



## 固体電解質関連材料の酸素 K 吸収端 NEXAFS スペクトル

小林英一, Iesari Fabio, 岡島敏浩  
九州シンクロトン光研究センター

キーワード：固体電解質, LLZO, 酸素 K 吸収端 NEXAFS

### 1. 背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池の開発が多く利用されているが、安全性の観点から電解質が固体である全固体リチウム電池が次世代蓄電池として注目されている。その実現には、高いイオン伝導性を示す固体電解質の開発が一つの課題となる。その固体電解質材料の電荷移動や劣化などの詳細を調べるためには電子分光法などを利用して構成元素の化学結合状態の変化を知る必要がある。代表的な電子分光法として X 線光電子分光法や X 線吸収分光法などがあげられるが、後者はより細かな状態変化まで観測することが可能な手法である。

今回の測定では、化学結合状態の変化を調べるための基礎データとして、固体電解質材料およびその関連物質の酸素 K 吸収端の NEXAFS スペクトルを取得する。また、固体電解質材料を大気に曝された際の影響を調べた。

### 2. 実験内容

試料は露点が管理されたグローブボックスを利用してアルゴン雰囲気下で試料ホルダーへ固定し、トランスファーベッセルに収納して分析装置まで搬送した。大気に曝した試料は、アルゴン雰囲気下で調整した試料を測定後、一晩大気に曝すことで準備した。

測定は BL1N2 にて全電子収量法と部分蛍光収量法（SDD 検出器）により O K-edge の NEXAFS スペクトルを測定した。

### 3. 結果および考察

様々な酸化物系や硫化物系の固体電解質材料が提案されているが、本研究では室温で最も高いリチウムイオン伝導度を有し、安全性が高いため研究が活発にされているランタンジルコン酸リチウム ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ; LLZO) に注目した。Fig.1 は、LLZO の全電子収量法により得られた O K-edge の NEXAFS スペクトルである。黒線がアルゴン雰囲気下で調整後、赤線が大気に曝した際のスペクトルである。また、同条件で Nb をドーピングした  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Nb - doped LLZO) や Ta をドーピングした  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (Ta - doped LLZO) のスペクトルも測定した。アルゴン雰囲気下で調整した LLZO のスペクトルは Nb - doped LLZO や Ta - doped LLZO のスペクトルと異なることから、ドーピングによる構造変化を O K-edge の NEXAFS スペクトルで得られていることがわかった。また、それらのスペクトルは大気に曝すと大きく変化した。LLZO は大気中の成分である酸素や水に対して敏感であることがわかる。

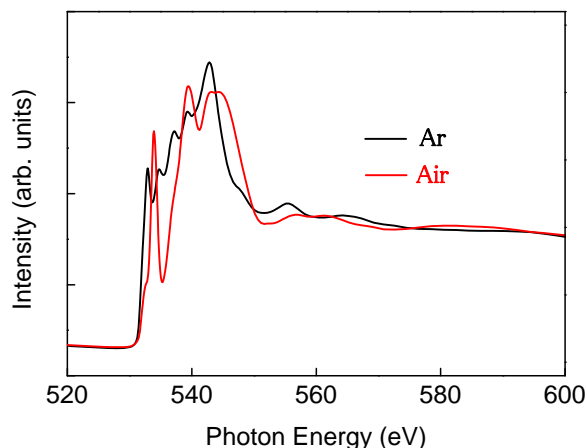


Fig.1 LLZO の O K-edge の NEXAFS スペクトル