



## Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 単結晶の角度分解光電子分光

小山正太郎<sup>1</sup>, 仲武昌史<sup>2</sup>, 高倉将一<sup>2,3</sup>, 藤原靖幸<sup>4</sup>, 入山恭寿<sup>1</sup>, 伊藤孝寛<sup>3,1</sup>

<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>あいち SR, <sup>3</sup>名大 SR セ, <sup>4</sup>信州大

キーワード : 電子状態, 固体電解質, リチウム電池

### 1. 背景と研究目的

近年リチウムイオン二次電池の利用拡大に伴い、さらなる安全性、高エネルギー密度化、高出力化を実現するリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が進んでいる。しかし、無機固体電解質中におけるリチウムイオンの伝導性能を理解する上で必要不可欠な電子状態の情報については理論計算が先行しており、実験観測の結果がほとんど報告されていない現状にある。そのような背景の中、我々研究グループは、固体電解質の電子状態を明らかにすることを目的とした研究を行ってきた。その結果これまでに、A サイト欠損型ペロブスカイト構造を有する La<sub>(1-x)/3</sub>Li<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (LLNO; x = 0.07 ~ 0.08) バルク単結晶 [1,2] における角度分解光電子分光 (ARPES) 測定により、価電子帯のバンド構造の直接観測に成功し、ギャップサイズやバンド分散幅の情報を得られることが明らかになってきている。この結果をうけ、本研究では、リチウム固体電解質における電子状態とイオン伝導特性の関係を系統的に明らかにすることを目的として、LLNO に対してイオン伝導特性が高く、A サイト欠損がない Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO; x~0.08) に着目して研究を行った。

### 2. 実験内容

測定は励起エネルギー  $h\nu=675$  eV を用いて行った。測定温度は  $T=300$  K に設定した。清浄試料表面は LLTO 単結晶を超高真空中で(100)面について劈開することにより得た。

### 3. 結果および考察

図 1 (a), (b), (c)および(d)に LLTO 単結晶の広エネルギー範囲、O 1s, La 4d および Ti 3s/Li 1s 内殻における光電子スペクトルをそれぞれ示す。比較のため、LLNO における結果を併せて示してある。まず、LLTO における O 1s スペクトルは LLNO においては観測されない高結合エネルギー側の構造を伴うことから、異なる結合状態の存在が示唆される。一方で、LLTO における La 4d 内殻スペクトルは LLNO におけるものとほとんど一致していることから、LLNO においては La が存在しない A2 層に挿入された LLTO における La 元素は A1 層におけるものと同様の価数状態をもつと考えられる。さらに、結合エネルギー 56 eV 近傍における Li 1s 構造は LLTO においてほとんど観測されないことが明らかになった。この結果は、LLTO 劈開表面における Li 元素の内部拡散もしくは表面脱離によるものと考えている。

### 4. 参考文献

- [1] Y. Fujiwara, K. Hoshikawaa and K. Kohama: J. Cryst. Growth 433 (2016) 48–53.  
 [2] Y.Fujiwara, T.Taishi, K.Hoshikawa, K.Kohama and H.Iba: Jpn. J. Appl. Phys. 55(2016)090306.

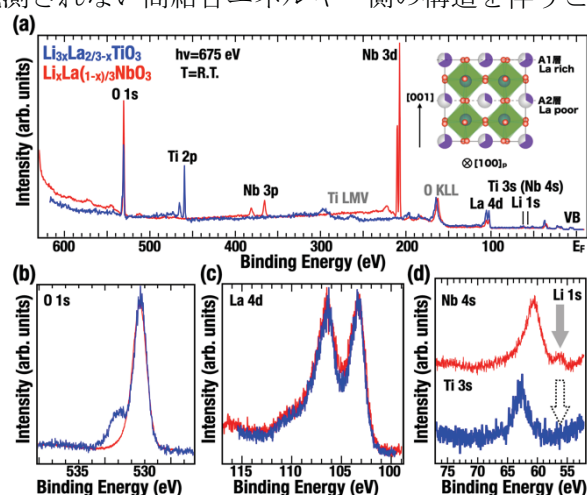


Fig.1 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (Li<sub>x</sub>La<sub>(1-x)/3</sub>NbO<sub>3</sub>) (青線 (赤線)) の広エネルギー範囲、O 1s、La 4d および Ti 3s (Nb 4s) /Li 1s 内殻における光電子スペクトル。(挿入図) LLTO の結晶構造。LLNO における La 欠乏層 (A2 層) に La が挿入された構造をもつ。