

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013/8/5
課題番号 Project No. 2013AM0006 実験課題名 Title of experiment 中性子回折によるガーネット構造を有する Li イオン伝導体の Li サイト占有率解析 実験責任者名 Name of principal investigator 野崎 洋 所属 Affiliation (株)豊田中央研究所	装置責任者 Name of responsible person 星川晃範 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA / BL 20 実施日 Date of Experiment 2013/5/11

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p>Ca 又は Sr 置換 LLZO: $\text{Li}_x(\text{La}_{1-y}\text{A}_y)_3(\text{Zr}_{1-z}\text{Nb}_z)_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}$ or Sr, $x = 5 - 7$, $y = 0 - 1$, $z = 0 - 1$; LLCZNO, LLSZNO)の粉末試料を固相法で合成した。Liの出発原料として、Ca置換サンプルは^7Li、Sr置換サンプルには天然 Li の炭酸塩を用いた。</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>【実験方法】 LLCZNO と LLSZNO の粉末試料を固相法で合成し、約 2cc(約 6g)の粉末試料をバナジウム管に封入した。天然 Li は中性子の吸収が強く回折強度が減少するため、同位体 ^7Li を含む出発原料を用いて測定試料を合成した(ただし、Sr 置換サンプルは天然 Li を使用)。測定は iMATERIA BL20 にて実施した。それぞれの試料の中性子回折パターンを室温で約 55 分間測定し、Z-Rietveld を用いた Rietveld 解析で 24d サイトと 96h サイトの Li 占有率 (g_{24d}, g_{96h}) を求めた。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

【結果】

図 1 に Li 伝導性ガーネット酸化物試料 LLCZNO および LLSZNO の中性子回折パターンを示す。⁷Li を用いた LLCZNO 試料と、天然 Li を用いた LLSZNO の試料はどちらも解析に十分な強度が得られ、立方晶ガーネット構造由来のピークが観測された。ただし、LLCZNO-3, 4, 5 と LLSZNO-1, 3 では試料分解により第 2 相成分が存在したため、他の試料と比べてよい解析ができなかった。

図 2 に中性子回折により求めた LLCZNO についての g_{24d} , g_{96h} と電気化学測定で得られた Li イオン伝導率を示す。Li 数のわずかな変化に対応して g_{24d} と g_{96h} にも変化がみられた。特に g_{24d} と g_{96h} が等しい時により高い Li イオン伝導率を示し、組成中の Li 数ではなく 2 つのサイトの占有率のバランスが重要であることが示唆された。これまでの我々の Nb 置換系 ($\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{12}$, $x=0-2$) ガーネット型酸化物の実験でも、Li イオン伝導率が特に高い Li 数領域では 2 つの Li サイトの占有率がほぼ等しくなっていることが示唆されていた。今回得られた結果は Nb 置換系と同様であり、La サイトに Ca を置換しても Li の伝導パスに及ぼす影響は非常に小さいと考えられる。

【今後の課題】

- ・試料準備方法: 焼結体のままでの測定や分解しにくい組成の検討。
- ・分解時の複生成物の特定。

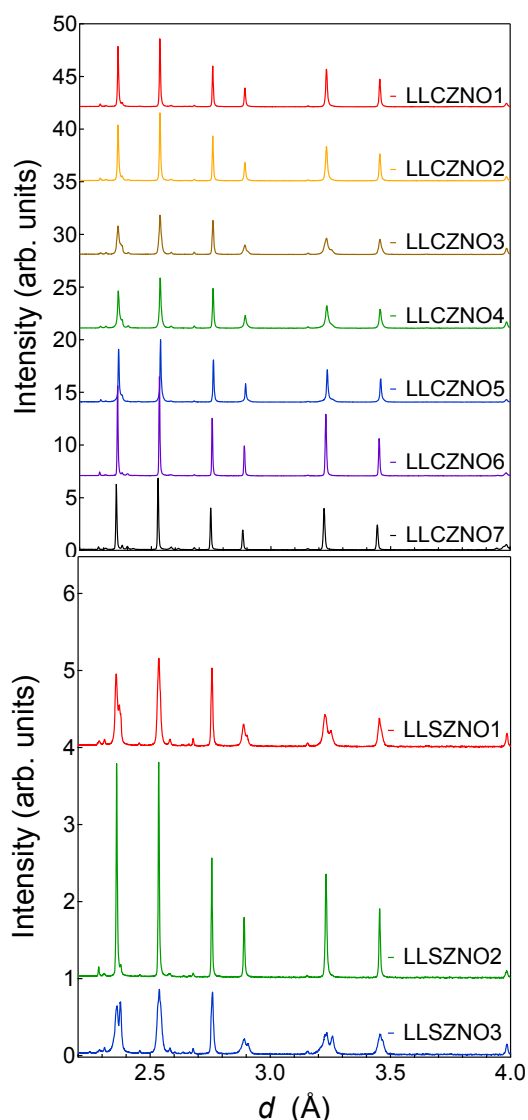


図 1 LLCZNO, LLSZNO の中性子回折パターン。

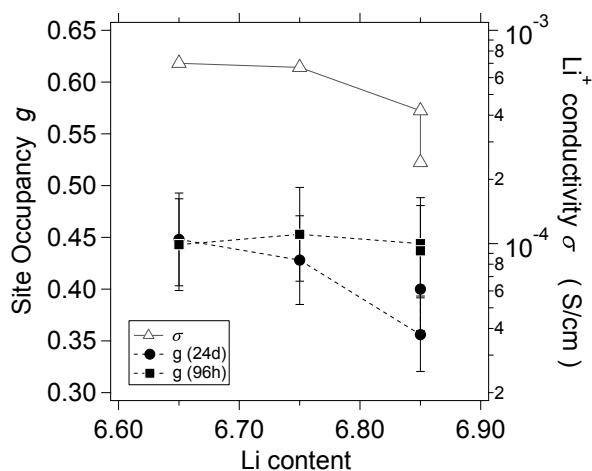


図 2 LLCZNO 組成中の Li 数に対する占有率と Li イオン伝導率