



多元素置換 LLZO の構造解析

柳 仙妹, 成實 俊介, 是津 信行
国立大学法人信州大学

キーワード：ガーネット型酸化物, XAFS, 多元素置換

1. 背景と研究目的

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は、リチウムイオン二次電池用の固体電解質として注目されている。酸化物系の中では $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 級の高いイオン伝導度と、金属 Li に対する高い化学的安定性を有することが報告されている。LLZO は多元素置換により立方晶相の安定化やリチウムイオン伝導度の向上が期待されており、特に Zr サイトへは高原子価元素の導入が有効であることが示唆されている。

本研究では、LLZO の Zr サイトの一部を Sb および Sb/Ta で置換した試料を対象として XAFS 測定を行い、Zr サイト近傍の構造に対する Sb および Sb/Ta 置換の影響を評価することを目的とした。

2. 実験内容

試料は、Zr サイトに導入する Sb の濃度を段階的に変化させた Sb 置換系列と、Sb 濃度を一定とし Ta 量を変化させた Sb-Ta 共置換系列からなる計 8 試料である。いずれの試料も窒化ホウ素と混合してペレット状に成形した。XAFS 測定は Zr- K 吸収端に対して透過法で行った。

3. 結果および考察

Zr-K 吸収端 XAFS の結果を Fig.1 に示す。図は Sb 置換系列および Sb-Ta 共置換系列の全試料について、 $k^3 \chi(k)$ をフーリエ変換して得られた動径構造関数 $|\chi(R)|$ を比較したものである。

いずれの試料においても、 1.6 \AA 付近に第 1 近接 Zr-O シェルに対応するピークが観測され、その位置は組成によらずほぼ一致した。FEFF 計算に基づく単シェルフिटティングの結果、Zr-O 結合距離は全試料で $2.11\text{--}2.12 \text{ \AA}$ の範囲に収まり、大きな変化は見られなかった。したがって、Zr サイトへの Sb および Sb/Ta 共置換によっても、 ZrO_6 八面体の平均構造はほぼ保たれていると示唆された。

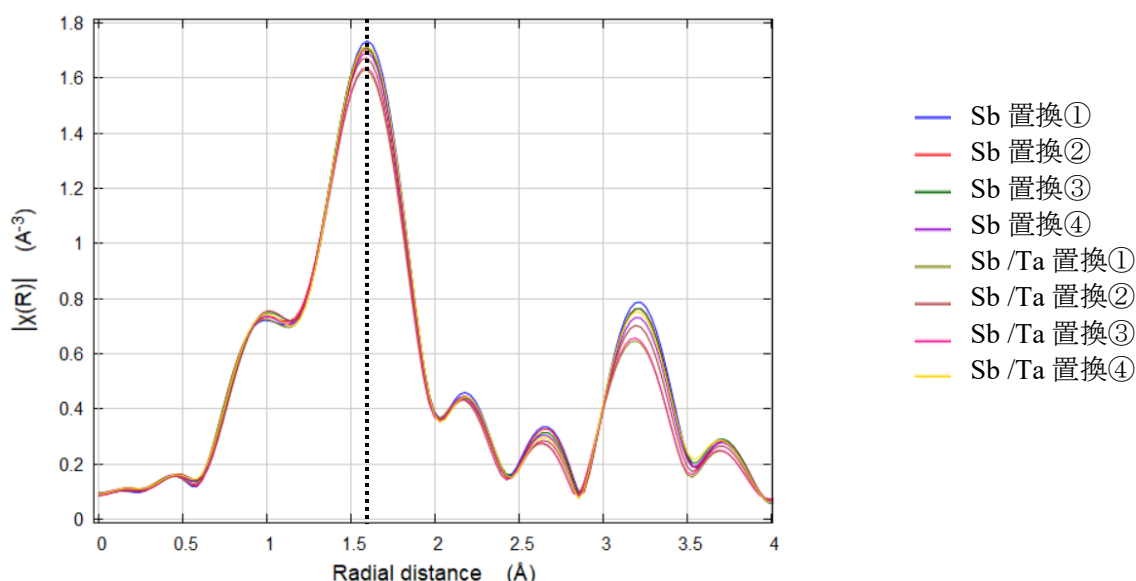


Fig.1 Sb, Sb/Ta 置換 LLZO における Zr 近傍の動径構造関数