣接する Li も減少する。このため、 $\text{Li}-\text{Li}$ 間の静電反発エネルギーが緩和され、LLZ の構造は、正方晶系から立方晶系へ変化するのだと考えら

れる。

$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ では、立方晶相の生成した $x = 0.25$ で固溶限界となった。これは、LLZ への Al^{3+} の固溶が、正方晶と立方晶の構造の安定性の違いにより起こることを示唆している。

2.2 高温での $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相関係

高温での $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相関係について検討するため、TG/DTA 測定と高温 X 線回折測定を行った。いずれの測定も、空気中の水や CO_2 による低温立方晶相生成の変化を防ぐため、測定試料を測定装置内で不活性雰囲気中、 900°C で熱処理した後、不活性雰囲気下で測定を行った。測定した全ての試料の TG 曲線からは、水や CO_2 の脱離による重量変化は観測されず、測定中に低温立方晶相が生成していないことを確認した。Fig.3 に $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の各組成での DTA 曲線、Fig.4 に高温 X 線回折図形を示す。 $x = 0$ の DTA 曲線では、LLZ の正方晶/立方晶相転移が報告された 640°C 付近で、昇温過程では吸熱ピークが、降温過程では発熱ピークが観測された。⁶⁾ $x = 0.067$ では、吸熱および発熱ピークが 580°C 付近で観測された。 $x = 0.067$ の吸熱および発熱ピークは共に、 $x = 0$ のものと比べてシグナルが小さく、ブロードとなった。 $x = 0.133$ では、 440°C 付近にブロードなピークが僅かに観測されたものの、装置の測定限界のためピークを殆ど観測出来なかった。

$x = 0$ の高温 X 線回折図形では、 25°C から 630°C まで正方晶相が観測され、 640°C で立方晶相へ転移し、 900°C まで立方晶相が安定であった。降温過程の X 線回折図形でも昇温過程と同様の変化が確認された。DTA 曲線で観測された吸熱および発熱ピークは、LLZ の正方晶/立方晶の相転移に対応し、この相転移は可逆的に起こることが確認された。また、正方晶相から立方晶相への相転移温度付近では、イオン導電率の顕著な増加が確認された。⁶⁾ これは、格子振動の増加に伴い、リチウムが規則配列から不規則配列へと変化することに対応している。

$x = 0.133$ では、DTA 測定では正方晶/立方晶の相転移の観測が困難であったが、高温 X 線回折測定では、室温で観測された正方晶相のピークが、 400°C 付近ではブロードとなり、 450°C で立方晶相へと変化したことが確認された。 x の増加と共に正方晶/立方晶の相転移温度は低下し、低温ではイオンの拡散が遅くなるため、相転移の進行は、 $x = 0$ と比べて緩やかだった。

室温で立方晶相が生成した $x = 0.25$ では、温度測定した

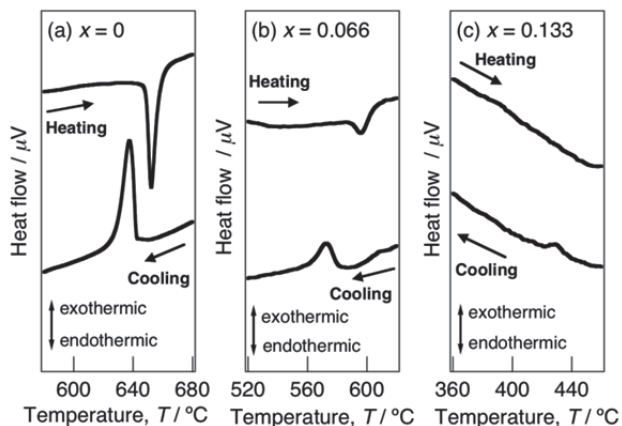


Fig.3 DTA curves of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ samples with (a) $x = 0$, (b) $x = 0.066$ and (c) $x = 0.133$ measured in an inert atmosphere with a heating rate of 20 K min^{-1} .

