

NASICON 型固体電解質
の合成、構造、イオン導電性
および共焼成による
正極複合体の作製

令和 3 年度

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻

エネルギー変換化学研究室

博士前期課程

佐藤 研斗

目次

1.序論.....	5
1.1.研究背景.....	5
1.2.固体電解質.....	7
1.2.1.NASICON 型イオン導電体 $A_xM_2(PO_4)_3$	8
1.2.2.NASICON 型リチウムイオン導電体 $LiM_2(PO_4)_3$	9
1.3.オリビン関連構造正極活物質	11
1.4.固体電解質と正極材料の共焼成	12
1.5.研究目的.....	13
1.5.1.NASICON 型固体電解質の合成	13
1.5.2.正極活物質との複合正極化の検討	13
1.6.第 1 章引用文献.....	14
2.実験.....	19
2.1.NASICON 型固体電解質の合成と共焼成.....	19
2.1.1.固相法による LYZP の合成	19
2.1.2.固相法による LSZP の合成.....	20
2.1.3.錯体重合法による LZP の合成.....	21
2.1.4.錯体重合法による LSZP の合成.....	23
2.1.5.固体電解質-正極活物質共焼成体の作製	24
2.2.試料のキャラクタリゼーション	25
2.2.1.粉末 X 線回折測定(XRD 測定)	25
2.2.2.結晶構造解析.....	27
2.2.3.走査型電子顕微鏡(SEM)	28
2.2.4.エネルギー分散型 X 線分析(EDX).....	29
2.2.5.熱分析.....	30

2.3 電気化学測定.....	31
2.3.1.スパッタリング法による金の蒸着	31
2.3.2.PEO 固体電解質膜の作成	31
2.3.3.電気化学評価セルの作製.....	32
2.3.4.電気化学インピーダンス測定.....	33
2.3.5.サイクリックボルタンメトリー	34
2.4.使用試薬.....	35
2.5.第 2 章引用文献.....	36
3.結果・考察.....	38
3.1.NASICON 型固体電解質の合成.....	38
3.1.1.LYZP の固相法による合成	38
3.1.2.LZP の錯体重合法を用いた合成の再現.....	42
3.1.3.LSZP の固相法による合成.....	44
3.1.4.錯体重合法による LSZP の合成.....	47
3.2.NASICON 型固体電解質と正極活物質の共焼成.....	56
3.2.1.LYZP-LFP 系の共焼成	56
3.2.2.LYZP-FePO ₄ 系の共焼成	61
3.2.3.LSZP-LFP 系の共焼成.....	68
3.3.第 3 章引用文献.....	74
4.総括.....	76
4.1.NASICON 型固体電解質の合成.....	76
4.2.NASICON 型固体電解質とオリビン正極の共焼成.....	77
5.謝辞.....	79

第 1 章

序論

1.序論

1.1.研究背景

近年、モバイルデバイスや環境問題における電気自動車への関心から二次電池の需要が急速に高まっており、これらの電力源としてリチウムイオン電池(LiB)が広く普及している。リチウムイオン電池は正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素系材料、電解質にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いた電池であり、メモリー効果が小さいこと、従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池と比べてエネルギー密度が高いこと、自己放電が小さいことなどから長年移動用電源として重宝されている。しかしながら現行のリチウムイオン電池の重量エネルギー密度は 120~160 Wh kg⁻¹ 程度であり、国が定める 2030 年の目標値である 500 Wh kg⁻¹ に遠く及ばない[1](Fig.1-1)。容量は頭打ちとされ、また有機電解液使用による液漏れや発火の懸念があること、また二次電池のさらなる高エネルギー密度化の要求から『ポストリチウムイオン電池』開発が急務とされている。

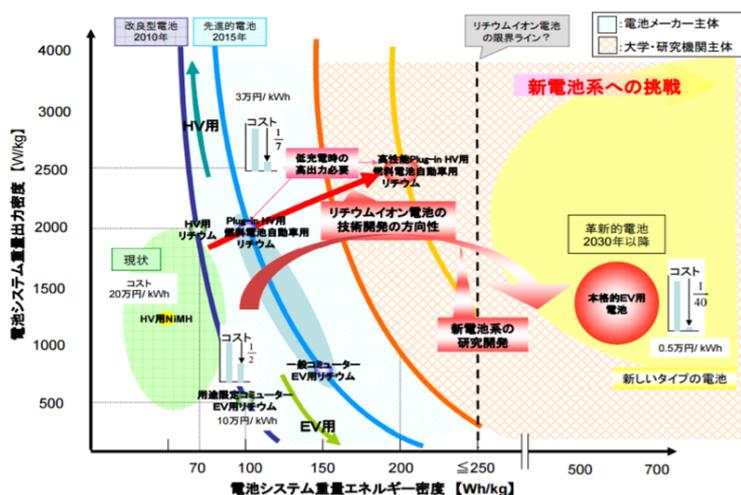


Fig. 1-1 自動車用電池開発の方向性 [1]

Fig. 1-2 に電池系のエネルギー密度対出力密度を表すラゴンプロットを示す[2]。ポスト LiB として、注目されている電池系は下図に示されるように、Li-S 電池・Li-空気電池などが挙げられる。どちらも有望な電池系であるが、前者は活物質 S の電解液中への溶出が起因となる容量低下(レドックスシャトル現象)[3]、後者は空気正極の長期活性が確立されていないこと、塩基性水系電解液の大気成分との中和による劣化などの問題から、未だ実用化には至っていない[4, 5]。これらに対して、図中で『全固体セラミックス電池』と称される電池は高エネルギー密度および高出力密度を両立していることがわかる。

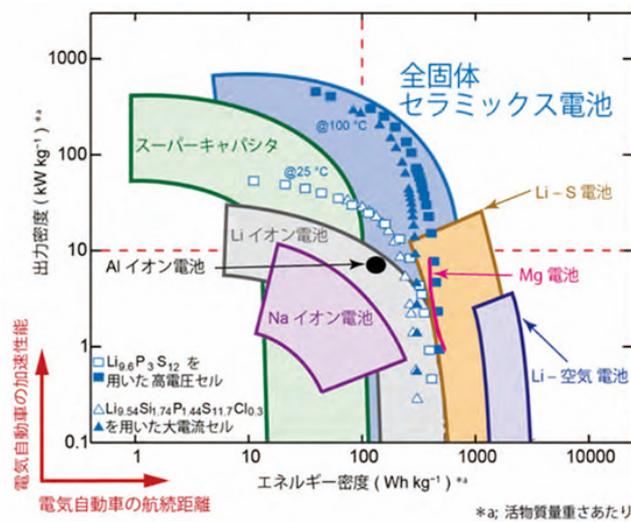


Fig. 1-2 ラゴンプロット [2]

以降、『全固体電池』と呼ぶこの電池系は、可燃性の有機電解液を不燃・難燃性の無機固体電解質に置き換えたものである。全固体電池の概略図を Fig.1-3 に示す。全固体電池では液漏れの危険性がないため安全性の問題を克服できる。また、固体電解質特有の広い電位窓の利用による高エネルギー密度化、副反応抑制による使用劣化起因の寿命低下や、長期保存時の経時劣化の抑制が可能となる。さらに実用化に際し、液相が存在しないことによる製造過程の容易さ、およびハンドリングにも長けている[6]。全固体電池実用化へは、いくつか課題がある。一つは高リチウムイオン導電性、化学的・熱的安定性を有するリチウムイオン導電体の開発が必要であること。また、一つは正極活物質と固体電解質間の固/固界面で大きな界面抵抗が生じる点である。さらに、液系電解質のように正極層への含浸等が無い場合、活物質間に固体電解質が充填されている必要がある点も欠点とされる。これは活物質の容量が低下し、エネルギー密度が低下するためである。

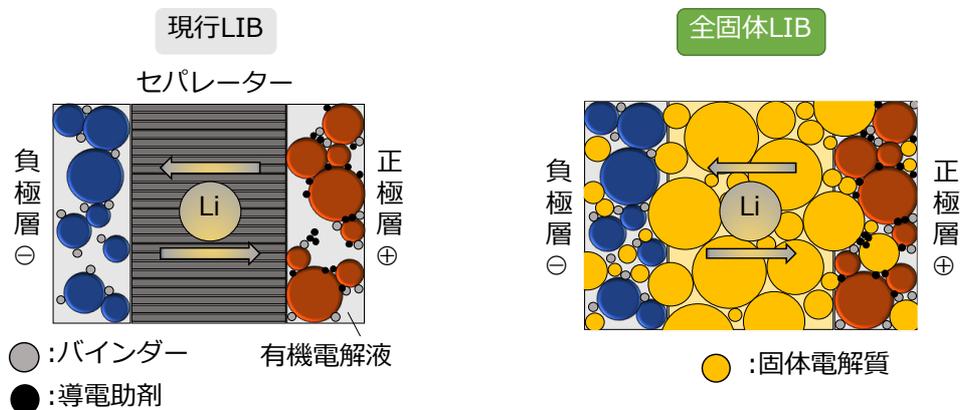


Fig. 1-3 既存リチウムイオン電池と全固体リチウムイオン電池の概略図

1.2. 固体電解質

固体電解質は大きく2つに分けられる。酸化物系、硫化物系、塩化物系などの無機系固体電解質とポリマー電解質である。Fig. 1-4 にリチウムイオン導電率マップを示す[7]。

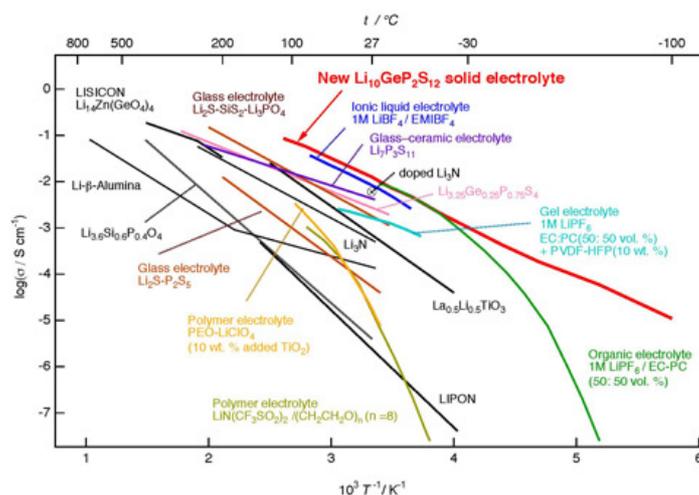


Fig. 1-4 固体電解質のイオン導電率、温度依存性 [7]

硫化物リチウムイオン導電体は一般に高い導電率を示す。Li₁₀GeP₂S₁₂系[7-9]では $1.2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 、Li₇P₃S₁₁では $3.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [10]と、有機電解液と変わらぬ導電率を達成し、また電位窓が広いことから実用的な固体電解質として注目を集めている。同様に、塩化物固体電解質 Li₂ZrCl₆[11]や Li₃YCl₆[12]などは $\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ と高い導電率を示す。しかしながら、硫化物系・塩化物系は一般的に大気中で不安定な材料であり、還元分解による導電率および電池性能の低下が知られている[13]。また、合成プロセスが煩雑であることが実用化への障壁となっている。硫化物系に対して大気中でも扱いが容易である酸化物系は、硫化物系には劣るもののダブルペロブスカイト型 La_{2/3x}Li_{3x}TiO₃(LLTO)[14]やガーネット型 Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)[15]などが高いLiイオン導電性を示し、LLZは25℃で $4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 以上になる。LLTOではリチウム金属との接触によるTiの還元により電子導電性を示すことや、LLZでは大気中での表面への炭酸リチウムの発生などが懸念されている。また、非晶質系が高い活性を示す硫化物・塩化物系の固体電解質に対し、酸化物系電解質では高導電率を得るために、高い焼成温度が必要とされることが多い。これは、焼結体の形成に高温が必要であるためであり、一般に1000℃から1200℃で焼成される。そのため、酸化物系全固体電池作製は、1. 固体電解質の合成、2. 電解質上への活物質合剤スラリーの塗布やAD(Aerosol Deposition)法、Sol-gel法での堆積成長などでの電解質/電極界面形成[16-18]、3. 不活性雰囲気下で組み上げのように行われることが多い[19]。

1.2.1. NASICON 型イオン導電体 $A_xM_2(TO_4)_3$

NASICON(Na Super Ion Conductor)型固体電解質の発見は 1968 年に $NaZr_2(PO_4)_3$ として報告された[20]。NASICON の結晶構造を Fig.1-5 に示す。

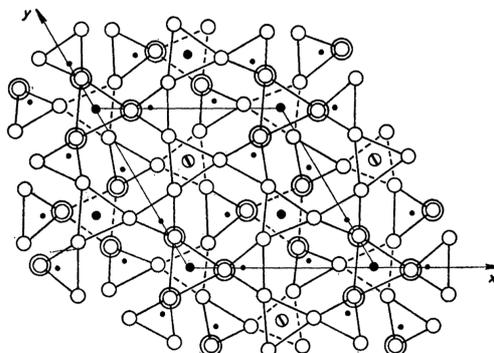


Fig. 1-5 NASICON の結晶構造 ($NaZr_2(PO_4)_3$) [20]

さらに 1978 年、Goodenough らにより Si 固溶体である $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ が高い導電率を有することが示された[21]。以降、NASICON 型構造を有する $A_xM_2(TO_4)_3$ 組成の研究が盛んに行われ、現在までに $A = Na, Li, M = Al, Ce, Co, Cr, Fe, Ge, Hf, In, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Ti, U, V, Y, Yb, Zn, Zr, T = As, Ge, Mo, P, S, Si, V$ といった多種の元素の組み合わせをとることが知られている。NASICON 組成の中で、高い導電率を示すものは、3 次元的な輸送が可能となる菱面体晶(Rhombohedral)相のものである。一方、元素によっては三方晶(Triclinic)相、単斜晶(Monoclinic)相が室温安定構造となる場合も多い。これらの構造では、イオン輸送が 2 次元的になってしまうため、導電率が大幅に低下することが知られている。イオン導電経路図を Fig. 1-6 に示す[22]。

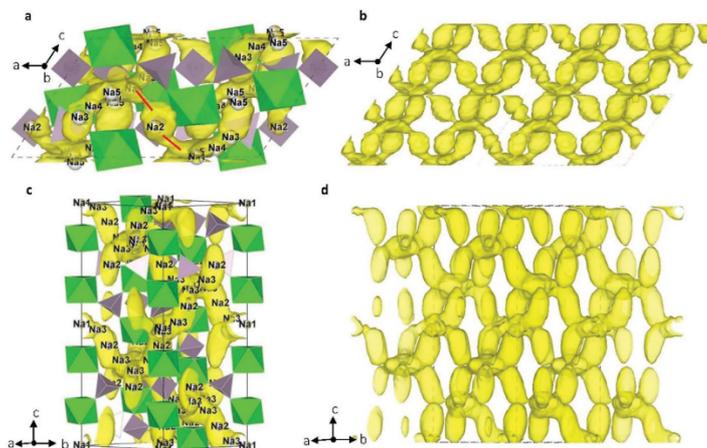


Fig. 1-6 BVSE による Li^+ イオン導電経路図 上 : Monoclinic 下 : Rhombohedral [22]

