



酸化物系全固体二次電池材料の結晶構造解析

山本 貴之

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体リチウム二次電池，電極活物質，構造相転移

1. 背景と研究目的

モリブデン酸鉄 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ は室温で空間群 $P2_1/a$ に属する monoclinic 相を形成することが知られており，約 3 V vs Li^+/Li の電位で Li イオンの挿入脱離に伴う Fe の酸化還元反応が起こることから，近年ではリチウム二次電池の電極活物質としての研究が行われている物質である¹。我々のグループでは高エネルギー密度，高安全，長寿命な全固体リチウム二次電池の実現に向けて，薄膜を用いた基礎研究を行っている。パルスレーザー堆積 (PLD) 法により薄膜を作製する際には結晶化を進行させるために高温で成膜を行う。一方， $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ は高温で空間群 $Pbcn$ に属する orthorhombic 相に構造相転移することが知られており，成膜温度と結晶構造の関係を理解しておく必要がある。そこで本研究では，PLD 成膜に用いる $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ターゲットに対して温度可変粉末 X 線回折 (VT-PXRD) 測定を行い，相転移温度を調べることを目的とする。

2. 実験内容

豊島製作所製の $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ターゲットを乳鉢上で粉碎し，粉末を石英ガラスキャピラリー ($\phi 0.5 \text{ mm}$) に封入した。VT-PXRD 測定はあいち SR BL5S2 ビームラインで行った。窒素吹き付け装置を用いて所定の温度に制御し，入射光には波長 1.033 \AA のシンクロトロン光を，検出器には二次元半導体検出器 PILATUS 100K 4 連装を用いた。

3. 結果および考察

VT-PXRD 測定の結果を Figure 1 に示す。昇温過程において， $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下では monoclinic 相の回折線のみが観測され， $450 \text{ }^\circ\text{C}$ では monoclinic 相と orthorhombic 相の 2 相共存， $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で orthorhombic 相のみとなった。降温過程では $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で orthorhombic 相， $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で monoclinic 相であった。上記の結果から，本試料における相転移温度は $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度と見積もられた。一方，先行研究によると $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の相転移温度は約 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ であり¹，本実験での結果と相違が見られた。原因としては，試料の質あるいは測定時の温度校正の問題等が考えられる。また，この PLD ターゲットを用いて作製した $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜の XRD 測定はあいち SR BL8S1 で実施した²。

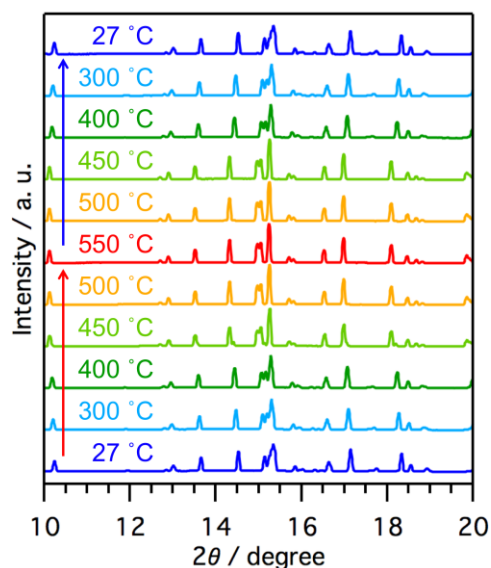


Figure 1. Variable-temperature PXRD patterns of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

4. 参考文献

1. S. Cotte *et al.*, “Iron molybdate thin films prepared by sputtering and their electrochemical behavior in Li batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, **735**, 1454–1462 (2018).
2. 山本貴之 他，「全固体リチウム二次電池用正極薄膜の X 線回折測定」，あいちシンクロトロン光センター2020年度公共等利用成果報告書，202002096.