全ての温度域で立方晶相が安定であることが確認された。

Fig.5 に $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の格子定数の温度依存性を示す。 $x = 0$ では、 600°C 付近から a の収縮と c の伸張が観測され、 640°C で立方晶相に転移していることがはっきりと分かる。 $x = 0.133$ では、相転移温度が低下し、 400°C 付近から a の収縮と c の伸張が顕著となり、 450°C で立方晶相への転移が完了している。全ての温度域で立方晶相が観測された $x = 0.25$ では、格子は温度に対して連続的に変化した。また、いずれの組成でも、昇温過程と降温過程の格子の変化がほぼ一致していることが分かる。

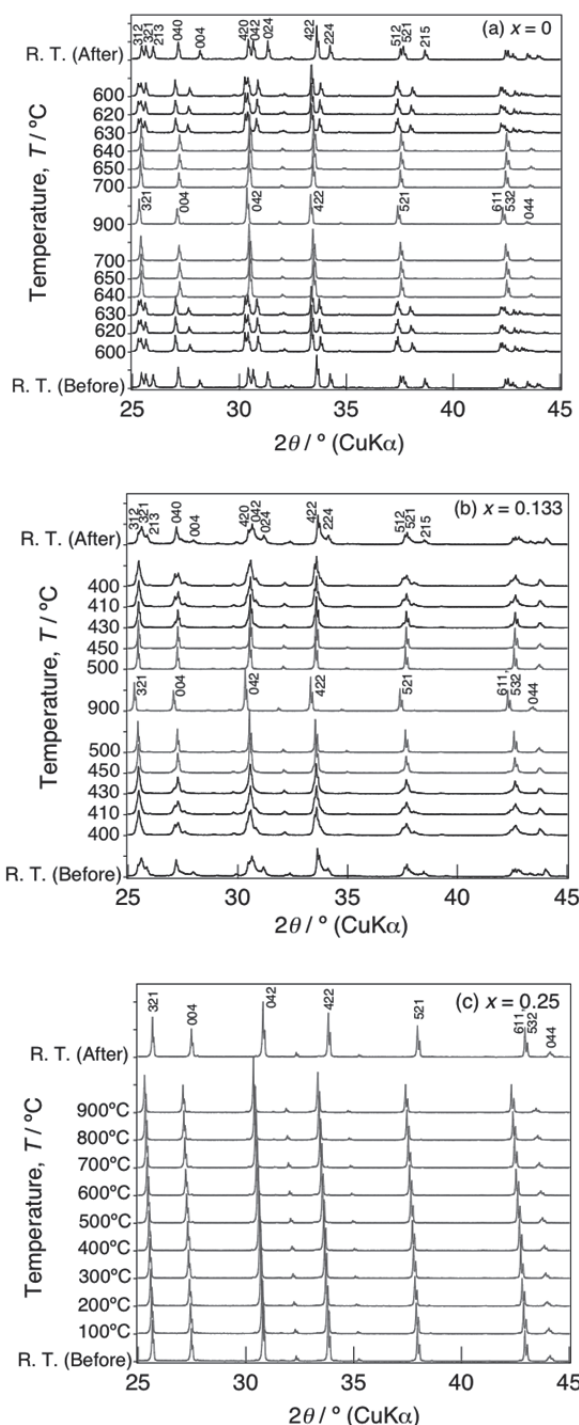


Fig.4 H.T. XRD patterns for $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with $x = 0$, 0.133 and 0.25 during the heating and cooling process from 25 to 900°C in a N_2 gas flow with a heating/cooling rate of 30 K min^{-1} .

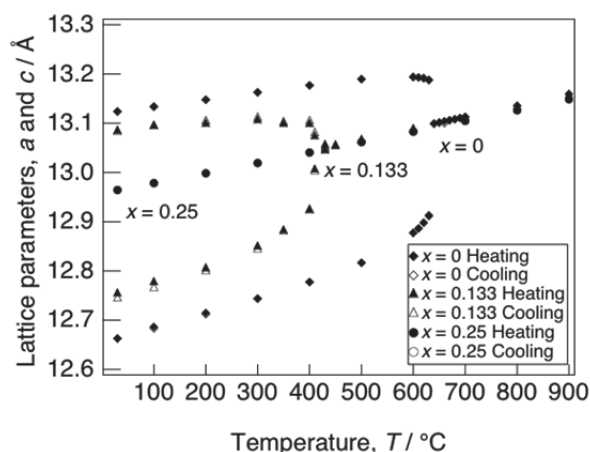


Fig.5 Lattice parameter change of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as a function of temperature measured in an inert atmosphere.

