

 <b>茨城県</b> IBARAKI Prefectural Government <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016AM0011 実験課題名(Title of experiment) 中性子線による全固体電池材料の結晶構造解析(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 坪内 明 所属(Affiliation) (株)村田製作所 技術・事業開発本部 分析センター	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) 2016/6/7

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.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>酸化物系固体電解質について測定を行い、中性子線回折の有効性を確認する。特に、固体電解質の構成元素の異なる試料間でLiの固溶サイトや固溶量の差異を中性子線回折により評価できるか確認する。</p>

2. 試料及び実験方法												
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure												
<p>(測定試料)</p> <table border="0"> <tr> <td>試料①</td> <td>GARNET 型固体電解質</td> <td>Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>20</sub>12+A1 ドープ</td> </tr> <tr> <td>試料②</td> <td>NASICON 型固体電解質</td> <td>LiZr<sub>2</sub>(P<sub>04</sub>)<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>試料③</td> <td>NASICON 型固体電解質</td> <td>Li<sub>1.5</sub>Al<sub>10.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(P<sub>04</sub>)<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>試料④</td> <td>正極活物質</td> <td>Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(P<sub>04</sub>)<sub>3</sub></td> </tr> </table> <p>(実験方法)</p> <p>約 1.2g の各試料を直径Φ6mm のバナジウム製の円筒セルにインジウムワイヤを用いて封入した。中性子回折ビームライン i MATERIA (BL20) において、室温、TOF 法にて中性子回折パターンを測定した。あらかじめ 5 分の予備測定を実施し、各試料毎に最適な測定時間(30 分~90 分)の設定を行った。</p>	試料①	GARNET 型固体電解質	Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>20</sub> 12+A1 ドープ	試料②	NASICON 型固体電解質	LiZr <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>	試料③	NASICON 型固体電解質	Li <sub>1.5</sub> Al <sub>10.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>	試料④	正極活物質	Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>
試料①	GARNET 型固体電解質	Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>20</sub> 12+A1 ドープ										
試料②	NASICON 型固体電解質	LiZr <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>										
試料③	NASICON 型固体電解質	Li <sub>1.5</sub> Al <sub>10.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>										
試料④	正極活物質	Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>										

### 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 に中性子回折パターンを示す。

全固体電池の主要な構成材料について、得られたプロファイル比較した。NASICON 型固体電解質  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  では測定した試料の結晶性が悪く、異相も確認されている為、精密な解析は困難であるが、これ以外の GARNET 型固体電解質  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2012}+\text{Al}$  ドープ、NASICON 型固体電解質  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ga}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、及び正極活物質  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  では、リートベルト法により精密な構造解析が行えるプロファイルが得られていることが確認できた。

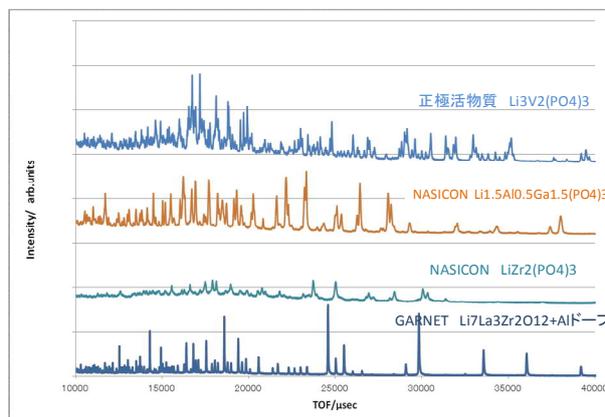


図 1 中性子回折パターン

次に、Z-Rietveld を用い結晶構造の精密化を試みた。図 2 に  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2012}+\text{Al}$  ドープの解析結果を示す。特に今回注目している Li 及び Al のサイト占有率及び原子座標の算出結果を表 1 に示す。

表 1 Li, Al のサイト占有率, 原子座標

	占有率	X	Y	Z
Li1(24d)	0.540	-0.125	0.00	0.250
$\sigma$ (0.004)	—	—	—	—
Al1(24d)	0.136	-0.125	0.00	0.250
$\sigma$ (0.002)	—	—	—	—
Li2(96h)	0.382	0.097	0.686	0.577
$\sigma$ (0.003)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)

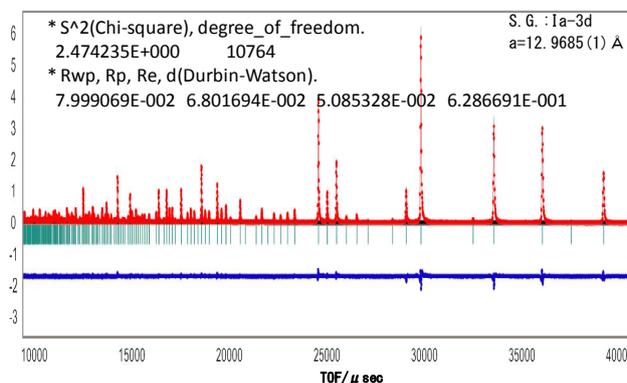


図 2  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2012}+\text{Al}$  ドープの Z-Rietveld 解析結果

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2012}$  の Li は 24d と 96h の 2 つのサイトに存在する。今回ドープした Al は、24d サイトのみに固溶している結果となった。特に、Li 及び Al の占有率については想定範囲内の値を得ることができた。

また、Li のサイト占有率の低い NASICON 型固体電解質  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  についても、同様に Li 占有率の評価が行えていることが確認できた。

### 4. 結論(Conclusions)

酸化物系固体電解質及び正極活物質について中性子回折測定を行った結果、Li の固溶サイトや固溶量の差異を評価できる可能性があることが確認できた。また、測定試料の準備や測定時間などの条件についても明らかにできた。

今回の測定結果を基に、今後も中性子線回折を利用し、GARNET 型固体電解質及び NASICON 型固体電解質について組成変化に伴う Li の固溶状態変化の解明を進めていきたい。