第一原理計算や、ISODISTORT などといった解析ソフトを用い、組成が与える結晶構造への影響の議論[23-25]がなされており、構造骨格内の歪みによるものが大きいと考えられている。特に、 $A=Li$ の場合、 Li^+ のイオン半径が著しく小さいにも関わらず、 Li 位置が大きいという空間的な要因により、室温では三方晶相をとると考えられている。実際、 $LiZr_2(PO_4)_3$ や $LiSn_2(PO_4)_3$ 、 $LiHf_2(PO_4)_3$ 等は、高温で秩序-無秩序転移により菱面体晶相に転移することが知られている[26-28]。

1.2.2. NASICON 型リチウムイオン導電体 $LiM_2(PO_4)_3$

NASICON 型リチウムイオン導電体 $LiM_2(PO_4)_3 (M^+)$ (M : 金属) には、これまで Zr サイトに対して、5 価元素と 3 価元素の固溶体が提案されている[29]。Li 欠損型となる 5 価元素固溶体では、高導電率を示す組成は見られず[30]、 $Li_{0.1}Zr_{1.1}Ta_{0.9}(PO_4)_3$ の $6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ が最高となっている[31]。これに対し、Li 過剰型の 3 価元素固溶体は、4 価 Ti や Ge を用いたもので $\sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ [32, 33] の導電率を示す。 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP)[34] は高リチウムイオン導電性を示すことで広く知られる。しかしながら LLTO と同様に、 Li 金属接触界面での Ti の還元による電子導電性の発現や、粒界の抵抗が高くなることから、全固体電池の固体電解質として用いるため、 Ge 固溶により耐還元性を向上させる取り組みなどが行われている[35]。

$LiZr_2(PO_4)_3$ (LZP) は LATP に比べ導電率は低くなるものの、大気中での高い安定性や還元耐性が高い Zr^{4+} を含むことからリチウム金属と接触した状態での使用が期待され、有用な化合物として研究されている[36-38]。LZP は 4 つの相を持ち、これらが複雑にまた可逆的に変化する興味深い物質である。LZP において確認された 4 つの結晶構造と菱面体晶における各イオンのサイトを Fig.1-7 に示す。

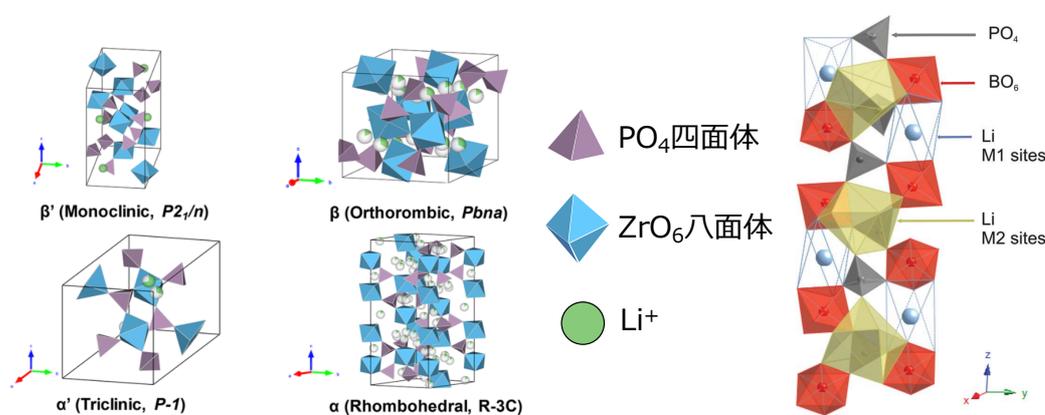


Fig. 1-7 LZP の 4 つの結晶構造(左)とリボン(右) [37][38]

LZP は PO_4 四面体と BO_6 八面体が頂点共有でつながった構造を持ち、リチウム位置として、 c 軸直角方向の BO_6 八面体間に存在する M1 位置と、リボン間に存在する M2 位置が存在するとされる $[\text{O}_3\text{ZrO}_3\text{M1}\square\text{O}_3\text{BO}_3\text{M1}]$ 。菱面体晶相においては、リチウムイオンは選択的に M1 位置を占有する。4 つの相において、高 Li^+ イオン導電性を示すのは α 相(菱面体晶相)のみで導電率は $\sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 程度であり、その他 3 つの相はどれも $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 程度の導電率しか持たない。 α 相を室温で保つために固溶体の研究が多く行われ、Zr 位置への異原子価原子置換(Sr^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+})や Li 位置への Na^+ 置換により室温で菱面体晶相を保つことが報告されている[39-43]。また、錯体重合法[44, 45]で合成することで異原子価元素の固溶を行わなくても菱面体晶相が単相で得られるという報告もある。

$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ (LSP)は、LZP に対し導電率が低いこと(10^{-6} Scm^{-1})や、固相法での合成において、菱面体晶相を単相で得るには出発物質の合成が別途必要である[46]などの欠点が挙げられるが、合成温度が $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ と比較的低いという利点を有する。LZP では、合成に 1200°C という高い温度が必要であるため、LSP は LZP と比較して容易に合成が可能である。LZP と同様に、室温では三方晶相が主相として得られる[47]。こちらに関しては、錯体重合法を用いて菱面体晶相を得られたという報告は、未だ存在しない。

以上 2 つの材料の固溶体である、 $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ (LSZP)が 2019 年に報告された[48, 49]。本材料は、LZP に近い導電率を有し、Zr 起因の高い還元耐性は保持したまま、かつ導電率は 10^{-5} Scm^{-1} オーダーであるという魅力的な材料である。さらに興味深い点として、LZP も LSP も室温で菱面体晶相を取らないにも関わらず、LSZP は単相で菱面体晶相をとるとされる。大きな課題としては、単相で得られたという報告が未だ無く、 SnO_2 等の不純物が確認されている点である。先行研究のデータを Fig. 1-8 に示す。

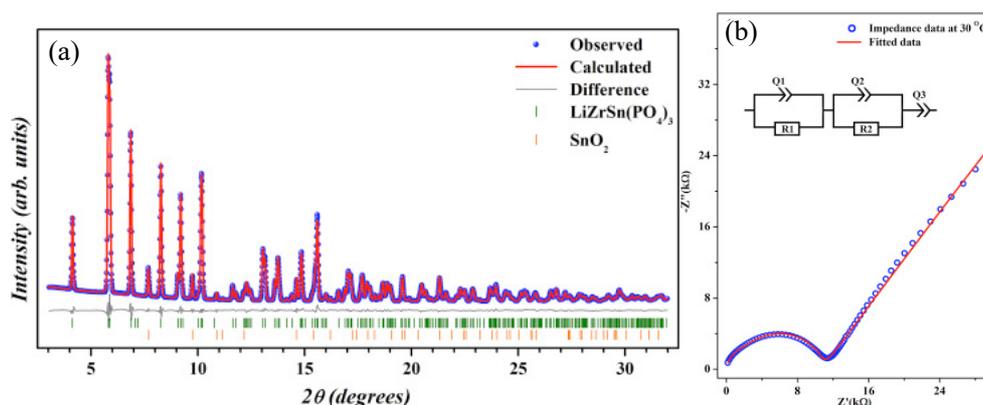


Fig. 1-8 中性子線回折パターン(a)と対称ブロッキング電極での EIS(b)[48]

1.3.オリビン関連構造正極活物質

Liイオン電池の正極として用いられる正極には、Liと遷移金属を含む酸化物がほとんどである。結晶構造と構造の概略図をFig. 1-9に示す[50]。代表的な活物質の中で、層状岩塩型構造を取るLiCoO₂(LCO)はLiイオンとCoO₂層が交互に配列した構造を有し、Liイオンの脱挿入(インターカレーション・ディインターカレーション)が容易であることから、古くから最も広く用いられている正極活物質である[51-53]。

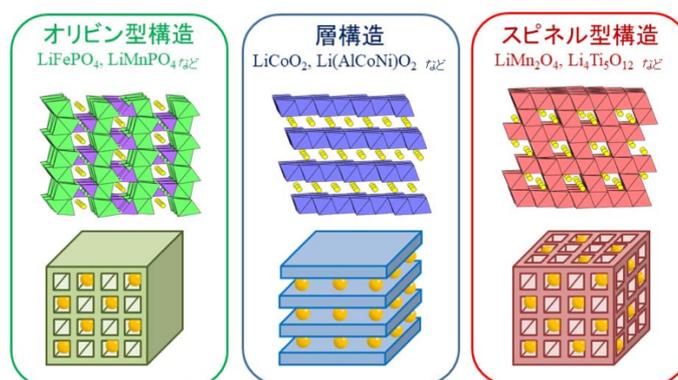


Fig. 1-9 代表的正極活物質とその結晶構造 [50]

一方、LCOは遷移金属で高価なCoを含むことや、層状構造に対する制約のため、理論容量(274 mAhg⁻¹)に対して150 mAhg⁻¹という少ない容量しか得られないことが課題である。スピネル型LiMn₂O₄ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)などは、作動電位が高く高容量(理論容量148 mAhg⁻¹)が期待される材料であるが、熱安定性やMnの電解質中へのMnの溶出などの問題から、一部の電池にのみ採用されている[54-56]。

オリビン型構造を有する正極活物質材料として、LiFePO₄が広く知られている。本材料は、他種のポリアニオン正極活物質よりも遥かに高い安定性と高容量が期待される。Feを含むことによりエネルギー密度は中程度の値をとるが、リン酸を有することによる熱安定性が高いことから、中国などで広く製品化された実績を持つ[57]。Table 1-1に代表的なポリアニオン正極とその容量および作動電位の表を示す。[57-61]。

Table 1-1 ポリアニオン鉄正極活物質比較表

Cathode	Material group	Average Voltage (vs. Li/Li ⁺ (V))	Capacity (mAhg ⁻¹) reported/theoretical	Theoretical energy density (Whkg ⁻¹)	References
Fe ₂ (SO ₄) ₃	NASICON	3.6	110/134	480	A. Manthiram et al., J. Power Sources, 26 (1989), p. 403
Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃		2.8	100/128	360	S. Okada et al., Prog. Batteries Battery Mater., 16 (1997), p. 302
LiFeP ₂ O ₇	Pyrophosphate	2.9	60/113	330	A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc., 144 (1997), p. 1609
Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃		3.0	110/144	430	A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc., 144 (1997), p. 1609
LiFePO ₄	Olivine	3.4	165/170	580	A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc., 144 (1997), p. 1188
FePO ₄	Olivine related	3.0	155/178	530	Y. Song et al., Mater. Res. Bull., 37 (2002), p. 1249

1.4. 固体電解質と正極材料の共焼成

固体電解質と正極ならびに負極活物質界面の形成が、全固体電池実用化に向けた最大の壁であることは、1.1.および 1.2.で述べた。硫化物系固体電解質は、それらが持つ柔らかさから、活物質と固体電解質を一定の比率で混合した合剤を、加圧成型することでもかなり良好な電池性能が得られる。さらに、酸化物系固体電解質に対し電位窓は低いものの、充放電に伴う電極の体積の変化にも対応できるため、Li/硫化物固体電解質界面に銀ナノ粒子のようなバッファー層を加えることも簡単に行える[62, 63]。

一方、酸化物固体電解質は、その硬さから活物質との界面形成が困難であることが多い。さらに、活物質の膨張収縮や固体電解質の分解副生成物による応力を、剛性の高さが原因で受け流せずクラックを生じてしまうことも欠点として挙げられる[64, 65]。

以上の酸化物固体電解質における課題を解決する一つの指針が、『共焼成』である。具体的には、電極活物質と固体電解質、および導電助剤などの材料を一度に焼成することにより、活物質層への電解質の充填、固体電解質との焼結による高導電率性の発現を同時に達成するという手法である[66-68]。Fig. 1-10 に概略図と先行研究例を示す。

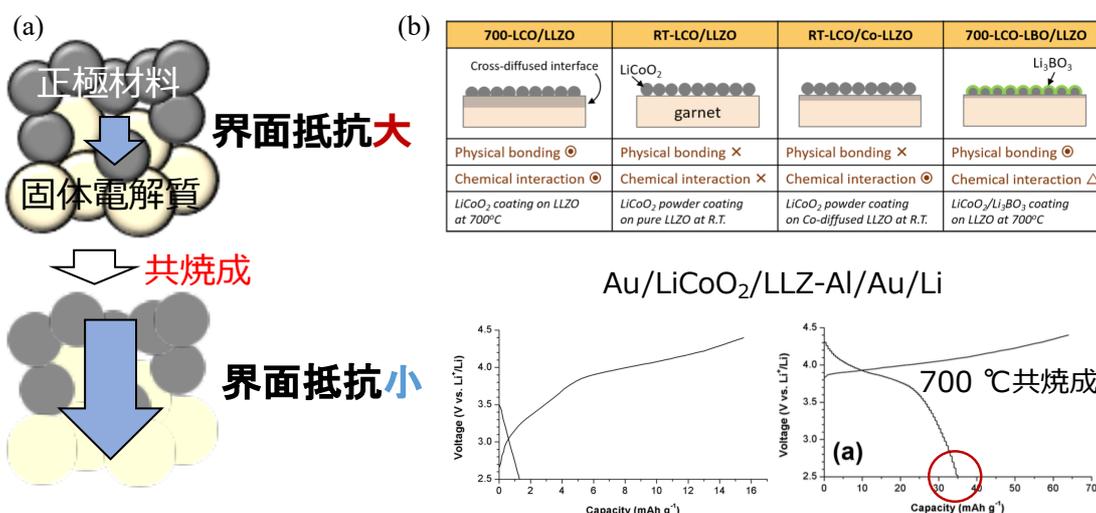


Fig. 1-10 共焼成イメージ図(a)と先行研究データ(b) [66]

先行研究から、LLZ 上への LiCoO₂ の塗布・レーザー蒸着後に共焼成、もしくは LiCoO₂ と混合後共焼成したものが電池として動作することが明らかになっている。課題として、AD 法など他の方法で作製した全固体電池に比べ、容量が依然として低いことが挙げられる。

1.5.研究目的

本研究の目的は NASICON 型固体電解質 $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ (LYZP)、 $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ (LSZP) を菱面体晶単相で合成することである。さらに、同じリン酸四面体骨格を有するため、良好な界面形成が行えると考えられる LFP と共焼成を行い、電気化学的な特性を明らかにすることである。特に $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ は単相合成を目指して、幾つかの手法を検討した。合成した NASICON 菱面体晶相の試料を用いて、LFP、 FePO_4 との共焼成を行った。以下にその詳細を述べる。

1.5.1.NASICON 型固体電解質の合成

Zr 系 NASICON 型固体電解質の中でも、比較的導電率が高いとされる LYZP を固相法で合成した。LSZP の合成には、LYZP と同様の条件を用いた固相合成、クエン酸(CA)とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いた錯体重合法により合成を行ない、単相が得られる条件を探索した。得られた合成物についてリートベルト法を用いた構造解析を用い、格子定数などを計算値と比較した。バルク体破断面の形態を観察し、焼結性を評価した。また、電気化学特性として最も重要な Li^+ イオン導電性を、交流インピーダンス法により評価した。