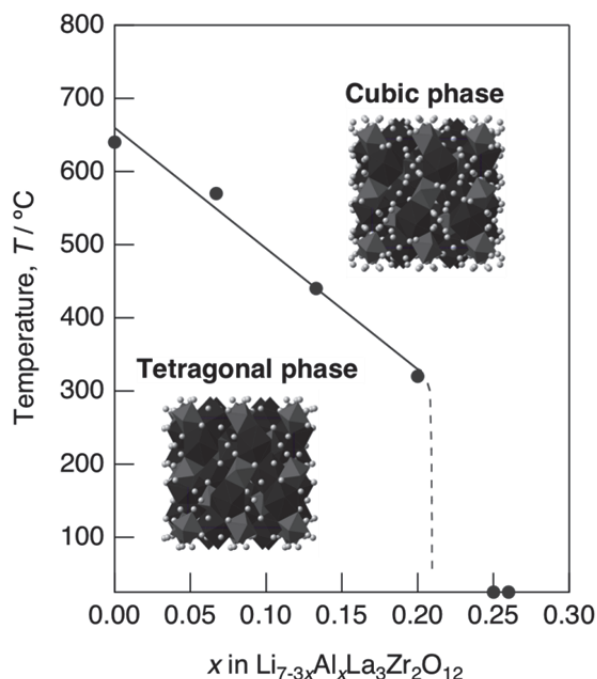


Fig.6 The phase diagram of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an inert atmosphere.

Fig.6 に温度に対する $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相関係を示す。この図では、高温 X 線回折測定で高温立方晶相が観測された温度を相転移温度としてプロットした。室温で正方晶相が確認された $x = 0 - 0.20$ では、 x の増加に伴い正方晶/立方晶の相転移温度が低下し、立方晶相が安定な温度領域が拡大していることが分かる。 $x = 0.25$ では測定した全ての温度域で立方晶相が安定となっている。 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の正方晶相と立方晶相の安定性は、 $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ の組成に依存していることが分かる。これは、正方晶相/立方晶相の相転移が、ガーネットの構造内の Li の規則/不規則配列の変化に対応しているためと考えられる。 $x = 0$ では、Li が 3 つのリチウム位置を完全に占有し、規則配列しているが、正方晶の構造に Al^{3+} が固溶すると Li 位置に空孔が導入され、Li の規則配列が乱れる。このため、Li の規則配列/不規則配列に対応した正方晶/立方晶の相転移が、 x の増加と共に低温で起こり、Li 空孔が多く導入された組成では、相転移が不明瞭となるのだと考えられる。

2.3 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のリチウムイオン導電率

$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のイオン導電率は、交流インピーダンス測定で評価した。Fig.7 に $25 - 100^\circ\text{C}$ での $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の導電率の温度依存性を示す。 x の増加と共に $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の導電率は増加し、立方晶相の生成した $x = 0.25$ で最も高いイオン導電率を示した。各組成も導電率はいずれも、温度に対して直線的な変化を示した。 $25 - 100^\circ\text{C}$ の直線の傾きから活性化エネルギーの算出を行った。

Table 1 に $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の 25°C でのイオン導電率と活性化エネルギーを示す。バルクの導電率は、バルクと粒界の成分を分離出来た $x = 0, 0.25$ のみ示す。正方晶相が生成した $x = 0 - 0.20$ では、 x の増加に伴い導電率が増加し、活性化エネルギーが減少した。立方晶相が生成した $x = 0.25$ では、 25°C で $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いバルク導電率を示し、トータルの導電率も $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。活性化エネルギーの値も 0.33 eV と正方晶相のもの比べて低い値を示した。この値は、文献値の LLZ の高イオン導電相とほぼ同程度の値であった。⁵⁾ $x = 0.267$ では導電率が減少したが、これは粒界等に生成した不純物の影響と考えられる。

