

ガーネット型固体電解質の組成と 電気化学的、化学的性質の関係

平成 27 年 3 月

根守 浩良

目次

1章	序論	1
1-1.	はじめに	
1-2.	革新的電池について	
1-3.	金属-空気電池	
1-4.	リチウム-空気二次電池	
1-5.	固体電解質	
1-6.	本研究の課題と目的	
2章	ガーネット型固体電解質の組成が導電率に与える影響	14
2-1.	序論	
2-2.	実験方法	
2-3.	結果と考察	
2-4.	結論	
3章	ガーネット型固体電解質の安定性評価	34
3-1.	序論	
3-2.	実験方法	
3-3.	結果と考察	
3-4.	結論	

4章 Alが固溶したガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ 57

4-1. 序論

4-2. 実験方法

4-3. 結果と考察

4-4. 結論

5章 総括 72

謝辞

投稿論文リスト、学会発表リスト

1 章 序論

1-1. はじめに

現代社会の基盤となっている交通、運輸には化石資源を利用したエネルギーが使われており資源枯渇が問題となっている。運輸で消費されるエネルギーは増加を続け、第一次石油ショック当時に比べて、約 2 倍のエネルギーを消費している。エネルギーの供給源は主に石油であるが、埋蔵量は年々減り続け、このままのペースで使用し続けると約 40 年後には枯渇してしまうと言われている[1]。

また、石油由来のエネルギーを多量に使用することにより多くの CO₂ が発生し、それによって起こる地球温暖化の問題も深刻になってきている。1997 年に京都議定書が議決され、それに基づき各国が CO₂ の削減に取り組んでいる。しかし化石燃料を多量に用いることによって成り立っている現在の社会が大きく変わるの難しく、また発展途上国では環境対策よりも経済活動を優先せざるを得ないところも多いため、CO₂ の排出量は増加する一方である。

これらの問題の主な要因として、近年の急激な産業の発展に起因する自動車保有台数の増加が挙げられる。この問題を解決するために電気自動車は有効と考えられる。電気自動車は内燃機関に比べエネルギー効率が数倍高く、同じエネルギーで走行可能な距離はガソリン車の約 3.3 倍である[2]。

しかし、現状では電気自動車の普及はあまり進んでいない。電気自動車が普及しない大きな理由は、用いられている電池のエネルギー密度が低く、一充電での航続距離が短いことである。現在主に用いられているのは比較的エネルギー密度の高いリチウムイオン電池であるが、それでもガソリン車と同程度の航

続距離を走行することは困難であり、同程度の航続距離とするには現状の 7 倍のエネルギー密度が必要とされている。しかし、リチウムイオン電池のエネルギー密度を 7 倍にすることは非常に困難なため、空気電池に代表される革新的電池の開発が進められている。(Fig. 1.1)

1-2. 革新的電池について

革新的電池として金属-空気電池、全固体電池、多価カチオン電池などが研究されている。Fig. 1.2 に示すようにいずれの電池もリチウムイオン電池より非常に大きなエネルギー密度を得ることができる可能性がある。

金属-空気電池は正極活物質を電池内に内蔵せず、外部の空気(酸素)を用いることから高エネルギー密度化が可能である。革新的電池の中でも最も高いエネルギー密度が期待できる

全固体電池はリチウムイオン電池に用いられている電解液を固体電解質に置き換えた電池であり、可燃性の電解液を用いないことから安全性の向上や、積層によるエネルギー密度の増大が可能である。

多価カチオン電池はリチウムイオン電池のリチウムに代わり 2~3 価の金属イオンを用いた電池であり、リチウムの 2~3 倍のエネルギー密度を取り出すことが可能である。

しかし、いずれの電池も現状では課題が多く、実用化を目指すには様々な問題を解決する必要がある。

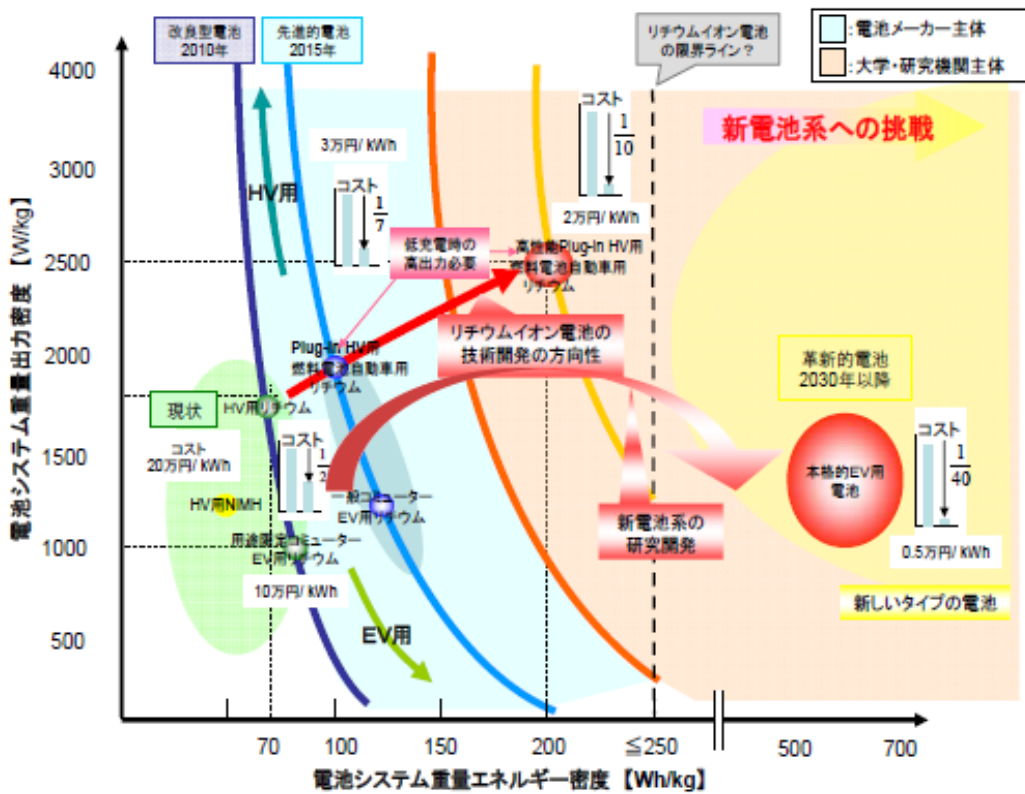


Fig. 1.1 自動車用蓄電池の開発の方向性[3]

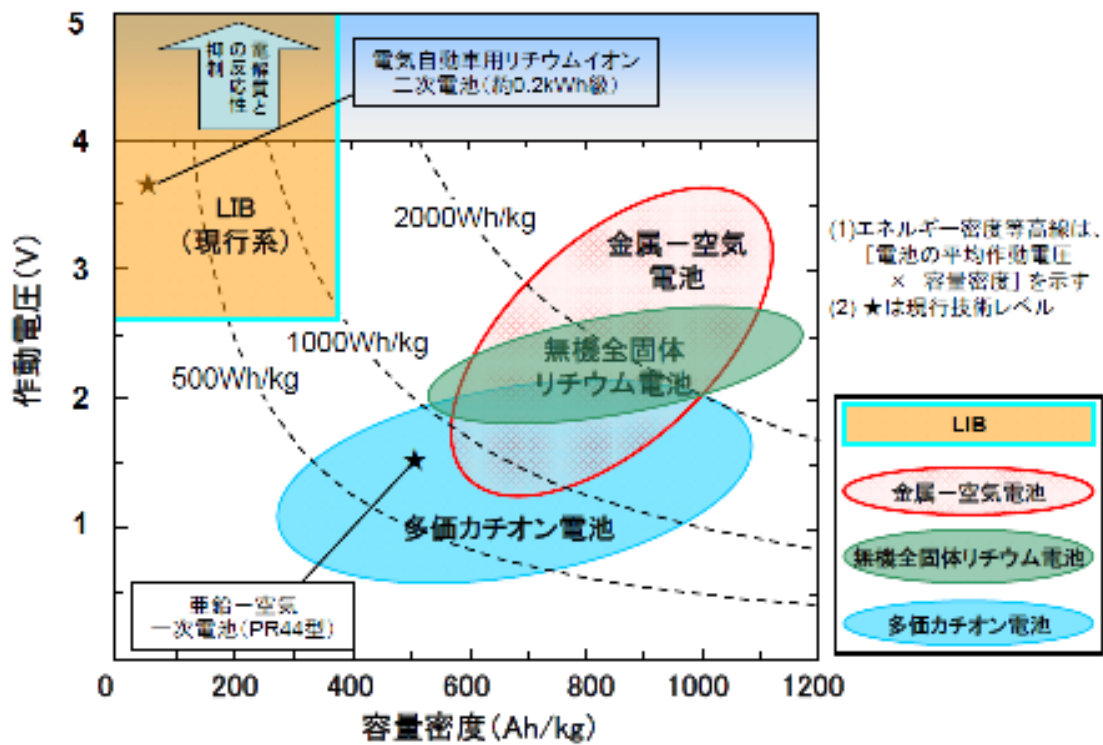


Fig. 1.2 革新的電池の技術マップ[4]

1-3. 金属－空気電池

負極にリチウムおよび亜鉛などの金属を、正極に空気を用いたものを空気電池という。正極活物質を電池内に内蔵せず外部から供給するため、リチウムイオン電池と比べて非常に大きなエネルギーを蓄えることができる。これらのなかでもマグネシウム、アルミニウム、リチウムなどは理論エネルギー密度が高く 1960 年代頃からさかんに研究が行われている[5][6]。しかし、金属－空気電池には、分極、腐食反応、電解液の炭酸化、空気中の水分の透過、出力の低さ、安全性など様々な問題があることから実現が難しく、一部の例外を除き商品化には至っていない。(亜鉛－空気電池が一次電池ではあるものの補聴器用電源として実用化されている。)

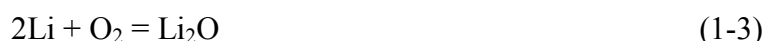
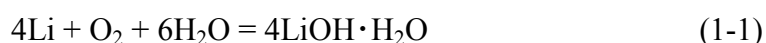
1-4. リチウム－空気二次電池

金属－空気二次電池において、負極に用いる金属はその電池の性能に非常に大きな影響を与える。代表的な金属とその特性について Table 1.1 に示す。リチウムは最も卑な金属であり、また軽いことから最も金属あたりの電気化学当量が大きいため、車載用や大型定置電源用の理論エネルギー密度が最も高い電池として期待されている。リチウム空気電池は 1996 年に初めて Abraham らによって報告され、リチウム金属負極 / ゲルポリマー電解質 / 空気極の構成で $250\text{-}350 \text{ Wh kg}^{-1}$ を示した[7]。

Table 1.1 金属-空気電池の特性一覧[8]

金属	理論開放電圧 [V]	理論エネルギー密度 [Wh kg ⁻¹]	
		酸素を含む	酸素を含まない
Li / O ₂	2.91	5,200	11,140
Na / O ₂	1.94	1,677	2,260
Ca / O ₂	3.12	2,990	4,180
Mg / O ₂	2.93	2,789	6,462
Zn / O ₂	1.65	1,090	1,350

リチウム-空気電池は電解室に水系電解液を用いる系と非水系電解液を用いる系が存在する。水系電解液を用いた系の反応式を式(1-1)に、非水系電解液を用いた系の反応式を式(1-2)および式(1-3)に示す。



水系電解液を用いる場合は、理論エネルギー密度は 2200 Wh kg⁻¹(※酸素を取り込んだ状態で計算)で後述の非水系に劣るが、空気中からの水分の混入や電解液の分解等の問題がなく、さらに反応生成物が水に可溶性 LiOH であることから充電時の過電圧が小さいという利点がある[9]。しかしこの系を成立させるためには、負極であるリチウムが水と直接することができないため、保護層が必要となる。

非水系電解液を用いる場合は、理論エネルギー密度は 3620 Wh kg⁻¹ (※反応生

成物が全て Li_2O_2 とした場合、酸素を取り込んだ状態で計算)と水系と比較して非常に大きな理論エネルギー密度を示すが、放電時に反応生成物が空気極表面に析出すること、空気中からの水分の混入、電解液の揮発等、様々な問題を抱えている。

水系電解液を用いた空気電池は Visco らによって Fig. 1.3 の構造のように穴のないリチウムイオン導電体を保護層に用いる系が提案された[9]。その後、今西らによって Fig. 1.4 のような、リチウム / ポリエチレンオキシド(PEO)を用いたリチウムイオン導電性ポリマー電解質 / リチウムイオン導電性 NASICON 型固体電解質 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LATP) / 水系電解質 / 空気極、の構造が提案された[10]。LATP は金属リチウムと接触すると還元されてしまうために、その緩衝材として PEO を用いている。LATP は酸性および強塩基性化で不安定であり、また水系リチウム-空気電池は放電時に OH^- が生成されて塩基性に偏ってしまう。それを防ぎ溶液を弱塩基性で保つために、電解液には高濃度の塩化リチウムと水酸化リチウムの混合溶液が用いられた[11]。

しかし上記の系では、ポリマー電解質自体の抵抗の高さ、固体同士の界面が多いことによる界面抵抗の高さ、酸や塩基に対する不安定さ等、多くの課題がある。そこで、リチウムイオン導電率が高く、さらにリチウム金属や電解液に安定な固体電解質の開発が必要である。

1-5. 固体電解質

2003 年に Thangadurai らが立方晶のガーネット型酸化物である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ または Ta) にリチウムイオン導電性があることを発見し、 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ オー

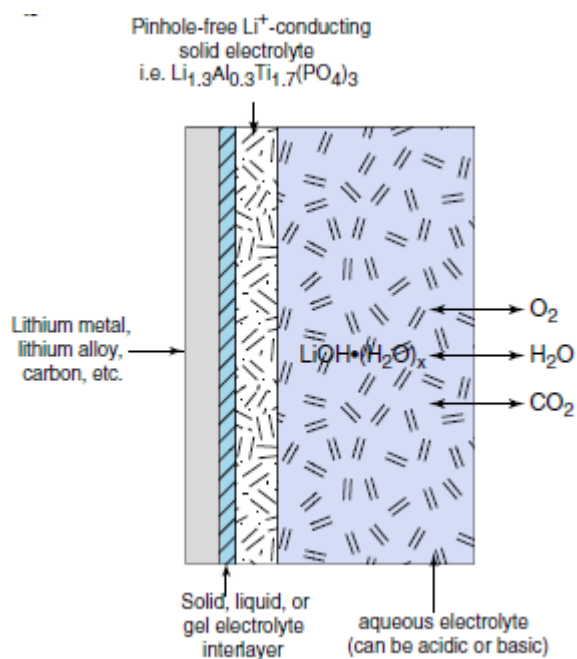


Fig. 1.3 Visco の提案した水系空気電池模式図

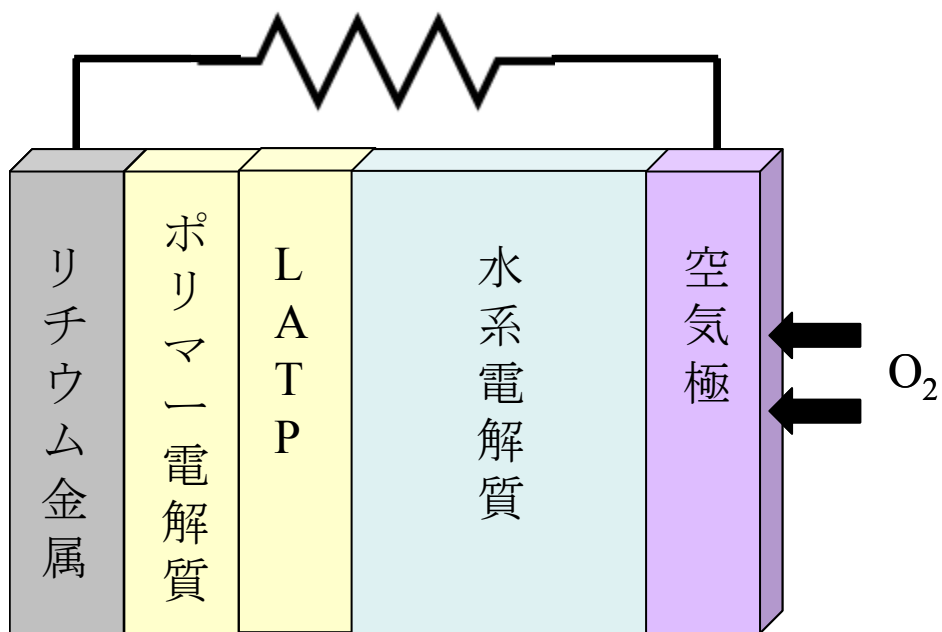


Fig. 1.4 PEO および LATP を用いた空気電池模式図

ダーの導電率を示した[12]。また活性化エネルギーはそれぞれ 0.43 eV (Nb) and 0.56 eV (Ta)であり、他の一般的なりチウムイオン導電体と同程度であった。そしてこの材料は比較的高い対リチウム金属安定性を示すため全固体リチウム電池へ適用を示唆されているが、そのためにはイオン導電率のさらなる向上が必要である。

その後 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ の系において 3 価の La を 2 価の Ba、Sr、Ca で置換すること[13]、および 5 価の Nb または Ta を 4 価の Sn や Zr で置換し、構造内の含有リチウム量を増加することによってイオン導電率の向上に取り組む研究が報告された[14][15]。

ガーネットの系について、2007 年に立方晶の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)が Murugan によって報告され、25 °C において約 $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した [15]。そしてこの材料は高い対リチウム金属安定性を示すことから多くの研究者に注目された。その後、定比の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は室温では導電率の低い正方晶相で熱力学的に安定となり[16]、650 °C 以上の時のみ導電率の高い立方晶相で安定となること[17][18]がはっきりしてきた。室温で安定な立方晶 LLZ は正確には $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ではなく、焼成時に用いたアルミナるつぼから Al が混入した $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であることが判明した[18]。Rangasamy らは室温で LLZ が熱力学的に安定するためには、少なくとも構造中に 0.204 mol の Al が必要であることを報告している[19]。

LLZ の発見から $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の間で元素を固溶させる研究が活発となった。Ohta らは $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ が 25 °C で $8.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に高い導電率を示すことを報告した[20]。また Wang と Lai は $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Ta}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{12}$ が 25 °C で $9.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に高い導電率を示すことを報告した[21]。

そして Narayan らは $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ において 3 価である Y を 5 価である Nb に置

換することにより、 $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ の系で導電率が高くなるような構造の最適化に取り組んだ[22]。その結果として $x=0.75$ である $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.25}\text{Y}_{0.75}\text{O}_{12}$ の際に $25\text{ }^\circ\text{C}$ において $2.7 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。しかし x が 0.75 以上になる組成については不純物ピークが出てしまうため、この付近が固溶限界であるとした。また、Thangadurai と Weppner は 3 価の In を 5 価である Nb に置換することにより、 $x=0.5$ である $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ の際に $50\text{ }^\circ\text{C}$ において最大の導電率である $1.8 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した[23]。

1-6. 本研究の課題と目的

本研究の目的は、リチウムイオン導電率が高く、またリチウム金属および水系電解質等に対して安定であるガーネット構造のリチウムイオン導電体を検討し、空気電池の保護層としての最適化を行うことである。そのために注目したのは、まず①ガーネット構造のリチウムイオン導電体において、リチウムイオン導電率がどのような要件によって決まるのか、特に電解質の構造内に存在するリチウム量と導電率との関係性についてである。このことは高いイオン導電率を持つガーネット型酸化物の材料設計に大変重要と考える。そして次に、②高いリチウムイオン導電率を持つように最適化が行われた後の、実用を考える上で保護層としての最適性である。

