 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2016/8/10
課題番号(Project No.) 2016AM0007 実験課題名(Title of experiment) ガーネット構造を有する Li イオン伝導体の Li サイト占有率の調査 と占有率がイオン伝導率に与える影響 実験責任者名(Name of principal investigator) 竹内 雄基 所属(Affiliation) 日本特殊陶業(株)	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2016/5/17	

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>酸化物系 Li イオン伝導性固体電解質の一つである <math>\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}</math>(LLZ)系は、電位窓が広く、高いイオン伝導性を兼ね備えているため、全固体電池用固体電解質材料として現在開発が盛んに行われている。室温において、高イオン伝導性を有する立方晶を得るには、元素置換をする必要があり、Li サイトへの Al 置換、Zr サイトへの Nb, Ta 置換などが報告されている。</p> <p>LLZ の Li サイトは 24d、48g、96h があり、各 Li サイトの占有率がイオン伝導率に大きな影響を与えると報告されている。そこで、市販の LLZ 系材料を用いて、中性子線回折およびリートベルト法より結晶構造解析を行い、各 Li サイトの占有率等を評価した。</p>

## 2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

①  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ-Al)

②  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (LLZ-Ta)

③  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  (LLZ-Nb)

※各試料は予め XRD 等で立方晶単相であることを確認済み。

### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

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60 分間測定し、Z-Rietveld を用いたリートベルト解析を行った。解析の際、LLZ-AlのAlはLiサイト、LLZ-TaのTa、LLZ-NbのNbはZrサイトに定比組成量分置換していると仮定した。今回はLLZ-AlのAl置換サイトの検証、各材料のLiサイト占有率について報告する。

### 3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に試料LLZ-Al、LLZ-Ta、LLZ-Nbの中性子回折パターンを示す。LLZ-Ta、LLZ-Nbは僅かに異相を確認したが、解析に支障が出る量では無いと判断し、立方晶単相として解析を行った。全ての試料において解析の信頼性を表す指標  $\chi^2=5\sim6$  程度となり、妥当な値と判断した。

まずLLZ-AlのAlが3つのLiサイト(24d,48g,96h)の各々一つに置換すると仮定し、組成比から計算される初期モデルとそれを基にパターン解析を行った結果を比較した。表1に各サイトにおけるAl占有率の解析結果を示す。Alが24dサイトを置換した場合、Alの占有率は初期モデル値とほぼ同等なのに対し、Alが48gまたは96hを置換した場合、それらの解析値は初期モデル値を大幅に超えた。このことから、Alの大部分はLiの24dサイトに置換すると考えられる。

表2に各試料について3つのLiサイト(24d,48g,96h)のLi占有率の解析結果を示す。LLZ-TaとLLZ-Nbとを比較すると、48g、96hの占有率はほぼ同じであるが、24dの占有率はLLZ-Taの方が小さくなった。これはZrサイトの置換元素量に影響されるLi欠損量の違い(Li欠損量：LLZ-Taでは0.4、LLZ-Nbでは0.25)に依ると考えられる。LLZ-Alと比較すると、LLZ-Alは理論組成ではLi量が最も少ないが、解析結果はLLZ-Taよりも24dサイトのLiは多くなっており、その分96hサイトのLiが少なくなっている傾向を示した。前述のLLZ-AlのAlはLiの24dサイトに優先的に置換するという解析結果から、24dに存在するAl<sup>3+</sup>によって、それに近接する96hに存在するLiが静電反発のため減少したと考えられる。以上より、Liサイト置換のLLZ-AlとZrサイト置換のLLZ-TaやLLZ-Nbとでは、優先的に欠損するLiサイトが異なっていると考えられる。今回はイオン伝導率との関連性の検証までには至らなかった。

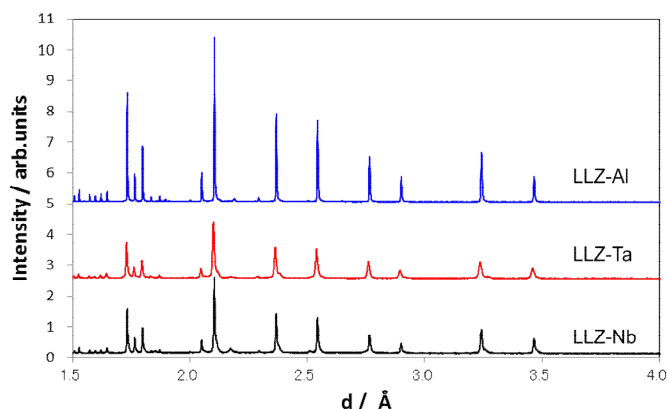


図 各試料の中性子回折パターン

表1 LLZ-AlのLiサイトのAl占有率

Alが置換する Liサイト	Al占有率	
	初期モデル値	解析値
24d	0.083	0.086
48g	0.042	0.053
96h	0.021	0.032

表2 各試料のLiサイトのLi占有率

	Li理論 組成比	解析結果		
		Li(24d)	Li(48g)	Li(96h)
LLZ-Al	6.25	0.441	0.274	0.274
LLZ-Ta	6.60	0.417	0.279	0.306
LLZ-Nb	6.75	0.496	0.276	0.301

#### 4. 結論(Conclusions)

- ・市販の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)系固体電解質の中性子回折測定を行い、Z-Rietveld を用いたリートベルト解析を行った。
- ・本材料組成において LLZ-Al の Al の大部分は Li の 24d サイトに置換すると考えられる。
- ・Li サイト置換の LLZ-Al と Zr サイト置換の LLZ-Ta や LLZ-Nb とでは、優先的に欠損する Li サイトが異なっていると推察される。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

LLZ の各 Li サイトの占有率が解析により分かり、置換元素が異なる LLZ 材料のイオン伝導性やイオン伝導経路を考察する一助になり、より良い置換元素および置換量の検討による、さらなるイオン伝導率の向上に寄与できると考えられる。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
発表の予定無し		

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)  
LLZ 系固体電解質のイオン伝導率向上のための一つの指標としてデータを得たが、このデータのみで発表することは考えていない。今後、更なる LLZ 系材料の解析データを蓄積していけば、成果として発表する可能性はありうる。