

## イオン交換法で作製したリチウムイオン伝導性 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 系 結晶化ガラスの X 線結晶解析

### X-Ray Diffraction Analysis of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ Glass Ceramics Synthesized with Ion Exchange

辻村 知之<sup>a</sup>, 伊藤 孝憲<sup>b</sup>  
Tomoyuki Tsujimura<sup>a</sup>, Takanori Itoh<sup>b</sup>

<sup>a</sup>旭硝子(株), <sup>b</sup>AGC セイミケミカル(株)

<sup>a</sup>Asahi Glass Co. Ltd., <sup>b</sup>AGC Seimi Chemical Co. Ltd.

ナトリウム系 NASICON(Na Super Ionic Conductor)型結晶化ガラスを溶融塩中でイオン交換を行ったリチウム系結晶化ガラスは、約  $10^{-4}$  S/cm のイオン伝導度を有する。イオン交換前後における結晶構造変化を詳細に調査する目的で放射光 X 線回折を行った。リチウム系結晶化ガラス中において NASICON 型結晶相とは別に、微量な  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  結晶相の析出が認められた。この結晶相の存在が、リチウム系結晶化ガラスの伝導度に強く影響を与えていると考えられる。

キーワード： NASICON、リチウムイオン伝導、X 線回折

#### 背景と研究目的：

リチウムイオン伝導性固体電解質は、全固体電池や金属空気電池への適用が期待されている。特に酸化物系ガラス材料は、室温での安定性および成形性に優れており、固体電解質の一つの候補材料と考えられる。これまで Li-Al-Ti-Si-P-O 系を有する NASICON(Na Super Ionic Conductor)型結晶化ガラスが、ガラス質無機固体電解質として発表されている[1]。本材料のリチウムイオン伝導性は、約  $10^{-4}$  S/cm(室温測定値)と酸化物系材料の中では非常に高く、各種次世代二次電池評価が現在進められている[2, 3]。しかし本材料は、遷移金属元素を含むため高電位側で金属の還元が起こるなど、電池特性としての課題を有していた。我々は上記の課題を踏まえ、遷移金属を含まず、かつ安定性に優れた高リチウムイオン伝導性結晶化ガラス材料の開発を進めている。

リン酸塩系結晶化ガラス材料である  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ (以下 SZPN)系は、NASICON の基本組成であり、高いナトリウムイオン伝導性を有する[4]。本材料をリチウム溶融塩に浸漬させイオン交換することで得た  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ (以下 SZPL)系結晶化ガラスは、高いリチウムイオン伝導性を有することを我々は見出した。 $\text{ZrO}_2$  含有量増加によりリチウムイオン伝導度は高くなり、最大約  $10^{-4}$  S/cm が得られた。これは、従来報告された酸化物系無機材料と比較してほぼ同等の値が得られている。本材料は、遷移金属を含まないため次世代二次電池の負極材料候補である金属リチウムとの安定性に優れる。このようにイオン交換技術をリチウムイオン伝導性無機固体電解質の材料開発に適用することで、従来得られなかった遷移金属を含まない固体電解質が提案可能となった。

一方、SZPL 系結晶化ガラス中のリチウムイオン伝導メカニズムは現在のところ不明のままである。SZPL 系結晶化ガラス中のイオン伝導度と NASICON 型結晶構造の関係を定量的に明らかにすることは、高イオン伝導材料を創生することにもつながり、基礎的研究分野のみならず産業利用の観点からも極めて重要である。Bohnke らは NASICON 型結晶組成セラミックス焼結体である  $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x/4}\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$  固溶体におけるイオン伝導度と組成の関係を調査し、 $\text{ZrO}_2$  含有量の増加に伴いイオン伝導度が上昇することを報告している[5]。 $\text{ZrO}_2$  含有量の増加に伴い NASICON 型結晶の格子定数が大きくなることで、結果としてイオン伝導度が高くなると推測している。このように NASICON 型結晶の格子定数を精密に測定することは、イオン交換技術により得られた結晶化ガラスのイオン伝導メカニズムを解明するための第一歩であると考えられる。しかし、イオン交換した材料は結晶性が悪いため、イオン交換前の回折ピークと比較して S/N が悪いという課題を有する。このため、通常回折装置を用いた場合、SZPL 系結晶化ガラスの NASICON 型結晶の格子定数の誤差が大きい。そこで、本課題の目的は単色化され高輝度である放射光 X 線を用い、