①について、ガーネット型固体電解質において構造内にある Li 量はその材料のリチウムイオン導電率に大きな影響を与えられとされる。しかしガーネット型固体電解質についての報告の多くでは、高温焼成時にアルミナるつぼを用いており、焼成時にるつぼから Al が混入してしまうことが避けられない。高い

導電率を示す立方晶 LLZ が室温で安定となったのは Al が混入して構造が安定化されたことに起因するが、組成がコントロールできないと、含有リチウム量と様々な特性の関係性を議論する上では問題となる。例えば、Narayan らの報告では $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.25}\text{Y}_{0.75}\text{O}_{12}$ が最大の導電率を示すと報告しているが、リチウムサイトにアルミナをつぼから混入した Al が混入するため実際の Li 量は 6.5 よりも少ないであろう。Narayan らの報告によると、 ^{27}Al -NMR の測定により試料への Al の混入が確認されている[22]。少量の Al は導電率に対してほとんど影響がないと記載されているが、Al はキーファクターであるリチウム量を変化させてしまう上に混入量も解析されておらず影響が小さいとは考えがたい。

そこで、本研究では Al の混入が入らない環境においてガーネット型酸化物を合成し、その Li 量による導電率への影響を評価し、その導電率が最大となる際のリチウム量を求めたいと考えた。

②について、実用化を目指す上では高いリチウムイオン導電率だけではなく、化学的な安定性も求められる。ガーネット固体電解質を用いた水系リチウム-空気電池の構造を Fig.1.3 に示す。固体電解質はリチウムと接触するためにリチウムに対して化学的に安定でなければならない。また、水系電解質とも接するため水系電解液に対しても化学的に安定でなければならない。そこで、本研究ではガーネット型固体電解質の上記で最大値を取るリチウム量において他の元素の組み合わせを変えることにより、安定性に対してどのような影響が出るかを考察した。

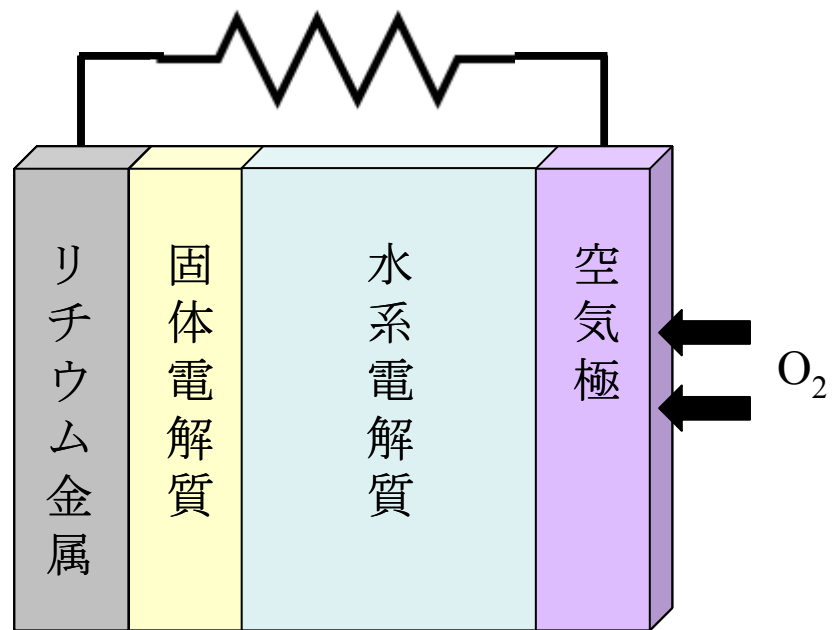


Fig. 1.3 水系リチウム-空気電池模式図

参考文献

- [1] 経済産業省 HP, <http://www.meti.go.jp/>
- [2] 米国エネルギー省 HP, <http://www.fueleconomy.gov/>
- [3] 経済産業省 次世代自動車用電池の将来に向けた提言 2006
- [4] NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008
- [5] W.N.Carson, C. E. Kent, and D. H. Collins. Power Sources. DH Collins, ed (1966) 119.
- [6] Galbraith, A. D. 4th International Electric Vehicle Symposium. Vol. 1. 1976.
- [7] Abraham, K. M., and Z. Jiang, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1.
- [8] Ceramic data book 2010 vol.38 工業製品技術協会
- [9] S. J. Visco, V. Y. Nimon, A. Petrov, K. Pridatko, N. Goncharenko, E. Nimon, L. D. Jonghe, Y. M. Volkovich, D. A. Bograchev, J Solid State Electrochem 18 (2014) 1443
- [10] T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, Electrochem. Solid-State Lett. 12 (2009) A132
- [11] Shimonishi, Yuta, T. Zhang, N. Imanishi, D. Im, D. J. Lee, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, J. Power Sources 196 (2011) 5128
- [12] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 437
- [13] V. Thangadurai, W. Weppner, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 107
- [14] J. Percival, E. Kendrick, R.I. Smith, P.R. Slater, Dalton Trans. (2009) 5177
- [15] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew, Chem. Int. Ed. 46 (2007) 7778
- [16] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2046
- [17] G. Larraz, A. Orera, M.L. Sanjuàn, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 11419

- [18] M. Matsui, K. Takahashi, K. Sakamoto, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Dalton Trans. 43 (2014) 1019
- [19] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Solid State Ionics 206 (2012) 28
- [20] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, J. Power Sources 196 (2011) 3342
- [21] Y. Wang, W. Lai, Electrochem. Solid-State Lett. 15 (2012) A68
- [22] S. Narayanan, F. Ramezanipour, V. Thangadurai, J. Phys. Chem. 116 (2012) 20154
- [23] V. Thangadurai, W. Weppner, J. Solid State Chem. 179 (2006) 974

2 章 ガーネット型固体電解質の組成が導電率に与える影響

2-1 序章

ガーネット型酸化物のモデル材料には $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ (LLNS)の系を採用した。これは $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ において 5 価の Nb に 3 価の Sc を採用することで理論上構造内のリチウム量を 9 まで増やすことができること、およびイオン半径において 6 配位の Sc^{3+} (88.5 pm)は Nb^{5+} (78 pm)に対して Y^{3+} (104 pm)や In^{3+} (94 pm)よりも近いことから選んだ。なお、ここで用いるイオン半径は Shannon と Prewitt の報告にあるものを記載している[1]。そして Al の混入を防ぐために、LLNS の構成元素と安定な化合物を簡単には作らないマグネシアるつぼを用いることとした。これによって、合成上問題となっていた Al の混入を防ぐことが出来、ガーネット型酸化物の構造内の Li サイトに様々なリチウム量を有する試料の作製が可能となる。この章では、この系をモデルに、組成(リチウム量)と導電率などの関係を調べることを目的とした。

2-2 実験方法

2-2-1 試料の合成

LLNS は固相法にて合成を行った。Table 2.1 に用いた原料をまとめる。まず $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ をアルミナ乳鉢にて混合・粉砕し、そこに残りの原料を加えてさらに混合した。高温での焼成時に起こるリチウム揮発によって組成がずれるのを防ぐために、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ は量論比よりも 10%多く加えた。混合した原料は遊星型

ボールミル(FRITSCH)を用いてヘキサンを加えて 600 rpm 30 分の条件で混合し、3 時間ほど乾燥させた。得られた粉末をペレット状に加圧成型(ϕ 15 mm、55 MPa 直下プレス)し、アルミナるつぼを用いて 750 °C で 12 時間焼成を行った(昇降温速度 5 °C min⁻¹)。その後、メノウ乳鉢を用いて再びペレットを粉砕・混合、遊星型ボールミル(FRITSCH)を用いてヘキサンを加えて 600 rpm 30 分の条件で混合し、3 時間ほど乾燥させた。得られた粉末をペレット状に加圧成型(ϕ 12mm、87 MPa 直下プレス)および静水加圧(150 MPa)を行ったあと、マグネシアるつぼ(MG-12G 株式会社ニッカトー)を用いて 1150 °C で 12 時間焼成を行った(昇降温速度 5 °C min⁻¹)。1150 °C での焼成の際は、パウダーベッド法[2]を用いた。ここでのパウダーベッド法とはリチウム揮発を抑制するためにペレット作製に用いたものと同種の粉末を用いて粉末を覆う方法である。Fig. 2.1 に合成のフローチャートを示す。

Table 2.1 出発原料一覧

使用試薬	製造元
水酸化リチウム一水和物 LiOH·H ₂ O	関東化学株式会社
水酸化ランタン La(OH) ₃	SIGMA-ALDRICH
酸化ニオブ Nb ₂ O ₅	和光純薬工業株式会社
酸化スカンジウム Sc ₂ O ₃	株式会社レアメタリック

2-2-2 合成した試料の解析

合成した試料の同定には X 線回折(XRD; Rigaku RINT 2000、CuK α 線)を用いた。測定の際に角度の補正を行うため、試料に Si を加えて測定を行った。XRD 測定結果の解析については TOPAS4.2(Bruker AXS)を用いて Rietveld 解析を行い、格

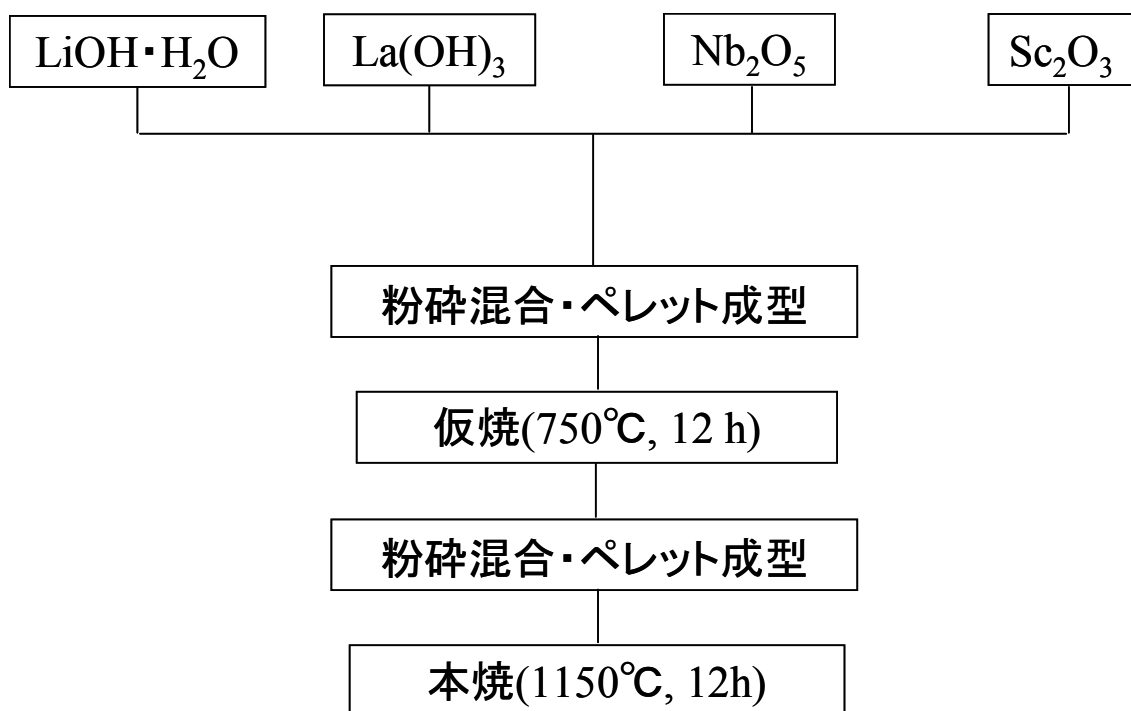


Fig. 2.1 LLNS 合成のフローチャート

格子定数および理論密度を算出した。合成試料の密度の測定はペレットの直径、厚さ、重量から計算し、Rietveld 解析によって算出された理論密度に対する比密度を求めた。合成した試料の元素分析(Li, La, Nb, Sc Mg)には誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES; Agilent Technologies ICP-OES 710)を用いた。ICP 分析用の試料は、合成した試料を王水(塩酸：硝酸=3:1 で混合したもの)で溶解させ、それぞれの金属イオンが 10 ppm 以下になるように調整した。

試料の導電率を測定するために、スパッタリング装置(キャノンアネルバ E-200S)を用いて試料の両面に金スパッタリングを行った。スパッタリングを行った試料の AC インピーダンススペクトルはインピーダンス/ゲインフェイズアナライザー(Solartron, 1260)および電気化学測定装置(Solartron, 1287)を用いて、1 MHz から 0.1 Hz の周波数帯で 10 mV の電圧にて測定を行った。

2-3 結果と考察

Fig. 2.2 に焼成後の LLNS の XRD 測定結果およびデータベース ICSD #68251 から参照した立方晶ガーネット LLN のピークを示す。x=0 から x=0.75 においては参照のガーネット構造と一致し、不純物はほぼ見られなかった。しかし x=0.875 および x=1.0 の試料においては同じように立方晶ガーネットのピークは見られたものの LiNbO_3 および LiScO_2 などをはじめとする不純物ピークが多く見られ、x=0.75 についてもわずかに LiScO_2 の不純物ピークが観察された。

XRD の測定結果から求めた Sc 置換量を変化させた際の格子定数の変化を Fig. 2.3 に示す。x=0~x=0.75 の範囲で格子定数は x=0 の 1.2786(4) nm から x=0.75 の 1.2844(6) nm まで Sc 置換量の増加と共に Vegard 則[3]に従って連続的に増加して

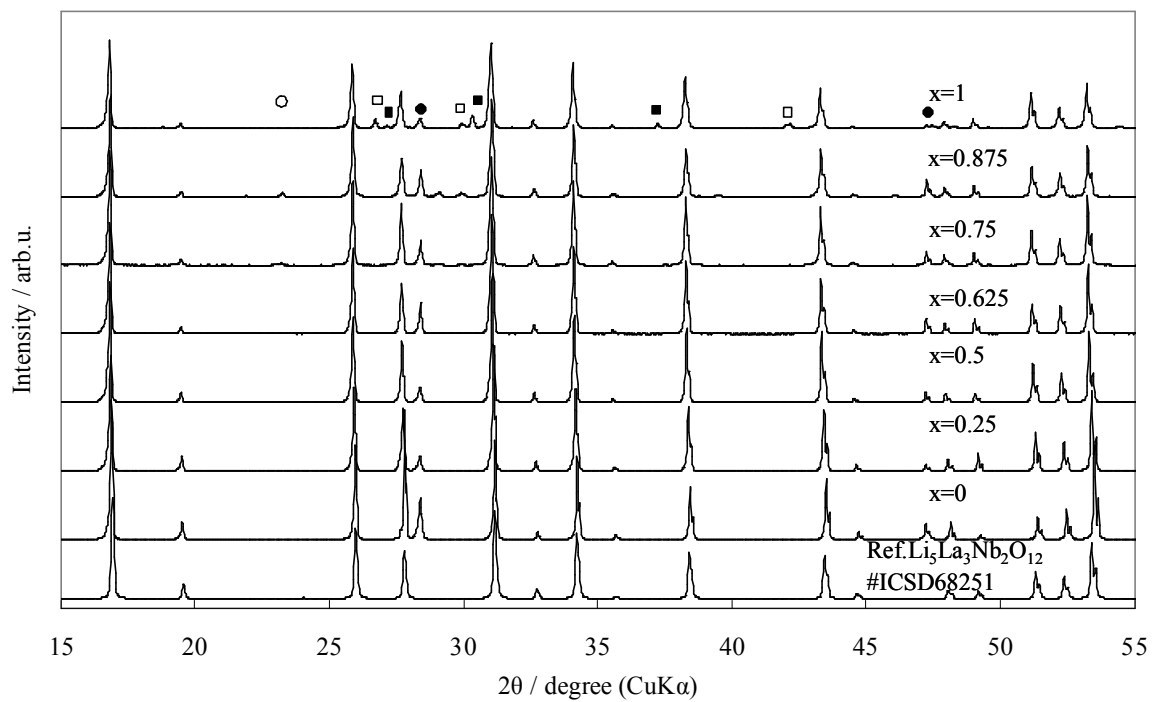


Fig. 2.2 LLNS の XRD 測定結果。●: Si (角度補正), □: LiNbO_3 , ○: LiScO_2 , ■: 不明ピーク

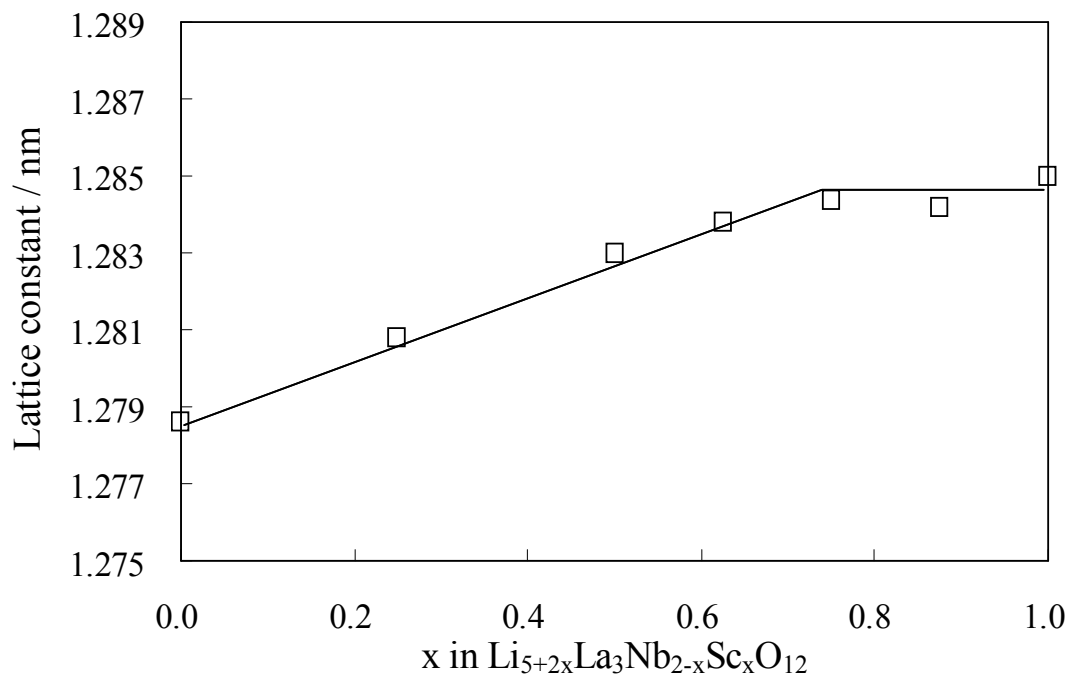


Fig. 2.3 Sc 置換量に対する LLNS の格子定数変化

おり、Nb(78 pm)に対してイオン半径の大きい Sc(88.5 pm)を置換したことを反映している。x=0.875 および x=1 においては Vegard 則からは逸れて、格子定数の値は x=0.75 と同程度となった。XRD 測定によって得られたピークと格子定数から、LLNS は x=0 から x=0.75 の範囲(構造内のリチウムが 5 から 6.5 の範囲)において合成することが可能であることが示された。しかし x=0.75 以上の範囲へ固溶域を延ばそうという試みはうまくいかなかった。よって単相の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{NbScO}_{12}$ はこの合成条件下では合成できなかった。

