

軟 X 線吸収分光による Mg,Sr 共置換 LLZ の電子状態解析 Electronic Structure Analysis of Mg,Sr Co-doped LLZ by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

金子 雅英^{a,c}, 二宮 翔^b, 阪口 雅樹^a, 西堀 麻衣子^{b,c}

Masahide Kaneko^{a,c}, Kakeru Ninomiya^b, Masaki Sakaguchi^a, Maiko Nishibori^{b,c}

^a 日本特殊陶業(株), ^b 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター,
^c 東北大学大学院環境科学研究科

^a NGK Spark Plug Co., Ltd., ^b International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, ^c Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

酸化物系固体電解質である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、元素置換により室温で立方晶構造が安定となり、イオン伝導率が向上する。特に Mg,Sr を共置換した系(LLZ-MgSr)は顕著なイオン伝導率の向上をもたらすことから、そのメカニズム解明が期待されている。本課題では、Mg を置換した LLZ に対する XAFS 測定の結果、LLZ 中の Mg は MgO に類似する電子状態にあることが示唆された。

キーワード：XAFS、固体電解質、全固体電池

背景と研究目的：

固体電解質にセラミックスを用いた全固体 Li イオン二次電池は、従来の電解液を使用する電池と比べて発火や液漏れの心配がなく、安全で小型化が可能というメリットがある。酸化物系 Li イオン伝導性固体電解質の一つである $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、Li 金属や硫黄など高容量な電極を使用できる可能性があり、高エネルギー密度化が期待される材料として注目されている。

LLZ は概ね 550 °C を境に結晶構造が変化し、高温域では高温立方晶が、低温域では正方晶が安定である。正方晶 LLZ は高温立方晶 LLZ と比べてイオン伝導率が 2~3 桁低いため、高温立方晶 LLZ の安定温度域を室温まで拡大することが課題となっている。高温立方晶 LLZ の安定温度域の低温化には元素置換が有効であり、Al, Ta, Nb 等を微量添加することで室温において立方晶が安定化することが報告されている[1-3]。しかしながら、得られた室温立方晶 LLZ は高温立方晶 LLZ と比べてイオン伝導率が劣ることから、さらなるイオン伝導率向上に向けた置換元素の探索が続けられてきた。近年、Mg および Sr を LLZ に共置換することでイオン伝導率が大幅に向上することが明らかになり、LLZ 系固体電解質の実用化に期待が高まっている。

LLZ に添加した Mg および Sr は、イオン半径の観点から Mg は Li サイトに、Sr は La サイトに置換していることが推測される。これまでに行った XRD 測定と XAFS 測定から、Sr を添加すると結晶格子が伸長し、かつ結晶性が向上することが判明したものの、Mg の置換サイトの特定、および、伝導率向上メカニズムの解明には至っていない。

そこで本課題では、LLZ 中の Mg がイオン伝導に与える影響を明らかにすることを目的とし、Mg K edge XANES 測定により元素置換 LLZ の電子状態・局所構造変化を検討した。

実験：

LLZ に対し Mg のみを置換した焼結体試料 (LLZ-Mg : $\text{Li}_{6.5}\text{Mg}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) を固相反応法により作製した。LLZ 焼結体表面には、大気との接触により Li_2CO_3 を主成分とする表面変質層が形成されるため、研磨により表面変質層を除去した。また、研磨面に大気非曝露環境下で膜厚約 1 nm の Au 蒸着を施し、新たな表面変質層形成を抑制する保護層とした。こうして得た Au 蒸着 LLZ 焼結体を XAFS 測定試料とした(図 1)。XAFS 測定は BL27SU C ブランチで実施し、蛍光法にて Mg K edge スペクトルを得た。

結果および考察：

LLZ-Mg、MgO 標準試料の Mg K edge XANES 測定結果を図 2 に示す。LLZ-Mg のスペクトルは MgO のスペクトルと類似の特徴を示し、LLZ-Mg 中の Mg は MgO に類似の電子状態にあると考

