



固体電解質材料の X 線吸収分光

岡島敏浩¹, Iesari Fabio¹, 瀬戸山寛之²

1. あいち SR, 2. SAGA-LS

キーワード：固体電解質材料，二次電池，LLZO，XAFS

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 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]。また、LLZO は Li 金属に対して安定であるため、全固体リチウム二次電池の固体電解質として最も有望な化合物である。

本研究では、LLZO に異種金属をドーピングしたときの化学結合状態や局所構造が変化する様子を調べることを目的に、X 線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy; XAS) を利用して、材料中に含まれる種々の元素から得られる XAS スペクトルの測定を行った。

2. 実験内容

測定試料には $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ または $10 \text{ mm} \phi \times 1 \text{ mm}$ の板状の酸化物固体電解質材料 LLZO、Nb doped LLZO (LLZNO) および Ga doped LLZO (LLZGO) を用いた。XAS スペクトルの測定はあいち SR・BL5S1 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ポリエチレンバッグに封入し、大気に暴露することなく測定を行った。XAS スペクトルの測定は、La L 端 (L_3 : 5483 eV、 L_2 : 5891 eV、 L_1 : 6266 eV)、Zr K 端 (17,996 eV)、Nb K 端 (18,986 eV) に対して 7 素子 SDD を用いて蛍光 X 線収量法で行った。

3. 結果および考察

Fig.1 は、異種金属をドーピングしていない LLZO と Nb doped LLZO から得られた La L_3 端、 L_2 端、 L_1 端の規格化した XAFS スペクトルである。低エネルギー側から L_3 端、 L_2 端、 L_1 端である。また、上段が異種金属をドーピングしていない LLZO で、下段が Nb をドーピングした LLZO である。いずれのスペクトルにおいても吸収端から高エネルギー側にはっきりした振動構造が観察される。一方、Ta 原子のドーピングの有無によるスペクトル形状の違いは見えていない。今後、これ等の 3 つの XAFS スペクトルに加え、他の元素の吸収端で測定した XAFS スペクトルの解析を行い、ドーピングによる局所構造の変化についての知見を得る。

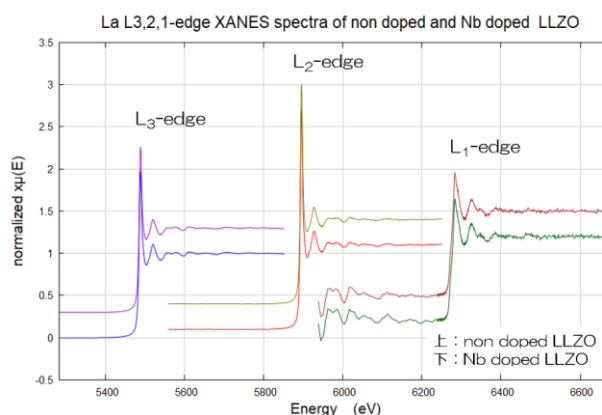


Fig.1 non doped LLZO と Nb doped LLZO から得られた La L_3 、 L_2 、 L_1 -edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7778 (2007).