SZPN系およびSZPL系結晶化ガラスのNASICON型結晶の格子定数と組成の関係を精密に測定し、NASICON型結晶構造に対するイオン交換の影響を議論することである。

#### 実験：

はじめに前駆体として用いたSZPN系結晶化ガラスの組成は、 $(65-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{O}$  ( $20 \leq x \leq 30$ )である。前駆体は坩堝熔融法で作製した。粉末状 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ および $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いて目的組成になるようにメノウ乳鉢を用いて均質混合を行った。1200°Cの電気炉中で、上記混合原料を、1650°Cまで4時間かけて昇温させ、1時間保持した後、カーボン板上に流し出した。次に、高リチウムイオン伝導結晶であるNASICON結晶を析出する目的で、800°Cにおいて2時間熱処理を行い、さらに1000°Cにおいて2時間熱処理を行った。得られたSZPN系結晶化ガラスを厚み0.6 mmに両面研磨を行った後、硝酸リチウム熔融塩中に浸漬することでイオン交換を行った。熔融塩の温度は450°C、熔融時間は72時間と設定した。サンプルを洗浄および乾燥を行った後、各種評価を行った。

測定サンプルは、SZPN系結晶化ガラスとして4種類(SZPN007 ( $x=20$ ), SZPN008 ( $x=22.5$ ), SZPN009 ( $x=25$ ), SZPN024 ( $x=30$ ))および、SZPL系結晶化ガラスとして4種類(SZPL007 ( $x=20$ ), SZPL008 ( $x=22.5$ ), SZPL009 ( $x=25$ ), SZPL024 ( $x=30$ ))を準備した。これらのサンプルはすべて厚み0.6 mmに両面研磨を行い、金スパッタを行った後、交流インピーダンス測定装置を用いてリチウムイオン伝導度の測定を行った。粉末回折測定は、SPring-8の大型デバイ・シェラーカメラを有するBL19B2(波長0.7 Å)にてイメージングプレートを用いて測定した。メノウ乳鉢を用いて粉碎したサンプルを、リンデマンガラスチューブ(内径0.3 mm)中に封入し、粉末回折パターンを得た。露光時間は、1サンプルあたり10分間かけて測定を実施した。

#### 結果および考察：

SZPN系結晶化ガラスおよびSZPL系結晶化ガラスの粉末回折測定結果の例をFig.1に示す。SZPN系結晶化ガラスに対しては、NASICON型結晶に起因する明瞭なピークが認められた。SZPN系結晶化ガラスのNASICON型結晶に帰属されたピークを用い、格子定数の最適化を行った結果、 $\text{ZrO}_2$ 増量に伴い、a軸長およびc軸長が長くなり格子体積が大きくなることを見出した(Fig.2)。一方、イオン伝導度測定の結果、 $\text{ZrO}_2$ 含有量の増加に伴いナトリウムイオン伝導度は上昇し、最大 $4.4 \times 10^{-5}$  S/cmに達する。これらの結果は、NASICON型結晶を有するセラミックス焼結体の格子定数とイオン伝導度を調べたBohnkeらの結果と一致する。

