

固体電解質 LiPON の構造解析 Structure Analysis of LiPON Solid Electrolytes

廣井 慧^a, 神前 隆^b, 井垣 恵美子^b, 大内 暁^b, 梅谷 幸宏^b, 尾原 幸治^{a,c}, 坂田 修身^a,
Satoshi Hiroi^a, Takashi Kozaki^b, Emiko Igaki^b, Satoru Ouchi^b, Yukihiko Umetani^b,
Koji Ohara^{a,c} and Osami Sakata^a

^a(国研)物質・材料研究機構, ^bパナソニック株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bPanasonic Corporation, ^cJASRI

薄膜固体電池の特性を左右する固体電解質のイオン伝導機構の解明を目的として、 Li_3PO_4 を窒化した固体電解質 LiPON について、BL04B2 を使用した X 線全散乱測定を行った。測定試料は RF スパッタ法で基板上に薄膜を成長させ、剥離させることで用意した。 Li_3PO_4 は窒化によりイオン伝導度が増大することが知られており、本測定により窒化の程度と原子配列の変化に相関があるか調べたところ、3 Å 程度の中距離構造に変化が起きていることが示唆された。

キーワード： 固体電解質、X 線全散乱測定、PDF 解析

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池はすでに身の回りの様々な電子デバイスの電源として広く用いられており、さらなる需要拡大へ対応するために、より一層の安全性の確保、高容量・長寿命化が望まれている。高い安全性を持つ全固体電池の開発において、キーとなる材料の一つが固体電解質である。しかし、固体電解質、特に酸化物固体電解質は液体電解質に比べイオン伝導度が低いという欠点がある。 Li_3PO_4 は窒化によりイオン伝導度が高くなることが知られている固体電解質材料であるが、その機構については完全には理解されていない。B. Fleutot らは XPS や Raman 分光法などを使って、分子レベルでの機構解明を行なっている[1]。また、X 線回折測定から、窒化による結晶構造の乱れが観測されている[2]が、それ以上の情報を得ることはできていない。本課題では、 Li_3PO_4 を窒化した固体電解質 LiPON の原子配列を 3 次的に理解し、窒化により生じる原子配列の変化が Li 伝導経路に与える影響を解明することを目的とする。そのために、広い波数領域での X 線プロファイルを得ることができる高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 を利用し、高い実空間分解能データを使用した PDF 解析により構造解析を行った。

実験：

測定粉末試料は、高周波マグネトロンスパッタリング法で Li_3PO_4 をターゲットとして使用することで基板上に薄膜を成長させ、それを剥離することで作成した。 Li_3PO_4 に導入する窒素量はスパッタ時の反応ガスの種類および圧力を変化させることで制御した。Table 1 に、測定試料の作成条件を示す。また、Table 1 には、同一条件の下作成した試料に対して行ったイオン伝導度測定の結果を併記した。作成した測定試料の大気曝露による変質を避けるために、用意した全ての試料について、Ar ガス雰囲気の下外径 2 mm の石英製キャピラリーに詰め、トルシールによる封止を行った。

本課題の X 線全散乱測定は高エネルギー X 線ビームライン BL04B2 を使用して実施された。測定には Si 湾曲分光結晶の 220 反射により 61.4 keV に単色化された入射 X 線を使用した。試料からの散乱 X 線強度は、約 16° おきに配置された 3 連装 CdTe 検出器で測定した。測定した角度は 0.3 – 49° であり、測定波数領域は 0.2 – 25.7 Å⁻¹ であった。試料近傍での空気散乱に起因するバックグラウンドを抑えるために、試料チャンバーを真空排気した。広角領域での散乱 X 線強度を確保するために、入射 X 線の形状は可能な限り大きくし、2.5 (height) × 3.0 (width) mm² 程度とした。一方で、受光側にはすべての検出器の前に 1.0 (width) mm スリットを配置した。また、CdTe 検出器上の光子カウントの数え落としを防ぐために、低角に配置された検出器前方に 0.5 (height) mm のスリットを配置した。測定時間は十分な統計を得るために 1 試料あたり 6 時間とした。解析時の石英製キャピラリーからの寄与を除くために、空キャピラリーの測定も行った。以上の測定は全て室

温で行った。

Table 1. 測定試料作製条件とイオン伝導度

試料	反応ガス	ガス圧力 [Pa]	イオン伝導度 [S/cm]
Sample 1	N ₂	3.0	1.36 × 10 ⁻⁷
Sample 2	N ₂	1.0	6.32 × 10 ⁻⁷
Sample 3	Ar	1.0	1.28 × 10 ⁻⁷

