



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：Li を含むガーネット類似構造酸化物の高圧相探査

丹羽 健, 廣瀬 瑛一, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 高密度相, ガーネット

1. 背景と研究目的

ガーネット (関連) 型の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は高いイオン伝導性を示し, 空気や Li 金属負極に対して安定であることから, 有望な固体電解質として注目されている[1]. LLZO は室温下で正方晶相をとる[2]. 一方, 高温 X 線回折測定により LLZO の熱安定性が評価されており, 高温下で正方晶から立方晶へと相転移することが報告差あれている. この立方晶相は降温過程で再び正方晶相へ相転移し, 室温下に回収することはできない. しかし, この LLZO に様々な元素をドーピングすることで, 高温下で出現する立方晶相を室温下に回収することができる. 例えば, Al ドーピングにより安定化された立方晶 LLZO は正方晶相よりも室温下で 2~3 桁高いイオン伝導性を示す. このイオン伝導性の向上は, 構造相転移により Li イオン伝導パスの変化している可能性が高いことを示唆しており, LLZO の新たな構造多形が新規なイオン伝導体の発見につながることを期待される. 本研究では温度ではなく圧力に対する LLZO のふるまいを調べることで, LLZO の新たな構造多形の探査とその結晶構造の評価から新しいイオン伝導体開発への足掛かりをつかむ目的で実験に取り組んだ.

2. 実験内容

高圧実験にはキュレット径 350 μm のダイヤモンドアンビルセルを用いた. 予備加圧し, 圧痕をつけたステンレスガasketに直径約 150 μm の試料室をあけ, グローブボックス内で粉末状の正方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と圧力測定用のルビーを充填し, その後に窒素圧媒体を充填した. これとは別に, 圧媒体を用いない高圧実験も行った. 高圧実験は室温下で約 70 GPa まで行い, その加減圧過程を高圧その場ラマン分光測定と高圧その場 X 線回折測定 (BL2S1, AichiSR) により評価した. 高圧その場 XRD 測定はカメラ長およそ 100 mm, 露出時間 3~5 分の条件で測定した. 2次元回折パターンは IPAnalyzer を用いて 1次元化し相同定した.

3. 結果および考察

高圧その場 XRD 測定から, 窒素圧媒体を用いた場合, 加圧過程において, 63.6 GPa で LLZO は正方晶から立方晶への相転移を観察した. また減圧過程において, 57.3 GPa で再び正方晶へと相転移した. 一方, 圧媒体を用いない場合, 正方晶から立方晶への相転移圧力は 25.8 GPa であった. そして, 減圧過程において, この高圧立方晶相は 5.7 GPa まで安定であった. 以上の結果より, 窒素圧媒体を用いる場合と圧媒体を用いない場合とで, 正方晶から高圧立方晶への相転移圧力とその相安定性が大きく異なることが明らかとなった. さらに高圧その場ラマン分光測定により, この高圧立方晶相は高温立方晶相とは Li 配位環境が異なることが示唆された. LLZO の高圧下における振る舞いと高圧立方晶の結晶構造の詳細について現在解析中である.

4. 参考文献

1. R. Murugan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778 (2007)
2. M. Matsui, et al., *Dalton Trans.*, 43, 1019 (2014)