1.5.2.正極活物質との複合正極化の検討

前項で合成した NASICON 型固体電解質と、オリビン関連構造 LFP および FePO_4 を所定の比率で混合し、共焼成を行なった。オリビン関連構造正極活物質の選定理由としては、リン酸塩同士の相性が、共焼成において良好なことが挙げられる[69]。特に、共焼成の場合は遷移金属の酸化による活性の低下が頻発するが、NASICON と LFP の組み合わせにおいて望まれない反応を低減できたことを 2020 年の自身の学位論文でも報告した[70]。NASICON と $\text{LFP} \cdot \text{FePO}_4$ および共焼成により生じた不純物の同定を行い、反応性を評価した。さらに、PEO ポリマー膜を用いた擬似的な全固体電池を作製し、共焼成体が電気化学活性を発現するか検討した。

1.6.第1章引用文献

- [1] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ (2013).
- [2] 菅野 了次, 平山 雅章, 鈴木 耕太, 全固体リチウム電池技術とそれを支える解析技術, 住化分析センター SCAS NEWS 車社会の未来に貢献する分析技術, 1, 3, (2019).
- [3] X-Q. Zhang, C. Liu, Y. Gao, J. Zhang and Y. Wang, Research Progress of Sulfur/Carbon Composite Cathode Materials and the Corresponding Safe Electrolytes for Advanced Li-S Batteries, *NANO*, 15, 05, 2030002, (2020).
- [4] M. Balaish, J. Jung, I. Kim, Y. Ein-Eli, A Critical Review on Functionalization of Air-Cathodes for Nonaqueous Li-O₂ Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 30, 1808303, (2020).
- [5] S. Soga, F. Bai, T. Zhang, K. Kakimoto, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Ambient Air Operation Rechargeable Lithium-Air Battery with Acetic Acid Catholyte, *J. Electrochem. Soc.* 167 090522, (2020).
- [6] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, Y. Shirley Meng, Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chem. Rev.*, 120, 14, 6878, (2020).
- [7] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *N. Mater.*, 10, 682, (2011).
- [8] O. Kwon, M. Hirayama, K. Suzuki, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, T. Kamiyama, R. Kanno, Synthesis, structure, and conduction mechanism of the lithium superionic conductor Li₁₀₋₈Ge_{1+δ}P_{2-δ}S₁₂, *J. Mater. Chem. A*, 3, 438, (2015).
- [9] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat Energy* 1, 16030 (2016).
- [10] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Crystal structure of a superionic conductor, Li₇P₃S₁₁, *Solid State Ionics*, 178, 1163, (2007).
- [11] K. Wang, Q. Ren, Z. Gu, C. Duan, J. Wang, F. Zhu, Y. Fu, J. Hao, J. Zhu, L. He, C. Wang, Y. Lu, J. Ma, C. Ma, A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries, *Nat Commun.* 12, 4410, (2021).
- [12] R. Schlem, S. Muiy, N. Prinz, A. Banik, Y. Shao-Horn, M. Zobel, W. G. Zeier, Mechanochemical Synthesis: A Tool to Tune Cation Site Disorder and Ionic Transport Properties of Li₃MCl₆ (M = Y, Er) Superionic Conductors, *Adv. Energy Mater.*, 10, 1903719, (2020).
- [13] D. H. S. Tan, E. A. Wu, H. Nguyen, Z. Chen, M. A. T. Marple, J. Doux, X. Wang, H. Yang, A. Banerjee, Y. Shirley Meng, Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li₆PS₅Cl Solid Electrolyte, *ACS Energy Lett.*, 4, 2418 (2019).
- [14] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *SSC*, 86, 689, (1993).
- [15] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778, (2007).
- [16] J. Zhang, H. Zhong, C. Zheng, Y. Xia, C. Liang, H. Huang, Y. Gan, X. Tao, W. Zhang, All-solid-state batteries with slurry coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ composite cathode and Li₆PS₅Cl electrolyte: Effect of binder content, *Journal of Power Sources*, 391, 73, (2018).

- [17] 片岡 邦光, 赤尾 忠義, 永田 裕, 永井 秀明, 秋本 順二, 明渡 純, 単結晶固体電解質を利用した小型全固体リチウム二次電池の開発 -酸化物系全固体リチウム二次電池の実現を目指して-, *Synthesiology* 研究論文, 11, 1, 28 (2019).
- [18] 片岡 邦光, 永田 裕, 秋本 順二, ガーネット型固体電解質単結晶を用いた全固体リチウム二次電池の開発, 日本結晶成長学会誌, 46, 1, 1 (2019).
- [19] S. Lou, F. Zhang, C. Fu, M. Chen, Y. Ma, G. Yin, J. Wang, Interface Issues and Challenges in All-Solid-State Batteries: Lithium, Sodium, and Beyond, *Adv.Mater.*, 33, 2000721 (2021).
- [20] L. Hagman, P. Kierkegaard, The Crystal Structure of $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$, *ACTA CHEMICA SCANDINAVIA*, 22, 1822, (1968).
- [21] J. B. Goodenough, H. Y-P.Hong, J. A.Kafalas, Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures, *Materials Research Bulletin*, 11, 2, 203, (1976).
- [22] Z. Zhang, Z. Zou, K. Kaup, R. Xiao, S. Shi, M. Avdeev, Y. Hu, D. Wang, B. He, H. Li, X. Huang, L. F. Nazar, L. Chen, Correlated Migration Invokes Higher Na^+ -Ion Conductivity in NaSICON-Type Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1902373, (2019).
- [23] Z. Deng, G. S. Gautam, S. K. Kolli, J. Chotard, A. K. Cheetham, C. Masquelier, P. Canepa, Phase Behavior in Rhombohedral NaSICON Electrolytes and Electrodes, *Chem. Mater.*, 32, 18, 7908, (2020).
- [24] B. Singh, Z. Wang, S. Park, G. S. Gautam, J. Chotard, L. Croguennec, D. Carlier, A. K. Cheetham, C. Masquelier, P. Canepa, A chemical map of NaSICON electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 9, 281, (2021).
- [25] M. Avdeev, Crystal Chemistry of NaSICONs: Ideal Framework, Distortion, and Connection to Properties, *Chem. Mater.*, 33, 19, 7620, (2021).
- [26] C. Michele, S. Sonia, I. Richard, Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction. I. Triclinic α' - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 123 (1-4), 173, (1999).
- [27] M. Eleonore, A. J. Couturier, J. Querton M., He H., Phase transition and crystal structures of $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (9), 947, (1997).
- [28] A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo, J. E. Iglesias, J. Sanz, Reversible triclinic-rhombohedral phase transition in $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$: Crystal structures from neutron powder diffraction, *Chem. Mater.*, 9 (7), 1678, (1997).
- [29] 辰巳 砂 昌弘, 2 リチウムイオン伝導体, *Electrochemistry*, 69, 10, 793, (2001).
- [30] A. Rossbach, F. Tietza, S. Grieshammer, Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials, *Journal of Power Sources*, 391, 1, (2019).
- [31] B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins, New solid ionic conductors, *Materials Research Bulletin*, 12, 2, 171, (1977).
- [32] H. Yamamoto, M. Tabuchi, T. Takeuchi, H. Kageyama, O. Nakamura, Ionic conductivity enhancement in $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, 68, 2, 397, (1997).
- [33] M. A. París, A. Martínez-Juárez, J. M. Rojo, J. Sanz, Lithium mobility in the NASICON-type compound by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopies, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8, 5355, (1996).
- [34] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}$, and La) Systems, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 590, (1989).
- [35] P. Zhang, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Water-stable lithium ion conducting solid electrolyte of the $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ system ($x = 0-1.0$) with NASICON-type structure, *Solid State Ionics*, 253, 15, 175, (2013).

- [36] C.R. Mariappan, P. Kumar, A. Kumar, S. Indris, H. Ehrenberg, G. Vijaya, PrakashR. Jose, Ionic conduction and dielectric properties of yttrium doped $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtained by a Pechini-type polymerizable complex route, *Ceramics Inter.*, 44, 13, 15509, (2018).
- [37] Y. Noda, K. Nakano, H. Takeda, M. Kotobuki, L. Lu, M. Nakayama, Computational and Experimental Investigation of the Electrochemical Stability and Li-Ion Conduction Mechanism of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *Chem. Mater.*, 29, 21, 8983, (2017).
- [38] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, A. Manthiram, Y-Doped NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries., *Chem. Mater.*, 29, 17, 7206, (2017).
- [39] S. Kumar, P. Balaya, Improved ionic conductivity in NASICON-type Sr^{2+} doped $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 296, 15, 1, (2016).
- [40] Y. Li, M. Liu, K. Liu, C. Wang, High Li^+ conduction in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at room temperature, *J. Power Sources*, 240, 15, 50, (2013).
- [41] V. Ramar, S. Kumar, S.R. Sivakkumar, P. Balaya, NASICON-type La^{3+} substituted $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ with improved ionic conductivity as solid electrolyte, *Electrochimica Acta*, 271, 1, 120, (2018).
- [42] I. N. Reddy, B. Akkinapally, Ch. Venkata Reddy, A. Sreedhar, T. Jo Ko, J. Shim, A systematic study of annealing environment and Al dopant effect on NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, *Ionics*, 26, 4287, (2020).
- [43] H. Xie, J. B. Goodenough, Y. Li, $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, a room-temperature Li-ion solid electrolyte, *J. Power Sources*, 196, 18, 7760, (2011).
- [44] H. El-Shinawi, C. Greaves, J. Janek, Sol-gel synthesis and room-temperature properties of $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *RSC Adv.*, 5, 17054, (2015).
- [45] N. A. Abdullah, S. Hasan, N. Osman, Role of CA-EDTA on the Synthesizing Process of Cerate-Zirconate Ceramics Electrolyte, *Journal of Chemistry*, 2013, 908340, 7, (2013).
- [46] Naren, J. Tian, D. Wang, Z. Shan, Improved electrochemical performances of $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ anode material for lithium-ion battery prepared by solid-state method, *J. Power Sources*, 361, 1, 96, (2017).
- [47] M. Eleonore, Angenault J., Couturier J.C., Quarton M., He H., K. Jacek, Phase transition and crystal structures of $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34, 947, (1997).
- [48] T. Pareek, S. Dwivedi, B. Singh, D. Kumar, P. Kumar, S. Kumar, $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$: NASICON-type solid electrolyte with excellent room temperature Li^+ conductivity, *J. Alloys and Compounds*, 777, 10, 602, (2019).
- [49] T. Pareek, S. Dwivedi, S. AliAhmad, M. Badole, S. Kumar, Effect of NASICON-type $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramic filler on the ionic conductivity and electrochemical behavior of PVDF based composite electrolyte, *J. Alloys and Compounds*, 824, 25, 153991, (2020).
- [50] 有吉 欽吾, 研究ノート リチウムイオン電池と電極材料, 大阪市立大学工作技術センターレポート, 30, 2, (2018).
- [51] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, 15, 783, (1980).
- [52] 上田 篤司, 8 編 3.2 LiCoO_2 正極, 電気化学会 電池技術委員会【編】 電池ハンドブック, 428, (2010).
- [53] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, An Overview on the Advances of LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 11, 2000982, (2021).

- [54] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 , *Mater. Res. Bull.*, 19, 179, (1984).
- [55] G.B. Zhong, Y.Y. Wang, Y.Q. Yu, C.H. Chen, Electrochemical investigations of the $\text{LiNi}_{0.45}\text{M}_{0.10}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe, Co, Cr}$) 5 V cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 205, 1, 385, (2012).
- [56] 秋元 順二, 第 2 編 5V 級正極材料の開発動向と要求・制約事項 総説, 高性能リチウムイオン電池開発最前線, 119. (2013).
- [57] A. Manthiram, J.B. Goodenough, Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks, *J. Power Sources*, 26, 3-4, 403, (1989).
- [58] 岡田 重人, 朴 選一, 特集 環境負荷低減に向けた二次電池の研究開発 1, ナトリウムイオン二次電池への期待と展望, *Electrochemistry*, 79, 6, 470, (2011).
- [59] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada and J.B. Goodenough, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1609, (1997).
- [60] Y. Song, S. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Temperature-dependent properties of FePO_4 cathode materials, *Materials Research Bulletin*, 37, 1249, (2002).
- [61] シーエムシー・リサーチ調査部, LiB 構成材料(正・負極材)の市場動向, *工業材料*, 61, 4, 9, (2013).
- [62] Y. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, In T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes, *Nature Energy*, 5, 299, (2020).
- [63] Darren H. S. Tan, Y. Chen, H. Yang, W. Bao, B. Sreenarayanan, J. Doux, W. Li, B. Lu, S. Ham, B. Sayahpour, J. Scharf, E. A. Wu, G. Deysler, H. E. Han, H. J. Hah, H. Jeong, J. B. Lee, Z. Chen, Y. S. Meng, Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science* 373, 1494, (2021).
- [64] 右京 良雄, リチウム電池の電極特性と構造, 粉砕 *THE MICROMERITICS*, 53, 21. (2010).
- [65] J Jared Tippens, John C. Miers, Arman Afshar, John A. Lewis, Francisco Javier Quintero Cortes, Haipeng Qiao, Thomas S. Marchese, Claudio V. Di Leo, Christopher Saldana, and Matthew T. McDowell, Visualizing Chemomechanical Degradation of a Solid-State Battery Electrolyte, *ACS Energy Lett.*, 4, 6, 1475, (2019).
- [66] K. Park, B. Yu, J. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, J. B. Goodenough, Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Chem. Mater.*, 28, 21, 8051, (2016).
- [67] S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka, Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, 202, 15, 332, (2012).
- [68] S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, Takah Asaoka, Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery, *J. Power Sources*, 265, 1, 40, (2014).
- [69] 奥村 豊旗, 加藤 高志, 竹内 友成, 小林 弘典, リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを用いた全固体電池の作製(2), 第 58 回電池討論会要旨集, 2C22, (2017).
- [70] 佐藤 研斗, NASICON 型固体電解質/正極複合共焼成体の検討及び全析出型全固体電池作製に向けた負極界面の解析, 三重大学工学部卒業論文, (2020).

