

**XAFS による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  
結晶化ガラスの局所構造解析**  
**Local Structure of Li-ion Conductive  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  Glass Ceramics  
with XAFS Experiment**

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 の高い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 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。EXAFS スペクトルの解析より、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事が分かった。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。

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]。しかしこれまで報告されてきた材料は、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[2]。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  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ (以下 SZPL)系結晶化ガラスは、高いリチウムイオン伝導性を示し、最大約  $10^4$  S/cm に達することを私達は見出した。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。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。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[3]。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、前駆体であるナトリウム系結晶化ガラスおよびイオン交換した材料であるリチウム系結晶化ガラスの EXAFS 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変化を調査した。

**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、 $(65-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ 系( $20 \leq x \leq 30$ )である。前駆体の作製は、坩堝溶融法を用いて実験を行った。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、硝酸リチウム溶融塩中に浸漬することでイオン交換を行った。溶融塩の温度は450°C、溶融時間は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。XAFS測定は、ZrのK吸収端(17.998 keV)を用いSPring-8(JASRI高輝度光科学研究センター)BL14B2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, Artemis)[4]を用いた。

**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ZrO<sub>2</sub>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。

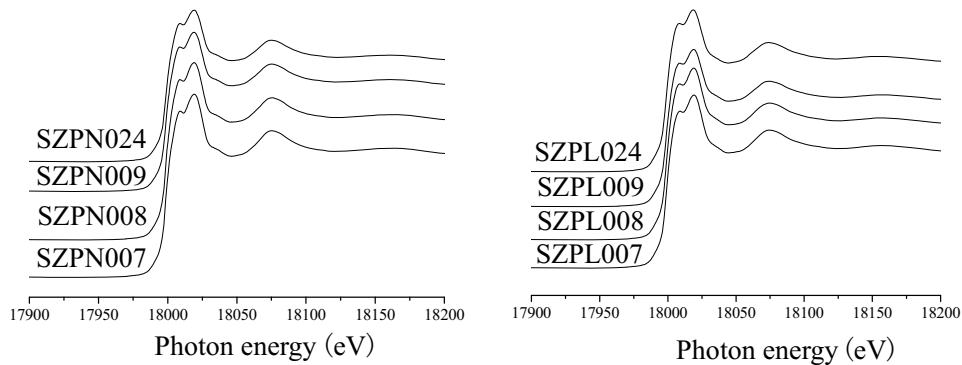


図1. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O(SZPN)系および SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>O(SZPL)系結晶化ガラスのXANES スペクトル

SZPN系結晶化ガラスおよびSZPL系結晶化ガラスのZr K吸収端の動径分布関数の結果例を図2に示す。フーリエ変換は2 ≤ k ≤ 9(Å<sup>-1</sup>)の範囲で行い動径分布関数を得た。動径分布関数のうちr = 1 ~ 2 Åの範囲を逆フーリエ変換し、フィッティングを行った。

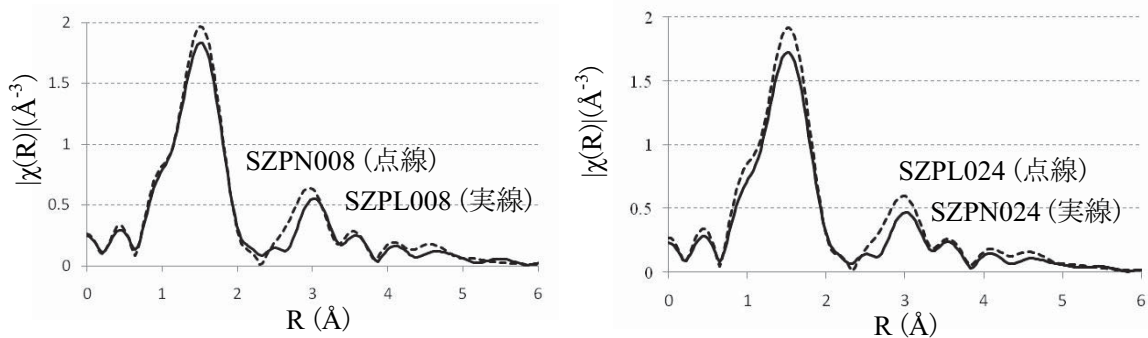


図2. SZPN系(点線)およびSZPL系(実線)結晶化ガラスのEXAFS関数のフーリエ変換

Zr K吸収端の実験よりSZPN系およびSZPL系結晶化ガラスにおけるZr-O1のデバイワラー因子の組成依存性を図3に示す。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。これらのことから、イオン交換によりZrイオンの局所構造に局所的な歪みを形成している可能性がある。一方、デバイワラー因子の誤差が大きいため、デバイワラー因子の組成依存性に関しては明確な傾向を得ることができなかった。

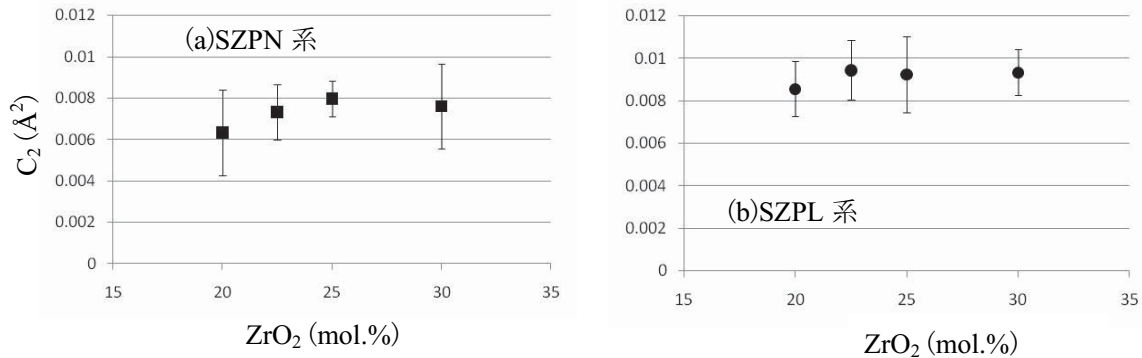


図3. SZPN系およびSZPL系結晶化ガラスにおけるデバイワラー因子の組成依存性

一方、イオン伝導度測定の結果、SZPL系結晶化ガラスのイオン伝導度は、SZPN系結晶化ガラスの伝導度と比較して1桁以上高く、最大 $3.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ に達することが分かった。これらの結果から、イオン交換によりNASICON結晶の局所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が上昇すると考えられる。

#### 今後の予定：

今回の課題申請によりイオン交換によりNASICON結晶中に局所的な歪みが生じ、Liイオンが拡散し易くなった可能性が示唆される。材料物性の観点からは、(1)結晶化ガラス組成、(2)イオン交換条件の2点によるイオン伝導挙動を幅広く追跡する予定のため、EXAFSスペクトルにおけるデバイワラー因子の変化も同時に追跡を行い、高イオン伝導材料創生のための基礎データとしたいと考えている。

#### 参考文献：

- [1] J. Fu, *Solid State Ionics* **104**, 191, (1997).
- [2] S. Morimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97**, 1097, (1989).
- [3] A. R. West, in “Solid State Chemistry and Its Applications” in A. R. West ed., John Wiley & Sons, 1987.
- [4] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537, (2005).