



## 固体電解質材料の X 線吸収分光と X 線光電子分光

岡島敏浩<sup>1</sup>, 仲武昌史<sup>1</sup>, 高倉将一<sup>2</sup>

1. あいちシンクロトロン光センター, 2. 名古屋大学 SR センター

キーワード：固体電解質材料, 二次電池, LLZO, XAFS, XPS

### 1. 背景と研究目的

高い安全性と信頼性、そして高エネルギー密度を兼ね備えた次世代エネルギー貯蔵デバイスとして、酸化物系、硫化物系などの無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の開発が盛んに行われている。代表的な酸化物系固体電解質材料の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) のイオン伝導度は、室温において  $3 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  であり、ガーネット型の 2 価金属を  $\text{Zr}^{2+}$  に置換し、電荷の輸送役である Li イオンを格子間に導入している[1]。本研究では、LLZO 内の電荷輸送機構を明らかにすることを目的に、X 線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy; XAS) や X 線光電子分光法 (Photoelectron spectroscopy; PES) を利用して、材料中に含まれる元素から得られるこれらスペクトルの時間変化測定を行った。

### 2. 実験内容

測定試料には  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$  の板状の酸化物固体電解質材料 LLZO および Ta doped LLZO (LLZTO) を用いた。XAS スペクトルおよび PES スペクトルの測定は APPLE-II 型アンジュレーターを光源とするあいち SR・BL7U で行った。試料は露点が管理されたグローブボックスの中で試料ホルダーに装着し、トランスファーベッセルを用いて大気に暴露することなく測定チャンパー内に移送した。XANES スペクトルの測定は、Li K 端、C K 端、O K 端、La M 端、および Ta M 端に対して全電子収量法で行った。

### 3. 結果および考察

今回の測定では全電子収量法を用いているため、固体電解質材料自身の導電性が悪く、帯電によるスペクトル測定の困難さが予想されたが、帯電の影響を受けることなく良好なスペクトルを得ることができた。Fig.1 は、LLZO および LLZTO から得られた O K-edge XANES スペクトルを示している。いずれの試料から得られたスペクトルはほぼ同じ形状を示している。これらのスペクトルは、試料表面に形成された炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) から得られたものと考えられる[2]。全電種収量法で測定した場合、検出深さは数 nm であることから、試料表面に変質相が形成されていると考えられる[3]。今後、スペクトル形状の時間変化の様子を詳細に追っていく。

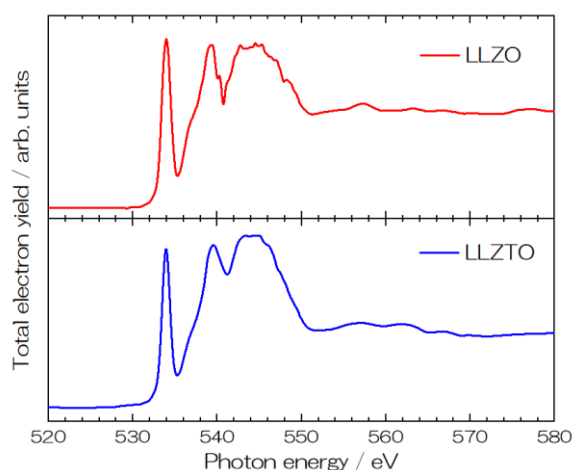


Fig.1 LLZO および LLZTO から得られた O K-edge XANES スペクトル

### 4. 参考文献

1. R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7778 (2007).
2. R. Qiao, Yi-De Chuang, S. Yan, and W. Yang, *PLoS ONE*, 7, e49182 (2012).
3. A. Erbil, G.S.Cargill III, R. Frahm, and R.F. Boehme, *Phys. Rev. B* 37, 2450 (1988).