

# リチウムランタンジルコネートの自己崩壊現象の改善

中山 享\* 二谷 一生\*\* 辻 久巳\*\*\*

塩見 正樹\*\*\* 朝日 太郎\*\*\*\*

## Improvement of Self-collapse Phenomena of Lithium Lanthanum Zirconate

Susumu NAKAYAMA\* Issei NITANI\*\* Hisami TSUJI\*\*\*

Masaki SHIOMI\*\*\* Taro ASAHI\*\*\*\*

The influence of the lithium stoichiometry and the substitution of Zr by the alkaline-earth metal was examined to improve the Li ionic conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . The following have been understood. When base composition ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) was reproduced, it was able to be confirmed to collapse by keeping the sintered body in the atmosphere for a long time. It has been understood that the cause of collapsing is a pyrochlore of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  that is impurities generated when sintering. The collapse was not able to be prevented though the amount of generation of the pyrochlore was able to be suppressed when the Zr site of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  was substituted with the alkaline-earth metal. When the stoichiometry ratio of Li of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  was changed, the amount of generation of the pyrochlore was able to be suppressed, and the collapse was able to be prevented.

### 1. 緒言

現在、2次電池の中でエネルギー密度と出力が最も高いリチウムイオン電池のうち、小型のものが携帯電話、パソコン、カメラなどの製品に、大型のものが電気自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車、飛行機、蓄電システムなどの製品に、すでに搭載されており、更なる性能向上の研究開発が盛んに行われている。現在使われているリチウムイオン電池の問題点として、電解液として可燃性の有機溶媒を用いるため、電解液の発火などがあげられる。この問題はリチウムイオン電池開発の最重要課題であり、短絡や過充電などを想定した安

全対策が欠かせない。特に、大型用途には従来の小型二次電池よりも高エネルギー、高出力といった高性能化と熱暴走阻止や長寿命化といった高信頼性の両立に関連して多くの技術的課題が残っている。安全性向上のため、固体の中をリチウム (Li) イオンが動く Li イオン伝導体すなわち Li 固体電解質の開発が進められているが、これまでに報告されている無機材料系 (セラミックス、ガラス、ガラスセラミックスなど) の Li イオン伝導体の Li イオン導電率は低い値にとどまっている。実用化への目標 Li イオン導電率は、室温で  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  とされており、平成 23 年に「Nature Materials」に掲載された東京工業大学とトヨタ自動車のグループのデータが、

平成 27 年 10 月 27 日受付 (Received Oct.27, 2015)

\*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

\*\*新居浜工業高等専門学校専攻科生物応用化学専攻 (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

\*\*\*新居浜工業高等専門学校ものづくり教育支援センター (Educational Support Center for Creative Activity, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

\*\*\*\*新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

すでに目標の Li イオン導電率 (室温で  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) を達成している。[1] 無機材料系のリチウムイオン伝導体の中で、高い Li イオン導電率を示すものは非酸化物系であり、その取り扱いや、耐久性などで、問題を抱えているものと考えられる。また、 $\text{Li}_{0.51}\text{La}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$  は高い Li イオン導電率を示しているが、チタンを含むため、チタンの 4 価と 3 価の価数変化で電子伝導があり、Li イオン電池電解質として問題があるとされている。[2,3] そこで、本研究ではチタンを含まない Li イオン伝導体の中で高い Li イオン導電率を示すリチウム-ランタン-ジルコネート (Li-La-Zr-O) 系に注目して、Li イオン導電率のさらなる向上などを目標とした。[4]

## 2. 実験

### 2-1 試料作製

基本組成の出発原料としては、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) を用いた。置換元素成分原料としては、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) を用いた。それらを所定の組成になるように、20g 配合した。配合物は、ジルコニア容器とジルコニアボールを用いた遊星型ボールミル中にて 3 時間湿式混練を行った。溶媒には純水を用いた。100°C で乾燥後、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) るつぼ (楸ニッカトー製、SSA-H) に詰めて 800°C で 2 時間仮焼を行った。得られた仮焼物はアクリル系バインダーを添加した後、再度遊星型ボールミルにて 2 時間湿式解砕を行った。100°C で乾燥後、100MPa の金型プレス機  $\phi 10\text{mm}$  の円盤状に成型し、電融ジルコニア粗粉末を敷いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セッター上にて 1000~1200°C の電気炉中にて 2 時間焼結を行った。

