



AichiSR

ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ バルク単結晶の 角度分解光電子分光

増田 圭亮¹, 小山 正太郎¹, 高倉 将一^{2,3}, 仲武 昌史³, 片岡邦光⁴, 秋元順二⁴,
入山 恭寿¹, 伊藤 孝寛^{2,1}

¹名大院工,²名大SRセ,³あいちSR,⁴産総研

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

無機固体電解質を用いた全固体電池のリチウムイオン伝導性能を担う、無機固体電解質中におけるリチウムイオンの伝導メカニズムの理解において、電子状態が果たす役割の重要性が最近注目されている。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 $\text{La}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLNbO; $x \sim 0.08$) [1,2]およびA サイト欠損がない $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO; $x \sim 0.08$)バルク単結晶において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ることにこれまで成功している。本研究では、無機固体電解質における電子状態の系統的な変化を明らかにすることを目的として、Li 含有量が多量であり、複雑な Li^+ 伝導パスが予測されているガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO)バルク単結晶[3]に着目して光電子分光測定を行った。

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LLZTO単結晶を超高真空中で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LLZTO単結晶の広エネルギー範囲、O 1s, La 4d および 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、LLNbO および LLTO における結果を併せて示してある。まず、LLZTOにおけるO 1s スペクトルはLLTOより高結合エネルギー側に顕著なピーク構造を伴うことから、ペロブスカイト型とは異なるZr(Ta)-O結合状態の存在が示唆される。一方で、LLZTOにおけるLa 4d 内殻スペクトルはLLNbOおよびLLTOにおけるものとほとんど一致していることから、La-O結合に由来するLa価数は同様であると考えられる。さらに、結合エネルギー56 eV近傍でLLNbOおよびLLTOにおいてはLi 1s 構造がほとんど観測されないのに対してLLZTOにおいては明確に観測されることを見出した。

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.
- [3] K.Kataoka and J. Akimoto, ChemElectroChem 5 (2018) 2551–2557.

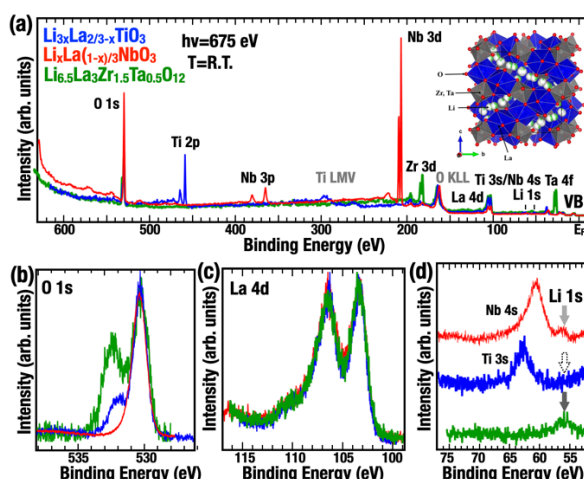


Fig.1 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (緑線)、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (青線)および $\text{La}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (赤線)の広エネルギー範囲(a)、O 1s(b)、La 4d(c)およびTi 3s (Nb 4s) /Li 1s(d)内殻における光電子スペクトル。(挿入図) LLZTOの結晶構造 [3]。