

(様式第 5 号)

ハライド系固体電解質の X 線吸収分光による構造解析 Structural analysis of halide-based solid electrolytes by X-ray absorption spectroscopy

猪石篤・小林英一
Atsushi Inoishi, Eiichi Kobayashi

九州大学先端物質化学研究所
Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
九州シンクロトロン光研究センター
Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

従来の酸化物・硫化物系固体電解質の課題から、近年塩化物系固体電解質が注目されている。本研究では、 Li_2ZrCl_6 (LZC) に着目し、軟 X 線 XAFS 測定を行った。ボールミルで合成した試料を大気非曝露で測定し、酸素 K 吸収端のスペクトルから固体電解質の酸素の含有の有無はメインの構造に大きな影響を与えないことが明らかとなった。

(English)

Due to the challenges associated with conventional oxide and sulfide-based solid electrolytes, chloride-based solid electrolytes have recently attracted attention. In this study, we focused on Li_2ZrCl_6 (LZC) and conducted soft X-ray XAFS measurements. Samples synthesized via ball milling were measured under an inert atmosphere, and analysis of the oxygen K-edge absorption spectra revealed that the presence or absence of oxygen does not significantly affect the main structure of the solid electrolyte.

2. 背景と目的

従来酸化物系や硫化物系の固体電解質が主流だったが、酸化物は高温焼成による部材間の副反応の発生、硫化物は大気曝露による硫化水素の発生や狭い電位窓が課題となっている。近年、電位窓、イオン導電率、可塑性等種々の特性のバランスが優れた固体電解質として塩化物系リチウムイオン導電体が注目されている。申請者は、 Li_2ZrCl_6 (LZC) を中心に材料探索を進めている。化学構造に関する情報を取得するにあたって、X 線吸収分光は有力な手段となる。特に、本材料系には多くの軽元素を含有するが、軟 X 線吸収領域は全ての構成元素をカバーすることが可能である。本研究では、LZC およびこれに酸化物イオンを添加した材料 (LZC) の X 線吸収分光測定を行うことで、ハライド系固体電解質の構造について検討を行った。



図 1 トランスファー
ベッセルの写真

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

固体電解質はボールミルにより行った。グローブボックスで所定の化合物を秤量し、ボールミルポッドの中に封入して大気非暴露の環境でボールミルを行った。得られた固体電解質の粉末をトランスファーベッセルに取り付け大気非暴露で軟X線XAFS測定を行った。トランスファーベッセルの写真を図1に示す。XAFS測定はBL12を用いて、電子収量法により測定した。

4. 実験結果と考察

図2に酸素のK吸収端領域のX線吸収スペクトルを示す。LZC内には酸素は意図的に含有していないが、試薬内の混入酸素あるいはジルコニアボールから混入した酸素によって吸収が観測されたと考えられる。LZCとLZOCで類似のスペクトルが観測されたことから、Zr八面体を中心とした基本的な構造は類似していると考えられる。一方、LiClやZrCl₄、ZrO₂とはいずれも異なったエネルギー位置に吸収を示したことから、いずれの固体電解質も試薬の状態から化学状態は明らかに変化していると考えられた。

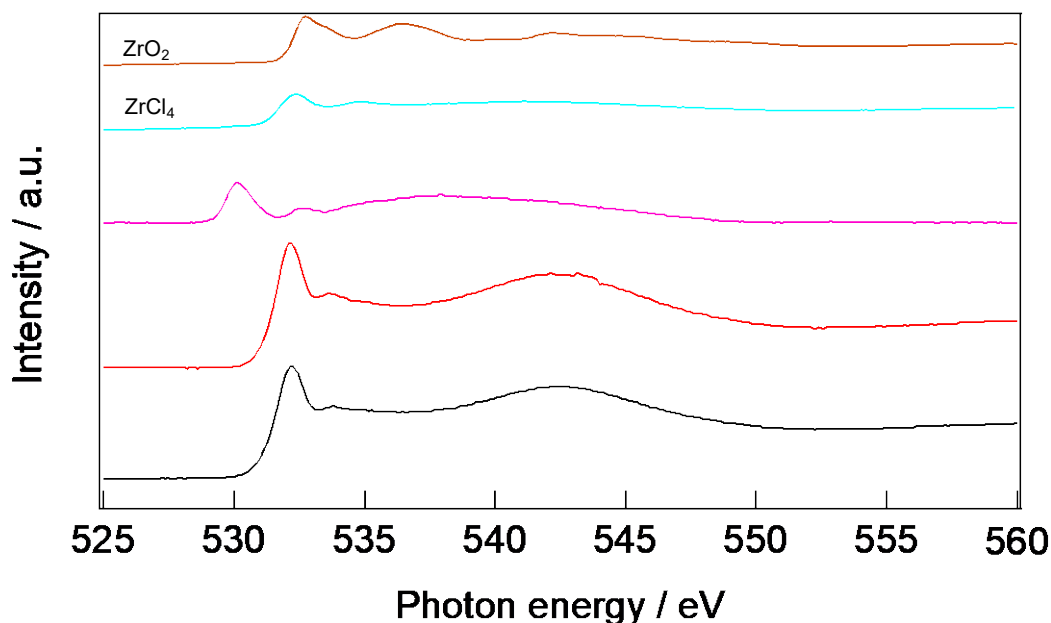


図2 酸素K吸収端領域のX線吸収スペクトル

5. 今後の課題

ZrやClのK吸収端領域についても測定を行うことで、構造の違いを明らかにできる可能性がある。また、今回得られた知見を基に、新規材料探索を進めることで高いイオン伝導性を有する固体電解質の開発を進める。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ハライド、固体電解質、蓄電池

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2026年6月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月）