Sc^{3+} が Nb^{5+} イオンの存在する 16a サイトに置換したかどうかを確かめるために、x=0.25 および x=0.625 の試料を用いて XRD 測定によって得られたピークに対して Rietveld 解析を行った。Rietveld 解析を行う際は、空間群 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ において Sc^{3+} が 24d サイト(Li^+ のサイト)、96h サイト(Li^+ のサイト)、16a サイト (Nb^{5+} のサイト)の各サイトに入ると仮定してフィッティングを行った。その結果は Fig.2.4 および Table 2.2 に示す。3 種のサイトに Sc^{3+} イオンが占有できるとして解析を進めたが、得られた結果は、ほぼ全ての Sc^{3+} イオンが Nb^{5+} が占有する 16 a サイトに存在していた。目論み通り、Sc は Nb と置換していることが確認された。

ICP を用いて行った各試料の元素分析結果を Table 2.3 にまとめる。元素比率は Nb の量を基準に計算した。求められた Li/La/Nb/Sc の元素比率は x=1 を除いて $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ の式に近いことがわかったが、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{NbScO}_{12}$ を目的に合成した x=1 については大きく目的の組成からずれてしまった。これは $\text{Li}_7\text{La}_3\text{NbScO}_{12}$ の組成では合成されず、リチウムの揮発が起こり、不純物の生成に繋がったことを示すものである。また、Mg に関してはどの試料からも検出されなかった。ここからガーネット型酸化物である LLNS の高温合成において、マグネシアるつぼが効果的であることが判明した。La については全ての試料で仕込み組成よりも多めに検出されているが、これは ICP-OES の測定精度による

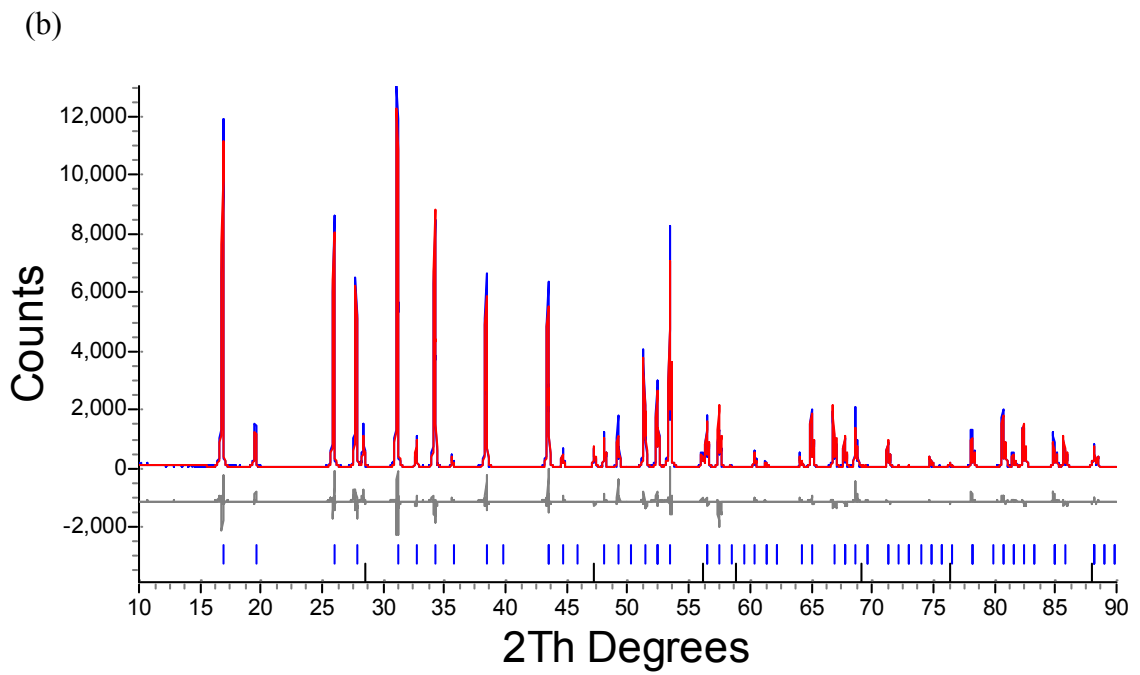
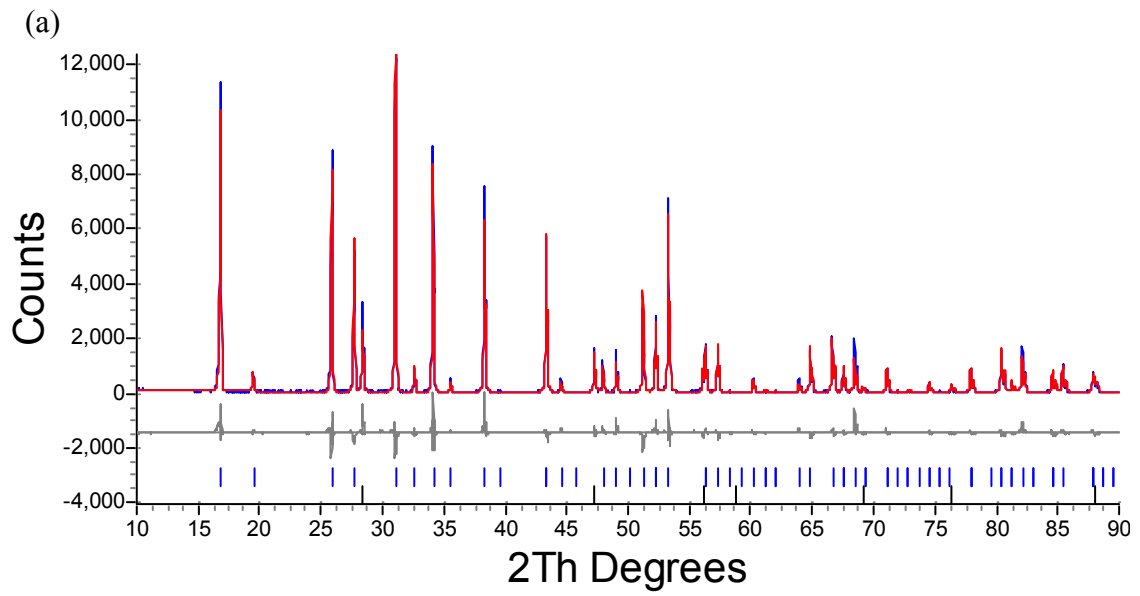


Fig. 2.4 (a) $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Nb}_{1.375}\text{Sc}_{0.625}\text{O}_{12}$ 、および (b) $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}_{12}$ の Rietveld 解析結果。試料の測定結果を青線、フィッティング結果を赤線、その差を灰色線で示す。

Table 2.2 (a) $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Nb}_{1.375}\text{Sc}_{0.625}\text{O}_{12}$ 、および (b) $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}_{12}$ の Rietveld 解析結果一覧

(a)

atom	site	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Li(1)	24d	1	0.375	0	0.25	1.5
Li(2)	96h	0.357(21)	0.0745(29)	0.3474(27)	0.3408(28)	1.5
La	24c	1	0.125	0	0.25	0.4
Nb	16a	0.7761(63)	0	0	0	0.4
Sc(1)	24d	0	0.375	0	0.25	1.5
Sc(2)	96h	0.0291(23)	= $x(\text{Li}(2))$	= $y(\text{Li}(2))$	= $z(\text{Li}(2))$	1.5
Sc(3)	16a	= $1-g(\text{Nb})$	0	0	0	0.4
O	96h	1.0576(87)	0.10443(42)	0.19881(40)	0.28184(35)	1

Rexp=6.34, Rwp=15.25, Rp=11.76, GOF=2.41

(b)

atom	site	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Li(1)	24d	1	0.375	0	0.25	1.5
Li(2)	96h	0.2119	0.0640(39)	0.3324(29)	0.3147(34)	1.5
La	24c	1	0.125	0	0.25	0.4
Nb	16a	0.8770(68)	0	0	0	0.4
Sc(1)	24d	0	0.375	0	0.25	1.5
Sc(2)	96h	0.0229(25)	= $x(\text{Li}(2))$	= $y(\text{Li}(2))$	= $z(\text{Li}(2))$	1.5
Sc(3)	16a	= $1-g(\text{Nb})$	0	0	0	0.4
O	96h	1.1042(91)	0.10595(42)	0.20019(43)	0.27874(37)	1

Rexp=6.16, Rwp=14.3, Rp=11.08, GOF=2.32

誤差と考えられる。ガーネット型酸化物は非常に難溶性であり完全に溶解させるのが難しく、さらに元素同士の干渉が起こることもある。しかし、測定結果では Sc 置換量を変化させて合成したときの傾向はしっかり現れている。ICP 測定および XRD 測定の結果を総合的に考えると、 $x=0$ から $x=0.75$ の範囲では目的の組成である $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ が合成できていると考える。

Table 2.3 ICP 測定結果

x in $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$		0	0.25	0.5	0.625	0.75	1
Li content (theoretical)		5.0	5.5	6.0	6.25	6.5	7.0
ICP results	Li	4.99	5.53	6.14	6.33	6.47	6.61
	La	3.25	3.25	3.28	3.32	3.17	3.02
	Nb	2.00	1.75	1.50	1.375	1.25	1.00
	Sc	n.d.	0.25	0.54	0.67	0.86	1.02
	Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : no detection

合成した各試料の密度を Table 2.4 に示す。φ 12 mm のペレット成型器を用いてペレット作製後に焼成しているが、 $x=0.25$ から $x=0.75$ の範囲では密度が理論密度に対して 92%から 95%と非常に高いものが合成できた。しかし $x=0$ においてはこの合成条件では密度の高いものを得ることができなかった。 $x=0.25$ から $x=0.75$ の範囲では、反応途中に生成するリチウムやスカンジウムを含む液相の化合物が焼結を促進している可能性が考えられる。また、 $x=1$ においては不純物の生成やリチウム揮発によって密度が高くならなかったものと考えられる。

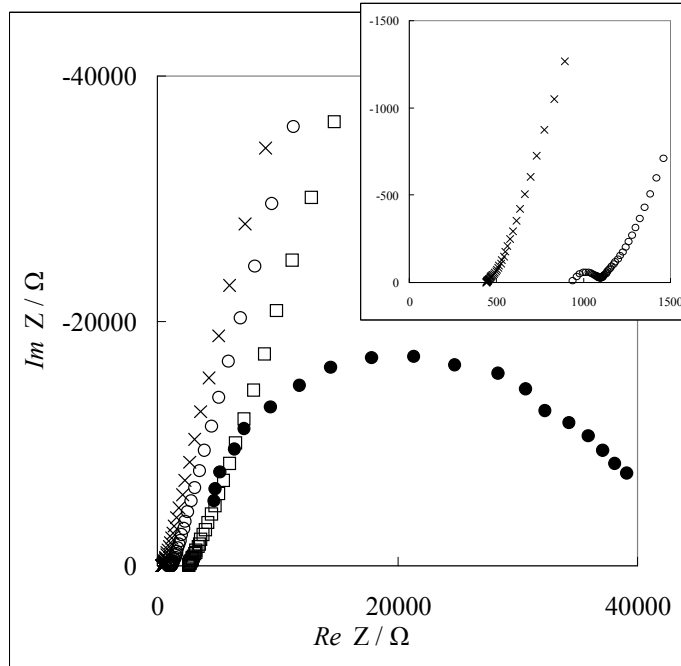
Table 2.4 各試料の密度

x in $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$	0	0.25	0.5	0.625	0.75	1
Diameter [mm]	11.1	10.3	10.1	10.2	10.0	10.2
Measured density [g cm^{-3}]	4.14	4.86	4.77	4.78	4.65	4.24
Theoretical density [g cm^{-3}]	5.27	5.19	5.11	5.07	5.04	4.97
Relative density	78.5%	93.6%	93.3%	94.4%	92.2%	85.3%

各試料のインピーダンス測定は Au/LLNS/Au のブロックセルで 0.1 Hz から 1 MHz の周波数範囲にて行った。Fig. 2.5 は $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ の各組成において 25 °C から 150 °C で測定した結果を示す。なお全ての測定は加熱方向に温度を変化させているときの測定結果であるが、冷却方向に変化させているときも挙動に大きな変化はなかった。測定結果は Fig. 2.6 に示す等価回路を用いてフィッティングを行った。Fig. 2.5 の半円部分の高周波側 (左側) を延長し実軸との交点を試料のバルク抵抗、またその交点から半円部分の低周波側 (右側) を延長し実軸との交点までを粒界抵抗とした。温度の上昇と共に抵抗は減少していき、特に粒界抵抗が著しく減少した。各試料の 25 °C および 50 °C でのバルクおよび全体の導電率を Table 2.5 および Fig. 2.7 に示す。LLNS のバルク導電率を見ても、Sc の置換量の増加に伴い導電率が増加していき、25 °C のときは $x=0.625$ にて最大の導電率 $3.70 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を、また 50 °C のときは $x=0.75$ にて最大の導電率 $6.05 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ をとった。

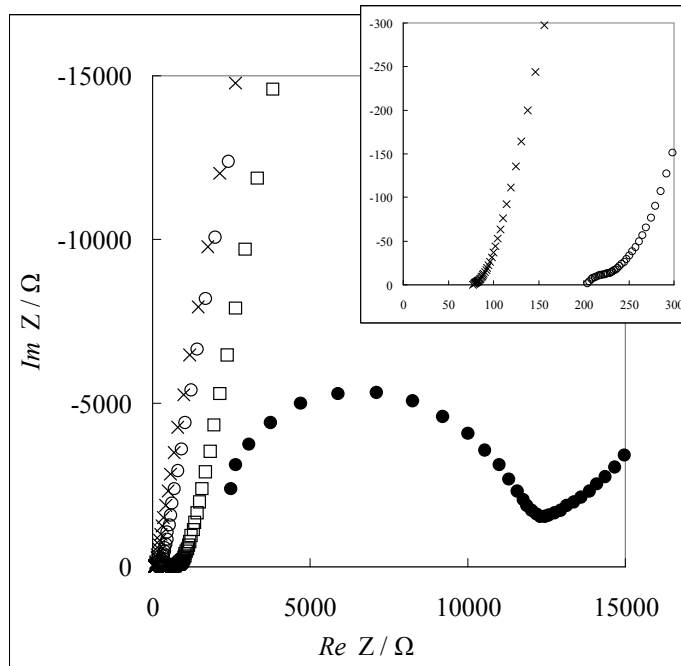
温度を変化させて測定した際の各試料のアレニウスプロットを Fig. 2.8 に示す。50 °C 以上のプロットはアレニウスの式[4]に従い直線に乗ったが、25 °C のプロットはいずれもややはずれている。相変化の可能性も考えられるが、これは低温になると抵抗が増大するためインピーダンス測定が難しくノイズが乗った可能性があり、現在のところ測定上の問題と考えている。

(a)



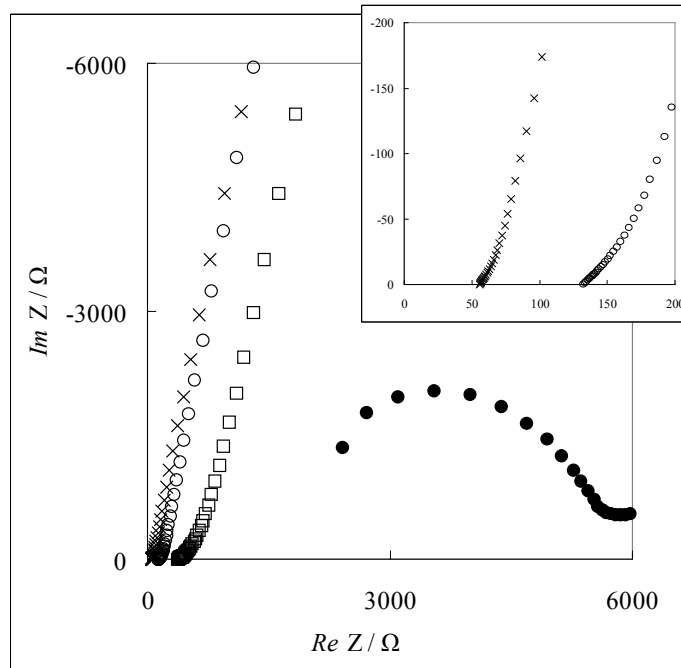
●: 25 °C, □: 80 °C, ○: 110 °C, ×: 140 °C

(b)



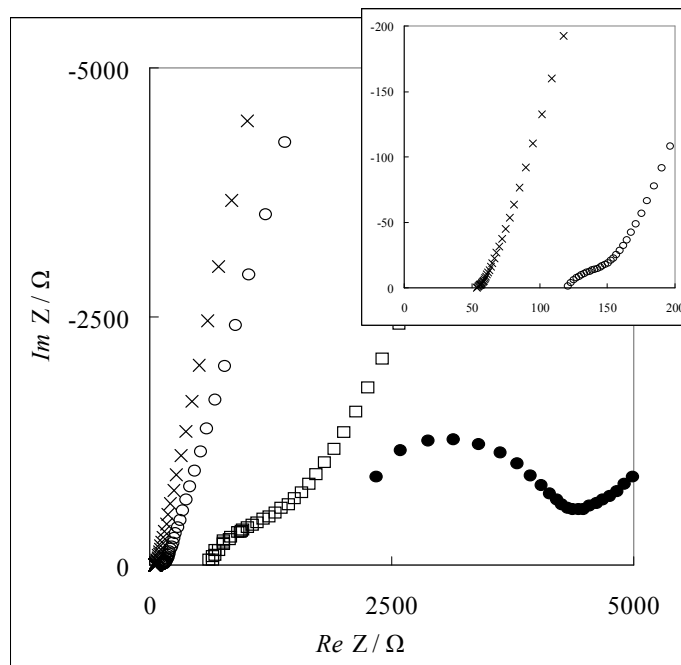
●: 25 °C, □: 80 °C, ○: 110 °C, ×: 140 °C

(c)



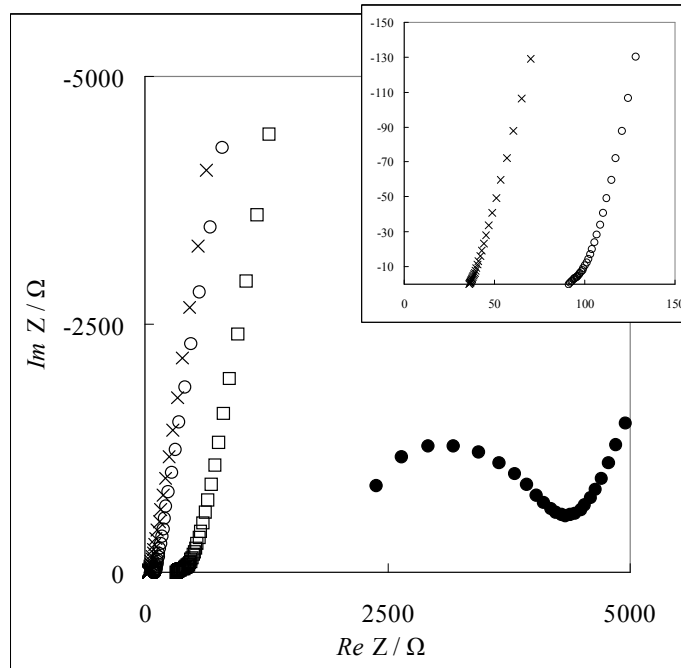
●: 25 °C, □: 80 °C, ○: 110 °C, ×: 140 °C

(d)



