

# ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ の合成、構造と電気化学特性

三重大学大学院工学研究科 ○伊丹 雄也、松田 泰明、松井 雅樹、武田 保雄  
今西 誠之

## 緒言

ガーネット型リチウムイオン導電体  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  は室温で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  近い高リチウムイオン導電性を示し、リチウム金属に対して電気化学的に安定であることから、全固体リチウム二次電池の固体電界質や水系リチウム空気二次電池のリチウム負極保護膜として注目されている。

本研究では  $\text{Al}^{3+}$  の固溶により組成と生成相の相関が明らかでなかった  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  において、 $\text{Mg}$  ルツボを用いることで  $\text{Al}^{3+}$ -free の  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  の合成をして組成と生成相の相関を整理し、導電率の組成依存性を明確にした。

## 実験方法

$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  は固相法で合成した。所定のモル比の  $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{La}(\text{OH})_3, \text{ZrO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5$  を秤量し、ボールミルにより粉碎混合後、ペレット成型し、 $950^\circ\text{C}$ , 5h 仮焼した。仮焼後に再びボールミルにより粉碎混合後、ペレット成型し、 $1200^\circ\text{C}$ , 8h 本焼することで目的組成の試料を合成した。焼成中の組成ずれの抑制のため  $\text{Li}$  原料である  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 10% 過剰に加え、本焼成はパウダーベッド法で行った。合成した試料について、粉末 X 線回折測定、交流インピーダンス法によるリチウムイオン導電率測定を行った。

## 結果と考察

図 1 に  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  の粉末 X 線回折図形を示す。 $x=0 - 0.375$  では空間群  $I41/acd$  で表される正方晶ガーネット構造由来の反射が観測され、 $x=0.4 - 2$  では空間群  $Ia-3d$  で表される立方晶ガーネット構造の反射を観測した。正方晶相が生成した  $x=0 - 0.375$  では、格子定数  $a$  は  $x$  に対して連続的に収縮したのに対して  $c$  は連続的に伸長した。 $a/c$  の値は  $x$  の増加に伴って 1 へ近づいた。 $x=0.4 - 2$  では  $x$  の増加に伴い格子は連続的に収縮した。室温で立方晶相が生成した組成のリチウム欠陥量は、 $\text{Al}^{3+}$ -free の  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  で報告されているものと一致した。正方晶の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  にリチウム欠陥 0.4mol 程度導入されることで、立方晶のガーネット構造が室温で安定すると考えられる。 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  のイオン導電率は  $x=0 \sim 0.375$  では  $x$  の増加に伴って向上し、 $x=0.4$  の組成で最高の導電率  $5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  を得た。今回は  $\text{Al}^{3+}$ -free の  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  における組成と生成相の相関と導電率の組成依存性について議論する。

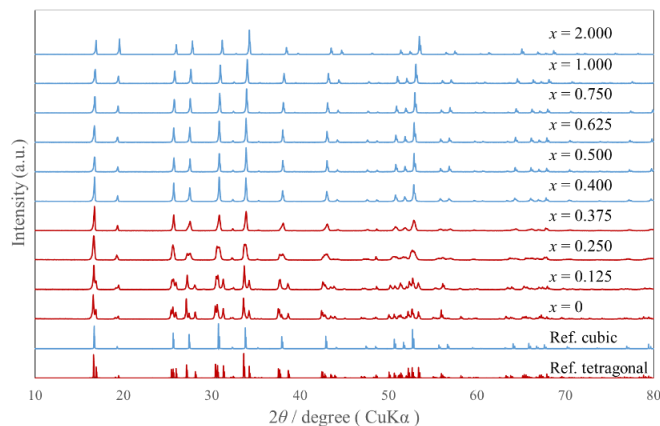


Fig. 1 XRD patterns for  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$