えられるものの、1313~1320 eV にかけてのスペクトル形状が MgO と LLZ-Mg では僅かに異なることがわかった。Aritani らの報告[4]によると、MgO 中に Li が取り込まれることによって同様の変化が生じることが分かっており、LLZ 中に Li を含む MgO 相が形成されている可能性が示唆される。

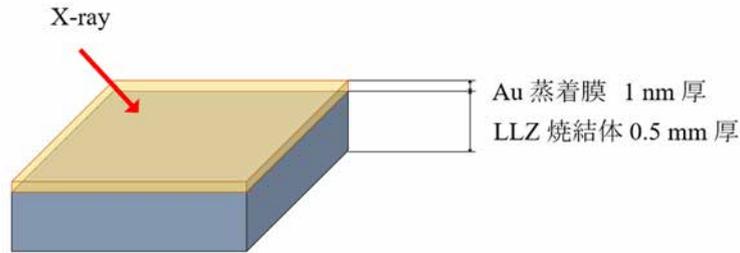


図 1 試料模式図

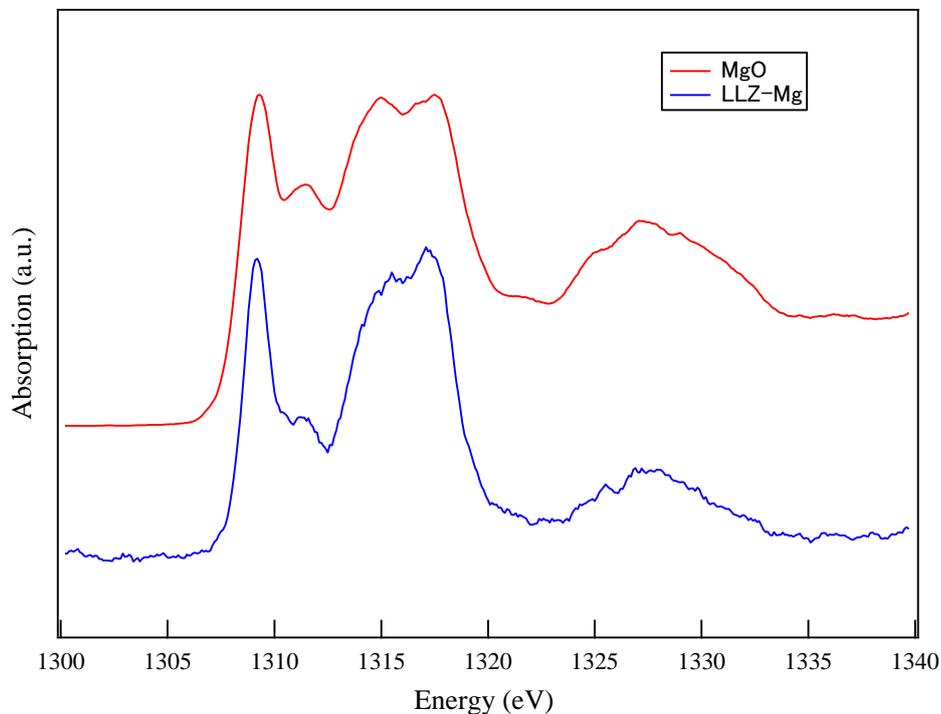


図 2. Mg K edge XANES スペクトル

今後の課題

高イオン伝導率を発現する LLZ-MgSr 中の Mg の電子状態を Mg K edge XANES 測定により明らかにするとともに、今回の LLZ-Mg の測定結果と合わせ、LLZ 中の Mg が Li 伝導へ与える影響について比較・議論する予定である。

参考文献：

- [1] E. Rangasamy, J. Wolfenstine and J. Sakamoto, *Solid State Ionics*, **206**, 28-32 (2012).
- [2] K. Ishiguro, H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A668-674 (2014).
- [3] S. Ohta, T. Kobayashi and T. Asaoka, *J. Power Sources*, **196**, 3342-3345 (2011).
- [4] H. Aritani, H. Yamada, T. Nishio, T. Shiono, S. Imamura, M. Kudo, S. Hasegawa, T. Tanaka, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10133-10143 (2000).