### 2-2 各種測定

粉末 X 線回折 (XRD、楸リガク、MiniFlex II) 測定は、2-1 で作製した焼結体をジルコニア製の乳鉢で粉砕し粉末状とした後、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いて、 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$  の範囲で行った。

導電率測定用試料として、2-1 で作製した焼結体の両面に Ag ペースト (藤倉化成株、ドータイト XA-412PHV) を塗り、Pt 線を付け、120°C 乾燥させ電極としたものを用いた。Ag 電極径は  $\phi 6\text{mm}$  で、試料厚みは 3mm とした。その試料の導電率は、室温~400°C の温度範囲で、インピーダンスメーター (HP4149A) を用いて、周波数範囲 100Hz~10MHz で測定を行い、複素インピーダンス解析により決定した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 基本組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) の再現実験

Fig.1 に、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の XRD 結果をまとめた。目的の生成物の XRD ピーク (●印) は確認されたが、新たな生成物

の XRD ピークも確認された。この新たな生成物の XRD ピークを調べたところ、パイロクロア ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) の XRD ピーク (△印) と同定できた。

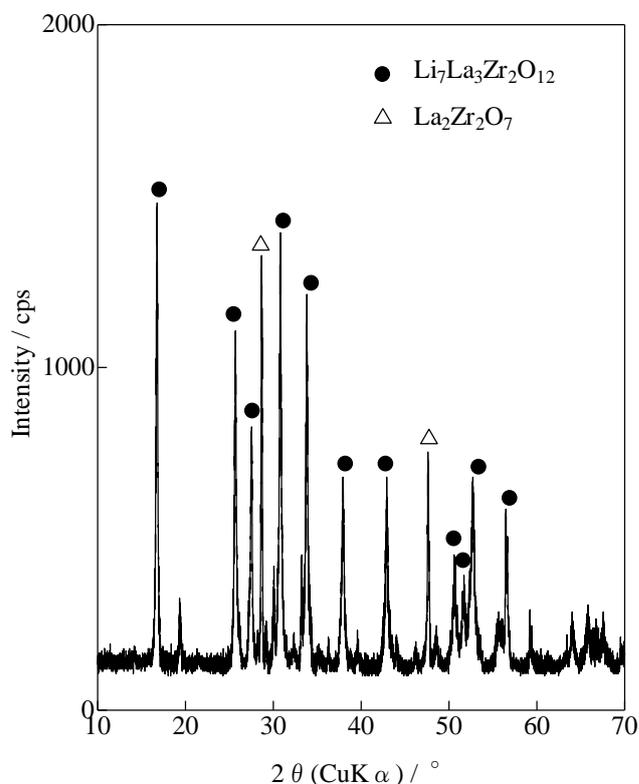


Fig.1  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の XRD 結果.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  焼結体を大気中に数日間放置しておく、Fig.2 に示すように崩壊することが確認された。そのため導電率を測定することができなかった。この崩壊現象は、新たな生成物が確認された不純物相であるパイロクロア ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) が原因であると考えられる。また、パイロクロアの生成は焼結時における Li の蒸発が原因であると推測した。

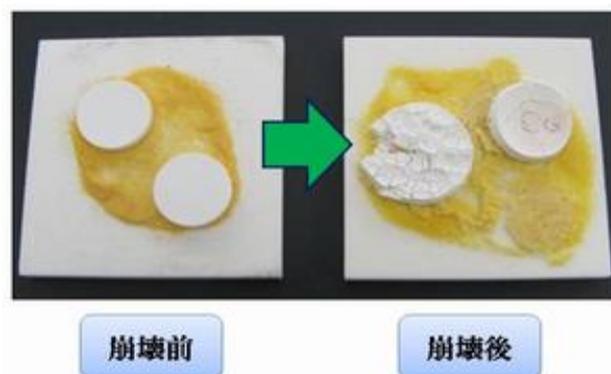


Fig.2 焼結品の崩壊の様子.

