

**XAFS によるアルカリリン酸塩系結晶化ガラスの局所構造解析；特に
Al₂O₃ 添加の影響について**
**Local Structure of Li-ion Conductive SiO₂-ZrO₂-P₂O₅-R₂O(R=Na, Li)Glass
Ceramics; Effect of Alumina Addition**

辻村 知之

Tomoyuki Tsujimura

旭硝子株式会社中央研究所
Research Center, Asahi Glass Co. Ltd.

ナトリウム系 NASICON(Na Super Ionic Conductor)型結晶化ガラスを硝酸リチウム熔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し、Al₂O₃ 含有量の増加に伴い伝導度は高くなる。イオン交換プロセスおよび Al₂O₃ 添加による NASICON 結晶構造変化を詳細に調査する目的で X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。EXAFS スペクトルの解析から、リチウム系結晶化ガラスの Zr-O(第一近接元素)のデバイワラー因子は、ナトリウム系結晶化ガラスと比較して大きいことが分かった。リチウム系結晶化ガラスにおける高いイオン伝導度は、NASICON 型結晶中の局所的な歪みに起因すると考えられる。一方、Al₂O₃ 添加によるデバイワラー因子の変化は、ナトリウム系およびリチウム系結晶化ガラスともに伝導度との関係を議論することができなかった。

キーワード： NASICON、リチウムイオン伝導、XAFS

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 SiO₂-ZrO₂-P₂O₅-Na₂O(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]。本材料をリチウム熔融塩に浸漬させイオン交換することで得た SiO₂-ZrO₂-P₂O₅-Li₂O(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し、最大約 10^{-4} S/cm に達することを見出した[5]。さらに最近の実験により SZPL 結晶化ガラス組成に Al₂O₃ を添加することで、イオン伝導度はさらに高くなる現象を見出した。SZPL 系におけるイオン伝導度の Al₂O₃ に対する影響を明確化することは、イオン伝導メカニズムを解明することにつながり、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。一般的に高イオン伝導材料創生のための重要なポイントとして、結晶構造中における歪み(disorder)が、アルカリイオンの安定性を低下させ、結果として高いイオン伝導性を有することが報告されている[6]。結晶構造中における局所的な歪みを定量化するひとつの方法として EXAFS スペクトルの解析により得られるデバイワラー因子が挙げられる。そこで、本課題の目的は、Al₂O₃ 含有 SZPN 系および SZPL 系結晶化ガラスの XAFS スペクトルの解析を行い、結晶構造変化、とくにデバイワラー因子の組成依存性について調査した。

実験：

SZPN系結晶化ガラス組成として $1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 ($0 \leq x \leq 0.05$) を用いた。SZPN系結晶化ガラスの作製は、坩堝熔融法を用いて実験を行った。粉末状 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ および Na_2CO_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の電気炉中に、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400°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うことで、SZPL系結晶化ガラスを得た。

測定サンプルは、SZPN系結晶化ガラスとして3種類、SZPL系結晶化ガラスとして3種類を準備した。これら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。XAFS測定は、ZrのK吸収端(17.998 keV)を用いSPring-8BL14B2を利用した透過法実験により行った。XAFSスペクトルの解析にはプログラムパッケージIFFEFIT(Athena, Arthemis)[7]を用いた。

結果および考察：

$1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{R}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (R=Na, Li)系結晶化ガラスのXANESスペクトルを図1に示す。両系ガラスのすべてのスペクトル形状において明確な差は認められなかった。これは、結晶化ガラス中に含まれる Al_2O_3 含有量およびイオン交換プロセスが、Zr配位数に影響を与えていないことを示している。

