



蓄電固体材料の粉末 X 線回折測定

石垣 範和, 田村 元
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体電池、酸化物材料

1. 背景と研究目的

高安全性と高エネルギー密度の向上が期待される酸化物系全固体リチウム二次電池は、電極と固体電解質間の界面を接合する過程で高抵抗な副反応層が生じ電極特性が低下する課題がある。この課題を解決する低温接合材料として、本研究では非晶質のLi-Nb-Oに注目した。Li-Nb-Oのイオン伝導率は25℃で $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であるが、熱処理することでイオン伝導率が向上する。このイオン伝導率の向上は生成するLiNbO₃微結晶と非晶質領域の界面近傍で高速イオン伝導が発現するためと考えられる。今後、この材料系で更に高イオン伝導化をすすめるためには、まずLiNbO₃の結晶化の様相を明らかにすることが重要である。また、非晶質中に微結晶が含まれる結晶化ガラス材料は靱性の向上が期待でき、充放電に伴う体積変化で生じるクラックの進展を抑制して、電池性能の劣化緩和にも有用と考えられる^[1]。本測定では、ゾルゲル法を用いてLi-Nb-O材料を作製し、その試料の熱処理温度に伴う結晶化の様相を調べた。

2. 実験内容

LiOC₂H₅、Nb(OC₂H₅)₅を所定の濃度でエタノールに溶解し、LiNbO₃の原料溶液を調製した。得られた原料溶液を200℃にて乾燥させた。その後、管状炉にて酸素雰囲気中 350℃、400℃、450℃、1hにて焼成し粉末試料を作製した。得られた粉末試料は、ソーダガラスキャピラリー（φ0.5 mm）に封入し測定を行った。粉末X線回折測定（PXRD）はBL5S2で行い、入射光の波長は1.033 Å、検出器は二次元半導体検出器PILATUS 100K4連装を用いた。測定は室温で行った。

3. 結果および考察

図1に200-450℃で熱処理した試料のPXRDパターンを示す。200℃で乾燥した試料からはブロードな回折ピークのみが観測され、非晶質であることが明らかとなった。一方、350℃以上に加熱すると $2\theta = 15.8^\circ$ に回折ピークがわずかに確認され、LiNbO₃の微結晶が析出していると考えられる。更に450℃で熱処理するとLiNbO₃に帰属される複数の回折ピークが確認された。以上の結果から、200-350℃の間でLiNbO₃の結晶化が始まることが明確となった。今後は、この溶液をガラス基板の上にキャストした薄膜試料を作製し、熱処理温度とイオン伝導率の評価を行う。

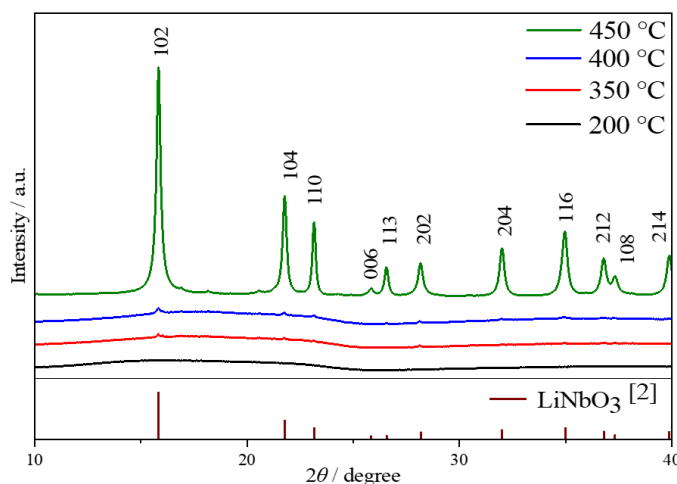


図1. 異なる温度で熱処理したLiNbO₃粉末の粉末X線回折測定結果。

4. 参考文献

- [1]. T. Okada *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 45 (2010) 1443-1448.
- [2]. H. Boysen *et al.*, *Acta Crystallographica.*, B 50(4) (1994) 405-414.