ガーネット型リチウムイオン導電体のイオン導電率は、Li 量の増加と共に格子位置のリチウム量が増加し、増加する傾向があるが、^{18,19)} $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ では逆の傾向を示した。これは、LLZ の正方晶と立方晶の構造の Li の配列の違いによるものと考えられる。正方晶の構造では、立方晶の構造に比べて結晶学的に等価なリチウム位置も少なく、定比の組成では、Li が 3 つのリチウム位置を完全に占有し

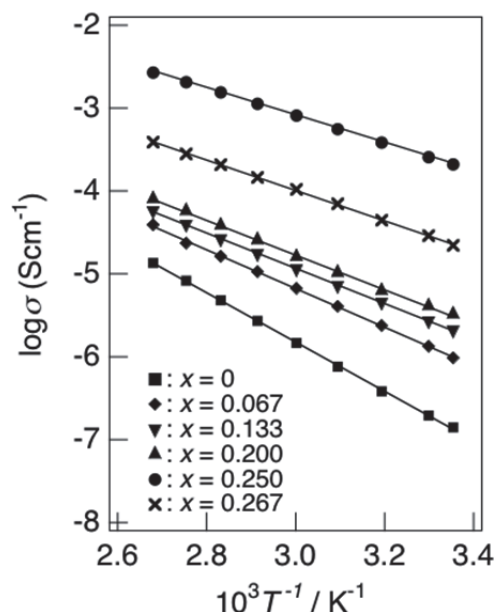


Fig.7 Temperature dependence of the conductivity of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ at $25 - 100^\circ\text{C}$ in an inert atmosphere.

Table 1 Ionic conductivity at 25°C and activation energy of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Composition, x	$\sigma_{\text{Bulk}} / \text{S cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{Total}} / \text{S cm}^{-1}$	E_a / eV
0	2.8×10^{-7}	2.0×10^{-7}	0.58
0.067		9.7×10^{-7}	0.46
0.133		2.1×10^{-6}	0.44
0.200		3.2×10^{-6}	0.42
0.250	3.1×10^{-4}	2.1×10^{-4}	0.33
0.267		2.2×10^{-5}	0.36

て規則配列している。¹⁷⁾ このため、 $x=0$ では活性化エネルギーが高く、導電率も低いと考えられる。正方晶の構造内のリチウム位置に空孔が導入されることでイオン導電率は向上するが、正方晶相の活性化エネルギーは立方晶相に比べて高い。このため、対称性の低い正方晶の構造はリチウム拡散に不適であると考えられる。一方、立方晶の構造では、結晶学的に等価なリチウム位置が多く、リチウムも不

規則配列した構造をとる。^{15,16)} このため、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高リチウムイオン導電性を示し、活性化エネルギーも低い。以上より、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の生成相はリチウム空孔量に依存しており、高リチウムイオン導電相を得るには $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ の組成制御が重要であると言える。

3. 低温立方晶相の生成について

これまでの、LLZ の正方晶/立方晶相の相関係について説明してきたが、次に低温立方晶の生成について説明する。低温立方晶相は、高温立方晶相とほぼ同じ X 線回折図形を示すが、格子定数は $a = 13.00 \text{ \AA}$ 程度と少し大きい。しかし、この相は、 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の低いイオン導電率を示す。この相は、LLZ の低温合成を目指したゾルゲル法での合成で 450°C で生成することや Geiger により $100-150^\circ\text{C}$ での生成が報告されている。^{9,10)} 我々の初期の検討の結果では、空气中 400°C で $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を保持すると、正方晶相から立方晶相へ変態し、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の表面に Li_2CO_3 が生成していた。^{6,20)} このため、我々は低温立方晶相の生成は空气中の CO_2 が寄与すると考えた。一方、LLZ の相関係の検討が進むにつれ、低温立方晶相の生成には、空气中の水の影響も指摘される様になった。^{10,11)}

