

ホウ酸添加に伴う炭酸リチウムの表面・バルク電子状態変化

Surficial and bulk electronic structure of $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ solid solution奥村 豊旗^a, 竹内 友成^a, 小林 弘典^aToyoki Okumura^a, Tomonari Takeuchi^a, Hironori Kobayashi^a^a産業技術総合研究所^aNational Institute of Advanced Science and Technology (AIST)

Li_2CO_3 に数%の Li_3BO_3 を置換すると、バルクイオン伝導率向上に加え、粒子表面に異なる安定相が形成することで焼結性が向上し、粒界抵抗が低減することがわかっている。今回、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子の O K 及び B K 吸収端 XANES スペクトルを測定することで、実際にバルク構造と表面状態では異なる電子状態をもつことが明らかになった。本結果は、酸化物固体電解質を用いた全固体電池作製における、酸化物粒子の焼結性向上と粒界抵抗低減を考える上での指針を与える。

Li-ion conductivity at the grain-boundary of Li_2CO_3 was enhanced by the substitution for several % of Li_3BO_3 since the densification was assisted by the formation of the stabilized phase at grain-boundary of $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ solid solution. The characteristic electronic structure at the surface of $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ particle could be confirmed by the O K-edge and B K-edge XANES spectra measured by surface-sensitive TEY method as well as bulk-sensitive PFY method.

Keywords: All-solid-state Li-ion battery, solid-state electrolyte, Li-ion conductor, O K-edge XANES, B K-edge XANES

背景と研究目的: 電気自動車等への搭載を想定した高エネルギー密度の大型蓄電池では、より一層の安全性の確保が重要となり、漏液の懸念がなく大気中で安定な酸化物固体電解質の活用が期待されている。その中で $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ は、低融点・高焼結性といった特色から、これまで作製が困難とされている酸化物バルク型全固体電池の固体電解質として用いることができる。¹ また本系は、 Li_2CO_3 と同様の結晶構造でありながら、イオン導電率は 10 万倍高い。このことは、 Li_3BO_3 置換によるバルク構造変化のみでは解釈できない。XRD や SEM、交流インピーダンス等の分析結果より、粒子表面に異なる安定相が形成することにより焼結性が向上し、粒界抵抗が低減するためであることがわかった。そこで本研究では、軟 X 線吸収分光法を利用し、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子の表面電子状態を、バルクと区別して測定し、焼結の起点となる表面構造を明らかにすることを目的とする。

実験: $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ は固相反応法により合成した。出発原料として Li_2CO_3 と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 を用い、600 °C、6時間、煅焼後、さらにペレット成型後 650 °C、12時間、焼成した。得られた $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ペレットはメノウ粒撥

で粉碎した後、振動ミルを用いて1時間粉碎することで、焼結前粒子として用意した。

なお、XAFS測定においてチャージアップを緩和するために表面上の酸化物を除去したインジウム金属上に $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子を圧着した試料を用いた。

立命館大学SRセンター BL-11にて、主な構成成分であるO、BのK吸収端XANES測定をおこなった。測定モードは全電子収量(TEY)法及び蛍光収率(PFY)法にて行った。

結果、および、考察: Fig. 1 に表面敏感な TEY 法(A)と主にバルクを捉える PFY 法(B)で測定した O K 吸収端 XANES スペクトルを示す。まずバルクでの酸素の電子状態 (Fig. 1-A) に着目すると、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ は、 Li_2CO_3 と類似の結晶配列を有するため、スペクトルがよく重なることがわかる。一方、表面付近の電子状態 (Fig. 1-B) は、 Li_3BO_3 置換量の増加に伴い、特に 533 eV 付近の π^* 軌道への遷移に伴うピークが (低エネルギー側に歪んだように) ブロード化しており、 Li_3BO_3 に類似するスペクトルへと変化した。このことから、特に Li_3BO_3 置換量の多い $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子では、バルクと表面における酸素の電子状態が異なることがわかった。