第 2 章 実験

2.実験

2.1.NASICON 型固体電解質の合成と共焼成

2.1.1.固相法による LYZP の合成

NASICON 型固体電解質 LYZP の合成を固相法で行った。Fig. 2-1 に合成手順を示す。

出発物質には Li_2CO_3 、 ZrO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Y_2O_3 を用いた。LYZP の合成量は 6.0 g とした。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために、 Li_2CO_3 は 5 wt.% 過剰に加えた。予備検討の結果から、P 源となる $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ は計算値より 5 wt.% 少ない状態で合成を行った。試料をテフロンのカップに入れて $250\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)、1 hour の条件でリン酸塩を融解した。得られた試料を 10 min 程度乳鉢混合した後、アルミナるつぼに入れ、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)、8 hour の条件で仮焼した。この際、 Al^{3+} の混入を防ぐために Au シートを敷いて仮焼を行った。仮焼後の試料を再び 10 min 程度乳鉢混合し、遊星ボールミル粉碎を行った。乳鉢で粉碎した試料を 45 mL の ZrO_2 ポットに 10 mm 径 ZrO_2 ボール 10 個、5 mm 径 ZrO_2 ボール 50 個を乳鉢粉碎試料とともに入れ、ヘキサン 18 mL を加えて 300 rpm、2 hour で粉碎を行った。装置は Flitsch 製 PULVERISETTE (P-7) を用いた。粉碎試料と分散媒のヘキサンを分離するため、ホットプレートにより大気中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥し、ヘキサンを完全に揮発させた。乾燥試料を約 0.5 g 量りとり、1 ton、1 min の加圧を行い直径 12 mm のペレットに成型した。さらに、本ペレットを Tosei 社製 BMV-280 で真空パッキングし、NPS 社製 CIP 成型機(冷間静水等方圧プレス)を用いて 150 MPa、10 min で等方加圧を行った。アルミナボートに加圧後試料を静置し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)、20 hour で本焼して目的物質を得た。この時仮焼時と同様に Al^{3+} の混入を防ぐため、Pt シートを敷き本焼を行った。上記の焼成には、YAMATO 社製小型マッフル電気炉 FP100 を用いた。

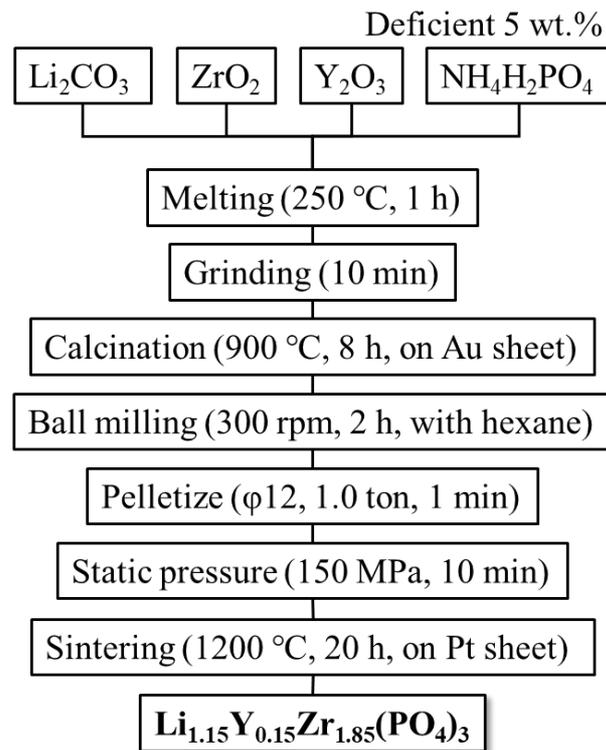


Fig. 2-1 固相法 LYZP 合成フローチャート

2.1.2.固相法による LSZP の合成

NASICON 型固体電解質 LYZP の合成を固相法で行った。Fig. 2-2 に合成手順を示す。

出発物質には Li_2CO_3 、 ZrO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 SnO_2 を用いた。LSZP の合成量は 6.0 g とした。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために、 Li_2CO_3 は 10 wt.% 過剰に加えた。試料をテフロンのカップに入れて 250 °C (5 °C/min)、1 hour の条件でリン酸塩を融解した。得られた試料を 10 min 程度乳鉢混合した後、アルミナるつぼに入れ、600 °C (5 °C/min)、8 hour の条件で仮焼した。この際、 Al^{3+} の混入を防ぐために Au シートを敷いて仮焼を行った。仮焼後の試料を再び 10 min 程度乳鉢混合し、遊星ボールミル粉砕を行った。乳鉢で粉砕した試料を 45 mL の ZrO_2 ポットに 10 mm 径 ZrO_2 ボール 10 個、5 mm 径 ZrO_2 ボール 50 個とともに入れ、ヘキサン 18 mL を加えて 300 rpm、2 hour で粉砕を行った。装置は Flitsch 製 P-7 を用いた。粉砕試料と分散媒のヘキサンを分離するため、ホットプレートにより大気中 80 °C で乾燥し、ヘキサンを完全に揮発させた。乾燥試料を約 0.5 g 量りとり、1 ton、1 min の加圧を行い直径 12 mm にペレットを成型した。さらに、本ペレットを Tosei 社製 BMV-280 で真空パッキングし、NPS 社製 CIP 成型機(冷間静水等方圧プレス)を用いて 150 MPa、10 min で等方加圧を行った。アルミナポートに加圧後試料を静置し、800-1000 °C (5 °C/min)、20 hour で本焼して目的物質を得た。この時仮焼時と同様に Al^{3+} の混入を防ぐため、Pt シートを敷き本焼を行った。上記の焼成には、YAMATO 社製小型マッフル電気炉 FP100 を用いた。

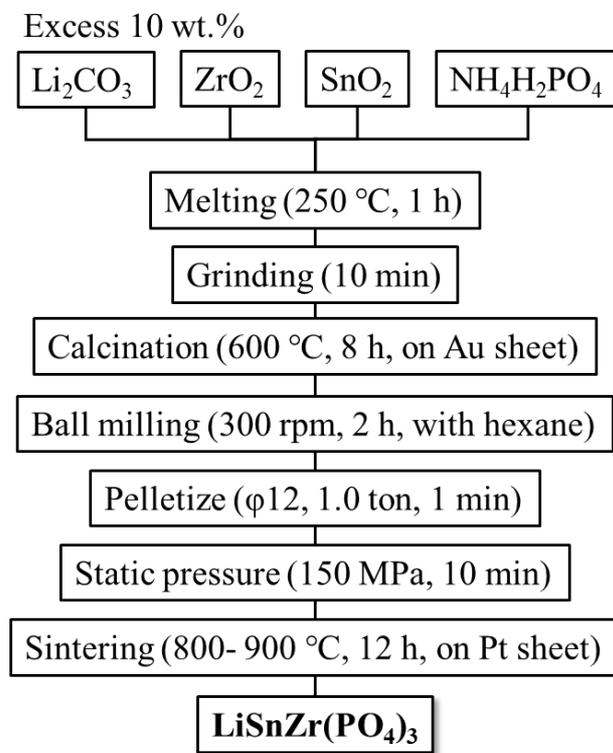


Fig. 2-2 固相法 LSZP 合成フローチャート

2.1.3. 錯体重合法による LZP の合成

NASICON 型固体電解質 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成を錯体重合法により行った。Fig. 2-3 に合成手順を示す。ADVANTEC 社製 RFD260NC で精製した脱イオン水 600 mL を 1 L ビーカーに入れた。ビーカーを、シリコンオイルを入れた Asone 社製オイルバススターラー EOS-200RD に漬け、△型の攪拌子を入れて 60 °C、300 rpm で回転させた。そこにキレート剤であるクエン酸(CA)とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を加えて、1 時間攪拌した。キレート剤は CA のみの場合も検討した。EDTA は塩基性条件でしか溶解しないため、 NH_3 aq. を少量ずつ 50 mL 添加した。10 min 攪拌し、十分水溶液が透明になったことを確認した後、金属塩である LiNO_3 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を所定の量ゆっくりと投入した。金属塩の秤量には、プラスチック製の薬さじを用いた。リン源となる $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ はこの時点では加えず、後述するタイミングで投入した。これは Zr 塩とアンモニア塩が水中で沈殿物を形成するためである。エチレングリコール(EG)を加える場合は、この段階で加えた。生成する ZrO_2 をなるべく溶解させるために H_2O_2 aq. を加えた。金属イオンがキレート剤と錯体を形成する時間を確保するため、塩と過酸化水素水を投入後、2 hour 攪拌を続けた。ビーカー内の水溶液が透明もしくはそれに近いことを目視で確認した後、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を少しずつ加えた。間を置かずに、オイルバスの温度を 105 °C に上昇させ、水分を揮発させつつ錯体重合を進行させた。

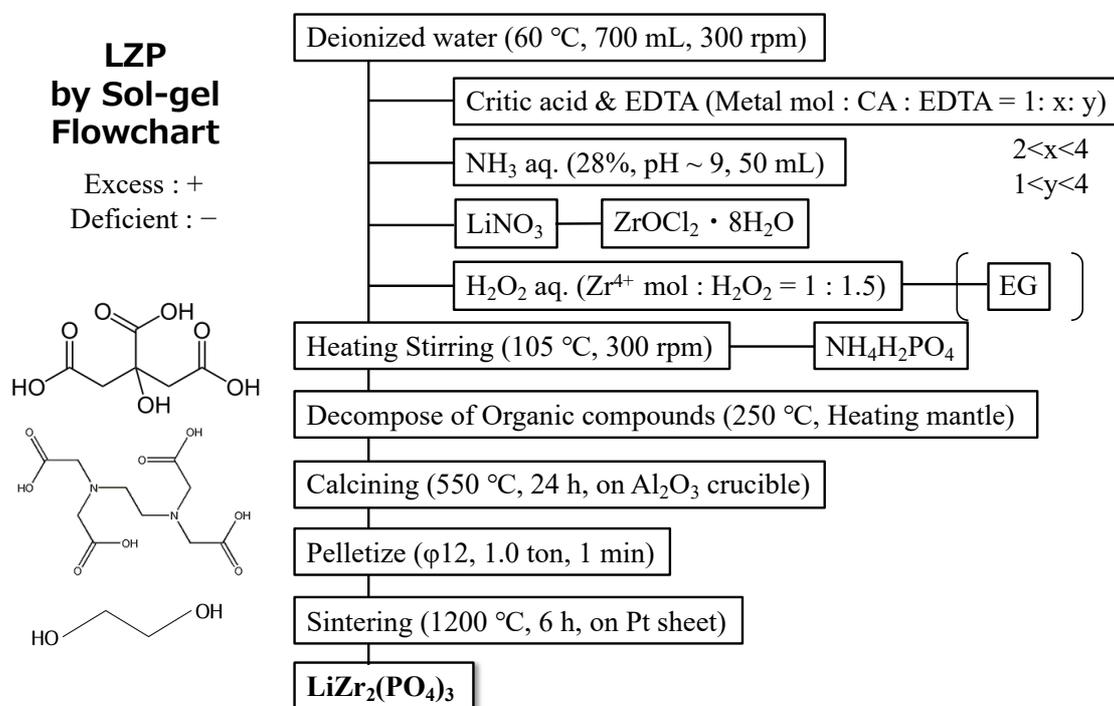


Fig. 2-3 錯体重合法による LZP 合成フローチャート

6 hour 程度温度を保持した後、得られたゲル状の茶褐色の物質から攪拌子を取り出し、ビーカーごと Asone 社製マントルヒーター HB1000T の中に入れ、250 °C で 3 hour、400 °C で一晩加熱し、有機物を分解した。分解後得られた黒色の粉末前駆体を乳鉢で粉碎し、Al₂O₃ のるつぼに移し替え、YAMATO 社製小型マッフル炉 FP100 で 550 °C、24 hour 焼成した。以上の実験で得られた茶色の粉末を、再度乳鉢粉碎し、約 0.3 g 量りとり φ12 mm のペレットで 1 ton、1 min の条件で加圧一軸成型を行った。ペレットを Al₂O₃ ボートに静置し、MOTOYAMA 社製 Super Burn S6 で 1200 °C、6 hour 焼成することで目的物質を得た。この時 Al³⁺ の混入を防ぐため、Pt シートを敷き焼成を行った。また、ほとんどの作業を安全のためドラフト内部で行った。Fig. 2-4 に実験器具と実験の様子を示す。左図の pH メーターは HORIBA 製作所製 pH メータ D-51 であり、適宜溶液の pH を測定した。



Fig. 2-4 オイルバススターラーと 1 L ビーカーとマントルヒーターでの分解

2.1.4. 錯体重合法による LSZP の合成

NASICON 型固体電解質 $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ の合成を錯体重合法により行った。Fig. 2-5 に合成手順を示す。ADVANTEC 社製 RFD260NC で精製した脱イオン水 600 mL を 1 L ビーカーに入れた。ビーカーを、シリコンオイルを入れた Asonex 社製オイルバススターラー EOS-200RD に漬け、△型の攪拌子を入れて 60 °C、300 rpm で回転させた。そこにキレート剤であるクエン酸(CA)とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を加え、1 時間攪拌した。キレート剤は CA のみの場合も検討した。EDTA は塩基性条件でしか溶解しないため、 NH_3 aq. を少量ずつ 50 mL 添加した。10 min 攪拌し、十分水溶液が透明になったことを確認した後、金属塩である LiNO_3 、Zr 塩($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ または $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を所定の量ゆっくりと投入した。金属塩の秤量には、プラスチック製の薬さじを用いた。リン源となる $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ はこの時点では加えず、後述するタイミングで投入した。これは Zr 塩とアンモニア塩が水中で沈殿物を形成するためである。エチレングリコール(EG)を加える場合は、この段階で加えた。さらに生成する ZrO_2 および SnO_2 をなるべく溶解させるために H_2O_2 aq. を加えた。金属イオンがキレート剤と錯体を形成する時間を確保するため、塩と過酸化水素水を投入後、2 hour 攪拌を続けた。ビーカー内の水溶液が透明もしくはそれに近いことを目視で確認した後、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を少しずつ加えた。