そこで我々は、加湿空气中、乾燥空气中および加湿 Ar 気流中で $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の相変態挙動を高温 X 線回折測定で測定し、低温立方晶相生成の原因について検討を行った。加湿雰囲気中のガスは、室温で水蒸気を飽和させており、ガス気流中に水蒸気が 3 % 程度含まれる。Fig.8(a) に加湿空气中、(b) に乾燥空气中、(c) に加湿 Ar 気流中で測定した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の高温 X 線回折図形を示す。また、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ との反応生成物の同定のため、それぞれの雰囲気中、 200°C , 1 h 保持した試料の FTIR 測定を行った。その結果を Fig.9 に示す。

加湿空气中での $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の回折図形では、 25°C から 100°C では正方晶相が観測され、 150°C 付近で立方晶相が生成した。 400°C で $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の一部が分解し、 Li_2CO_3 と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が確認された。FTIR 測定では、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と Li_2CO_3 の生成が観測された。低温での正方晶/立方晶の相変態は、空气中の水または CO_2 との反応が寄与することが確認された。

乾燥空气中で測定した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の高温 X 線回折図形では、 25°C から 500°C まで正方晶相が観測され、加湿空气中で観測された 150°C 付近での正方晶相から立方晶相へ

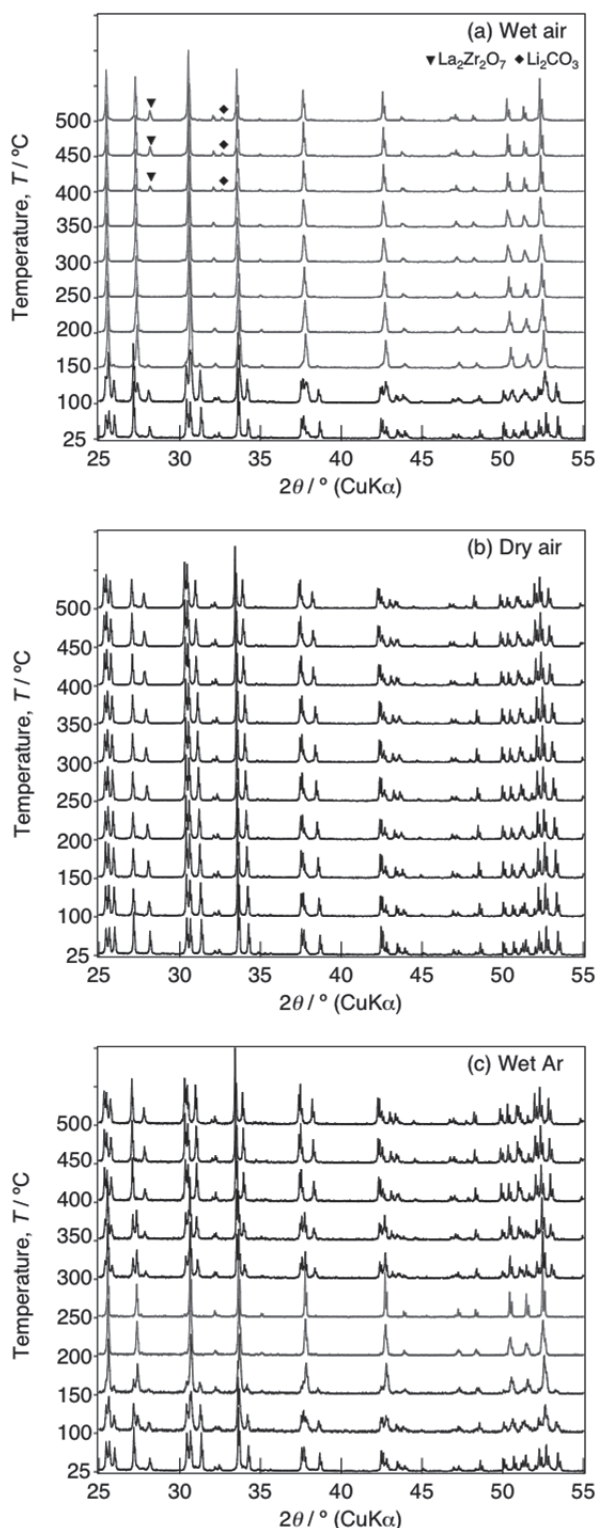


Fig.8 H.T. XRD patterns for $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in (a) wet air, (b) dry air and (c) wet Ar gas flow with a heating/cooling rate of 30 K min^{-1} .