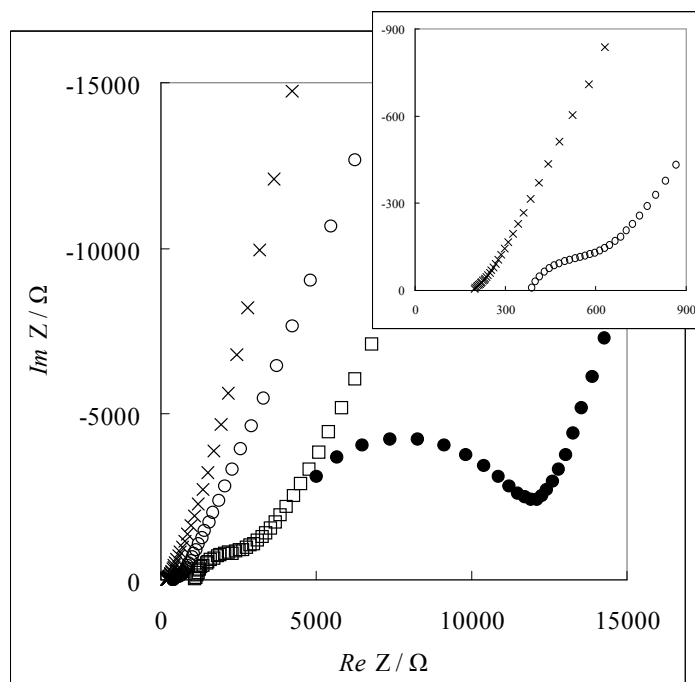
●: 25 °C, □: 70 °C, ○: 110 °C, ×: 140 °C

(e)



●: 25 °C, □: 80 °C, ○: 120 °C, ×: 150 °C

(f)



●: 25 °C, □: 80 °C, ○: 110 °C, ×: 140 °C

Fig. 2.5 (a)x=0, (b)x=0.25, (c)x=0.5, (d)x=0.625, (e)x=0.75, (f)x=1, における LLNS のインピーダンス測定結果

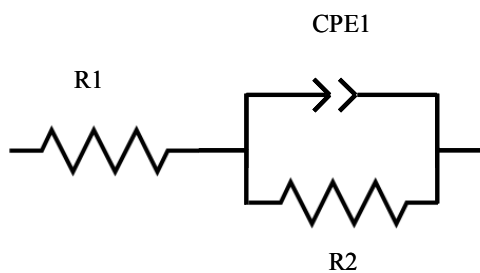


Fig. 2.6 インピーダンス測定の解析に用いた等価回路

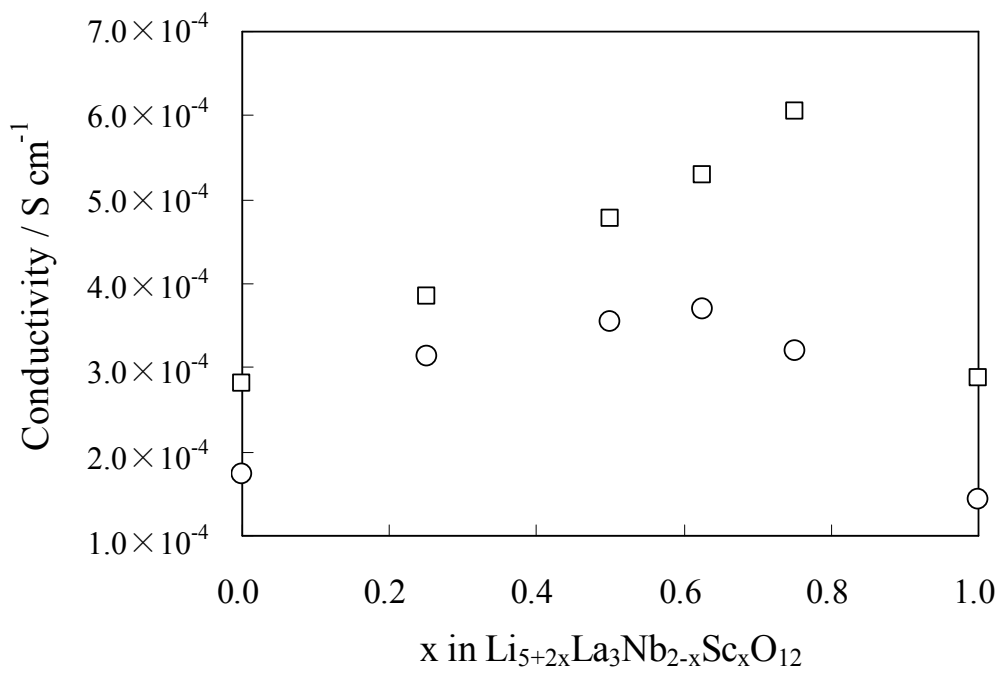


Fig. 2.7 ○25 °C, □50 °C における LLNS の Li 量に対する導電率変化

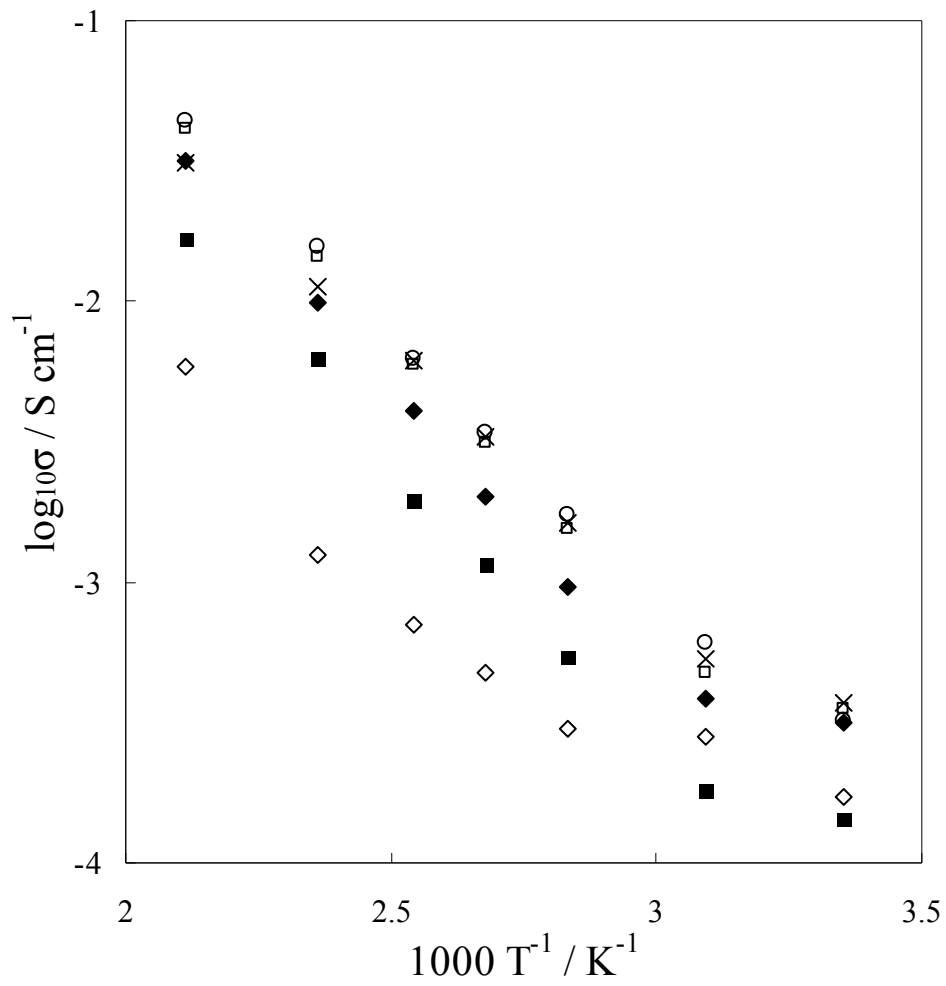


Fig. 2.8 ◇: $x = 0$, ◆: $x = 0.25$, □: $x = 0.5$, ×: $x = 0.625$, ○: $x = 0.75$, ■: $x = 1.0$ における LLNS のバルク導電率についてのアレニウスプロット

Fig. 2.8 の直線部 (50 °C 以上) の結果から活性化エネルギーを求めたものを Table 2.5 に示す。導電率の最も高い $x=0.625$ から $x=0.75$ の範囲で活性化エネルギーが最も低い結果となったが、全体的に大きな差は見られなかった。Sc 置換量の増加に対して導電率は増加しているが活性化エネルギーはほぼ一定であることから、リチウムの動きやすさは変わらないが、可動なリチウムの量は増大していることがわかる。ガーネット型リチウムイオン導電体は一般的に構造内のリチウム量の増大と共に導電率が上昇するが、これは空間群 $Ia\bar{3}d$ における 96 h サイトに不規則に存在する過剰なリチウムが増加しているためである[5]。Li_{5+2x}La₃Nb_{2-x}Sc_xO₁₂ におけるリチウムイオンの導電性についても同様に、四面体の 24 d および 96 h サイトを通してリチウムイオンが移動するというメカニズムで説明することができる[6]。

Table 2.5 LLNS の導電率および活性化エネルギー

x in Li _{5+2x} La ₃ Nb _{2-x} Sc _x O ₁₂		0	0.25	0.5	0.625	0.75	1
Conductivity ($\times 10^{-4}$ S cm ⁻¹)	bulk (25°C)	1.73	3.14	3.55	3.70	3.19	1.42
	total (25°C)	0.22	0.52	1.02	1.38	1.26	0.68
	bulk (50°C)	2.81	3.86	4.77	5.30	6.05	2.88
	total (50°C)	0.71	1.97	3.46	3.76	5.16	1.95
Activation energy (bulk) [eV]		0.45	0.40	0.40	0.36	0.39	0.40

LLNS が 25 °C で $x=0.625$ において示したバルク導電率 3.70×10^{-4} S cm⁻¹ は比較的高く、よく知られているガーネット型リチウムイオン導電体に近い値であった。例えば Murugan らによって報告された有名な LLZ は 5.11×10^{-4} S cm⁻¹ である[7]。Li₅La₃M₂O₁₂ (M=Nb and Ta) に元素の置換を行った系で達成された最も高いバルク導電率では、Li_{5+x}La₃Nb_{2-x}Zr_xO₁₂ において $x=1.75$ のときに 8×10^{-4} S cm⁻¹ を示し[8]、Li_{5+x}La₃Ta_{2-x}Zr_xO₁₂ において $x=1.8$ のときに 9.6×10^{-4} S cm⁻¹ という高い

値が得られている[9]。そして同じ3価の Y^{3+} の固溶系である $Li_{5+2x}La_3Nb_{2-x}Y_xO_{12}$ において $x=0.75$ のときに $2.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ が報告されている[10]。残念なことに、 $Li_{5+2x}La_3Nb_{2-x}Sc_xO_{12}$ においてNbに対するScの固溶限界は約 $x=0.75$ であった。さらにScの固溶が進んだ単相のLLNSを得ることができれば、より高い導電率を達成できる可能性があると考えられる。例としてリチウムイオンが構造内に7含まれている $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を挙げよう。この化合物は、室温ではリチウムイオンが規則配列をして正方晶となり、イオン導電率は非常に小さい。しかし、高温(650 °C付近)でリチウムイオンが不規則配列状態にある立方晶に転移し、そのときの導電率変化を室温域まで延長すると $1.71 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のリチウムイオン導電率になると推定される。リチウムイオンの含有量を増やししながら、できるだけ不規則配列状態を実現することが高い導電率再現のために望まれる[11]。

本研究で合成されたScフリーの $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ は25 °Cでバルク導電率 $1.73 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を示したが、これは文献値に比べて非常に高い。Thangaduraiらは同様の材料で25 °Cにおいてバルク導電率 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 程度を報告しており[12]、また焼結による導電率への影響についての報告の中では50 °Cにおいてバルク導電率 $4.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を報告している[13]。この報告では試料は900 °Cから1000 °Cで焼成されており、焼成温度が高いほど高い導電率が得られたことが示されている。本研究では試料は1150 °Cで合成されており、ThangaduraiとWeppnerの合成条件よりも温度が高いことから、より高い導電率が得られたと考えられる。また、WangとLaiは $Li_{5+x}La_3Ta_{2-x}Zr_xO_{12}$ の系で構造内のリチウム量と導電率の関係を報告した際に、 $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ とほぼ同様のガーネット型酸化物である $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ について1230 °Cで合成した試料がバルク導電率 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を示すことを報告している[9]。ここからも、合成の際の焼成温度が試料内のリチウムの分布に大きく影響し、その結果リチウムイオン導電率にも影響すること

が確認された。

2-4 結論

マグネシアるつぼを用いることによって、固相法にて Al フリーのガーネット型固体酸化物 $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ を $x=0$ から $x=0.75$ の範囲で合成することが出来た。これまで用いられてきたアルミなるつぼに替わってマグネシアるつぼを用いることにより、焼成時のアルミの混入を防止することが可能であり、組成のコントロールをする上で非常に優れていると言える。

$\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ において Nb が占有するサイト 16a に Sc が置換することが確認され、その固溶限界は $x=0.75$ 付近であった。

試料の導電率はその構造が有する Li 量に大きく左右され、導電率が最大値を取る際の構造内の最適な Li 量は 6.25 から 6.5 の間となった。

参考文献

- [1] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 925
- [2] R. Murugan, W. Weppner, P. S. Beurmann V. Thangadurai, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2579
- [3] Denton, Alan R., and Neil W. Ashcroft, *Physical Review A* 43.6 (1991) 3161
- [4] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* 4 (1889) 226
- [5] E.J. Cussen, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5167
- [6] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, *Chem. Lett.* 40 (2011) 60
- [7] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7778
- [8] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources* 196 (2011) 3342
- [9] Y. Wang, W. Lai, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012) A68
- [10] S. Narayanan, F. Ramezanipour, V. Thangadurai, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 20154
- [11] M. Matsui, K. Takahashi, K. Sakamoto, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Dalton Trans.* 43 (2014) 1019
- [12] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437
- [13] V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 974

3 章 ガーネット型固体電解質の安定性評価

3-1 序章

前章でガーネット型酸化物の組成による導電率への影響を調査した。実用を考える上では導電率の向上は大前提であるが、その上で様々な安定性が重要となる。水系リチウム空気電池の模式図を Fig. 1.3 に示したが、直接固体電解質に接触するリチウムに対する安定性、および水系電解液に対する安定性は特に重要である。

リチウムに対する安定性については多くの報告がある。V. Thangadurai らは $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ がリチウムに対して安定な一方で、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ がリチウムに対して不安定であることを報告している[1]。また、Kotobuki らは Al を添加した立方晶の LLZ が熔融リチウムに対して安定なことを報告している[2]。このようにリチウムに対する安定性は構成元素に大きく依存することがわかる。

電解液への安定性については、下西らが Al の混入した LLZ にて評価を行っており、飽和塩化リチウム水溶液に浸漬させた試料は劣化が起こらないが、しかし純水や酸、および強塩基に対しては不安定であり、電解質の抵抗が増大することを報告している[3]。

Galven らは、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ をはじめ多くのガーネットが空気中の水分により Li^+ と H^+ のプロトン交換が起こることを報告している[4]。ただし $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ などの過剰リチウムを含まない構造(全てのリチウムが 24 d サイトに存在している)においてはプロトン交換が起こっていない。ここで 24 d サイト以外を占有しているリチウムがプロトンによって置換されていることが示されている。

金属リチウム(水系リチウム空気電池における負極)、リチウムイオンを多く含む水溶液(水系リチウム空気電池における電解液)、水分等への安定性は、水系リチウム空気電池を成立させるためのキーファクターである。そして、上記よりその安定性は組成に大きく依存していることがわかる。そこで、本研究ではガーネット型固体電解質の組成を変えて合成し、その際の様々な安定性を議論する。

組成の異なるガーネット型酸化物のモデル材料として $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (A=Nb または Ta、B=Sc または Zr)を用いた。構造内のリチウム量については、第2章で扱った導電率が最大となった $\text{Li}=6.25$ から 6.5 になるように調整した。また比較用の試料として、Sc 等で置換を行っていない $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ を用い、計 10 種類の材料にて評価を行った。用いるモデル材料およびこの章における略称の一覧を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 モデル材料一覧

試料の組成	略称
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$	LLN
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	LLT
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Nb}_{1.375}\text{Sc}_{0.625}\text{O}_{12}$	LLNS6.25
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$	LLNZ6.25
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{1.375}\text{Sc}_{0.625}\text{O}_{12}$	LLTS6.25
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$	LLTZ6.25
$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.25}\text{Sc}_{0.75}\text{O}_{12}$	LLNS6.5
$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$	LLNZ6.5
$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{1.25}\text{Sc}_{0.75}\text{O}_{12}$	LLTS6.5
$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$	LLTZ6.5

3-2 実験方法

3-2-1 試料の合成

全ての試料は固相法にて合成を行い、合成方法は用いる原料の種類が異なることを除いて、前章における 試料合成の項と同じであるため省略する。Table 3.2 に用いた原料をまとめる。

この章で用いる試料の組成については Table 3.1 に示したが、格子定数については変化を明確に観察するため $\text{Li}=6.0$ の試料も合成し、結果を掲載する。

Table 3.2 出発原料一覧

使用試薬	製造元
水酸化リチウム一水和物 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	関東化学株式会社
水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$	株式会社高純度化学研究所
酸化ニオブ Nb_2O_5	和光純薬工業株式会社
酸化スカンジウム Sc_2O_3	株式会社レアメタリック
酸化タンタル Ta_2O_5	株式会社高純度化学研究所
酸化ジルコニウム ZrO_2	東ソー株式会社

3-2-2 合成した試料の解析

基本的な分析(XRD 測定、格子定数の算出、密度の算出、導電率の測定)に関してはこちらも前節と同様のため省略する。

3-2-3 リチウムに対する安定性

リチウムに対する安定性評価は、後述するセルを用い、交流インピーダンス

測定によって抵抗の経時変化を取ることにより行った。用いたセルの構造は、Li / ガーネット型固体電解質 / Li の対称セルであり、セル構成を Fig. 3.1 に示す。

セルの作製方法は、以下の手順で行う。

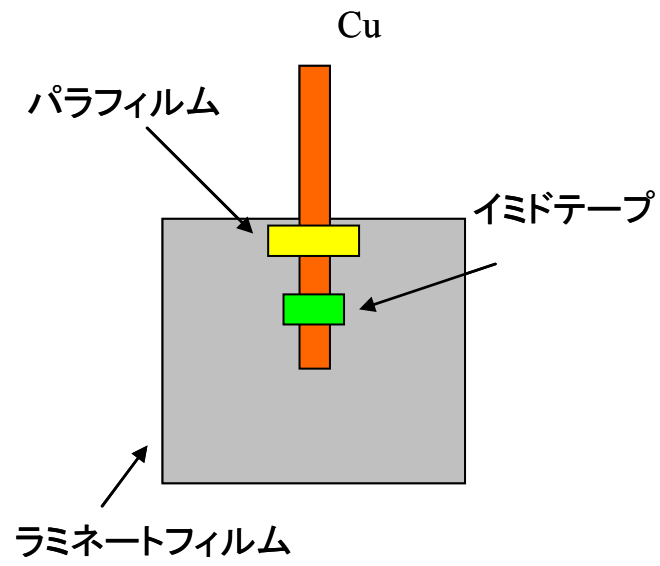
- Fig. 3.1 の①を二つ用意する
- グローブボックスに固体電解質および①を入れる
- リチウムを直径 5 mm のポンチで繰りぬく
- ②のように銅箔の上にリチウムを置き、固体電解質を間に乗せて、ラミネートセルでサンドイッチのように挟む
- ③のようにラミネートセルの端を全て真空シールする
- 150 MPa にて静水加圧を行う

