

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report December 20, 2010
課題番号 Project No. 2009B0024 実験課題名 Title of experiment Investigation of Li diffusion by quaielastic neutron scattering for high Li ionic conductor, garnet-related Li6La3Nb2O12. 実験責任者名 Name of principal investigator Kazuya Kamazawa 所属 Affiliation Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.	装置責任者 Name of responsible person Kenji Nakajima 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL-14 実施日 Date of Experiment October 17, 2010 – October 19, 2010 Nobember 23, 2010

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. Li-garnet: ${}^7\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$
--

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. 【実験】 2010, 10/17-19 アルミ製中性子用試料容器に試料を充填し、Li-ガーネット ${}^7\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の中性子準弾性散乱実験を行った。試料は大気雰囲気下で封じた。 ${}^6\text{Li}$ の中性子吸収を極力下げるために ${}^7\text{Li}$ で富化された試料を用いた。装置は J-parc(日本原子力研究開発機構内)に設置されている大強度冷中性子チョッパー装置 AMATERAS を用いた。測定温度は 300K, 385K, 480K, 575K の温度である。Li イオンの自己拡散係数が知られていないため、様々なエネルギー分解能で調べるために手探りで入射波長を変化させて観測をおこなった。用いた入射波長は $E_i=1.05\text{meV}$, 1.69meV , 3.13meV , 及び 4.95meV , 8.30meV , 16.72meV , 49.69meV である。575K で準弾性散乱スペクトルの広がり観測された。 【実験】 2010, 11/23 2010, 10/17-19 に得られたデータが本質であるか判断するためには冷凍機及び試料容器による散乱との区別をする必要がある。残された時間にこの測定を実施頂いた。その結果 Li イオンの自己拡散由来であることがわかった。その自己拡散係数は 575K (480K) で $\sim 10^{-8}$ ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$) のオーダーである。
--

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

「目的」

次世代型のLiイオン電池候補の一つとして全固体電池が挙げられる。その全固体電池に用いられる材料のLiイオンの自己拡散係数が正極活物質並みの自己拡散係数を有するかどうかを確認することは材料開発において重要な目安となる。

このシリーズで最も高いLiイオン伝導を有するLiガーネット $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ を選び、Liイオンの自己拡散係数を中性子準弾性散乱により観測し、自己拡散係数等、拡散距離、滞在時間など諸拡散情報を得ることが目的である。

「結果」

575K で入射波長 $E_i=1.05\text{meV}$, 1.69meV のデータに準弾性散乱スペクトルの広がり観測された。(480K では装置の分解能の範囲でかろうじて広がり観測されている。) このシグナルが Li イオンの自己拡散由来であるならば、その自己拡散係数は 575K (480K) で $\sim 10^{-8}$ ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$) のオーダーであり、自己拡散係数は LiMn_2O_4 などの正極活物質の自己拡散係数に近い値である。ただし、本実験で用いた装置では、冷凍機及び試料容器による散乱が観測されるため、空容器を $E_i=1.05\text{meV}$, 1.69meV , 3.13meV で室温及び、580K の試料と同様の条件で観測し比較した。

その結果 575K で入射エネルギー $E_i=1.05\text{meV}$, 1.69meV の準弾性散乱スペクトルの広がり観測は試料由来の本質的なシグナルであると結論付ける。

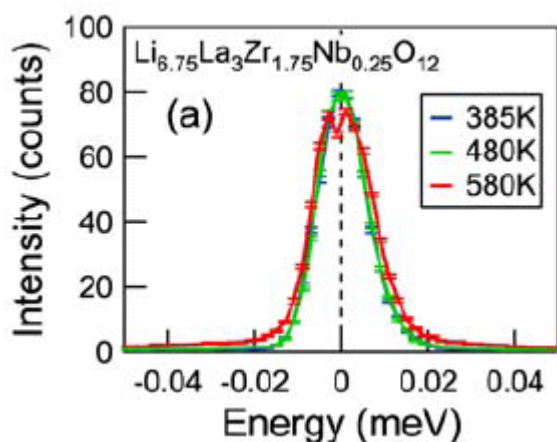


Fig1

480K と 580K で 10%減少する弾性散乱強度
385K と 480k では変化はない。

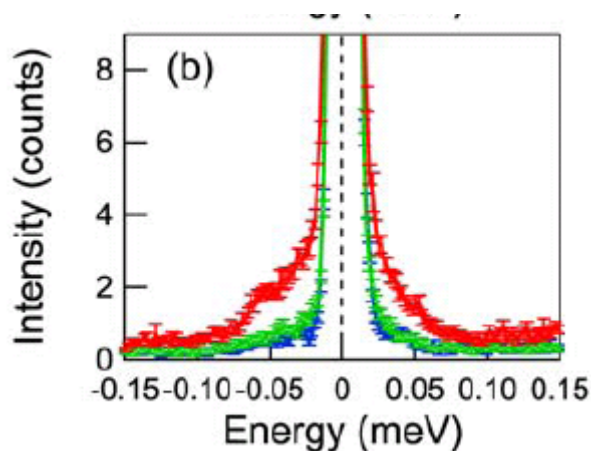


Fig2

QENS スペクトルの裾を拡大した部分