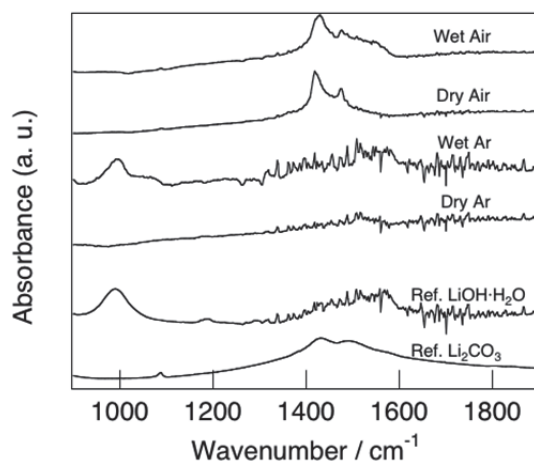


Fig.9 IR spectra of LLZ kept at 200°C for 1h in different atmospheres.

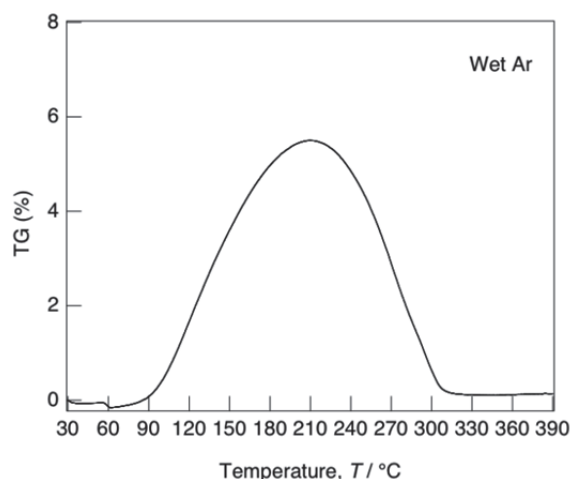


Fig.10 TG curve of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ measured in a wet Ar gas flow with a heating rate of 20 K min^{-1} .

の相変態は観測されなかった。乾燥空気中での $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の格子定数の温度に対する変化を不活性雰囲気中のものと比較すると、乾燥空気中の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の c は、不活性雰囲気中の値と比べて、 200°C から 500°C 付近で大きな値となった。FTIR 測定では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の表面に Li_2CO_3 の生成が観測された。 200°C から 500°C 付近では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が空気中の CO_2 と反応し、Li 組成が変化していると考えられる。乾燥空気中では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と CO_2 との反応による Li 組成の変化が少なかったため、正方晶相が 500°C まで維持されたと考えられる。この雰囲気中で低温立方晶相が生成するには、 CO_2 との反応が顕著な 400°C 付近で長時間保持する必要がある。^{11, 20)}

加湿 Ar 気流中で測定した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の高温 X 線回折図形では、 100°C 付近から正方晶から立方晶相への変態が進行し、 250°C で立方晶相への変態が完了していることが確認された。 300°C 以上では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は、再び正方晶相へと変態した。FTIR 測定では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 表面上に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成が確認された。 200°C 付近での立方晶への相変態は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と H_2O の Li^+ と H^+ の交換反応が寄与すると考えられる。**Fig.10** に加湿 Ar 気流中での $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の TG 曲線を示す。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の重量は、 100°C から 200°C にかけて顕著に増加した後、 200°C 以降では減少し、 300°C で測定開始時の値に戻り一定となった。 200°C での重量増加量を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成としてプロトン交換反応後の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中の Li 量を概算すると、 $\text{Li} = 5.8$ (組成比) となる。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の Li 組成は、仕込み組成よりも大きく減少していると考えられる。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と H_2O とのプロトン交換反応は、 CO_2 との反応に比べて速やかに進行する。室温から 250°C までの $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の格子定数を加湿 Ar 気流中と加湿空気中とで比較すると、 a, c いずれもほぼ一致しており、この温度域での立方晶相の生成は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と H_2O とのプロトン交換反応による Li 組成の変化が主要因であると考えられる。