3-2-4 水系電解液に対する安定性

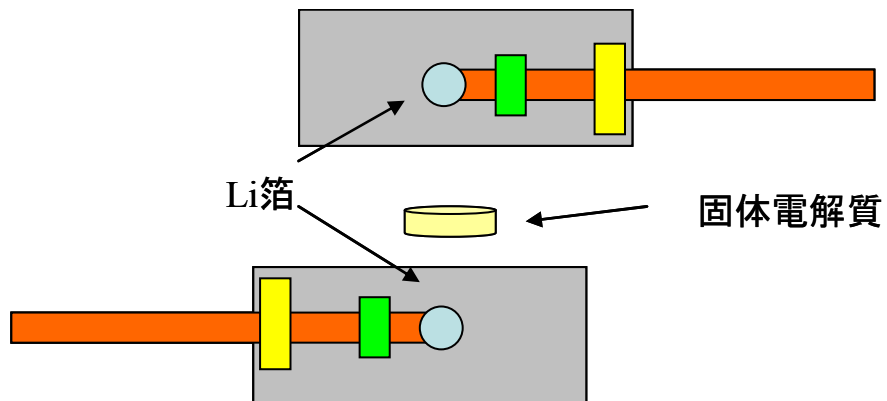
水系電解液に対する安定性評価は、以下の手順にて行った。ここで、水系電解液のモデルとして塩化リチウムと水酸化リチウムをそれぞれ 10 mol/L、2 mol/L になるように混合して調整したものを用いた。この溶液の pH は約 10~11 である。

- 水系電解液を用意する
- Fig. 3.2 のように電解質を上記の水系電解液に浸漬させる
- グローブボックスにて 2 週間静置する
- ペレットを取り出し、表面をエタノールで洗浄し、真空乾燥する
- ペレットの表面に金スパッタを行う
- 交流インピーダンスにて抵抗を測定し、浸漬を行っていない試料と導電率を比較する

①



②



③

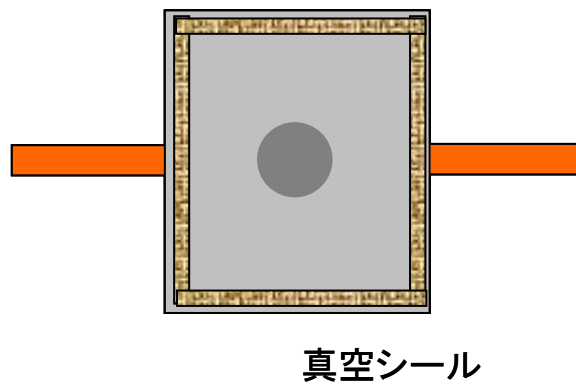


Fig. 3.1 リチウム対称セル作製方法

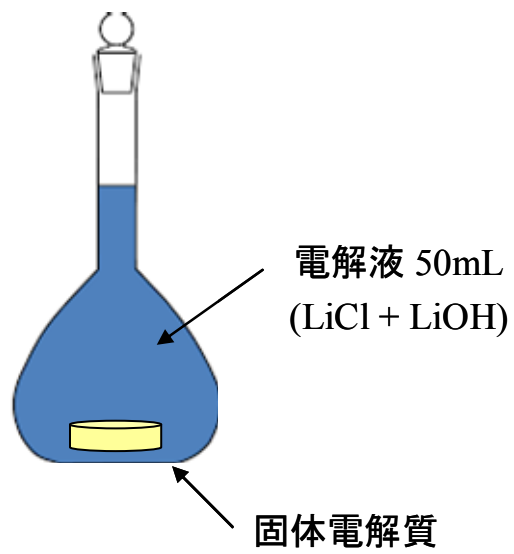


Fig. 3.2 水系電解液に対する安定性測定方法

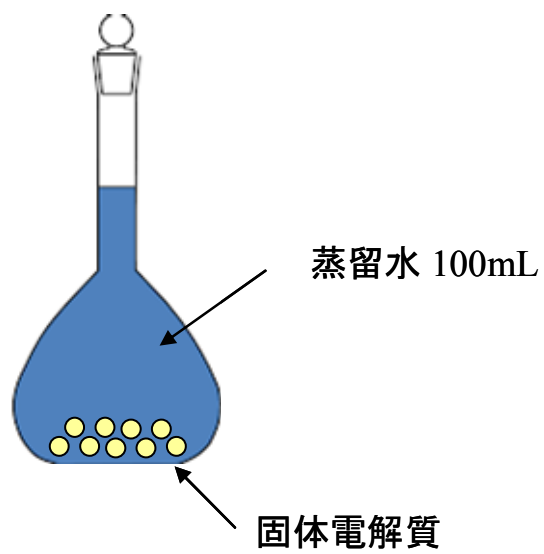


Fig. 3.3 蒸留水に対する安定性測定方法

3-2-5 蒸留水に対する安定性

蒸留水に対する安定性の評価は、以下の手順にて行った。

- ・ 各固体電解質を粉砕し、80 mg ずつを蒸留水 100 mL が入ったメスフラスコに入れる(Fig. 3.3)
- ・ ICP-OES にて液中の各構成元素の濃度を一定期間ごとに測定する
- ・ 50 日の浸漬後に粉末を回収し、エタノールで洗浄し、真空乾燥する
- ・ 粉末を XRD 測定および TG-DTA 測定する

3-2-6 蒸留水浸漬後の水系電解液浸漬による試料の導電率の変化

LLTZ6.25 の試料について以下の 4 つのパターンを準備し、金スパッタ後に交流インピーダンスにて抵抗を測定し、試料の導電率変化の調査を行った。④のみラミネートセルを用い不活性雰囲気下で測定を行っている。

- ① 本焼後の試料
- ② 蒸留水に 3 週間浸漬した試料
- ③ ②の試料を水系電解液(10 M LiCl + 2 M LiOH)に 1 週間浸漬した試料
- ④ ③の試料を不活性雰囲気下において 800 °C、1 min の条件で焼成した試料

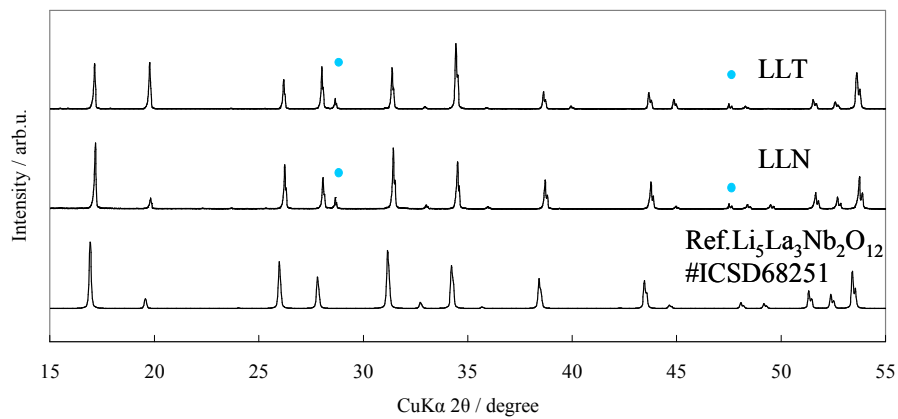
3-3 結果と考察

3-3-1 各試料の合成

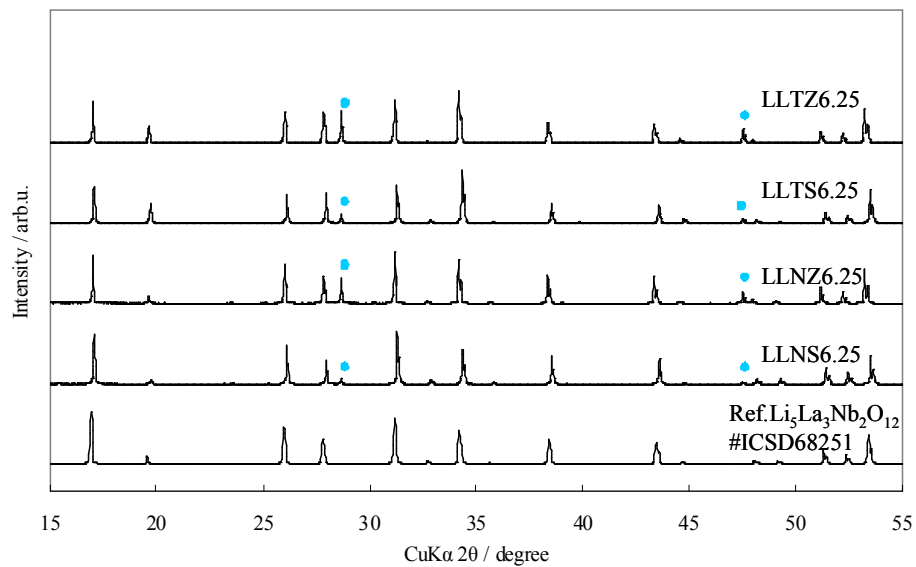
Fig. 3.4 に焼成後の各試料の XRD 測定結果およびデータベース ICSD #68251 から参照した立方晶ガーネット LLN のピークを示す。また図中の丸は、角度補正用に加えた Si のピーク位置を表す。全ての試料において参照のガーネット構造と一致し、不純物ピークもほぼ見られなかった。

XRD 測定の結果から Rietveld 解析によって求めた各試料の格子定数を Fig. 3.5

(a)



(b)



(c)

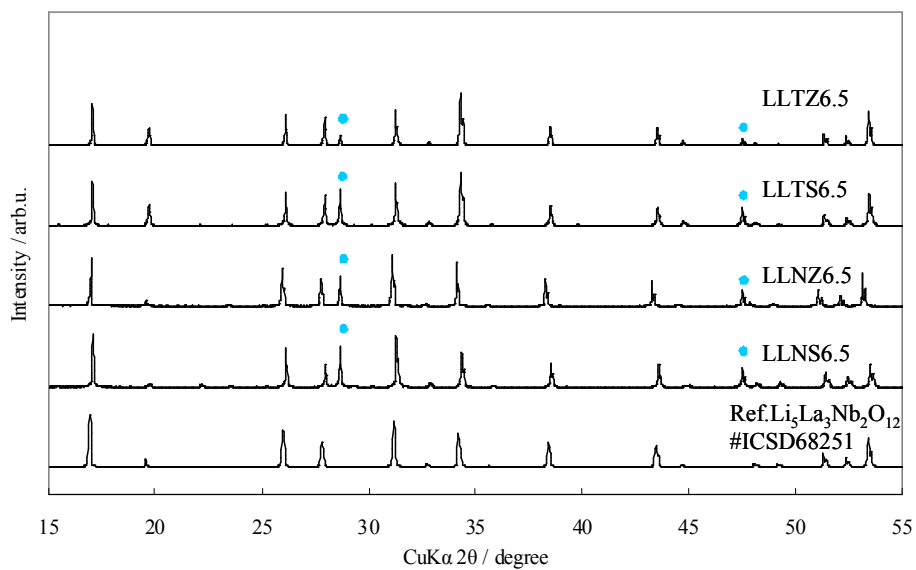


Fig. 3.4 構造内の Li 量が (a) 5 (b) 6.25 (c) 6.5 の各試料の XRD 測定結果

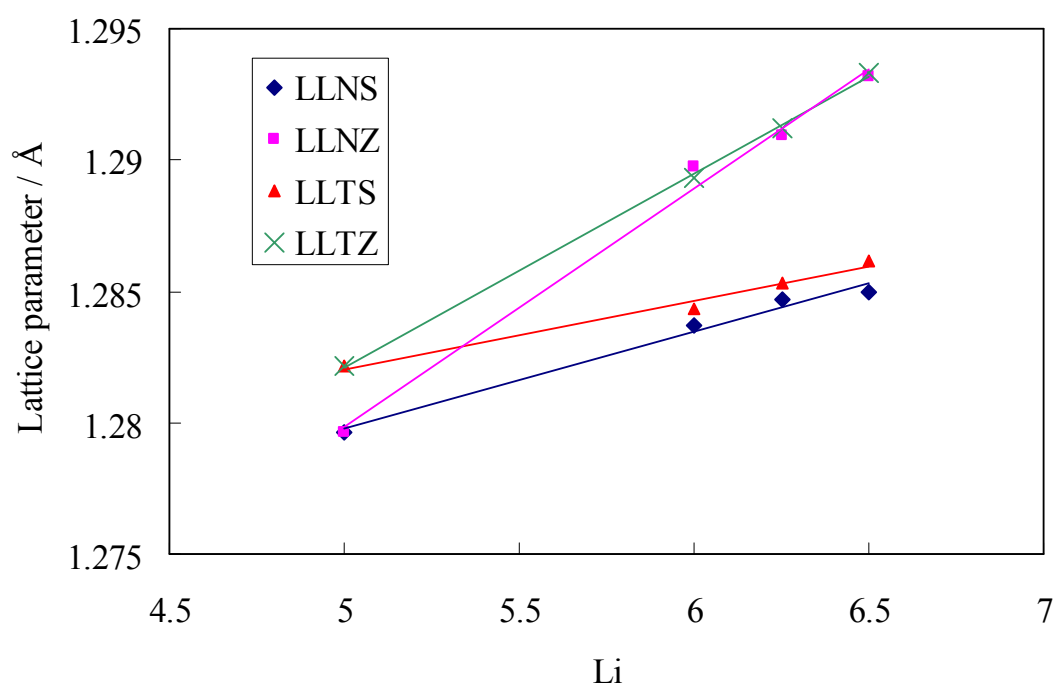


Fig. 3.5 合成した試料の格子定数変化

Table 3.3 電気化学特性および密度一覧

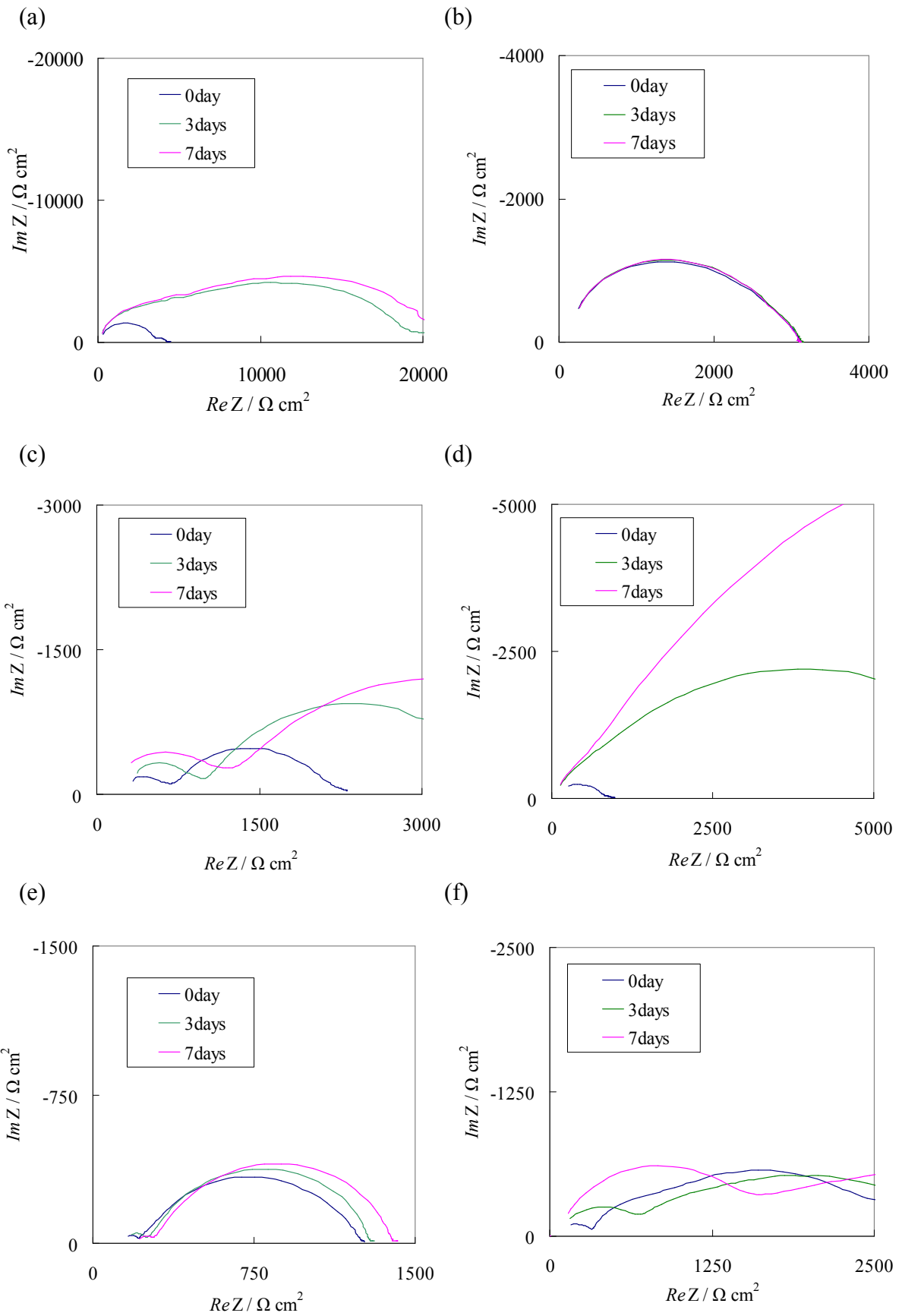
サンプル	導電率 [S cm^{-1}]	活性化エネルギー [eV]
LLN	0.22×10^{-4}	0.5520
LLT	0.13×10^{-4}	0.4913
LLNS6.25	1.02×10^{-4}	0.4277
LLNZ6.25	2.03×10^{-4}	0.4224
LLTS6.25	0.97×10^{-4}	0.4318
LLTZ6.25	2.72×10^{-4}	0.4070
LLNS6.5	0.63×10^{-4}	0.4030
LLNZ6.5	1.78×10^{-4}	0.3931
LLTS6.5	1.23×10^{-4}	0.4301
LLTZ6.5	2.05×10^{-4}	0.3886

に示す。いずれも Li 量の増加と共に Vegard 則に従って連続的に増加している。この結果および XRD 測定の結果より、全ての試料について目的の組成のものを得ることができたと判断した。

これらの試料の 25 °C における導電率、および -20 °C から 140 °C の間で測定した活性化エネルギーの結果を Table 3.3 に示す。構造内の Li 量が少ない LLN および LLT では導電率が低く活性化エネルギーも非常に大きい。LLTS を除いて構造内の Li 量が 6.5 のものより 6.25 のもので導電率が高く活性化エネルギーが低いという結果が得られ、前章の結果が LLNS の系だけでなく、他の構造でも同様の結果が得られた。Sc を用いている系では $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度なのに対し、Zr を用いた系では 2 倍以上の導電率を達成することができた。

3-3-2 リチウムに対する安定性

各試料のセル作製から 0、3、7 日後の抵抗変化を Fig. 3.6 に示す。LLN、LLNS、および LLNZ と Nb を含むものは他の組成に関わらず全て時間の経過と共に抵抗