Fig. 2 には、表面敏感な TEY 法(点線)によって測定した B K 吸収端 XANES スペクトルを、バルク敏感な PFY 法(実線)での測定結果と共に示す。各 Li_3BO_3 置換量において、バルクにおける $1s \rightarrow 2p$ 遷移によるピーク位置に比べて、表面付近のほうが高エネルギー側にシフトしていることがわかった。つまり、バルクと表面におけるホウ素の電子状態が異なることがわかった。O K 吸収端 XANES スペクトルに比べ、B K 吸収端 XANES スペクトルでは、置換された Li_3BO_3 周囲の電子状態を直接捉えることから、置換量の少ない(例えば $\text{Li}_{2.01}\text{C}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_3$) 粒子においても表面状態の違いを確認することができた。

以上の結果より、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子の表面では、バルクと異なる電子状態を有していることが明らかになった。このことは、他の分析結果より示された粒界における安定相の存在を支持しており、酸化物粒子の焼結性向上と粒界抵抗低減を考える上での重要な知見を得ることができた。また、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 粒子表面における電子状態の違いは、表面での Li 配列にも変化をもたらしている可能性が高く、Li K 吸収端 XANES スペクトルを評価することも興味深いと考えている。

文献

[1] T. Okumura, T. Takeuchi, H. Kobayashi, *Solid State Ionics*, DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.045

論文・学会等発表 (予定)

[1] T. Okumura, T. Takeuchi, H. Kobayashi, K. Yamanaka, *Journal of the American Chemical Society* (論文)

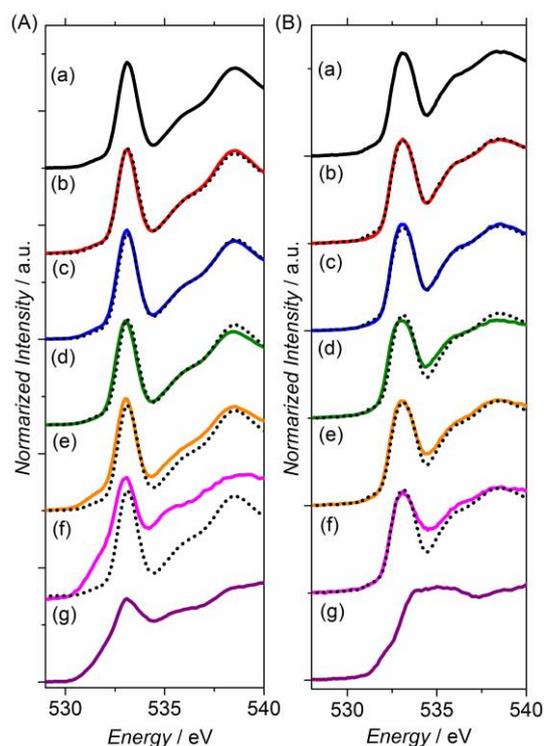


Fig. 1. O K-edge XANES spectra of (a) Li_2CO_3 , (b) $\text{Li}_{2.01}\text{C}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_3$, (c) $\text{Li}_{2.02}\text{C}_{0.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_3$, (d) $\text{Li}_{2.05}\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_3$, (e) $\text{Li}_{2.1}\text{C}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$, (f) $\text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$, and (g) Li_3BO_3 , observed by (A) TEY method and PFY method, reversibility.

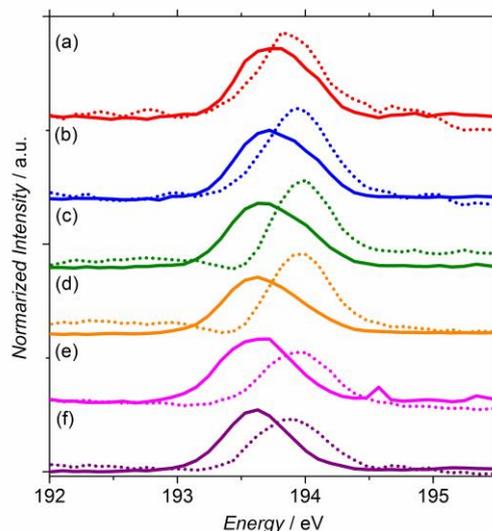


Fig. 2. B K-edge XANES spectra of (a) $\text{Li}_{2.01}\text{C}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_3$, (b) $\text{Li}_{2.02}\text{C}_{0.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_3$, (c) $\text{Li}_{2.05}\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_3$, (d) $\text{Li}_{2.1}\text{C}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$, (e) $\text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$, and (f) Li_3BO_3 , observed by TEY method (dash lines) and PFY method (solid lines), reversibility.