

X 線吸収微細構造測定によるナシコン型酸化物の解析 Analysis of NASICON Structure Typed Oxide By X-ray Absorption Fine Structure Measurement

小林 剛^a, 大野 泰孝^b
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^b

^a(一財)電力中央研究所, ^b(株)電力テクノシステムズ

^aCentral Research Institute of Electric Power Industry, ^bElectric Power Engineering Systems Co. Ltd.

ナシコン型構造の化合物 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ は、高いイオン導電性を有するため、その特徴を生かして全固体電池の固体電解質として利用されている。この化合物を用いた全固体ナトリウム電池を作製し、充放電試験を繰り返し行った。充放電の繰り返しに対する $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ の電気化学的安定性を Zr-K 端での X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定ならびに広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定から調べた。充放電前と充放電後のスペクトルを比較することで、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ の構造変化が示唆された。

キーワード： ナシコン材料、X 線吸収微細構造測定、二次電池

背景と研究目的：

ナシコン化合物は、比較的高いナトリウムイオン導電性を示す材料と知られている[1]。その特徴を生かす応用先として、全固体電池が挙げられる。全固体電池では電池の構成材料が全て固体であるため、ナトリウムイオン導電できるナシコン化合物は全固体電池の固体電解質として機能させることが可能である。固体電解質は、正極と負極に接するため広い電気化学安定性が求められる。そこで、今回正極側に着目し、通電後の全固体電池におけるナシコン化合物の高電位側での電気化学的安定性を明らかにするため、ナシコン化合物の X 線吸収端近傍構造 (XAFS) 測定を実施した。

実験：

固体電解質には $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NZSP) [1]、正極活物質には $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [2]、負極活物質には $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [3]を用い、正負極活物質：固体電解質：炭素を=25：60：15 重量比で正負極活物質ごとに混合して複合体を作製した。負極複合体層、固体電解質層、正極複合体層、 B_2O_3 接着材を用い、焼結プラズマ法により全固体電池を作製した。電池を 200°C、0.5 V~3.9 V で充放電を繰り返した。充放電サイクル後に、電池電圧 3.9 V の定電圧で、全固体電池から負極複合体層を除外して、正極複合体層に含まれる NZSP の XAFS 測定を実施した。

17.68 keV~19.46 keV のエネルギー範囲にて、透過法により Zr-K 端 XAFS 測定を SPring-8 の BL14B2 にて室温で実施した。

結果および考察：

正極活物質内に混合されている固体電解質 NZSP に含まれる Zr の XAFS 測定を行い、Fig. 1 に充放電前後の Zr-K 端 XAFS スペクトルを示す。充放電の繰り返しにより XANES 領域から Zr の吸収端エネルギー位置が低くなっていた。配位子が同じ酸素と仮定すると Zr の価数が低い場合、Zr の価数が同じと仮定すると酸素の配位子が減少している場合のいずれかが示唆された (Fig. 1)。

そこで EXAFS スペクトルを解析して、充放電前では、Zr-O の結合長が 2.087 Å (6 配位のうち 4 配位)、2.139 Å (6 配位のうち 2 配位)、充放電の繰り返し後では、Zr-O の結合長が 2.061 Å (6 配位のうち 4 配位)、2.114 Å (6 配位のうち 2 配位) であった。また配位数も減少していた。

これらの解析から、充放電の繰り返しにより Zr 周辺の酸素数が減少し、XANES 領域のスペクトルや Zr-O 結合長の変化が示唆された。以上の実験・解析から NZSP の構造が、充放電の繰り返しにより変化していると考えられる。

今後の課題：

全固体電池の電極・電解質界面付近の Zr の XAFS 測定を実施して、界面近傍での NZSP の構造について調べる予定である。

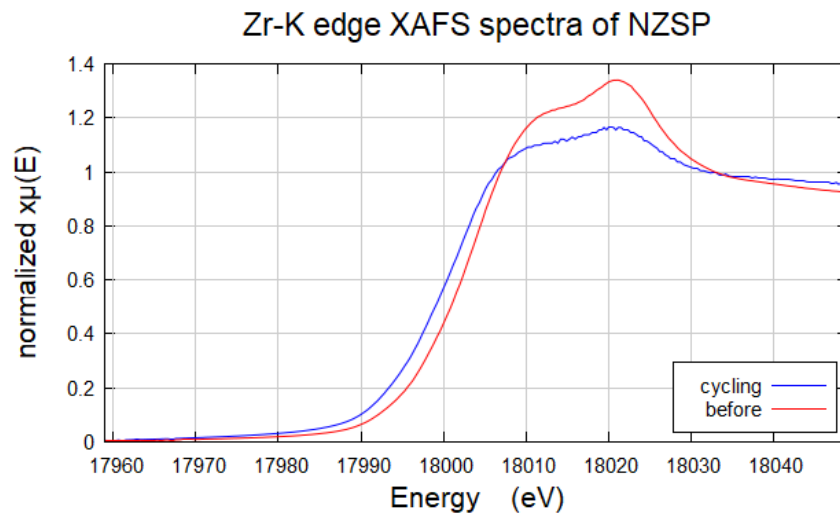


Fig. 1 Zr-K 端 XAFS スペクトル (before : 充放電前、cycling : 充放電後)

参考文献：

- [1] J.B. Goodenough, *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203-220 (1976).
- [2] F. Lalère, *et al.*, *J. Power Sources.*, **247**, 975–980 (2014).
- [3] M. Nose, *et al.*, *J. Power Sources.*, **234** 175–179 (2013).