この崩壊現象を防ぐ方法として以下のことを考えた。

1. 基本組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) の Zr サイトの一部をアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) で置換する。
2. 基本組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) の Li の化学量論比を増加させることによって Li の蒸発を防ぐ。

### 3-2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.8}$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba)

基本組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) の Zr をアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) で置換したものの XRD 結果を Fig.3 にまとめた。Ca と Ba で置換したものは不純物相であるパイロクロアの XRD ピークが小さくなっていることが分かる。しかし、焼結品を大気中に数日間放置することによって崩壊する現象は防ぐことができなかった。

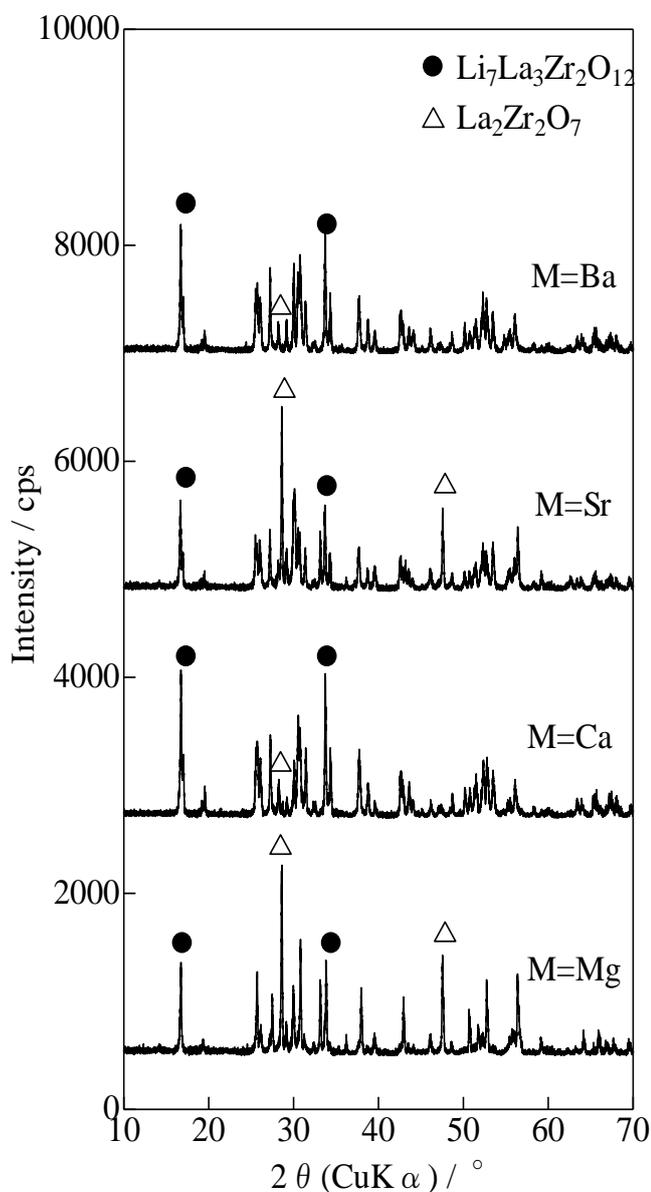


Fig.3  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.8}$  (M=Mg, Ca, Sr, Ba) の XRD 結果.

### 3-3 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ (x=7.75, 8, 9)

Fig.4 に基本組成より Li の化学量論比を増やした  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$  の XRD 結果をまとめた。いずれのサンプルも不純物相のパイロクロアの XRD ピークは確認されたが、いずれも基本組成のものよりかは小さくなった。また、焼結品を大気中に数日間放置しても崩壊することはなかった。