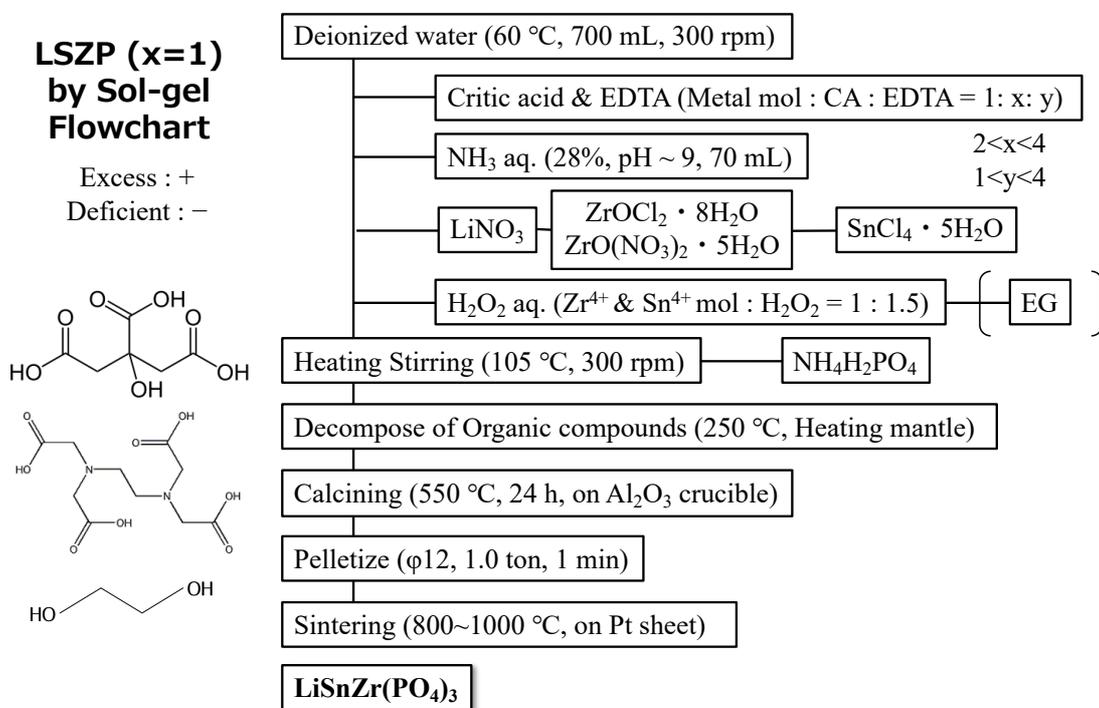


Fig. 2-5 錯体重合法による LSZP の合成フローチャート

間を置かずに、オイルバスの温度を 105 °C に上昇させ、水分を揮発させつつ錯体重合を進行させた。6 hour 程度温度を保持した後、得られたゲル状の茶褐色の物質から攪拌子を取り出し、ビーカーごと Astone 社製マントルヒーター HB1000T の中に入れ、250 °C で 3 hour、400 °C で一晩加熱し、有機物を分解した。分解後得られた黒色の粉末前駆体を乳鉢で粉砕し、Al₂O₃ のるつぼに移し替え、YAMATO 社製小型マッフル炉 FP100 で 550 °C、24 hour 焼成した。以上の実験で得られた茶色の粉末を、再度乳鉢粉砕し、約 0.3 g 量りとり φ12 mm のペレットで 1 ton、1 min の条件で加圧一軸成型を行った。ペレットを Al₂O₃ ボートに静置し、YAMATO 社製 FP100 で 800-1000 °C、6 hour で焼成することで目的物質を得た。この時 Al³⁺ の混入を防ぐため、Au シートを敷き焼成を行った。また、ほとんどの作業を安全のためドラフト内部で行った。

2.1.5. 固体電解質-正極活物質共焼成体の作製

Fig. 2-6 に共焼成電極の作製手順を示す。LYZP と LFP、LYZP と FePO₄ · 4H₂O、LSZP と LFP を 1:1 (wt.%) の比率で混合し、φ9 mm のペレットで 1 ton、1 min の条件で一軸成型を行った。ペレットを Al₂O₃ ボート上に静置し、所定の温度で 3 hour、Ar 気流下 (100 ml/min) の条件で焼成を行った Al³⁺ の混入を防ぐため、Pt シートを敷き焼成を行った。焼成にはアサヒ理化製作所製カンタル炉とシリコニット炉を用いて行った。いずれの場合も、30 min の Ar 雰囲気置換を行ってから焼成を始めた。

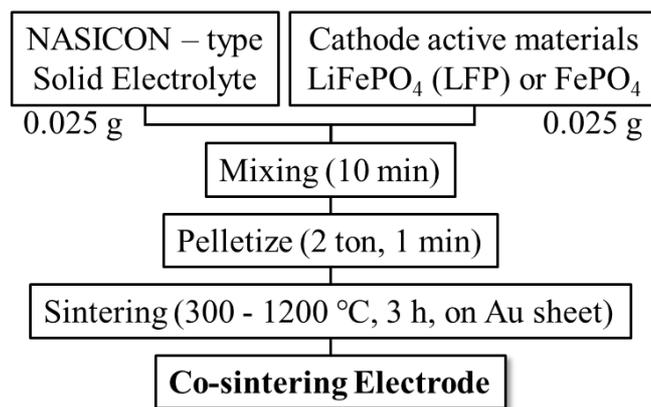


Fig. 2-6 評価用共焼成体作製のフローチャート

2.2. 試料のキャラクタリゼーション

2.2.1. 粉末 X 線回折測定(XRD 測定)

X 線(X-ray diffraction analysis ; XRD)回折測定は、物質を構成している原子の配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。一般的に良質な単結晶を得ることは困難であり、実用上は粉末法がはるかに広く用いられている。試料に X 線を照射すると、ブラッグの条件(1)を満たすときに回折が生じる。回折線は物質の結晶構造と密接に関係しており、回折線のパターンを解析することで試料の同定を行うことができる。

・ブラッグの条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \cdot \cdot \cdot (1)$$

(d :格子面間隔, θ :格子面に対する X 線の入射角及び反射角, λ :X 線の波長)

X 線回折装置の構成は大きく分類して次のような 4 つの部分からなる。

1) X 線発生装置 (X-ray generator):

X 線管球、高圧電源および制御回路からなる。

2) ゴニオメーター (測定器、goniometer):

回折角 2θ を測定する装置で、モーター部及び駆動部分からなる。

3) 計数記録回路 (electronic circuit panel):

検出器、計数回路、記録計などからなる。

4) 制御・演算回路 (control/data processing unit):

測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピュータからなる。

X 線源から放出された X 線は、平行スリットと散乱スリットを通過して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料に照射される。そして、試料からの回折 X 線は受光側スリットである受光スリット、平行スリット、散乱スリットを通り検出器に到達する。代表的な粉末 X 線回折装置の光学系として、特性 X 線源の発散ビームを効率よく利用する集中型光学系、コリメーターを用いた透過型光学系、平行ビーム光学系に大別される。回折のイメージ図と、XRD の装置構成図を Fig. 2-7 に示す[1-3]。X 線管球は、測定の目的に応じ使い分けるべきで、定性分析においては、広い d 範囲を走査し、しかも反射同士の重なりを極力減らす必要がある。両条件を比較的バランスよく満足する Cu 管球が主として用いられる。

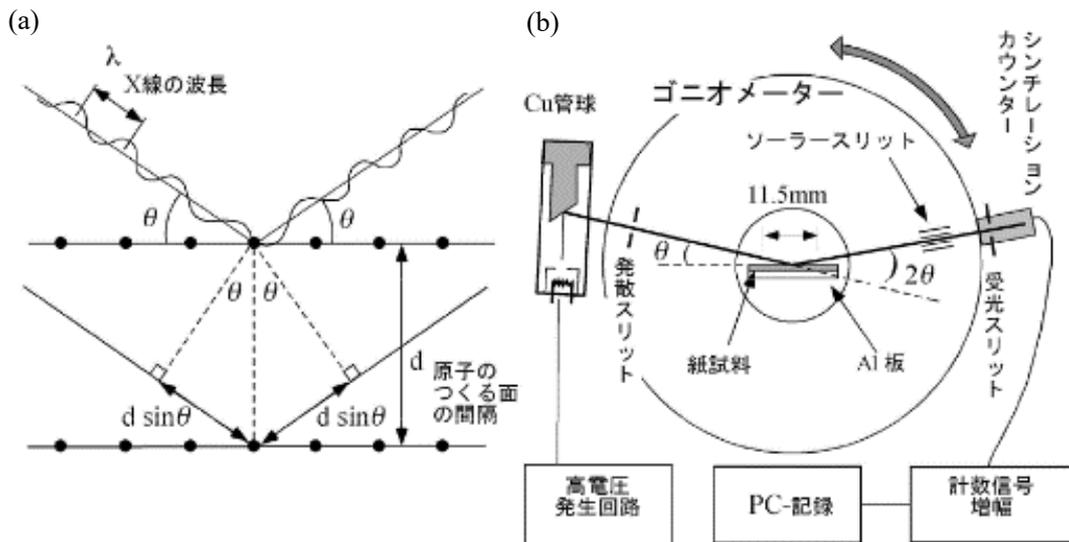


Fig. 2-7 結晶における X 線の回折(a)と回折計のゴニオメーター(b) [1]

本研究では、Bruker AXS 社の D8 Advance を使用した。D8 Advance の X 線源には CuK α 線(X 線管球:封入式)を使用した。測定に際しては、試料の回折ピークの強度再現性を向上させるため、 ϕ 軸(試料固定台)を回転させて測定を行った。測定には、大気中での測定にはガラス試料板を、大気非暴露での測定にはカプトン窓を持つ測定治具と Si 製 X 線無反射試料板を使用した。管電流 40 mA、管電圧 40 kV で測定した。測定時の諸条件を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 D8-ADVANCE における XRD 測定条件

X線源	Cu K α
管電圧 (kV)	40
管電流 (mA)	40
計測器	一次元半導体光速検出器 (LYNXEYE-XE)
測定角 (°)	10-90
スキャンスピード (° /min)	4.1, 12.3
サンプリング幅	0.02°連続スキャン
ϕ 軸回転 (°/min)	360
光学系	Ge(004) 2結晶モノクロメーター (高分解能平行ビーム光学系)

2.2.2.結晶構造解析

合成した試料の結晶構造パラメーターを決定するべく、Coelho 製 TOPAS を用いてリートベルト(Rietveld)解析を行った。粉末 X 線回折パターンは多様な情報を含んでおり、ピーク位置からは格子定数、積分強度からは結晶構造パラメーター(分極座標、占有率、原子変位パラメーター)と電子密度、プロファイルの広がりからは結晶子サイズとマイクロひずみ、混合物中の各相の尺度因子からは質量分率が求まる[4]。リートベルト法は粉末 X 線、中性子線回折パターン全体を対象として結晶構造パラメーターと格子定数を直接、精密化する巧妙な解析法である。リートベルト解析では、全粉末回折パターンに含まれる情報を最大限抽出するため、近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを実測回折パターンに当てはめる。Fig. 2-8 に TiO₂ の回折パターンの解析例を挙げる[5]。下図に示すように、フィッティングを行うことで、構造パラメーターを精密化する。

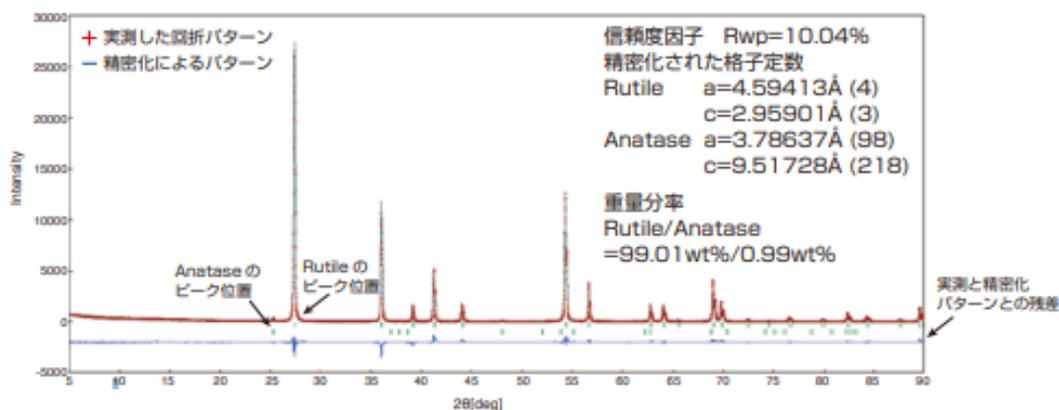


Fig. 2-8 リートベルト解析の例 [5]

リートベルト解析は、RIETAN FP や Z-Rietveld などを用いた解析が一般的であるが、今回の研究では未知構造は扱わず、基本的に菱面体晶(Rhombohedral $R\bar{3}c$ 空間群 167)のみを用いるため、TOPAS を用いた。TOPAS は計算処理時間が非常に早い[6]。本研究では、空間群を設定し、先行研究から参照した格子定数の値を初期値とすることで、リートベルト解析を行い、実測回折パターンから格子定数を求めた。合成した固体電解質 LYZP、LSZP、さらに共焼成を行い不純物相が得られなかった試料に対して NASICON 相の格子定数を求めた。

2.2.3.走査型電子顕微鏡(SEM)

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て走査する。電子線が当たると二次電子や反射電子が得られるので、それを検出器で検出する。SEMには熱電子銃を使用したSEMと電子放出型電子銃を使用したSEM(FE-SEM)がある。本研究ではFE-SEMである(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4800 と熱電子放出型の(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-3400N を用いた。

Fig.2-9 に SEM の構造を示す[7]。

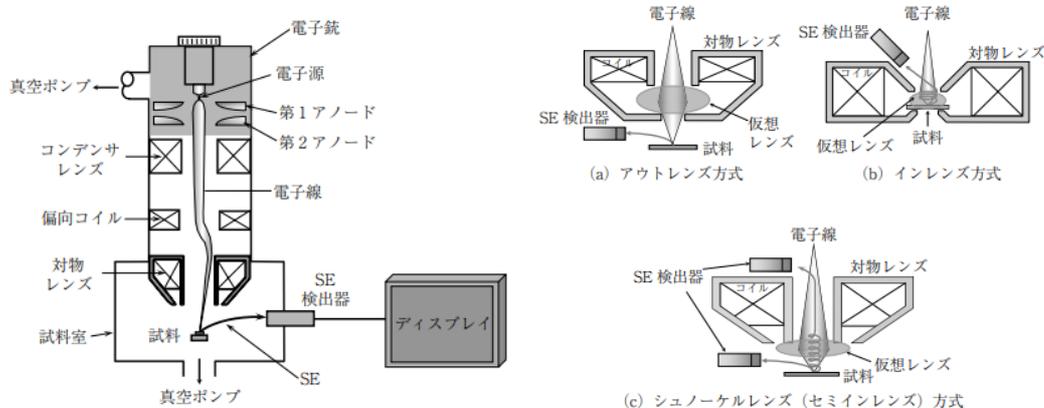


Fig. 2-9 SEM の基本構造図 [7]

また、SEMにはアウトレンズ方式とインレンズ方式、そしてセミインレンズ方式が存在し、S-4800はセミインレンズ方式を採用したSEMである。各種方式の装置断面図を示す。SEMの分解能は、電子源以外に対物レンズの集束性能にも左右され、集束性能は焦点距離が短いほど向上する。試料面をレンズ磁界に近づけると焦点距離が短縮するため、小型試料をレンズ磁界内に配置するインレンズ方式が開発された。しかし、インレンズ方式は鉄などの磁性体材料の観察が困難であったり、試料サイズに制限があったりと制約が大きい。これに対して、試料を対物レンズの下方に配置する方式をアウトレンズ方式と言う。アウトレンズ方式はインレンズ方式より分解能は劣るが、磁性体試料でもレンズ磁界に影響を与えず、大きな試料も観察できるため、試料の制約が小さい。セミインレンズでは磁極が試料側に配置され、磁路の下方にレンズ磁界が発生する。そのため、大きな試料を対物レンズ下部に配置しても、インレンズと同等の短い焦点距離が実現し、対物レンズの焦点距離を短縮することで分解能が大幅に向上する。そして、インレンズで観察できない大きな試料を短い焦点距離で観察できる。