結果および考察：

Figure 1 は本課題で測定した 3 試料の構造因子 $S(Q)$ を示したものである。反応ガスとして N₂ を使用した Sample 1, Sample 2 ではブラッグ反射の存在は認められなかったため、原子配列が乱れた非晶質であることがわかった。Sample 1 と Sample 2 は、構造因子の 2 Å⁻¹ 程度にある第一ピーク強度に相違が見られた。このピークは d spacing では 3.8 Å 程度の相関であり、最近接距離結合よりも長い距離に及ぶ構造(中距離構造)に相当する。ガス圧力が高いためにより多くの窒素が導入されたと考えられる Sample 1 は、Sample 2 よりも第一ピーク強度が減衰している。したがって、Li₃PO₄ 材料では、導入窒素量により中距離構造が変化することが示唆された。反応ガスとして Ar を使用して作製した Sample 3 では、非晶質に由来する振動の中にブラッグ反射が確認された。これは試料内に微細な多結晶成分が含まれていることを示唆している。一方で、7 Å⁻¹ 以降の広角領域では、試料に依らず同様の振動パターンを得た。これは、いずれの試料においても短距離構造は崩れにくく、強い結合で保持されていることを示唆するものである。Li₃PO₄ を構成する PO₄³⁻ 基は共有結合で構成されており崩れにくいと考えられるため、これに由来する P-O および O-O の短距離構造は窒素導入量に関わらず保たれていることが予想される。

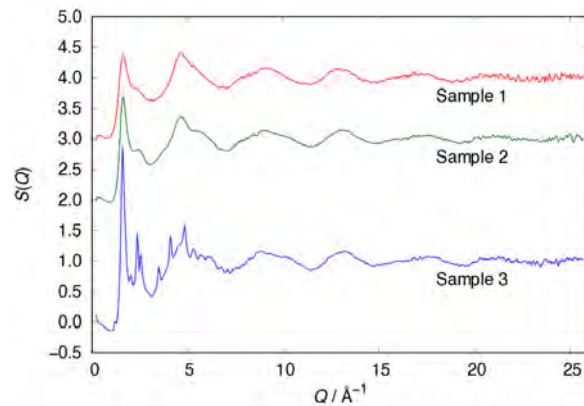


Fig. 1 本課題の X 線散乱データから取得した構造因子 $S(Q)$ 。

実空間上においてある原子から距離 r だけ離れた位置の原子の存在確率を示す二体分布関数 $g(r)$ は、構造因子のフーリエ変換

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_0^{\rho_{\max}} Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ$$

より得られる。Figure 2 は測定した試料の $g(r)$ を示したものである。いずれの試料においても、PO₄³⁻ 基に含まれる P-O 間共有結合、O-O 距離に相当する明瞭な第一(1.6 Å)・第三(2.5 Å)ピークが確認できた。第四(3.0 Å)ピークは試料によってピーク形状の変化が確認された。このピークは異なる PO₄³⁻ 基間の最近接 O-O 距離に相当すると考えられるため、PO₄³⁻ 基がなす四面体間の相対的な向きの変化や四面体同士の酸素共有構造の出現による中距離構造の変化を示唆している。これは、構造因子 $S(Q)$ における第一ピークの強度変化の結果と対応している。

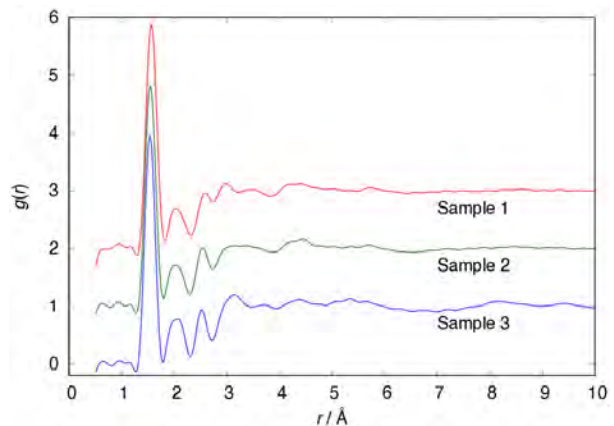


Fig. 2 構造因子のフーリエ変換により得られた二体分布関数 $g(r)$

本課題で測定した試料は導入窒素量に依存する明瞭な構造変化が確認された。試料に含

まれる PO_4^{3-} 基四面体が保持されていることから、構造変化の主たる要因は四面体間に渡る中距離構造の変化であることがわかった。この中距離構造変化は局所的な密度揺らぎあるいは電子構造の変化を引き起こし、Li イオンの伝導経路に影響を与えらる。

今後の課題：

本課題の実施により、作製条件の異なる固体電解質 LiPON について、広い波数領域にわたって良好な S/N 比の構造因子を得ることに成功した。さらに、高い実空間分解能を有する pair distribution function 解析より、中距離構造に変化が起こっていることが示唆された。本材料は非晶質であるため、Rietveld 法のような対称性を利用した構造モデル構築はできない。そのため、reverse Monte Carlo 法による構造モデル構築を行い、本課題の測定試料間にある構造変化の抽出を目指す。

参考文献：

- [1] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier and A. Levasseur, *Solid State Ionics* **186**(1), 29-36(2011).
- [2] Y. G. Kim and H. N. G. Wadley, *Journal of Power Sources* **196**(3), 1371-1377(2011)