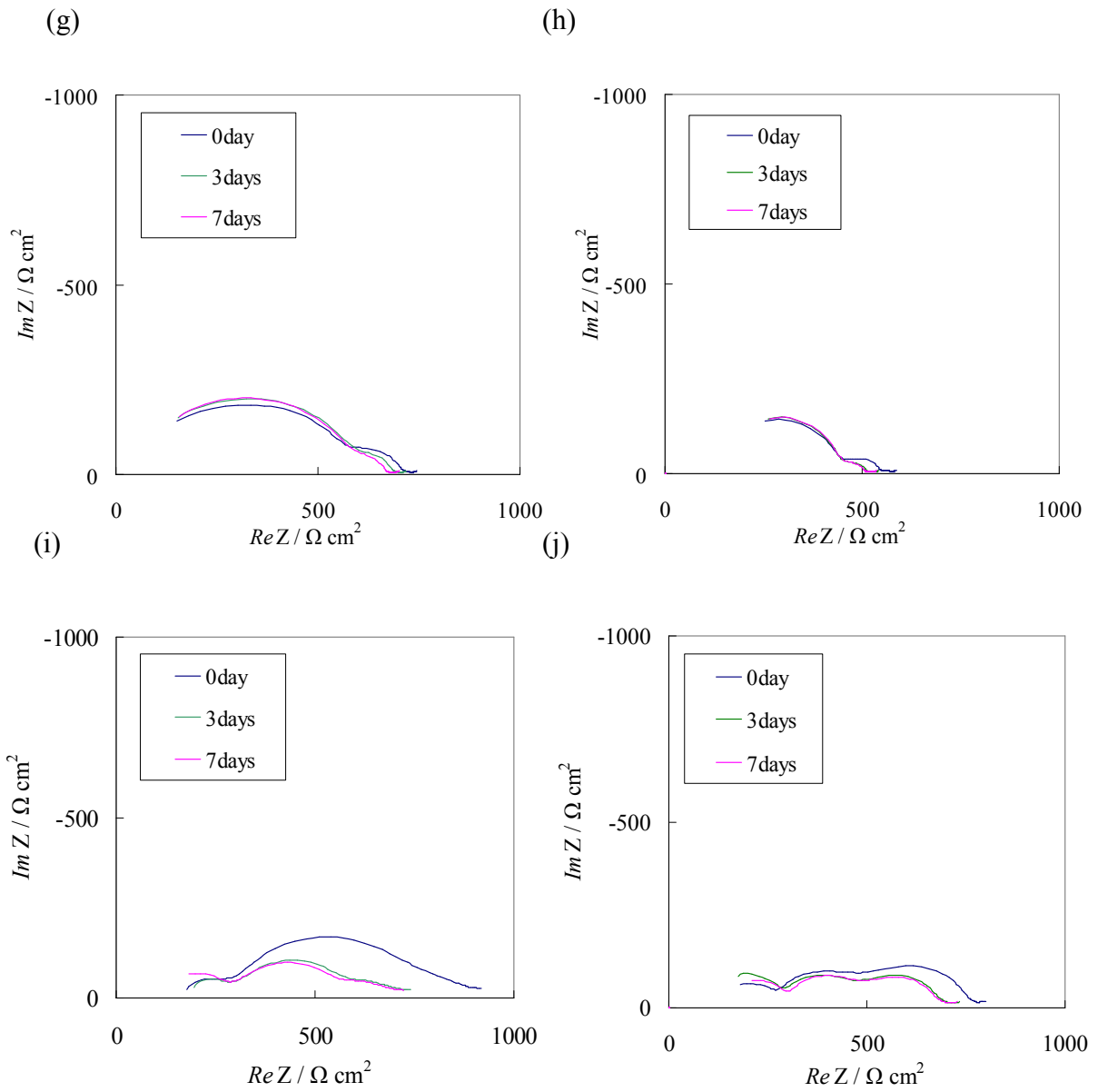


Fig. 3.6 (a) LLN (b) LLT (c) LLNS6.25 (d) LLNS6.5 (e) LLNZ6.25 (f) LLNZ6.5 (g) LLTS6.25 (h) LLTS6.5 (i) LLTZ6.25 (j) LLTZ 6.5 の Li 対称セルにおける抵抗変化

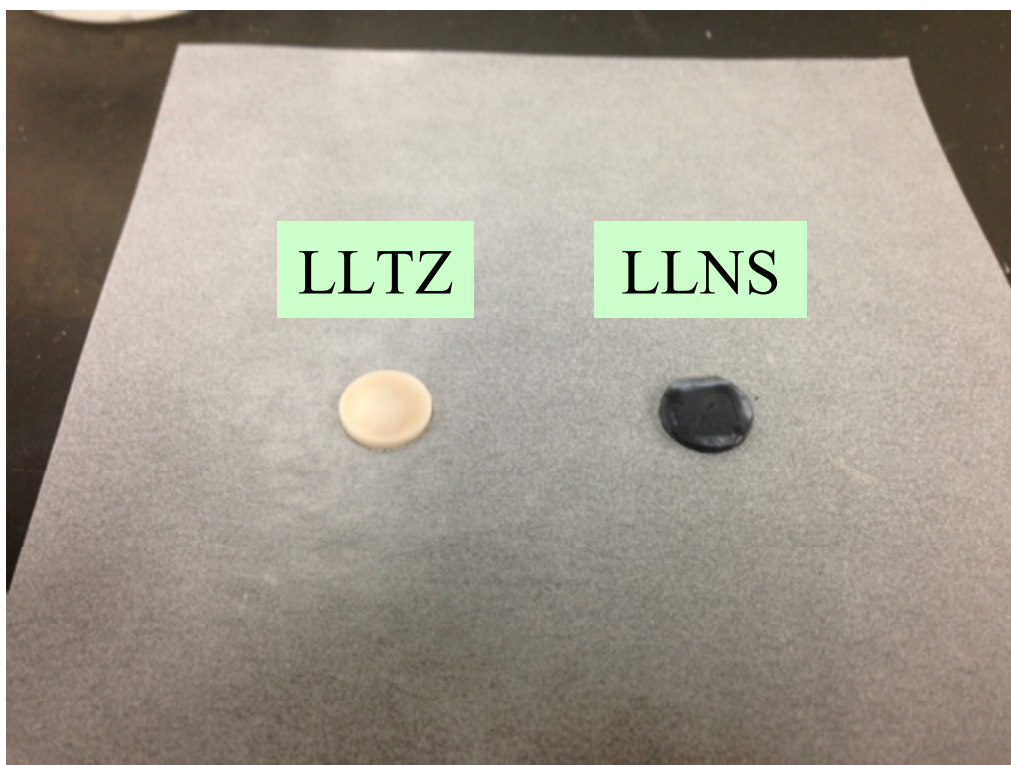


Fig. 3.7 (a) LLNS (b) LLTZ のセル解体後のガーネット型酸化物

値が増大し劣化した。しかし LLT、LLTS、LLTZ と Ta を含むものは他の組成に関わらず抵抗値が増大することはなかった。また、抵抗の増大が著しく見られた LLNS と全く見られなかった LLTZ について、セル作製から 2 ヶ月経過した後セルを解体すると、Fig. 3.7 のように、Nb 系の固体電解質は全体的に黒く変色している一方で、Ta 系ではリチウムを接触させる前と比較して変化が見られなかった。これは Nb がリチウムと反応してしまい、高抵抗相を形成してしまっていることが考えられる。よって、Li に対する安定性はガーネット型酸化物の $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (A=Nb または Ta、B=Sc または Zr) における、A の部分を Ta にすることが重要であると結論づけた。Ta を含むものでは時間の経過と共にわずかに抵抗が減少していることが確認でき、これは表面でリチウムがなじんだためと考えられる。

3-3-3 水系電解液に対する安定性

各試料のペレットを電解液に 2 週間浸漬し、その後インピーダンス測定を行った結果を Table 3.4 に示す。LLNS6.5 に関しては浸漬時にペレットが壊れてしまい、インピーダンス測定を行うことができなかった(Fig. 3.8)。LLNS 以外の試料はいずれも浸漬によってペレットが壊れることや導電率が低下することはなく、むしろ全ての試料において浸漬後に導電率がわずかに上昇していることが発見された。LLNS6.5 については Sc の固溶限界付近のため試料内に LiScO_2 のような不純物相がわずかに含まれており、粒界に存在する不純物相が電解液内に溶け出してしまったためにペレットが崩れてしまったと考えられる。また、LLNS6.25 の浸漬前後の抵抗は Fig. 3.9 に示す。浸漬後に大きく抵抗が増大していることがわかる。NbZr 系および TaSc 系がどちらも安定であることから、Nb



Fig. 3.8 電解液浸漬後の LLNS6.5

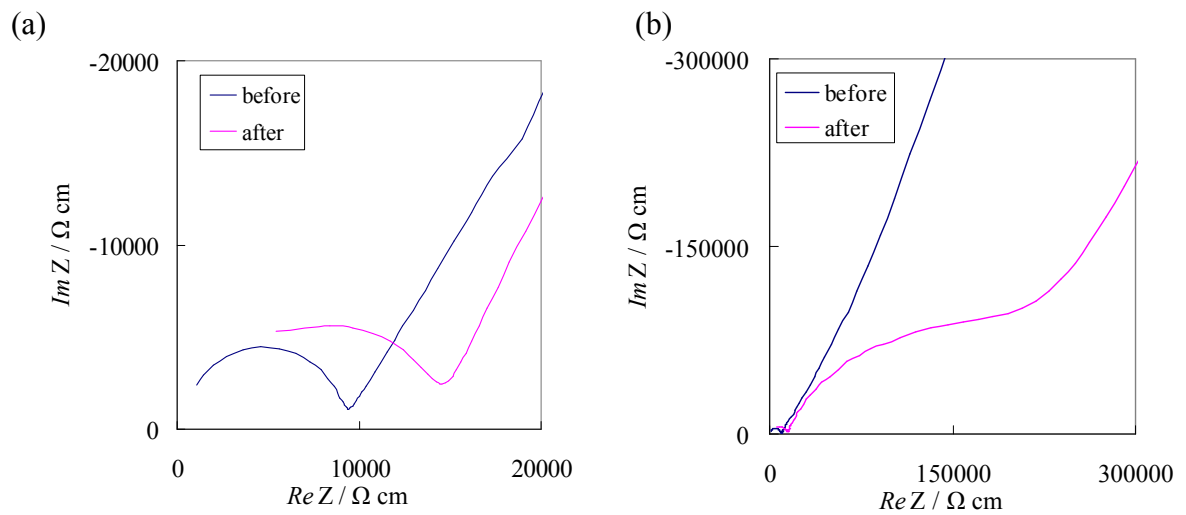


Fig. 3.9 電解液浸漬前後における LLNS6.25 の抵抗変化。それぞれ(a)高周波側 (b)低周波側 を示す

および Sc の元素が電解液に対して弱いということではなく、NbSc の組み合わせで合成する際に反応性があまり高くないため不純物が出やすく、電解液で劣化してしまった可能性が考えられる。

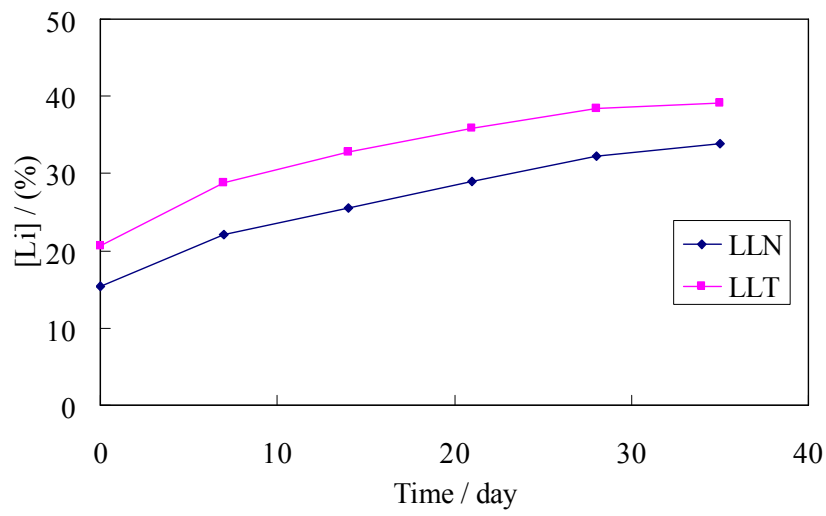
Table 3.4 電解液浸漬後の導電率

	導電率[S cm ⁻¹]	
	浸漬前	浸漬後
LLN	0.22×10 ⁻⁴	0.37×10 ⁻⁴
LLT	0.13×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁴
LLNS6.25	1.02×10 ⁻⁴	7.24×10 ⁻⁶
LLNZ6.25	2.03×10 ⁻⁴	2.54×10 ⁻⁴
LLTS6.25	0.97×10 ⁻⁴	1.07×10 ⁻⁴
LLTZ6.25	2.72×10 ⁻⁴	2.86×10 ⁻⁴
LLNS6.5	0.63×10 ⁻⁴	試料崩壊
LLNZ6.5	1.78×10 ⁻⁴	2.13×10 ⁻⁴
LLTS6.5	1.23×10 ⁻⁴	2.67×10 ⁻⁴
LLTZ6.5	2.05×10 ⁻⁴	2.07×10 ⁻⁴

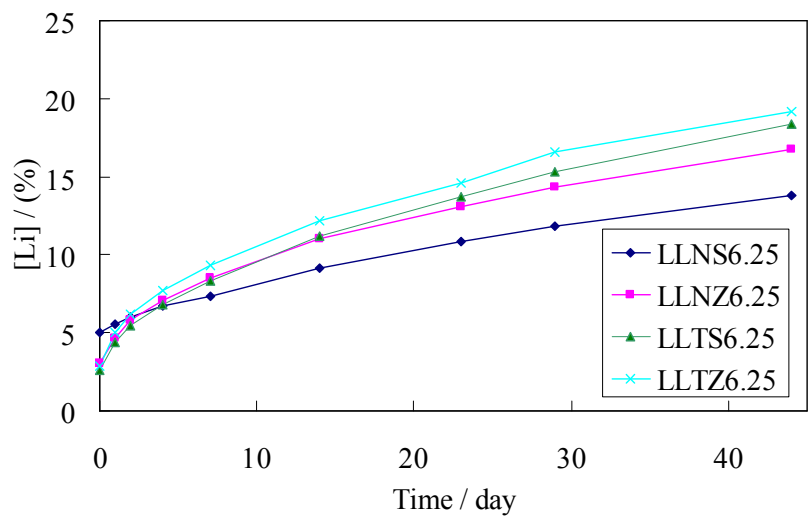
3-3-4 蒸留水に対する安定性

蒸留水に各固体電解質の粉末を浸漬させているときに溶出するリチウムイオンについて ICP によって経時的に濃度変化を測定した結果を Fig. 3.10 に示す。ただしリチウム以外のイオンについてはほぼ検出されなかったため、省略する。縦軸には各試料の理論含有リチウム量に対する溶出したリチウム量の値を示している。全ての試料において非常に多くのリチウムが溶出していることがわかった。LLN および LLT については他の試料と比較してかなりリチウムの溶出量が多く、LLN で 30%以上、LLT では 40%に達した。これら 2つの試料については他の試料より焼結密度が低く、リチウムが溶出しやすい環境にあったと考え

(a)



(b)



(c)

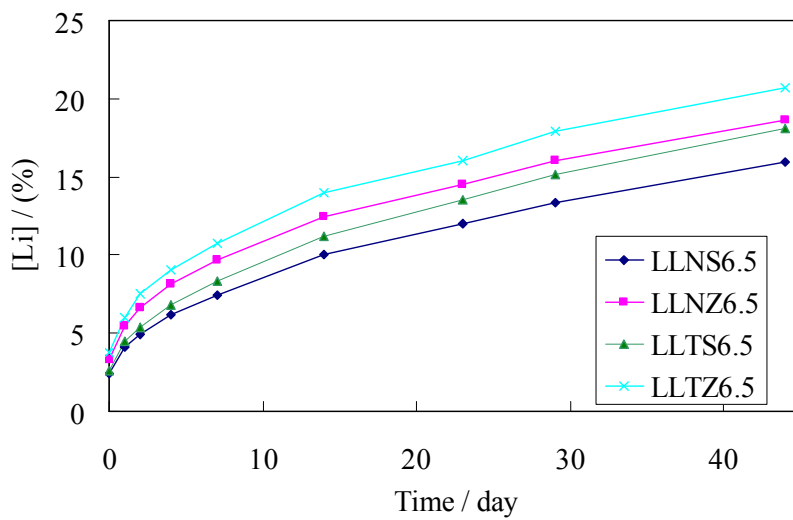


Fig. 3.10 蒸留水浸漬によるリチウムイオンの濃度変化

られる。また Li 量が 6.25 および 6.5 のものを比較してみるといずれも LLNS が一番リチウムの溶出量が少なくまた LLTZ が一番多いことがわかるが、組成によってそこまで大きな差は見られず、いずれも蒸留水に対して安定ではなく簡単にプロトンと交換しやすいことが分かった。

リチウム溶出量が比較的高かった LLTZ6.5 について、蒸留水浸漬後の粉末を乾燥させて XRD 測定を行った結果を Fig. 3.11 に示す。浸漬後において不純物は特に見られないものの浸漬前と比較して浸漬後はピーク位置が左にシフトしていた。浸漬前後での格子定数を比較してみると、浸漬前が 1.293341 nm だったのに対し、浸漬後では 1.295743 nm と増加した。これはリチウムサイトにプロトンが置換され、Li-O bond と比較して H-O bond の結合力が弱いことから格子定数の増加に繋がっていると考えられる[4]。ガーネット構造がくずれず不純物も生成しないままに格子定数が増加していることから、蒸留水中では構造の変化はなくプロトン交換のみが行われていることがわかった。

3-3-5 蒸留水浸漬後の水系電解液浸漬による試料の導電率の変化

それぞれの試料の導電率を測定した結果を Fig. 3.12 および Table 3.5 に示す。②の試料では蒸留水に浸漬することにより 3-3-4 に示したとおりプロトン交換が起こり、キャリアイオンであるリチウムが水溶液中のプロトンと交換することで、構造内のリチウムが減少し、抵抗が増大した。しかし③の試料では電解液に再び浸漬することにより抵抗が再び低下した。これは高濃度のリチウム溶液につけることによって一度リチウムと置き換わったプロトンが再びリチウムに置換され、キャリアイオンであるリチウムが増大したためと考えられる。③の試料が①の試料と比較して導電率がやや上昇しているが、その後 800 °C で加熱