本研究では、観察試料は専用の台にカーボンテープで固定した。導電性のない試料をそのまま観察すると、試料表面上に電荷が蓄積され、異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を起こすため[8]、イオンスパタリング装置で3~5分間ほど金またはカーボン蒸着し、試料表面をコーティングすることで導電性を付与した。本研究では、(株)日立ハイテクサイエンスシステムズ製イオンスパッター E-1010 を用いて、必要に応じて試料へのカーボンスパッターを行った。

2.2.4. エネルギー分散型 X 線分析(EDX)

エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDX)とは、電子線や X 線などの一次線を物体に照射した際に発生する特性 X 線を半導体検出器などのようなエネルギー分散型検出器にて検出し、そのエネルギーと強度から、物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法であり、走査型電子顕微鏡(SEM)や、透過型電子顕微鏡(TEM)などにオプションとして付けられている。

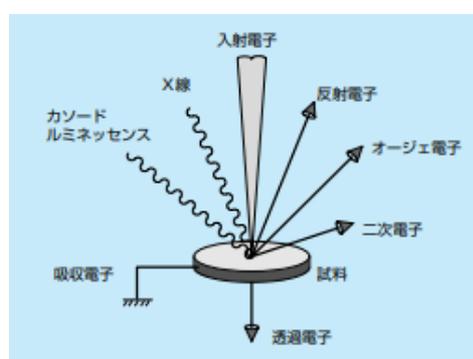


Fig. 2-10 EDX の基本原理 [9]

本研究では、堀場製作所(株)の EMAX ENERGY EX-350 を使用した。EDX の測定原理を Fig.2-10 に示す[9]。電子銃から放出された電子は、試料表面からある深さまで入り込み、各種の電子線や X 線を発生する。X 線分析装置は、特性 X 線を用いて、試料の構成元素分析を行う。入射電子によって、電子殻を構成する電子が原子の外にはじき出されてできる空位に、より高いエネルギー準位にある電子が移る。このとき、過剰なエネルギーが元素特有の X 線(特性 X 線)となって発生する。特性 X 線は、スペクトル上ではピークとして表示される。このほかにも、入射電子は原子核の影響を受け軌道を曲げられた時、エネルギーを失い連続 X 線を発生する。そのスペクトルはバックグラウンドとして表示される。

Fig.2-11 にそのイメージを示す[9-10]。

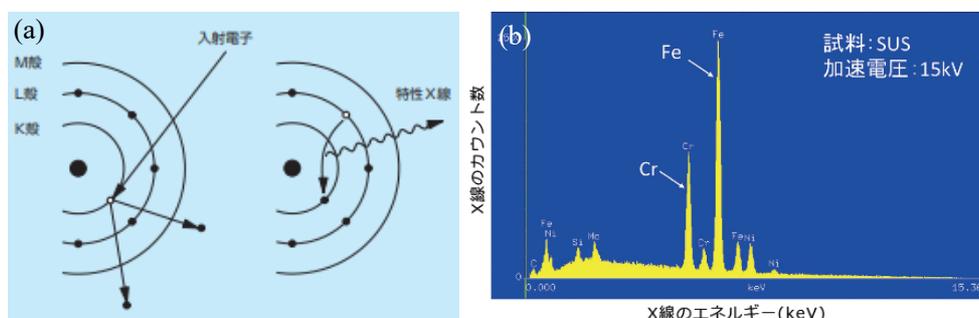


Fig. 2-11 特性 X 線発生原理(a)と EDX におけるスペクトルの例(b) [9]

2.2.5.熱分析

熱分析は「物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の方法の総称」と定義されている。測定する試料の物理的性質により複数の手法に定義されており、熱流差を検出する示差走査熱量測定(DSC)、温度差を検出する示差熱分析(DTA)、質量(重量)変化を検出する熱重量測定(TG)や、発生気体分析(EGA)、熱機械分析(TMA)、動的粘弾性測定(DMA)に大別される[11][12]について詳細を記す。TG-DTA の装置構成の例を Fig.2-12 に示す[13]。

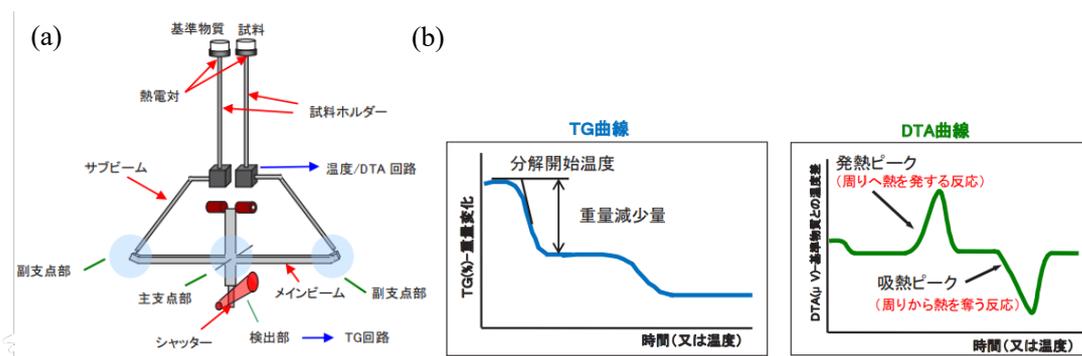


Fig. 2-12 TG-DTA の装置構成例(a)と得られるデータの例(b) [13]

DTA の温度測定には熱電対が用いられている。熱電対は2種類の異なる金属(あるいは合金)からなるワイヤを接合したもので、接点にて温度に応じた起電力が生じる。従って、起電力すなわち電圧を測定することで、物理変化や化学変化に起因する熱変化を基準物質 (Al_2O_3)との温度差として検出することができるものである。TG は試料に温度変化を与えた時の質量変化を測定する手法である。化学変化による脱水、分解、酸化、還元など、また物理変化による蒸発、昇華、吸着、脱離などによる質量変化を測定し、そのため定量性に優れると言える。一般に TG-DTA のように複合的に用いられることが多く、2つの情報から Table 2-2 に示す結果が得られる。

本研究では、Rigaku 製 Thermo Evo Plus 2 を用いて、焼成前の固体電解質-正極活物質の混合粉末の熱特性を調査した。雰囲気は大気下、Ar 気流下(100 ml/min)で、測定パンは Pt 製のものを選定し、室温から 1050 °Cまで 10 °C/min で測定した。

Table 2-2 試料の熱挙動と曲線 [11]

熱挙動	TG	DTA	熱挙動	TG	DTA
熱分解			昇華・蒸発		
燃焼			転移・融解		
酸化			結晶化		
還元			ガラス転移		

2.3 電気化学測定

2.3.1.スパッタリング法による金の蒸着

本研究では、複合材のイオン導電率の測定のために、スパッタリング法によって、固体電解質と複合材表面への金の蒸着を行い、Au 電極を作製した。スパッタリングとは高速に加速したガスイオンがターゲットの表面に衝突し、ターゲットを構成する粒子を叩き出す現象のことである。一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により発生したプラズマ中のスパッタガス正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突しターゲット構成原子をスパッタ粒子として叩き出し、このスパッタ粒子が陽極上に配置された基板に堆積してターゲット材料からなる薄膜を形成するというものである[14]。本研究では、(株)シンク製のプラズマ処理装置 SK-PRO22 をスパッタ装置として改造したものを用いて蒸着を行った。スパッタ装置の設定条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 スパッタ装置の設定条件

出力 (W)	26
雰囲気	Ar
ガス圧 (Pa)	1
成膜時間 (min)	30×2(固体電解質), ×1(共焼成電極)

2.3.2.PEO 固体電解質膜の作成

共焼成電極の電気化学評価に用いる固体電解質として、Poly Ethylene Oxide (PEO)膜[15, 16]を採用した。Fig. 2-13 に作成のフローチャートを示す。

分子量 60 万の PEO 粉末を、Li 塩である Li bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)[17] と 18:1 (mol%)になるようにそれぞれ量りとり、100 mL のアセトニトリルに入れ 24 hour 程度混合・溶解させた。テフロンシャーレに移し替え、ガスフロー容器に搬入した後 N₂ 気流下で 72 hour 静置した。最後に、ガスフロー容器ごと 110 °C、4 hour 真空乾燥させ、逆止弁が作動する状態でグローブボックス内に搬入し、保存した。

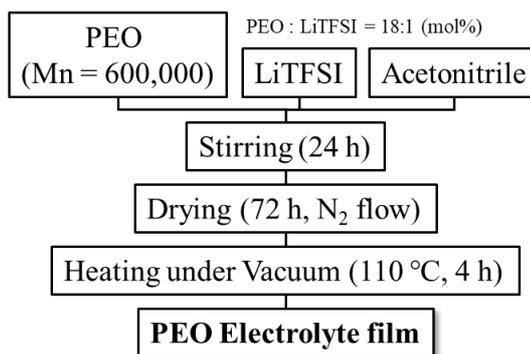


Fig. 2-13 PEO 膜作成フローチャート

2.3.3.電気化学評価セルの作製

本研究では、電気化学的な測定に関して、ラミネートセルを用いて固体電解質の電気化学評価、KP-Solid cell と同型の全固体電池用セルを用いて共焼成電極の電気化学評価を行った。ラミネートセルは研究室で自作した。ラミネートセルの作製手順を以下に記す。ラミネートフィルム(30 mm×30 mm)、タブシーラント(DNP 製)、Ni リード線(50 mm×5 mm)をそれぞれ用意し、4 辺のうち一辺を加熱して閉じた状態でグローブボックス内に搬入した。上述のスパッタリング法で Au ブロッキング電極を両面に付けた固体電解質をセル内部に入れ 4 辺を加熱して閉じ、大気下に搬出した。最後に、FUJIMPULSE 製 FCB-200 脱気シーラーでセル内を真空状態にした。ラミネートセルの構成は Fig.2-14 (a)に示す。

次に、宝泉型の全固体電池用セルの構成を Fig. 2-14 (b)に示す。セル作製の前に、全ての部品を 80 °Cで真空乾燥し、水分の影響を極力排除した状態でグローブボックス内に搬入した。内部は $\phi 10$ mm の筒状となっている。グローブボックス内で Li 箔を $\phi 8$ mm でポンチで打ち抜き、同様に先項の手順で作成した PEO 膜を $\phi 10$ mm で打ち抜いて、下から順に入れた。その後、Au 電極をスパッタした共焼成電極を Au 集電体層が上になるように導入し、蓋をした。Fig. 2-14 (b)のように順番に全固体電池用セルを組み立て、最後にレンチを締め上げた。上記作業に用いた機器は、佐藤真空製ロータリーポンプ、ETTAS AVO-200V 真空乾燥機、美和製作所製グローブボックスである。

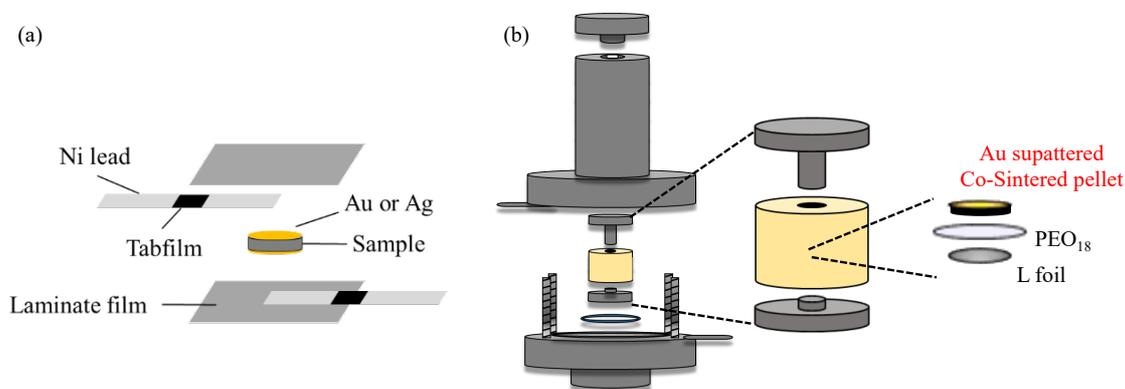


Fig. 2-14 Au 対称固体電解質ラミネートセル図(a)

KP-Solid cell と同型の全固体電池用セルを用いた共焼成電極評価セル図(b)

2.3.4.電気化学インピーダンス測定

電気化学インピーダンス法(Electrochemical Impedance Spectroscopy ; EIS)は、セラミックス系固体電解質の抵抗をバルク抵抗、粒界抵抗、固体電解質と電極間の電荷移動抵抗の成分にそれぞれ分離することができるため、有用である[18-19]。バルク抵抗とは粒子バルク内に由来する抵抗、粒界抵抗とは粒子と粒子の接触界面(粒界)に由来する抵抗のことである。イメージ図を Fig.2-15 (a)に示す[20]。これらの成分の緩和時間の大小関係はバルク < 粒界 < 電荷移動であるため、インピーダンスを測定すると高周波側からバルク、粒界、電荷移動の順に半円が現れることが経験的に知られている。また、各容量成分 C の値をそれぞれ C_b 、 C_{gb} 、 C_{ct} とすると、これらの値は経験的に $C_b=10^{10-12}$ F、 $C_{gb}=10^{10-9}$ F、 $C_{ct}=10^{10-6}$ F であることが知られている。本研究では EIS 法を用いて、固体電解質と共焼成電極の抵抗を調べた。

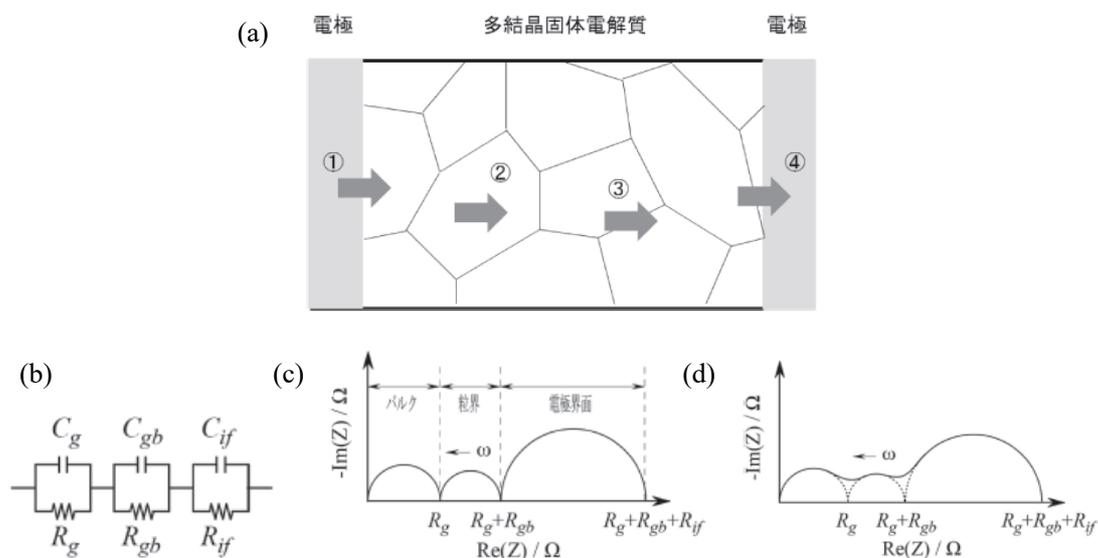


Fig. 2-15 (a)固体電解質内部の抵抗成分(b)等価回路図(c)理想的なナイキストプロット
(d)緩和過程が重複する実際のプロット[20]

