

アルカリリン酸塩系結晶化ガラスにおける X 線結晶解析；
特に Al₂O₃ 添加の影響について
X-Ray Diffraction Analysis of 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.

Al₂O₃ 含有ナトリウム系 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 のイオン伝導度を有する。イオン交換プロセスおよび Al₂O₃ 添加によ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。ナトリウム系結晶化ガラスにおいては、高伝導相である菱面体 NASICON 相と低伝導相である単斜晶 NASICON 相の共存が認められたが、リチウム系結晶化ガラスでは単斜晶 NASICON 相の消失が認められた。イオン交換プロセスによる伝導度の上昇は、結晶化ガラス中における NASICON 結晶相が変化したことに起因する可能性が示された。

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 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する[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。Bohnke らは NASICON 型結晶組成セラミックス焼結体である Na₃Zr_{2-x/4}Si_{2-x}P_{1+x}O₁₂ 固溶体におけるイオン伝導度と組成の関係を調査し、ZrO₂ 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[6]。ZrO₂ 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。また、NASICON 結晶以外の副生成物の存在がイオン伝導度に大きな影響を与えるが、通常回折装置では検出限界の問題があり定量的な議論が難しい。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、Al₂O₃ 含有 SZPN 系および SZPL 系結晶化ガラスに対し測定を行った。

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6分間かけて測定を実施した。

結果および考察：

1. Al_2O_3 含有SZPN系結晶化ガラスのイオン伝導度と結晶構造の関係

Al_2O_3 含有SZPN系結晶化ガラスの結晶回折測定の結果、すべての組成範囲においてNASICON結晶のピークが観察された。また Al_2O_3 含有量の増加に伴い不純物相である SiO_2 結晶相のピーク強度が低くなり、 $x=0.05$ の試料においては、NASICON結晶に起因する回折ピークのみが観測された。NASICON結晶は、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ の幅広い範囲に置いて高伝導相である菱面体晶の固溶体を形成するが、 $1.8 \leq x \leq 2.2$ の範囲においては低伝導相である単斜晶系を有することが報告されている[7]が、本実験により得られたSZPN系結晶化ガラスにおいてはすべての試料において菱面体晶と単斜晶の両結晶構造の共存が認められた。また Al_2O_3 含有量の増加に伴い単斜晶NASICONのピーク強度が低下する現象が認められた(Fig.1)。本試料の菱面体NASICON結晶に帰属されたピークを用いて、格子定数の計算を行った結果、 Al_2O_3 増量に伴い、a軸長が小さくなり格子定数は小さくなることを見出した。一方、 Al_2O_3 含有量の増加に伴いナトリウムイオン伝導度は低下し、 7×10^{-6} S/cm ($x=0, 0.025$)から 9.4×10^{-7} S/cm ($x=0.05$)に低下する。Bohnkeらは、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、格子定数が大きくなることによりイオン伝導度が高くなることを報告している。本実験に置いて Al_2O_3 含有量の増加に伴うイオン伝導度の減少は、NASICON系結晶の格子定数が小さくなったことと関係すると考えられる。

2. Al_2O_3 含有SZPL系結晶化ガラスのイオン伝導度と結晶構造の関係

Al_2O_3 含有SZPL系結晶化ガラスの結晶回折パターンをFig.2に示す。SZPN系結晶化ガラスの回折パターン(Fig.1)と比較すると、単斜晶NASICON相の消失が認められた。また Al_2O_3 含有量の増加に伴い、不純物相である SiO_2 相に起因する回折ピークの強度低下が認められた。NASICON系結晶に起因するピークを用い格子定数の計算を行った結果、SZPN系結晶化ガラス中のNASICON系結晶と比較するとa軸長、c軸長ともに小さくなっていることが明らかとなった。これはリチウムイオンのイオン半径がナトリウムイオンと比較して小さいため、単位格子サイズが小さくなったと考えている。また、 Al_2O_3 含有量と格子定数の間に相関は認められなかった。

一方、SZPL系結晶化ガラスのイオン伝導度を測定した結果、SZPN系結晶化ガラスの伝導度と比較して約2桁高いことが分かった。これは、イオン交換により低伝導相である単斜晶NASICON相の消失に起因すると考えている。また、 Al_2O_3 含有量の増加に伴い伝導度は高くなり、最大 1.9×10^{-4} S/cm ($x=0.05$)に達する。 Al_2O_3 含有量の増加に伴い不純物相である SiO_2 相のピークが小さくなっていることから、高イオン伝導結晶相である菱面体NASICON相の存在量が高くなったことと関係すると考えられる。

今後の予定

今回の課題申請によりイオン交換前後で結晶化ガラス中におけるNASICON結晶相の結晶相に大き