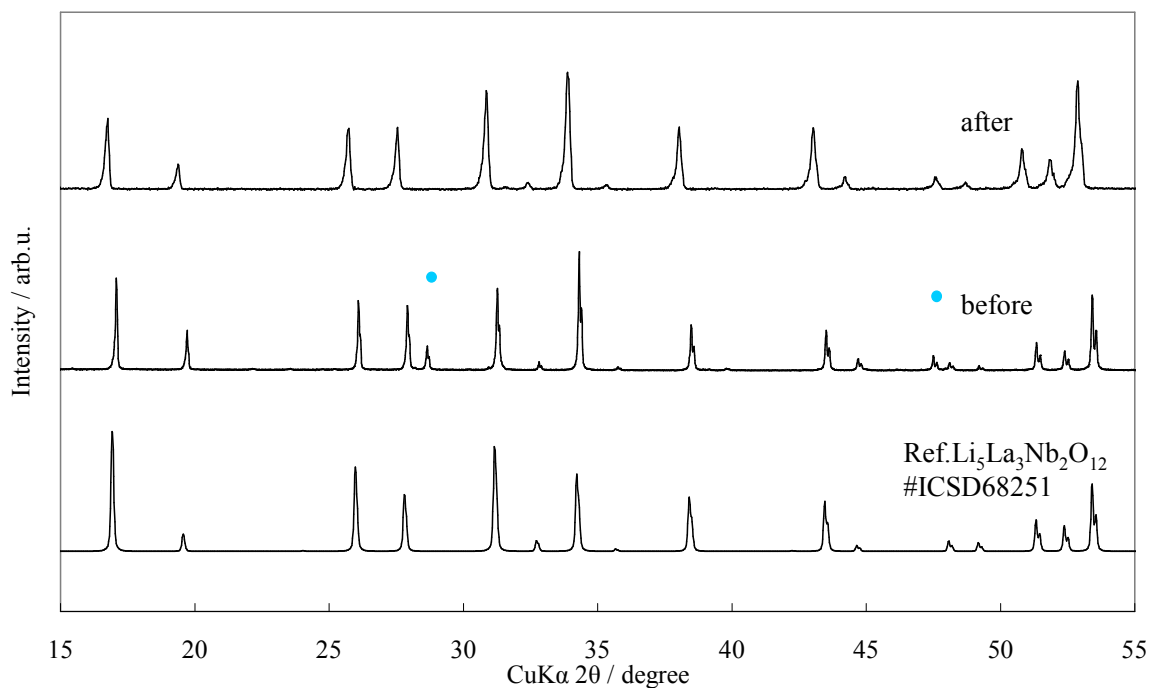


Fig. 3.11 蒸留水浸漬後の LLTZ6.5 の XRD 測定結果 (● : Si(角度補正用))

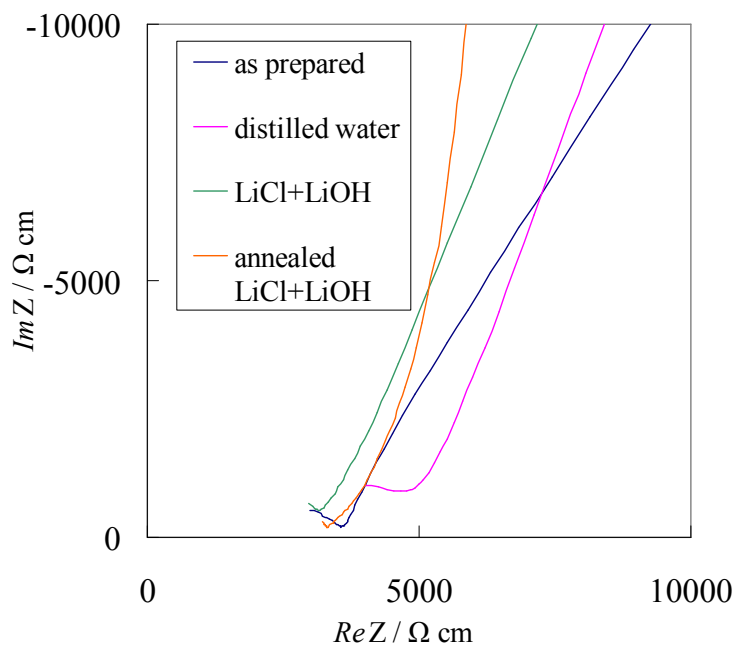


Fig. 3.12 蒸留水および電解液浸漬後の LLTZ6.25 の抵抗変化

Table 3.5 蒸留水および電解液浸漬後の LLTZ6.25 の導電率

	導電率[S cm ⁻¹]
① as prepared	2.82×10^{-4}
② distilled water	2.08×10^{-4}
③ LiCl + LiOH	3.23×10^{-4}
④ annealed	3.01×10^{-4}

を行った④の試料では導電率が①と近い値になった。これは電解液の中に含まれている塩化リチウムが試料の細孔などに付着し、それが空気中の水分と反応することにより低抵抗層を形成したためと考えられる。800 °C で加熱を行ったことにより吸収した水分が失われ、元の導電率に戻ったと推測される。

これより、ガーネット構造のリチウムとプロトンの置換は可逆の反応であることがわかった。また、この方法により空気中の水分や水との接触によりプロトン交換を起こして劣化してしまった試料を元の状態に戻すことができると考えられる。

3-4 結論

$\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (A=Nb または Ta、B=Sc または Zr)のように様々な組成で合成したガーネット型固体電解質を用いて、組成の違いによる様々な影響を調べた。Li が 6.25 付近で導電率が最大値を取り、LLTZ6.25($\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$)の系で最大の導電率 $2.72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を達成した。

各試料のリチウムに対する安定性は、Nb を含むものではリチウムと反応して劣化してしまっただが、Ta を含むものは安定であることが確認された。Sc および Zr のサイトによる影響は見られなかった。

各試料を蒸留水に浸漬させると、プロトンとリチウムの置換が起こり、構造はくずれないままリチウムが溶出していくことがわかった。組成によってリチウムの溶出量に多少の差は見られるものの、いずれの組成でもプロトン交換がかなりの割合で行われており、蒸留水に対して不安定であることが示された。

水系電解液(塩化リチウム+水酸化リチウム)に対する安定性は、LLNS を除く全ての電解質において安定であることが確認できた。また安定なだけでなく、空気中等の水分と反応しプロトン交換が起こった試料に再びリチウムを戻ることができ、試料の再生を行うことができると考えられる。上記の塩基性である電解液へは安定なため、ガーネット型固体電解質を水系リチウム空気電池として運用するためには塩基性にキープする必要がある。

参考文献

- [1] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437
- [2] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, *J. Power Sources* 199 (2012) 346
- [3] Y. Shimonishi, A. Toda, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 183 (2011) 48
- [4] C. Galven, J. Dittmer, E. Suard, F. Le Berre and M. P. Crosnier-Lopez, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3335

4 章 Al が固溶したガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$

4-1 序章

前章でガーネット型酸化物の組成を変化させたときに起こる安定性への影響を調査した。 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ において $\text{A}=\text{Ta}$ 、 $\text{B}=\text{Zr}$ の際に導電率が最も高く、またリチウム金属および高濃度のリチウムを含む塩基性の水溶液に対して安定であることがわかった。

導電率については $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$ の際に最大である $2.72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を達成したが、Wang と Lai が報告している同じ $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ の系において $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Ta}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{12}$ が $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で $6.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と大きく差がでている[1]。前章で $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$ と比較して $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ の導電率が低い結果となっていたため、Wang と Lai の報告は実際には組成がずれており、さらにアルミナるつぼを用いたことからるつぼからの混入する Al が導電率の向上に寄与した可能性がある。

そこで本章ではアルミナるつぼを用いて $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ のリチウム量を変化させて合成し、導電率への影響を調査した。また実用性を見据え、最大の導電率をとる構造において、様々な安定性の調査を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 試料の合成

試料の合成は実用上の観点から、より高密度の焼結体を得ること、および Al の均一な固溶を促進することを目的としてゾルゲル法で行った。Table 3.2 に用

いた原料をまとめる。まず、 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Ta_2Cl_5 を全て蒸留水の中に入れ、そこにクエン酸とエチレングリコールを1:1のモル比になるように加えた。高温での焼成時に起こるリチウム揮発によって組成がずれるのを防ぐために、 LiNO_3 は量論比よりも10%多く加えた。溶液はホットプレートの上で数時間攪拌し、水分を蒸発させた。得られた粉末は空気中にて $400\text{ }^\circ\text{C}$ で10時間加熱した。その後、遊星型ボールミル(FRITSCH)を用いてヘキサンを加えて200 rpm 2時間の条件で混合し、2時間ほど乾燥させた後に、アルミナるつぼの中に敷いた金シートの上に粉末を乗せ $900\text{ }^\circ\text{C}$ で12時間焼成を行った(昇降温速度 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)。その後、メノウ乳鉢を用いて再びペレットを粉砕・混合、遊星型ボールミル(FRITSCH)を用いてヘキサンを加えて600 rpm 30分の条件で混合し、2時間ほど乾燥させた。得られた粉末をペレット状に加圧成型($\phi 12\text{mm}$ 、87 MPa 直下プレス)および静水加圧(150 MPa)を行ったあと、アルミナるつぼ(SSA-S 株式会社ニッカトー)を用いて $1180\text{ }^\circ\text{C}$ で36時間焼成を行った(昇降温速度 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)。1180 $^\circ\text{C}$ での焼成の際は、第2章と同様にパウダーベッド法を用いた。Fig. 4.1に合成のフローチャートを示す。

Table 4.2 出発原料一覧

使用試薬	製造元
硝酸リチウム LiNO_3	ナカライテスク
硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク
オキシ硝酸ジルコニウム $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク
塩化タンタル Ta_2Cl_5	ナカライテスク
クエン酸	ナカライテスク
エチレングリコール	Sigma-Aldrich

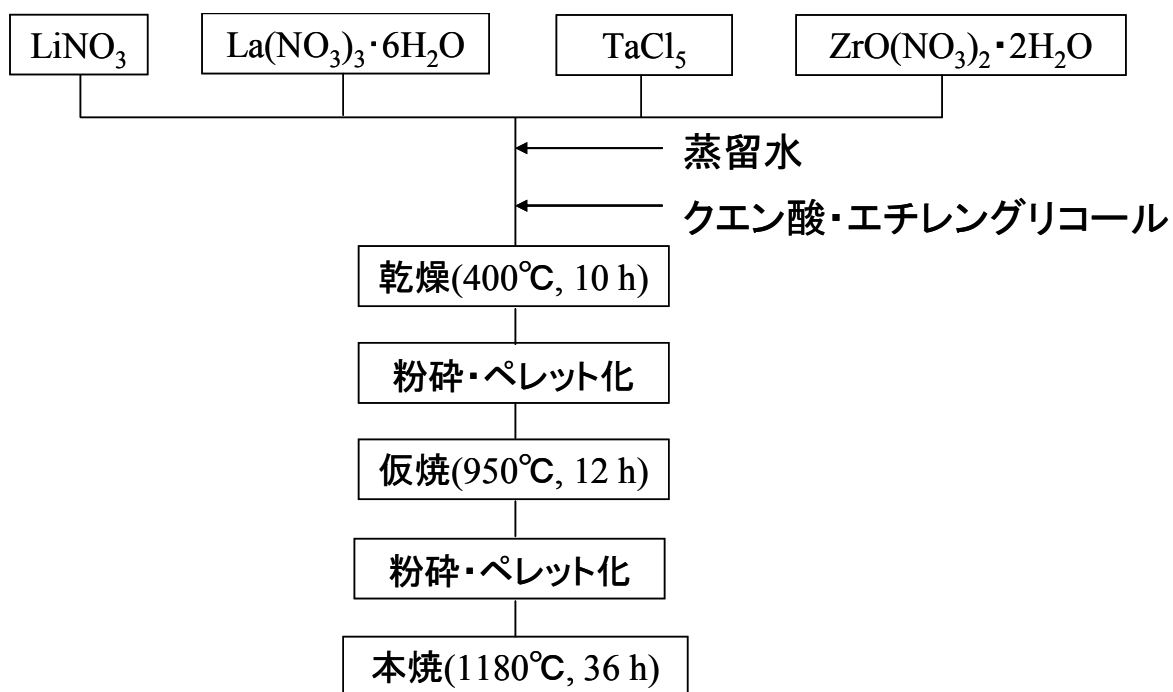


Fig. 4.1 合成のフローチャート

4-2-2 合成した試料の解析

合成した試料の同定には第 2 章および第 3 章と同様に XRD、ICP、交流インピーダンス測定を行った。その他に、ペレット表面の構造や形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM; Hitachi S4000)および電子線マイクロアナライザー(EPMA; JEOL JXA-8530F)を用いた。粉末中の粒子の粒子径分布はレーザー回折・散乱式粒子分布測定装置(Nikkiso Microtrac MT 3300 EXII)を用いた。

4-2-3 水透過性

水透過性の調査は Fig. 4.2 に示したセルにて測定した。セルの片側に飽和塩化リチウム水溶液を入れ、もう片方に蒸留水を入れ、蒸留水側の塩素イオン濃度を塩素イオン計(Kasahara CL-5Z)を用いて測定することにより、固体電解質の水透過性の調査を行った。

4-2-4 様々な溶液に対する安定性

溶液への安定性は第 3 章 3-2-4 と同様の方法にて行った。ただし、用いた溶液は蒸留水、飽和水酸化リチウム水溶液、10 mol/L 塩化リチウム+飽和水酸化リチウム水溶液の 3 種である。試料をこれらの溶液にそれぞれ 1 週間浸漬させた後に、洗浄・乾燥を行い、SEM 等にて評価を行った。導電率の変化を調査する際は Fig. 4.2 に示すセルを用いて、導電率の経時変化を測定した。

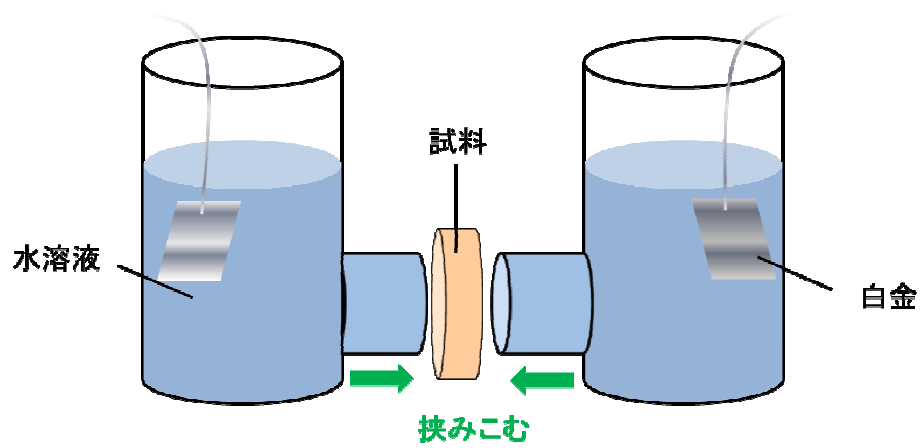


Fig. 4.2 導電率測定セル

4-3 結果と考察

4-3-1 各試料の合成

Fig. 4.3 にリチウム量を変化させて合成した $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ の XRD 測定結果および Awaka らによって報告されている立方晶ガーネット $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) のピークを示す[2]。全ての試料において参照のガーネット構造と一致した。ただしいずれも少量ではあるが $x=1.25$ で $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ が、 $x=1.5$ で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が、 $x=1.9$ で LiTaO_3 がそれぞれ検出された。

それぞれの試料の導電率と比密度を Table 4.3 に示す。 $x=1.3$ から 1.75 においていずれも非常に高密度のものを合成することができたが、 $x=1.9$ については急激に密度が低下してしまった。 $x=1.3$ から 1.75 における密度は Wang と Lai の報告(93.7%)および Inada らの報告(92%)よりも高い値となった[1][3]。

この試料を合成する際に遊星ボールミルを用いて粉砕を行っており、96.7%を得た際に用いた $x=1.75$ の試料の平均粒子径は2回目の焼成前で 1.2 から 2.8 μm であった。粒子径による影響を調査するために、遊星ボールミルを行わずに乳鉢での粉砕のみにしたところ平均粒子径は 10.6 μm となり、これを同条件で焼成した試料の密度を測定したところ、91.6%となった。これより、密な試料を得るためには焼成前の粒子径を小さくする必要があることが確認された。

高密度のペレットが得られた $x=1.3$ から 1.75 の試料について導電率測定を行った結果を Table 4.3 に示す。 $x=1.75$ において最大の導電率 $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を得ることができた。

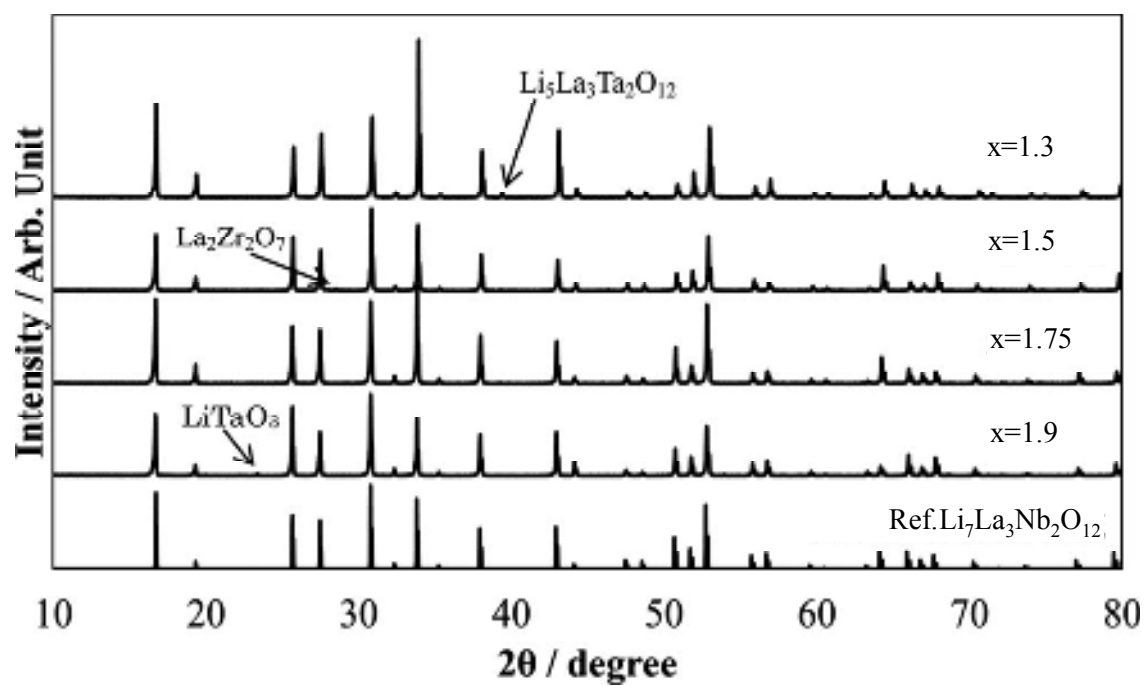


Fig. 4.3 XRD 測定結果

Table 4.3 導電率および密度

x in $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$	Relative density	Conductivity [S cm ⁻¹]
1.3	96.0%	2.6×10^{-4}
1.5	96.2%	3.6×10^{-4}
1.75	96.7%	5.2×10^{-4}

x=1.3 から 1.75 の試料の ICP 測定結果を Table 4.4 に示す。表の値は全て Zr を基準に計算した。Al は原料に含まれていないため、高温焼成時にアルミナるつぼから混入していると考えられる。Geiger らはアルミナるつぼで合成した LLZ について Li/La/Zr/Al の比率が 6.40/3.5/2.0/0.26 になることを報告しており[4]、また Li らは Ta が構造内に 0.6 存在する組成にて Li/La/Al の比率が 6.32/2.91/0.08 になることを報告している[5]。仮に全ての Al³⁺が全て Li⁺のサイトに入っているとすると、構造内に存在するリチウムの計算値はそれぞれ本研究での x=1.75 の試料において 6.30、x=1.5 の試料において 6.34、x=1.3 の試料において 6.25 であり、また Geiger の報告において 6.22、Li らの報告において 6.16 となる。Ta の量が増えるほど混入する Al の量が減っているという傾向が出ており、Ta 量が変わっても最終的な構造内のリチウム量は大きくは変わらなかった。

Table 4.4 ICP 測定結果

x in $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$	Li	La	Ta	Zr	Al
1.3	6.20	3.20	0.71	1.3	0.016
1.5	6.23	3.15	0.50	1.5	0.054
1.75	6.40	3.11	0.25	1.75	0.150