Fig. 2-15 (c)はナイキストプロットと呼ばれ、横軸 $\text{Re}(Z)$ が抵抗率の実部、縦軸 $\text{Im}(Z)$ が抵抗率の虚部(負)で描かれている。ナイキストプロットで観測された Au 電極のブロッキングによるスパイクと実軸との交点を試料の全体抵抗として抵抗値を求め、次式を用いて導電率の値を算出した。 $\sigma = t / S \times R \dots(4)$ (σ : 導電率 [S cm^{-1}]、 t : 試料厚み [cm]、 S : 電極面積 [cm^2]、 R : 抵抗値 [Ω]) 本実験では、Solartron 社製ポテンシヨ/ガルバナスタット Solartron 1287 と、同社製インピーダンスアナライザ(FRA) Solartron 1260 を使用した。条件は電圧 10 mV、周波数範囲 1 MHz – 0.05 Hz で、各温度で測定を行った。

2.3.5.サイクリックボルタンメトリー

ポテンシヨ・ガルバナスタットは試料電極(作用電極 : WE)の電気化学反応を制御し、その電位・電流を測定する装置である。ポテンシヨスタットは電極の電位を電解質の状態によらず任意に規制する。ガルバナスタットは電極を流れる電流を制御して電気化学反応速度を任意に規制する装置である[21, 22]。Fig. 2-16 に基本的な測定構成例を示す。

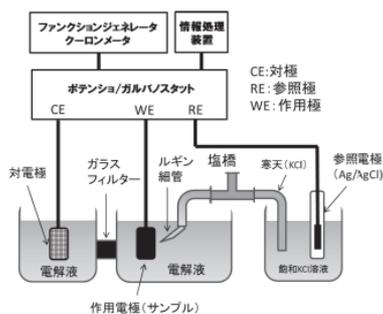


Fig. 2-17 電気化学測定の基本的な構成例 [22]

ポテンシヨ・ガルバナスタットを用いて様々な電気化学測定を行える。その一つにサイクリックボルタンメトリー(CV)がある。CVは測定が比較的簡便に行え、また、電極反応の初期診断法として有用であると知られる[23, 24]。具体的には、可逆反応が期待される作用電極に対し、対電極と参照電極を用意し、ポテンシヨスタットにより電位制御することで電位走査を行い、電流値を記録する。掃引速度により結果の波形が変わることが知られている。Fig. 2-18 にその例を示す[23]。

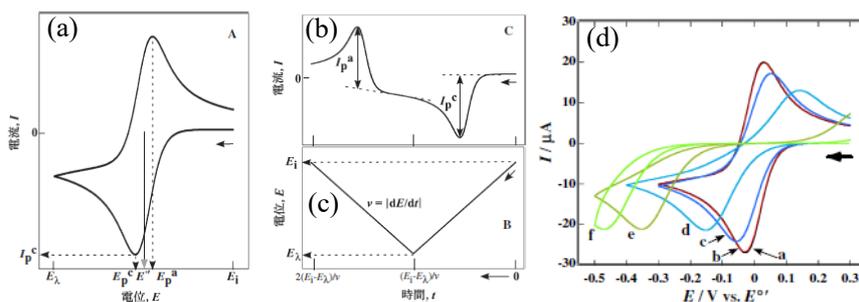


Fig. 2-18 CV で得られる電流-電位曲線(a)電流-時間曲線(b)電位-時間曲線(c) 電位掃引速度を変えた時のプロファイル 早いほどシフトする(d) [23]

本研究では、掃引速度を 1.0 mV/s とした。固体電解質内に参照電極を挿入することが不可能であるため、対極 Li を参照と仮定し、60 °C で共焼成電極の活性を観察した。

2.4.使用試薬

本研究にて用いた試薬を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 使用試薬リスト

使用試薬	純度(%)	試薬メーカー
Li_2CO_3	99.00	(株) ナカライテスク
ZrO_2	99.00	(株) 東ソー
Y_2O_3	99.99	(株) 和光純薬工業
SnO_2	99.90	(株) 高純度化学研究所
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	99.00	(株) ナカライテスク
LiNO_3	98.00	(株) ナカライテスク
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99.00	(株) ナカライテスク
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.00	(株) キンダ化学
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98.00	(株) ナカライテスク
LiFePO_4	-	(株) 宝泉
$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97.00	(株) Sigma-Aldrich
Critic acid	99.00	(株) ナカライテスク
EDTA	99.00	(株) ナカライテスク
Ethlene glycol	99.00	(株) ナカライテスク
NH_3 aq. 28 %	-	(株) ナカライテスク
H_2O_2 aq. 30 %	-	(株) ナカライテスク
Hexane	95.00	(株) ナカライテスク
Ethanol	99.00	(株) ナカライテスク

2.5.第2章引用文献

- [1] 鈴木 和博, 紙の地球科学的編年, 名古屋地学, 74, 1, (2012).
- [2] 田淵 雅夫, 結晶と X 線回折(実践編), 応用物理学会結晶工学分科会結晶工学スクールテキスト第 8 版, 1, (2006).
- [3] 大淵 敦司, 第 2 章 粉末 X 線回折データを測定する, 粉末 X 線解析の実際 第 3 版, 朝倉書店, 18, (2021).
- [4] 泉 富士夫, 第 8 章 リートベルト法, 粉末 X 線解析の実際 第 3 版, 朝倉書店, 130, (2021).
- [5] 三井化学分析センター(株), リートベルト法による結晶構造解析, mcanac 技術資料, (2021).
- [6] 山内 剣, 有機粉末構造解析をはじめよう! (6) 実験室系の粉末回折データを用いた構造解析, 日本結晶学会誌 53, 307, (2011).
- [7] 渡邊 俊哉, 走査電子顕微鏡の原理と応用(観察, 分析), 精密工学会誌, 77, 11, 1021, (2011).
- [8] 田川 高司, SEM 用試料における導電処理(1), 電子顕微鏡, 19, 2, 128, (1984).
- [9] JEOL, 田中 通義, SEM 電子顕微鏡 A~Z SEM を使うための基礎知識, JEOL 走査電子顕微鏡 基本用語集 (2021).
- [10] 新井 重俊, 軽元素用液体窒素レス半導体 X 線検出器, *Readout HORIBA Technical Reports*, 14, 71, (1997).
- [11] 津越 敬寿, 入門講座 熱分析, ぶんせき, 12, 567, (2017).
- [12] 神戸 博太郎, 機器・分離分析入門講座 熱分析, *JAPAN ANALYST*, 20, 236, (1971).
- [13] 日鉄テクノロジー株式会社, 熱重量・示差熱同時測定(TG-DTA)の紹介, *Technical Report*, HRM-1605-1, (2021).
- [14] 伊藤 弘高, 2. スパッタリング法による DLC 薄膜の作製, *J. Plasma Fusion Res.*, 92, 6, 454, (2016).
- [15] 富永 洋一, 総説 固体高分子電解質を基幹物質とするブレンド・コンポジット材料, 日本ゴム協会誌, 85, 3, 93, (2013).
- [16] Gerrit Homann, Lukas Stolz, Jijeesh Nair, Isidora Cekic Laskovic, Martin Winter & Johannes Kasnatscheew, *Sci. Rep.*, 10, 4390, (2020).
- [17] 石川 正司, 総説 リチウム二次電池の電解液開発動向, *GS Yuasa Technical Report*, 15, 2, 1, (2018).
- [18] 板垣 昌幸, 総論 電気化学インピーダンス(1), *Electrochemistry*, 78, 9, 783, (2013).
- [19] 板垣 昌幸, 6 ファラデーインピーダンス, 電気化学インピーダンス法第2版 原理・測定・解析, 丸善出版, 105, (2011).
- [20] 雨澤 浩史, チュートリアル電気化学測定法 第 9 シリーズ「固体電解質の基礎と測定法 1」-固体電解質の特性評価-, *Electrochemistry*, 85, 3, 151, (2017).
- [21] 著 K. B. Oldham, J. C. Myland, A. M. Bond, 訳大坂 武男, 岡島 武義, 松本 太, 北村 房男, 10 電極の分極, 電気化学-基礎と応用-, 東京化学同人, 105, (2015).
- [22] 福泉 敦尚, ポテンショ・ガルバノスタットの動作原理と使用にあたり知っておきたいこと, 表面技術, 68, 5, 270, (2017).
- [23] 岡島 武義, チュートリアル電気化学測定法 第 4 回 電気化学測定法の基礎(1)-サイクリックボルタンメトリー-, *Electrochemistry*, 81, 8, 655, (2013).
- [24] 佐藤 祐一, 大澤 康彦, チュートリアル電気化学測定法 第 2 回 二次電池の基礎と計測法 その 2 電池材料および電池性能の具体的評価法, *Electrochemistry*, 82, 11, 1017, (2014).

第 3 章

結果・考察

3.結果・考察

3.1.NASICON 型固体電解質の合成

3.1.1.LYZP の固相法による合成

固相法で、かつ遊星ボールミル粉砕を行った場合の LYZP の合成結果について記す。Fig. 3-1 に 1200 °C で焼成した試料の X 線回折パターンを示す。比較のため、ボールミル粉砕処理を行わなかった場合のパターンも記載した。

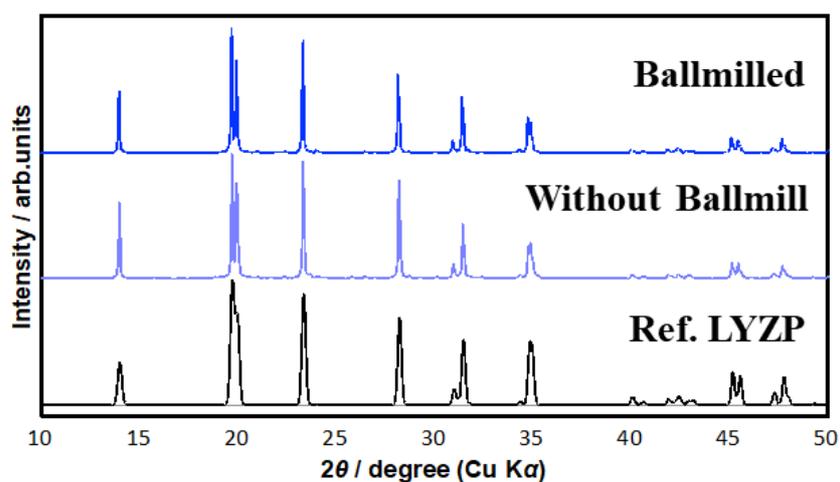


Fig. 3-1 合成した LYZP の X 線回折パターン

いずれの場合でも先行研究[1]とほとんど一致した回折パターンが得られた。また、LYZP の合成では代表的な不純物である YPO_4 などが観察されることが多い[2]が、その他の副生成物も含めた不純物相は、観察されなかった。Fig. 3-2 に YPO_4 の強いピークが見られる 26° 付近の拡大図を示す。

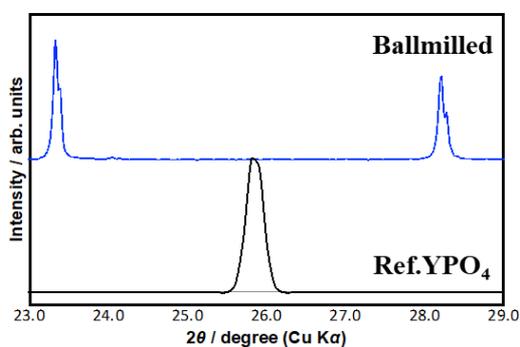
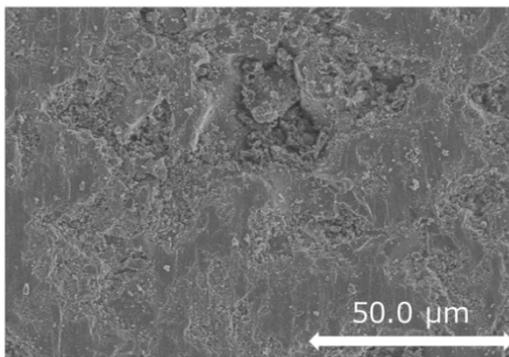


Fig. 3-2 Fig. 3-1 のボールミル試料の X 線回折パターン拡大図

次に、LYZP ペレットを破断面の SEM 画像を Fig. 3-3(a, b)に示す。(a)がボールミル無しの試料で(b)が処理した試料である。ボールミル処理を施していない試料は焼結に伴う粒子成長とネッキングが観察されなかった。一方で、ボールミル処理をした試料は空隙が多く確認されるものの、よく焼結していることが分かった。Zr⁴⁺の拡散は他の構成元素と比較して、1200 °Cでもかなり遅いと考えられるので、ボールミル処理による前駆体試料の粒径制御の効果が顕著に得られたと考えられる。ボールミル処理をした試料の EDX による元素分布図を Fig. 3-4 に示す。EDX のスペクトルでは、Zr : Lα 2.042 keV, P : Kα 2.013 keV と Zr と P がかなり近い位置に観察されるため[3]、正確に分離することは不可能である。そのため、Zr と P は殆ど同じ位置に同じ強度のピークが得られた。ドーパントである Y³⁺は粒界への偏在など確認されず、均一に分散していることが分かった。これらの結果より、Li を除いて組成通りの LYZP が合成できていると考えられる。

ボールミルなし(a)



ボールミル 300 rpm, 2 h, hexane (b)