一方、SZPL系結晶化ガラスのイオン伝導度は、 $\text{ZrO}_2$ 量の増加に伴い高くなり、最大 $3.0 \times 10^{-4}$  S/cmに達する。粉末回折測定の結果、イオン交換を行うことでリチウム置換NASICON型結晶の形成を確認した。また、 $\text{ZrO}_2$ 含有量が低い組成域においては、NASICON型結晶とは別に、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に帰属される結晶相の回折ピークが確認された(Fig.3)。この $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に帰属される回折ピークは、放射光を用いたX線回折においては認められたが通常のX線回折測定では認められないことから、少量であると考えている。

また、NASICON型結晶と相対的なピーク強度を比較すると、 $\text{ZrO}_2$ 含有量が高くなるほど、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に帰属されるピーク強度が徐々に低くなることが分かった。

Fig.4にSZPL系結晶化ガラス中に含まれるNASICON型結晶の格子体積の組成依存性を示す。SZPN系結晶化ガラスにおいては $\text{ZrO}_2$ 含有量に伴い単調に格子定数と格子体積が大きくなっていったが、SZPL系結晶化ガラスにおいては、組成と格子定数を反映した格子体積との相関がほとんど認められない。この結果は、イオン交換後結晶化ガラスのリチウムイオン伝導のメカニズムが単にNASICON型結晶の格子定数だけでは説明できないことを示している。ひとつの理由として先に述べた $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 相の影響が考えられる。 $\text{ZrO}_2$ 含有量の増加に伴い、NASICON型結晶と共存する $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 相の生成量が低下するため、イオン伝導度が上昇したと考えられる。

#### 今後の予定：

本実験によりイオン交換前後で結晶化ガラス中におけるイオン伝導メカニズムがSZPN系とSZPL系で異なる可能性が示唆された。今後、Zr周りの局所構造をXAFS測定などの分光法を用いてさらに調査を行う予定である。

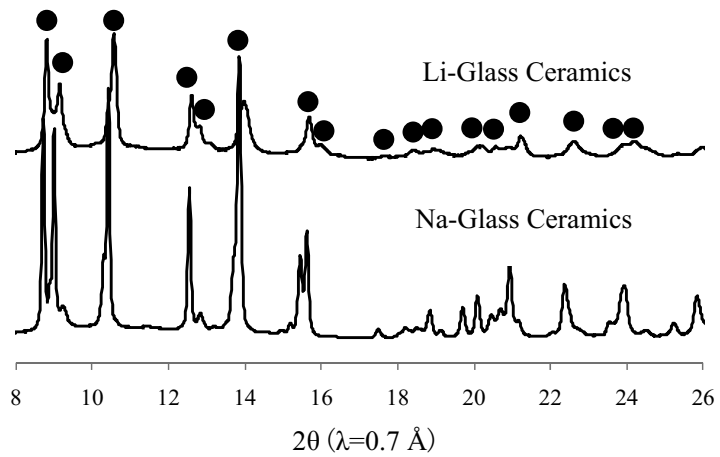


Fig.1. X-ray diffraction patterns for  $45\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZrO}_2\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Na}, \text{Li}$ ) glass ceramics. The peaks of full circle are attributed to NASICON-type crystal.

