

# ガーネット型リチウム固体電解質 $\text{Li}_{6.25}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と

## Li 負極界面の電気化学特性

<sup>1</sup>三重大院地域イノベ、<sup>2</sup>三重大院工、<sup>3</sup>JST さきがけ ○堀 孝佳津<sup>1</sup>、松田 泰明<sup>2</sup>、  
坂井田 麻珠<sup>2</sup>、武田 保雄<sup>2</sup>、山本 治<sup>2</sup>、松井 雅樹<sup>2,3</sup>、今西 誠之<sup>2</sup>

### 【緒言】

ガーネット型 Li イオン導電体は、室温で高イオン導電率を示し、かつ Li 金属に対して安定であることから、全固体リチウム二次電池の固体電解質として注目されている。しかし、ガーネットと Li 負極界面では、Li のデンドライド状析出が起これ、セルの短絡が起こる[1]。本研究は、全固体電池の短絡抑止を目指し、ガーネット型化合物  $\text{Li}_{6.25}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の合成とガーネットと Li 金属負極界面の電気化学特性の評価を行った。

### 【実験方法】

$\text{Li}_{6.25}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  は固相法で合成した。所定のモル比の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を秤量し、ボールミルにより粉碎混合後、 $950^\circ\text{C}$ , 5 h または  $800^\circ\text{C}$ , 12 h で仮焼した。前駆体は、ボールミルによる粉碎混合後、ペレット成型し、 $1200^\circ\text{C}$ , 8 h または  $1000^\circ\text{C}$ , 12 h で本焼した。焼成中の Li 組成ずれの抑制のため、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 5 % 過剰に加えた。合成した試料は、粉末 X 線回折測定、交流インピーダンス測定、Li 対称セルを用いた直流分極測定を行った。

### 【結果と考察】

Fig.1 に  $\text{Li}_{6.25}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の粉末 X 線回折図形を示す。いずれの試料も、空間群  $Ia-3d$  のガーネット構造で帰属される反射が観測され、単一相の生成が確認された。合成した試料はいずれも、Li 金属に対する安定性を示した。Ga 置換した試料を用いたセルは、短絡までの時間が大幅に増加した。Ga 置換による Li/ガーネット界面の電気化学特性の向上が確認された。

### 【謝辞】

本研究の一部は、先進的低炭素化技術開発(ALCA-SPRIG)の援助を得て実施されたものであり、関係各位に感謝いたします。

### 【参考文献】

1. R. Sudo, et al., *Solid State Ionics*, **262** (2014), 151–154.

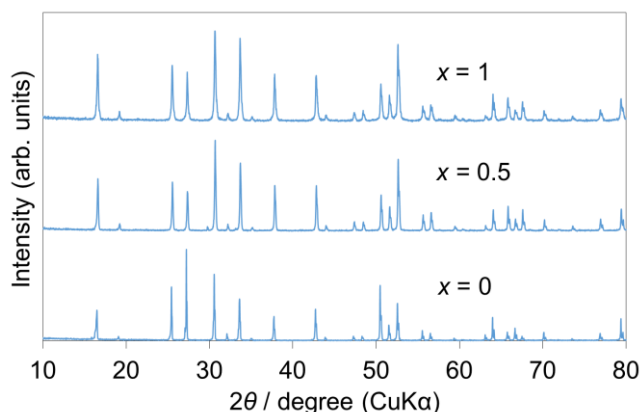


Fig.1 XRD patterns for  $\text{Li}_{6.25}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$