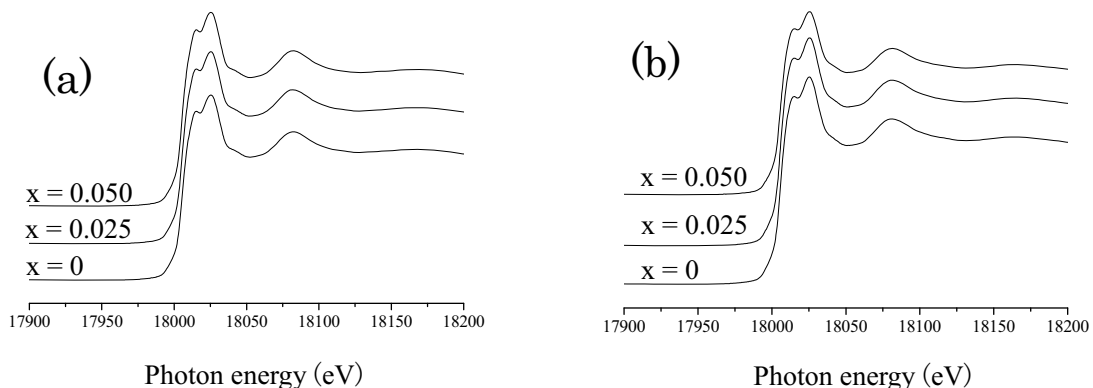


図1. Zr K-XANES スペクトル (a) $1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶化ガラス
(b) $1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶化ガラス

SZPN系結晶化ガラスおよびSZPL系結晶化ガラスにおけるZr-Oのデバイワラー因子の Al_2O_3 含有量依存性を図2に示す。フーリエ変換は $2 \leq k \leq 9$ (\AA^{-1})の範囲で行い動径分布関数を得、 $r = 1 \sim 2$ \AA の範囲で逆フーリエ変換を行った後、フィッティングを行った。解析の結果、デバイワラー因子は、SZPN系と比較してSZPL系は高い値を示していることが明らかとなった。このことから、イオン交換によりZrイオンの周囲構造は、局所的に歪みを形成している可能性がある。また、 Al_2O_3 含有量増加に伴うデバイワラー因子の変化は、SZPN系およびSZPL系ともに認められなかった。

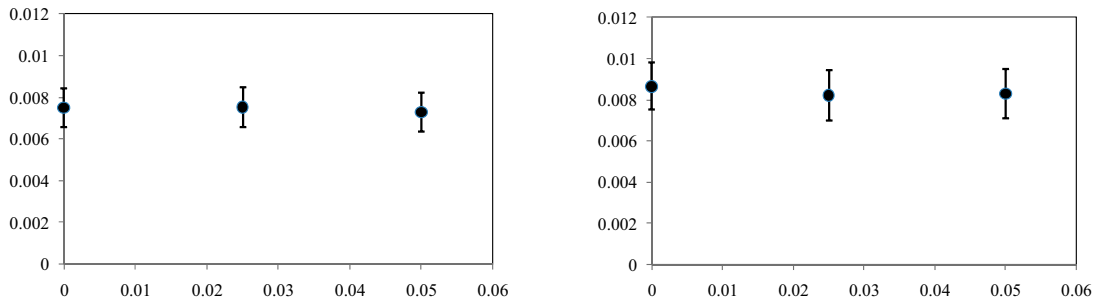


図 2. デバイワラー因子(C_2)の Al_2O_3 含有量依存性 (a) $1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶化ガラス(b) $1-x(45\text{SiO}_2-20\text{ZrO}_2-15\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O})-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶化ガラス

一方、イオン伝導度を測定した結果、SZPL系結晶化ガラスの伝導度は、SZPN系結晶化ガラスの伝導度と比較して1桁以上高くなることが分かった。また、 Al_2O_3 含有量の増加に伴うイオン伝導度の変化を調査した結果、SZPN系結晶化ガラスにおいては減少していたが、SZPL系結晶化ガラスにおいては逆に高くなっていった。これらの結果から、イオン交換によりZrイオンの周囲構造に歪みが生じることでアルカリイオンが拡散し易くなったため、イオン伝導度上昇に寄与したと推測される。しかし Al_2O_3 含有量増加に伴うイオン伝導度およびデバイワラー因子の影響に関しては、現時点では明確な傾向を得ることはできなかった。一つの可能性として、本研究におけるイオン伝導度は、材料内部および結晶界面に起因する抵抗から求めた値であるため、材料内部の伝導度のみを反映していない可能性がある。今後電気化学的手法により両抵抗の分離などを行い、より定量的な議論を行う予定である。

今後の予定：

本研究において、イオン交換によりNASICON結晶中に局所的な歪みが生じ、アルカリイオンが拡散し易くなった可能性が示唆された。 Al_2O_3 含有量の影響に関してはイオン伝導度とデバイワラー因子の関係において不明確な点があるため、今後SEM、EPMAなど多方面からの分析を行うと同時に先述したとおり電気化学的解析を進め、 Al_2O_3 添加の影響に関して理解を深める予定である。

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] T. Tsujimura, *Solid State Ionics*, (accepted).
- [6] A.R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications" John Wiley & Sons, (1987).
- [7] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537, (2005).