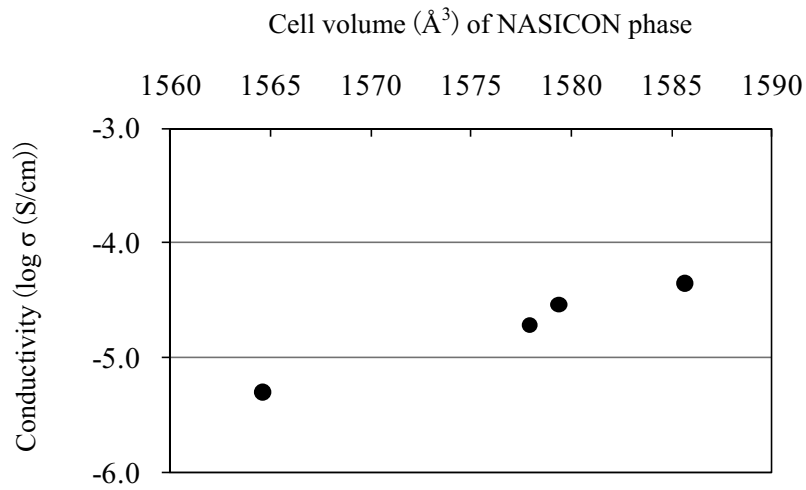


Fig.2. Relation between ionic conductivity ( $\log \rho$  (S/cm)) and cell volume of NASICON phase for  $(65-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$  glass ceramics obtained in this study.

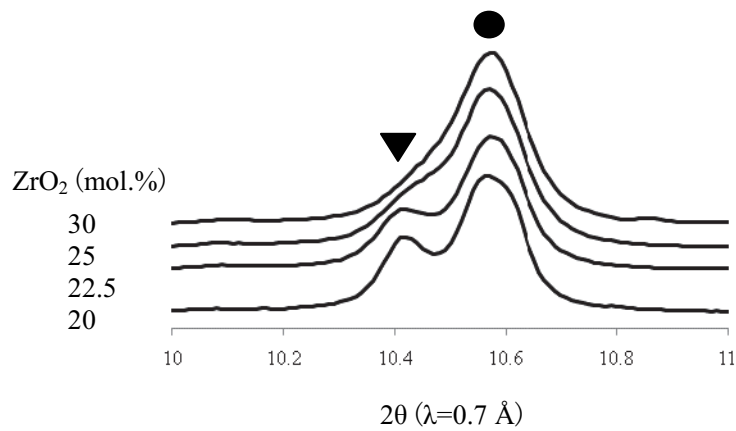


Fig.3. X-ray diffraction patterns for Li-exchanged glass ceramics as a function of  $\text{ZrO}_2$  content (values in left axis). The peak of full circle is attributed to NASICON-type crystal, and that of full triangle to  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  phase.

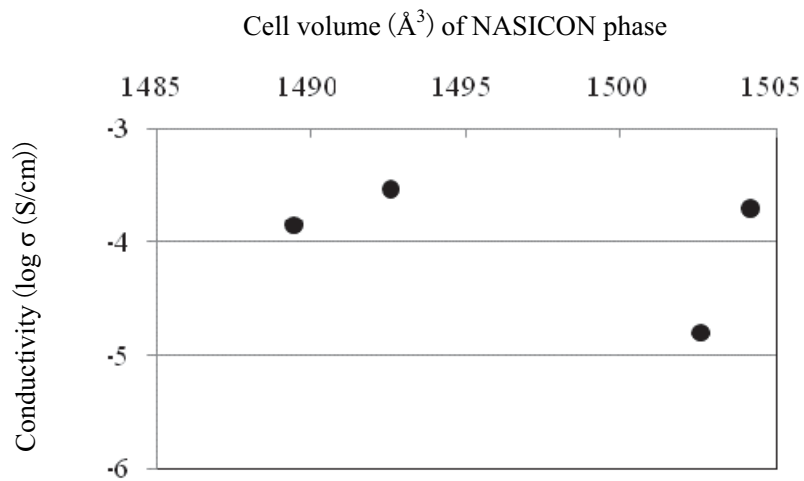


Fig.4. Relation between ionic conductivity ( $\log \rho$  (S/cm)) and cell volume of NASICON phase for  $(65-x)\text{SiO}_2-x\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}$  glass ceramics obtained in this study.

参考文献：

- [1] J. Fu, *Solid State Ionics*, **104**, 191, (1997).
- [2] T. Katoh et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**(12), 1159, (2010).
- [3] S. Hasegawa et al., *J. Power Sources*, **189**, 371, (2009).
- [4] S. Morimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**, 1097, (1989).
- [5] O. Bohnke et al., *Solid State Ionics*, **122**, (1999).