4-3-2 水透過性

水透過性試験を行うために用いるガーネット型固体電解質には、Table 4.3 に最も密度が高い仕込み組成が $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ の試料を選んだ。また、比較対象として密度が 90% の立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の試料(ICP での分析値は $\text{Li}=6.62$ 、 $\text{Al}=0.19$)[6]に対しても同様の試験を行った。LLZ の合成については $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ と同様の方法で合成した。それぞれを Fig. 4.2 のセルに挟んで塩化物イオン濃度を測定した結果を Fig. 4.4 に示す。密度 90% の LLZ では検出されたが、密度 96.7% の $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ では塩化物イオンが検出されなかったため水の透過が起こらなかったことが確認できた。水の透過性はガーネット型固体電解質を水系リチウム-空気電池の保護層として適用する上で非常に重要なパラメーターである。

4-3-3 様々な溶液に対する安定性

ガーネット型固体電解質の溶液への安定性を調査するにあたり、導電率および密度が最大だった $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ (分析値は Table 4.4 参照) をモデル材料として採用した。蒸留水、飽和水酸化リチウム水溶液、10 mol/L 塩化リチウム+飽和水酸化リチウム水溶液にそれぞれ浸漬させた試料、および浸漬前の試料の SEM 画像を Fig. 4.5 に示す。蒸留水での浸漬時に大きな変化が出ており蒸留水に対して非常に不安定であることが確認できた。これは第 3 章で示したように固体電解質の構造内のリチウムとプロトンが置き換わる反応が進んでしまったためと考えられる。また SEM 画像からは残りの 2 つについては特に大きな変化は見られないように思えるが、飽和水酸化リチウム水溶液への浸漬後にペレットが壊れてしまった。浸漬後に XRD 測定を行っても変化が見られなかったため、粒界が強塩基によって分解され、ペレットが壊れてしまったと考えられる。

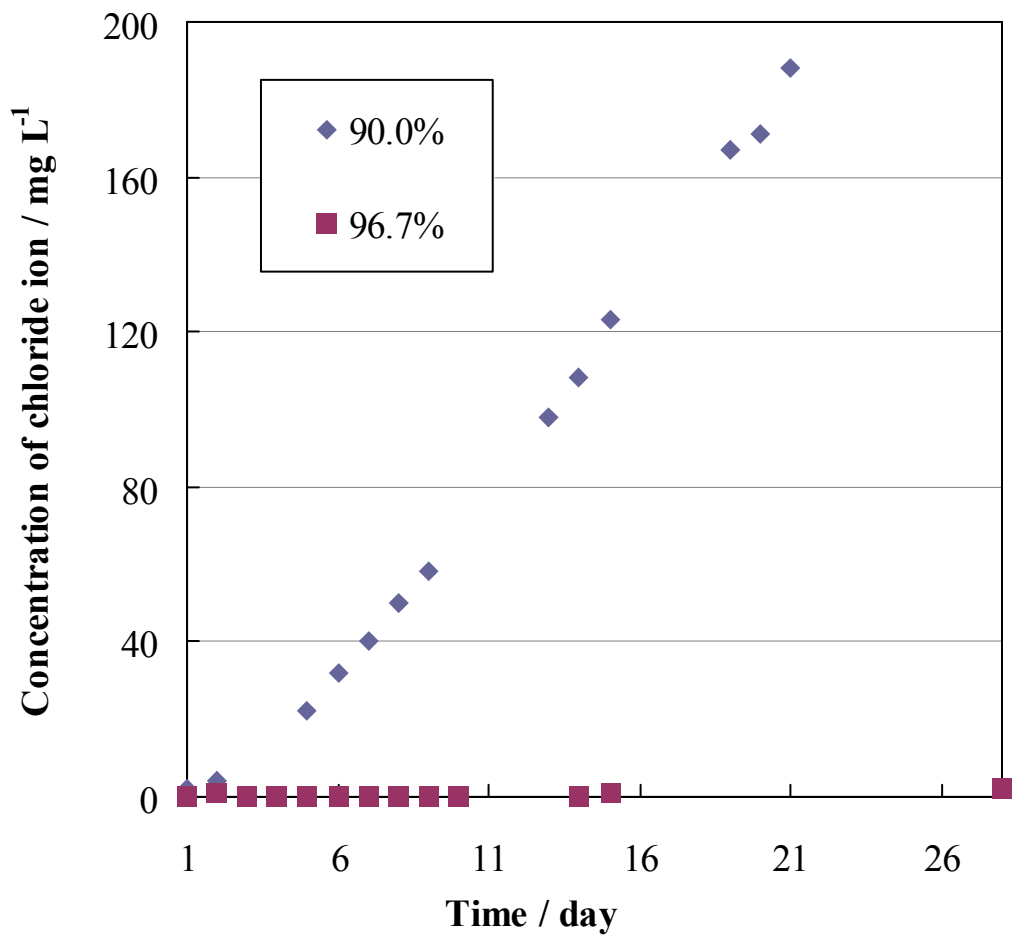


Fig. 4.4 水透過性試驗結果

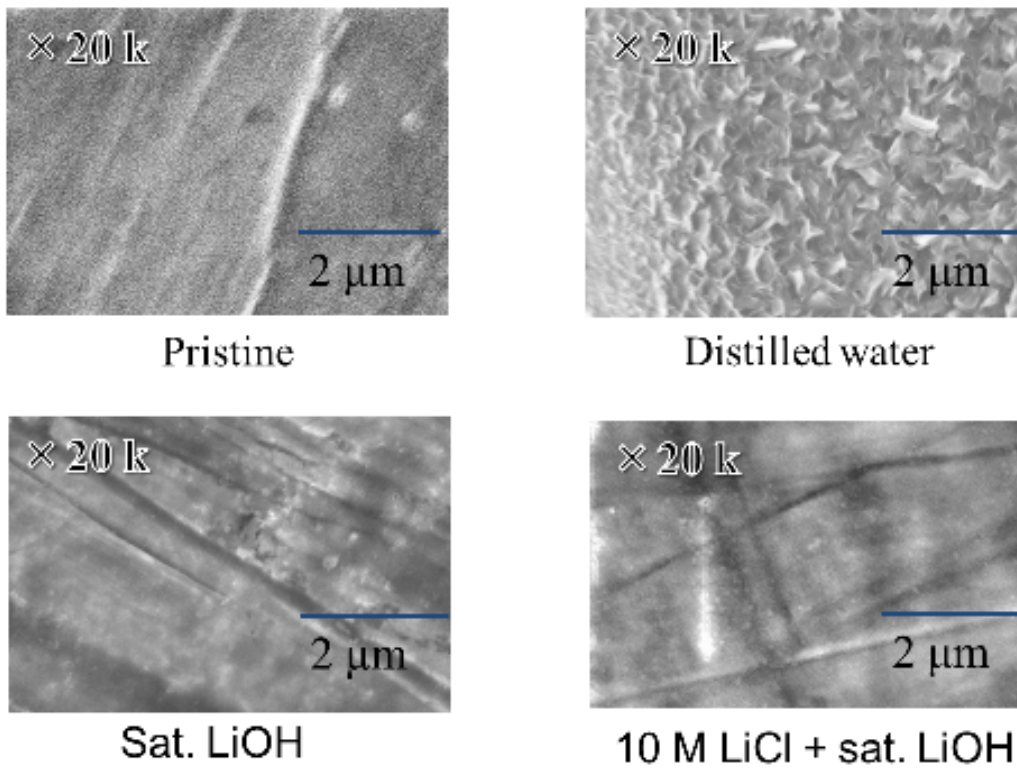


Fig. 4.5 (a)浸漬前、(b)蒸留水浸漬後、(c)飽和水酸化リチウム水溶液、(d) 10 mol/L 塩化リチウム+飽和水酸化リチウム水溶液に1週間浸漬させた試料のSEM画像

10 mol/L 塩化リチウム+飽和水酸化リチウム水溶液については SEM 画像で変化がなく、ペレットが崩れることもなかったため、第 3 章での電解液浸漬実験と同様に安定であると考えられる。

固体電解質が 10 mol/L 塩化リチウム+飽和水酸化リチウム水溶液が固体電解質に対して安定であることが確認できたので、Fig. 4.2 を用いて電解液と固体電解質の接触時における導電率の変化を調査した結果を Fig. 4.6 に示す。セルの作製時から時間の経過とともに抵抗が小さくなっていることが確認され、1 ヶ月程度で一定の値となった。これは第 3 章で記述したものと同様に、測定前に空気中で取り扱ったことによりガーネット型固体電解質構造内のリチウムが一部プロトンと置き換わっており、高濃度のリチウム溶液につけることによって再びリチウムに置換され、キャリアイオンであるリチウムが増大したためと考えられる。これより $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ が水系リチウム-空気電池における優秀な保護層として使用できる可能性がある。

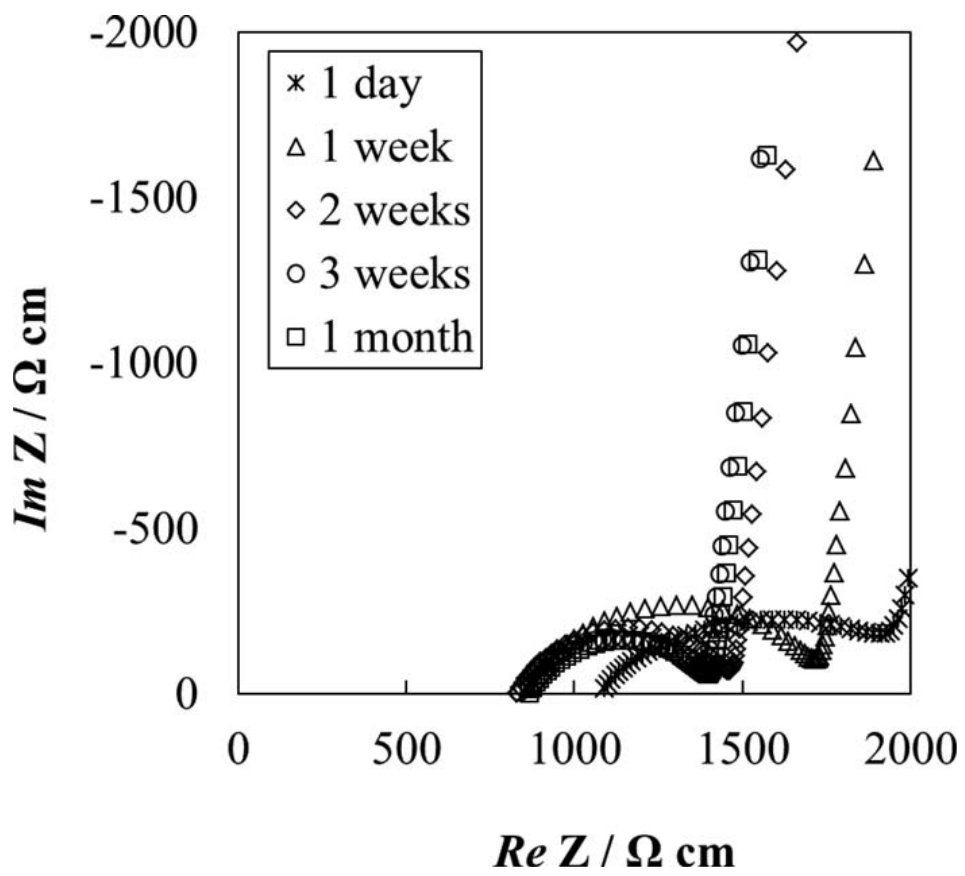


Fig. 4.6 $Li_{6.75}La_3Ta_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$ と電解液接触時の抵抗の経時変化

4-4 結論

$\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ をアルミナするつぼで構造内のリチウム量を変化させて合成し、 $x=1.75$ の際に最大の導電率 $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を達成することができた。一定の Al が焼成時になるつぼから混入することが ICP 測定によって確認でき、その混入量は構造内の Ta が少ないほど多かった。 $x=1.75$ の際に Al の混入を考慮に入れた実際の含有リチウム量は約 6.30 であり、第 3 章で合成した Al フリーの $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$ とリチウム量が近いが、双方の導電率には大きく差が出た。よって混入した Al が焼結または導電機構に対して何かしらの影響を与えている可能性が高い。

$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ が 10 mol/L 塩化リチウム＋飽和水酸化リチウム水溶液に対して安定であることが確認でき、今後 Fig. 4.7 のような系が水系リチウム－空気電池として期待できる。

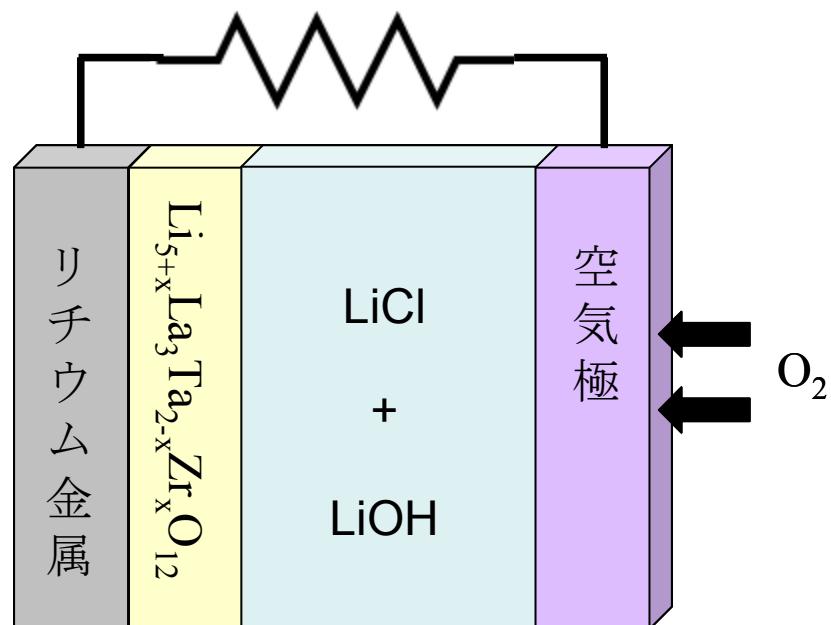


Fig. 4.7 水系リチウム－空気電池模式図

参考文献

- [1] Y. Wang, W. Lai, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012) A68
- [2] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, *Chem. Lett.* 40 (2011) 60
- [3] R. Inada, K. Kusakabe, T. Tanaka, S. Kudo, and Y. Sakurai, *Solid State Ionics* 262 (2013) 568
- [4] C. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langer, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, and W. Weppner, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1089
- [5] Y. Li, J.-T. Han, C.-A. Wang, H. Xie, and J. B. Goodenough, *J. Mat. Chem.* 22 (2012) 15357
- [6] R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi *Solid State Ionics* 262 (2013) 151

5 章 総括

本研究では、水溶液電解質を使用するリチウム空気電池のリチウム極の保護層の候補物質として、高いリチウムイオン導電性を有するガーネット型酸化物に注目した。

そのため、まず最適な本研究ではまずモデル物質として $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ (LLNS) 固溶系を用いて最高の導電率が得られる Li 量の最適化をした。その知見を基に様々な元素置換を行い、実用上重要な様々な条件下での安定性の検討を行った。

ガーネット固体電解質に関する従来の報告は高温焼成時にアルミナるつぼを用いており、合成時にコントロールできない Al の混入が起こって、正確な組成と電気化学的特性の関係の評価が出来ないのが難点であった。本研究では焼成に Al 混入の影響を排除し、リチウム量の影響のみの評価を試みた。マグネシアるつぼを用いることによって異なる元素の混入することがなく高温焼結が可能となり、組成をコントロールして高密度の焼結体を得ることができたため、マグネシアるつぼは非常に有用であることがわかった。

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ の系で構造内リチウム量を変化させて合成し、リチウム量が 6.25 付近において最大の導電率を取ることが確認された。またリートベルト解析により Sc は Nb が占有する 16 a サイトへ置換されることが確認され、その固溶限界は $x=0.75$ 付近であった。

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (A=Nb または Ta、B=Sc または Zr) の系で組成の違いにより導電率や安定性への影響の調査を行った。A に Nb を用いたものでは Nb がリチウムと反応してしまい不安定であったが、Ta を用いたものでは安定であった。蒸留水に対しては用いた全ての組成で不安定であり、構造内

のリチウムが溶出し、蒸留水中のプロトンと置き換わってしまうことが確認された。水系リチウム-空気電池において使用可能な電解液である塩化リチウム+水酸化リチウム水溶液に対しては、上記の式にて B に Sc を用いたものを除き安定であることが確認され、さらに溶液への浸漬後はわずかではあるものの導電率の改善が見られた。また $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}\text{O}_{12}$ の系で最大の導電率 $2.72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を達成した。これらを総合すると上記の式において A に Ta を、B に Zr を用いた $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ の系が安定性、導電率の双方の面から有用であることがわかった。

Al フリーで合成した $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ が同様の Al が含まれている材料の報告と比較して導電率が低いため、アルミナるつぼを用いて $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ の合成を行った。x=1.75 の際に最大の導電率 $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を達成することができた。しかしアルミナるつぼを用いていることから Al が混入するため、実際にこの材料中の元素比率を ICP で測定したところリチウム量は 6.3 から 6.4 程度となり Al フリーで合成して最大の導電率を示した際のリチウム量とほぼ一致した。よってガーネット型酸化物の導電率は 6.25 から 6.4 付近で最大値を取り、また Al が焼結および導電性の向上に寄与を与えていることがわかった。

謝辞

本論文を作成するに当たり、多くの方々にご指導、ご協力をいただきました。

今西誠之教授には電気化学測定の方法等、終始丁寧な指導を賜りましたこと大変感謝いたします。武田保雄特任教授には研究の進め方、論文作成をはじめ、研究活動を行う上で幅広く熱心に指導していただいたことを心より感謝いたします。山本治名誉教授には研究の進め方を相談にのっていただいただけでなく、論文の輪読会を毎週開催していただき、その背景を含め様々な知識を得ることができたこと心より感謝いたします。平野敦助教には現場で実験を行うにあたり測定方法や装置の使用法等を教えていただき、スムーズに実験できるようにしていただいたこと感謝いたします。また、本研究を進めるにあたり市川貴之先生、堀場達雄特任教授、松井雅樹客員教授、松田泰明特任助教には、多くの指導、アドバイスをいただきましたこと感謝いたします。そして同じ研究グループのメンバーをはじめとして、学生の皆さんには三年間三重大学で生活するうえで公私ともに大変お世話になりました。ありがとうございました。

投稿論文リスト

[1] Relationship between lithium content and ionic conductivity in the $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_2\text{-xSc}_x\text{O}_{12}$ system

Hiroyoshi Nemori, Yasuaki Matsuda, Masaki Matsui, Osamu Yamamoto, Yasuo Takeda, Nobuyuki Imanishi

Solid State Ionics 266 (2014) 9-12

[2] Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for Water-Stable Lithium Electrode of Lithium-Air Batteries

Kazuki Ishiguro, Hiroyoshi Nemori, Shogo Sunahiro, Yusuke Nakata, Ryosuke Sudo, Masaki Matsui, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Nobuyuki Imanishi

Journal of The Electrochemical Society 161 (2014) 668-674

学会発表リスト

第 55 回 電池討論会 (京都, 2014.11)

ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ の組成が導電率に与える影響

根守浩良, 松田泰明, 松井雅樹, 武田保雄, 山本治, 今西誠之