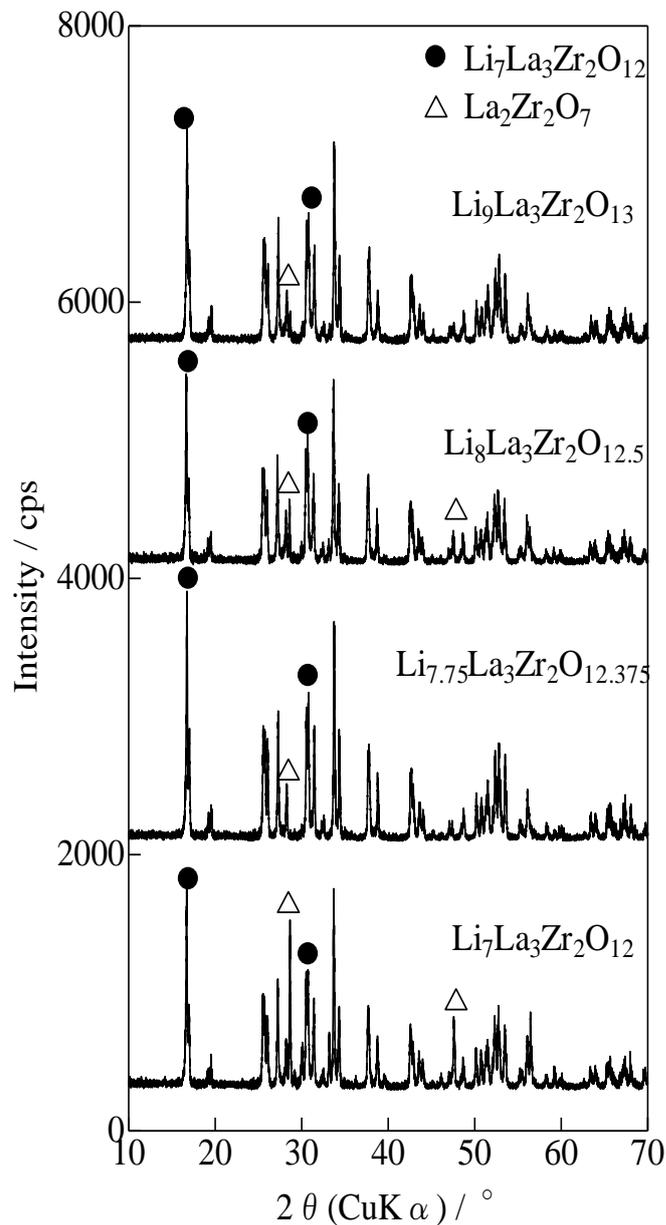


Fig.4  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$  (x=7, 7.75, 8, 9) の XRD 結果.

Table 1 に導電率測定の結果をまとめた。x=7.75 のものは文献値と同じぐらいとなった。x=8, 9 のものは文献値[4]よりも 3 桁ほど低い値を示した。

Table 1  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$  ( $x=7.75, 8, 9$ ) の室温での導電率

	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_{7.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.375}$	$2.6 \times 10^{-6}$
$\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.5}$	$8.0 \times 10^{-9}$
$\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$	$8.0 \times 10^{-9}$

### 3-4 仮焼粉末圧粉体

2-1 で調製した 800°C 仮焼粉末を上下にステンレスパンチ (電極) を配置したセラミックスモールド中に詰めて、プレス機により 100MPa の圧力を掛けながらインピーダンスメーターにより導電率を測定した。Table 2 に、その導電率をまとめた。 $\text{Li}_{7.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.375}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{11.8}$  及び  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{11.8}$  は導電率が文献値[4]よりも 1 桁ほど高い値を示した。

Table 2 仮焼粉末圧粉体の室温での導電率

	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$2.5 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_{7.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.375}$	$1.0 \times 10^{-5}$
$\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.5}$	$6.4 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$	$1.3 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{11.8}$	$1.1 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{11.8}$	$3.2 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_{11.8}$	$5.0 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{11.8}$	$2.8 \times 10^{-4}$

## 4. 結 言

本研究では、Li イオン伝導体の中で高い Li イオン導電率を示すリチウム-ランタン-ジルコネート  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  に注目して、Li イオン導電率のさらなる向上を目的として、Zr をアルカリ土類金属にて置換、Li の化学量論比の変更などが Li イオン導電率に与える影響を調べたところ、以下のことが

わかった。

1. 基本組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) を再現したところ、焼結品を大気中に放置しておくとも崩壊してしまうことが確認できた。この崩壊現象の原因は、焼結時に生成される不純物である  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  のパイロクロアであると考えられる。
2.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の Zr サイトをアルカリ土類金属にて置換した場合、パイロクロアの生成量は抑えることができたが崩壊は防ぐことができなかった。
3.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の Li の化学量論比を変化させてみたところ、パイロクロアの生成量を抑えることができ、崩壊も防ぐことができた。
4. 仮焼粉末に圧力を掛けてインピーダンスメーターによって導電率を測定したところ、良好な導電率が得られた。

## 参考文献

- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, "A lithium superionic conductor", *Nature Materials*, **10**(9), 649-650 (2011).
- [2] Y. Inaguma, "Fast percolative diffusion in lithium ion-conducting perovskite-type oxides", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**(12), 1103-1110 (2006).
- [3] 足立、青野、「リチウムイオン伝導体とその応用」、セラミックス、**27**(2)、117-121 (1992).
- [4] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ", *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7778-7781 (2007).