加湿 Ar 気流中と加湿空気中では、 300°C 以上での生成相が異なっていたが、これは $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 表面上に生成するリチウム塩の安定性の違いによると考えられる。加湿 Ar 気流中で生成した $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、温度に対してあまり安定でない。このため、加湿 Ar 気流中では、 300°C 付近で $\text{Li}_{7-3x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が反応して Li の組成が 7 となるため、この温度で正方晶相へと変態する。一方、加湿空気中では、プロトン交換反応により生成した $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

が Li_2CO_3 へと変化する。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と比べて Li_2CO_3 は高温まで安定であるため、LLZ との反応の進行も遅い。このため、 300°C 以上でも LLZ のリチウム量が少なく、立方晶相が観測されると考えられる。

以上より、LLZ の低温立方晶の生成には空気中の水の影響が大きいことが明らかとなった。LLZ と CO_2 との反応も観測されたが、水に比べて LLZ の相変態への影響は小さく、LLZ 表面上の Li_2CO_3 の生成は二次的なものであると考えられる。LLZ と水との反応がプロトン交換反応であるのに対して、LLZ と CO_2 との反応では、LLZ の構造から Li_2O としてリチウムが脱離するため、反応が速やかに進行すると考えられる。

4. まとめ

高温立方晶相の生成には Al^{3+} の固溶、低温立方晶相の生成には H_2O または CO_2 との反応と原因は異なるものの、LLZ の相関係は、リチウム組成に依存していると言える。低温立方晶相の生成は、Li を多く含む殆どのガーネット型化合物で起こり、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Nb}^{5+}$ and Ta^{5+}) の高リチウム導電相でもイオン導電率の低下が観測される。このため、これらの化合物の合成には、Li 組成の制御に加え、雰囲気も考慮する必要がある。

LLZ の組成と相関係が明らかになるにつれ、LLZ の構造や物性についての理解も深まってきたが、その詳細について更なる研究が求められる。また、全固体電池の開発を目指した研究では、LLZ の緻密な焼結体や LLZ と正極活物質の界面の構築のため、LLZ の焼結性や LLZ と活物質との両立性についての更なる理解が必要である。

謝 辞

本研究は、研究に従事した坂元希美枝氏を始め、三重大大学エネルギー変換講座の学生達により遂行されました。また、研究の遂行の際は、武田保雄三重大学名誉教授および山本治三重大学名誉教授から多くのご助言を頂きました。本研究の一部は、独立行政法人科学技術進行機構 (JST) の先端的低炭素化技術開発 (ALCA) とトヨタ自動車株式会社の援助に実施されたものです。関係各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nature Materials* **10**, 682 (2011).
- 2) H. Yamane, Masatoshi Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **178**, 1163 (2007).
- 3) Y. Inaguma, L.Q. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
- 4) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 590 (1989).
- 5) R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778 (2007).
- 6) M. Matsui, K. Takahashi, K. Sakamoto, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Dalton Trans.* **43**, 1019 (2014).
- 7) E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, *Solid State Ionics*, **206**, 28 (2012).

- 8) A. Duvel, A. Kuhn, L. Robbin, M. Wilkening, and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15192 (2012).
- 9) I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen, *Solid State Ionics* **185**, 42 (2011).
- 10) G. Larraz, A. Orera, and M. L. Sanju'an, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11419 (2013).
- 11) Y. Wang and W. Lai, *J. Power Sources* **275**, 612 (2015).
- 12) S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, *J. Power Sources* **196**, 3342 (2011).
- 13) Y. Wang and W. Lai, *Electrochem. Solid-State Lett.* **15**, A68 (2012).
- 14) R. Inada, K. Kusakabe, T. Tanaka, S. Kudo, and Y. Sakurai, *Solid State Ionics* **262**, 568 (2014).
- 15) C.A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armruster, R. Langer, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, and W. Weppner, *Inorg. Chem.* **50**, 1089 (2011).
- 16) J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, *Chem. Lett.* **40**, 60 (2011).
- 17) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **182**, 2046 (2009).
- 18) E. J. Cussen, *J. Mater. Chem.* **20**, 5167 (2010).
- 19) V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4714 (2014).
- 20) S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Solid State Ionics* **233**, 102 (2013).