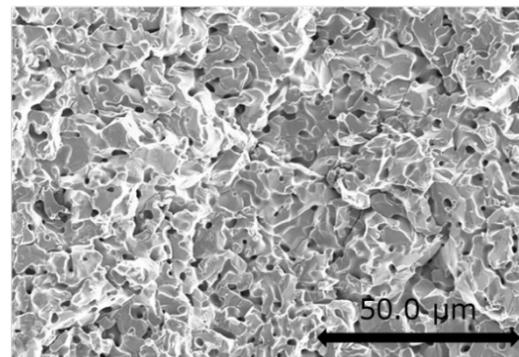


Fig. 3-3 LYZP ペレット破断面の SEM 画像 倍率×1.0 k

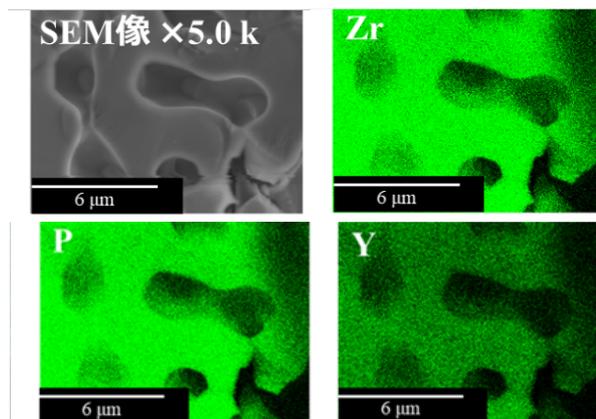


Fig. 3-4 ボールミル処理をした LYZP 破断面の元素マッピング

次に、2種の方法で合成した固体電解質のLi⁺導電率をEISにより25℃で評価した。ナイキストプロットおよび5000 Ωcm付近の拡大図を2つの結果をFig. 3-5(a), (b)に示す。ボールミル処理を施した試料は抵抗が小さいことが分かった。LYZP等のZr系NASICONではバルクの導電率が低いことからバルクと粒界の緩和過程がかなり重なることが知られており[4]、対応する円弧の分離が難しいため、ブロッキング挙動を示す低周波領域のスパイクと実軸の交点を全導電率としてみなす。2つの円弧をここでは1つとみなし、円弧の緩和周波数を比較すると、ボールミル処理無しの試料では125 kHzと処理ありの200 kHzがほとんど一致した。さらに、ブロッキング挙動のスパイクの始点である無しの158 Hzとありの158 Hzもほとんど一致した。緩和周波数から、処理の有無に関係なく同じ材料であることが示唆された。しかしながら形態が大きく異なり、抵抗にも大きな差異が見られた。以上から、抵抗低下の原因は不純物の消失などではなく、単純な粒子および粒子間の形態変化によるものだと考えられる。粒径の増大とネッキングの増加が、バルクと粒界の2つの抵抗を同時に低下させたと考えられる。Fig. 3-1の回折パターンのTOPASによりリートベルト法を用いて算出した格子定数と、相対密度、全導電率をTable 3-1に示す。

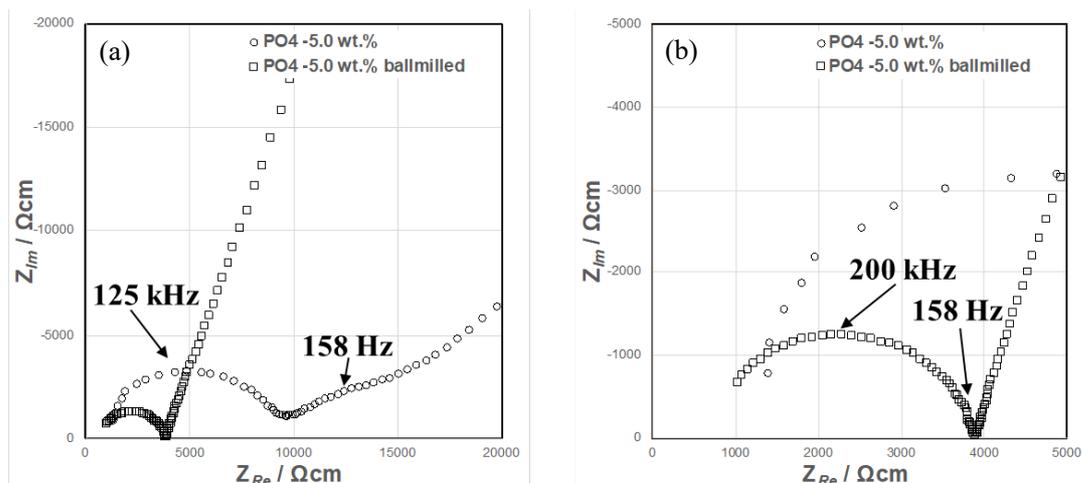


Fig. 3-5 Au ブロッキング電極での EIS 結果 (a) 全体像と(b) 拡大図

○: ボールミルなし □: ボールミルあり

Table 3-1 格子定数、理論密度、導電率の関係

	格子定数		理論密度 / gcm ⁻³	実測密度 / gcm ⁻³	相対密度 (%)	導電率 / Scm ⁻¹
	a / Å	c / Å				
Reference	8.87272	22.15783	3.1326		75.0	1.50 × 10 ⁻⁵
Without milling	8.886(14)	22.161(5)	3.1395	2.2352	71.2	2.20 × 10 ⁻⁶
With milling	8.886(13)	22.161(5)	3.1361	2.3275	74.2	1.38 × 10 ⁻⁵

ボールミル処理を施した試料のナイキストプロットと $-60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ までのアレニウスプロットを Fig. 3-6(a), (b)に示す。算出された格子定数とナイキストプロットから求めた導電率は、先行研究[2]とほとんどが一致していることが分かった。また、先行研究では活性化エネルギー $E_a = 0.40\text{ eV}$ であり、活性化過程に要するエネルギーもほとんど一致していた。先行研究はLYZPを、クエン酸を用いた液相法で合成している。したがって、液相法で合成したZr系NASICONと同等の電気化学的性能を得るには、固相法ではボールミル処理による焼成前試料の粒子粉碎が不可欠であることが示唆された。以上から、先行研究と比較してもほとんど遜色ないLYZPが単相で得られたと結論づけられる。

後のセクションで示すLFPおよび FePO_4 との共焼成においては、ボールミル処理を行った本方法で合成したLYZPを用いた。また、本条件を参考にLSZPの固相法による合成を行った。

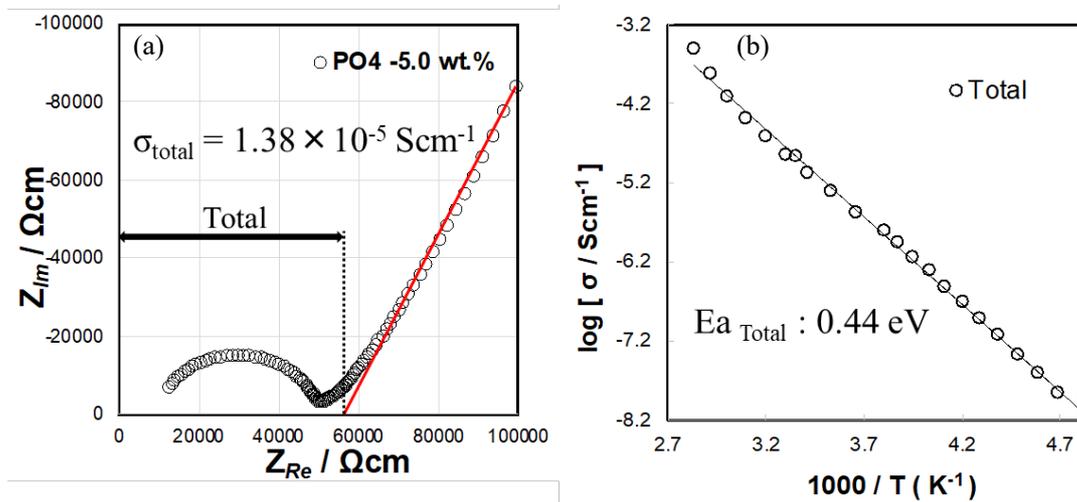


Fig. 3-6 25 °Cでのナイキストプロット(a)とそのアレニウスプロット(b)

3.1.2.LZP の錯体重合法を用いた合成の再現

LZP の錯体重合による再現実験の X 線回折パターンを Fig. 3-7 に示す。LZP の合成は、P 源である $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を 5 wt.% 欠損組成で行った。

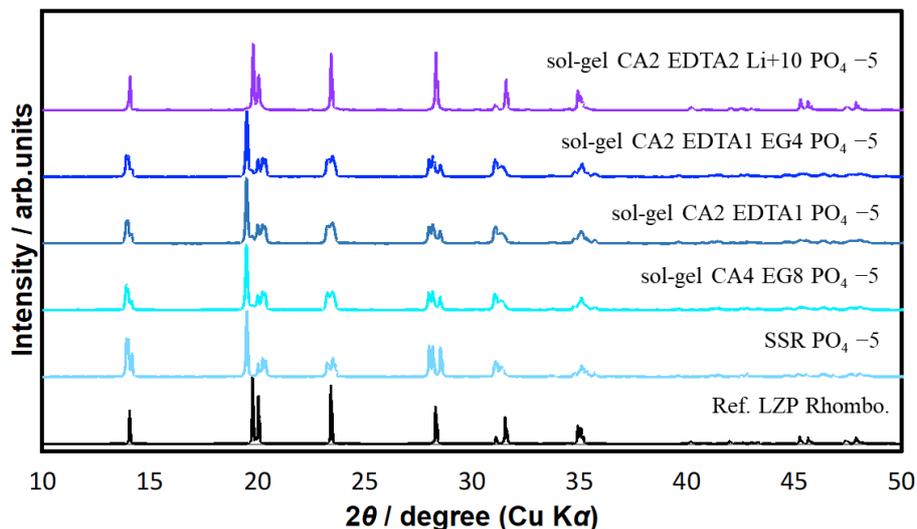


Fig. 3-7 各手法で合成した LZP の X 線回折パターン

自身の学士論文[5]にて報告した、固相法で合成した LZP の X 線回折パターンを SSR PO_4-5 として示した。X 線回折測定の結果、LZP は高温相である菱面体晶ではなく、低温相である三方晶が単相の状態を得られた。1 章で示したように、固相法では LZP は室温では三方晶で得られることが知られている[6]。そこで、錯体重合の条件を変えて合成を順に行った。

金属イオンに対して CA4 モル等量、EG を CA に対して 8 モル等量加えた合成では、固相法の結果とほとんど差異が見られず、三方晶 LZP が得られた。EG を加えた場合、水溶液が白濁する場合があります、硝酸リチウムとの反応によりシュウ酸塩沈殿物が生成したと考えられる。また、錯体重合法に用いたキレート剤であるクエン酸はアルカリ金属と相性がよく、反対に重金属イオンとキレートを形成するのは困難でかなりの時間を要する。先行研究[6]では Zr 錯体をより安定かつ短時間で形成するために、EDTA を使用していたため、本研究でもそれに倣い CA と EDTA の複合キレート剤を用いた。先行研究どおりの比率である CA を金属イオンに対して 2 モル等量、EDTA を 1 等量加えた場合の X 線回折パターンを CA2 EDTA として示す。

20° 付近に菱面体晶と考えられるピークが小さく確認されたが、主相は三方晶となった。これに EG を 4 モル等量加えた場合もほとんど変化はなかった。これは Zr が酸化物である ZrO_2 などとして存在しているためと考え、EDTA の量を増やすことを試行した。さらに、Li 揮発の影響を鑑みて硝酸リチウムを 10 wt.% 過剰に加えた。

CA2 モル等量 EDTA2 モル等量加え、さらに Li^+ 過剰組成で合成した LZP の X 線回折図を Fig. 3-7 および Fig.3-8 の最上部に示す。菱面体晶 LZP の単相が得られた。菱面体晶が単相で得られた原因を探るべく、出発物質の比率を変えて 2 回合成を行った。結果を Fig. 3-8 に示す。P 源である $NH_4H_2PO_4$ を欠損させず所定の量加えた場合の回折図を CA2 EDTA2 Li+10 として示す。菱面体晶と三方晶がどちらも確認された。さらに Li を過剰に加えない場合の合成回折図を CA4 EDTA 4 PO_4 -5 として示した。こちらに関しても P 源の量を変えない場合の結果とほとんど同じであった。また、キレート剤をそれぞれ金属イオンに対して 4 モル等量と過剰に加えたが顕著な変化は見られなかった。

以上から、Zr 系 NASICON の錯体重合による合成では EDTA が不可欠であることが分かった。さらに、 Li^+ 源を過剰に加えた場合に菱面体晶単相が確認された理由として、1200 °C という高温焼成中での Li の揮発による組成ずれを防げたためだと考えられる。先行研究[6]では Powder Bed 法にて揮発を抑制している。秩序-無秩序転移で相転移する LZP[7]はこれまでに行った Li の組成制御が不可欠であると考えられる。さらに Li 源と P 減の量を変えて合成した試料の回折図から、Li と P の量の制御が LZP には必須であると分かった。LZP は Li^+ が小さいことに起因した、骨格に与える歪みの影響が大きいと考えられ、歪みによる相転移を抑制する必要があるためである[6][8]。また、P が骨格に与える歪みについては不明であるが、趣旨とずれるためこれ以上の議論は避けた。これらの X 線回折パターンでの情報を参考にして、LSZP の錯体重合法による合成を行った。

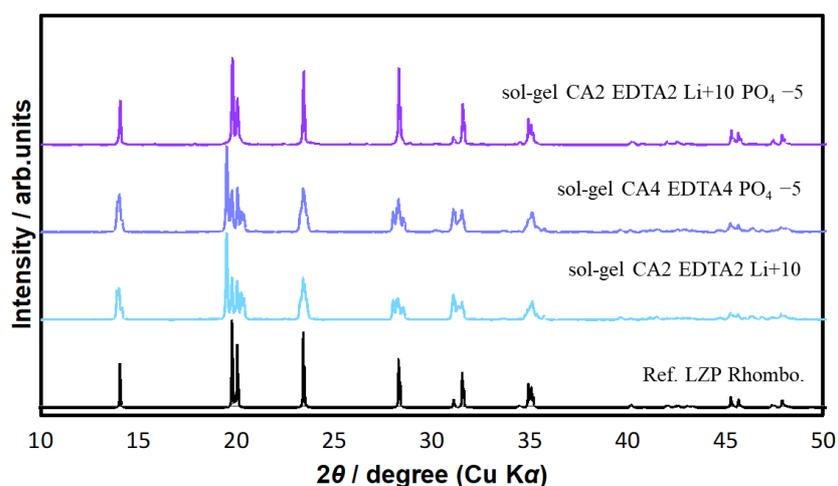


Fig. 3-8 CA-EDTA 系の出発物質比率を変えた LZP の X 線回折パターン

3.1.3.LSZP の固相法による合成

LYZP の合成を参考にし、出発物質の比率を変えて合成を行った。LSZP を化学量論的な比率(組成を変化させない)で合成した試料の X 線回折図を Fig. 3-9(a), (b)に示す。下部に黒の実線で示したグラフは、先行研究[9]データから VESTA[10]を用い自身で計算した回折パターンであり、以降 Calc. $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ として示す。また、最も代表的な不純物である SnO_2 のパターンをその上に示す。固相法による合成の結果、主相として菱面体晶の LSZP が得られた。結晶性は 900°C で劇的に向上し、 800°C では比較的ブロードな反射が観測された。最大ピークの強度比(Fig. 3-9 (a))では一見菱面体晶 LSZP の単相のように思われるが、回折図の拡大図(Fig. 3-9 (b))ではかなりの少量ではあるが、 SnO_2 の反射が観測された。さらに、 SnO_2 よりも弱い同定不可能な反射がいくつか観測された。これらの反射に関して、考えうるのは LSZP の三方晶や Sn もしくは Zr とリン酸の不純物等が考えられる。 SnO_2 は安定な材料であり、硝酸などの酸による溶解がほとんどできないことや、Zr 系 NASICON の合成における一般的な不純物は ZrP_2O_7 であることを踏まえると、Sn が関与した不純物であることが示唆される。高温 XRD 測定などを行うことで相転移に起因するものかどうか明らかにすることができるが、本研究では室温での XRD 測定のみしか行っていない。いずれにせよ、本研究の指針は SnO_2 を生じない合成であるので、ここでは不明不純物に関してはこれ以上議論しない。

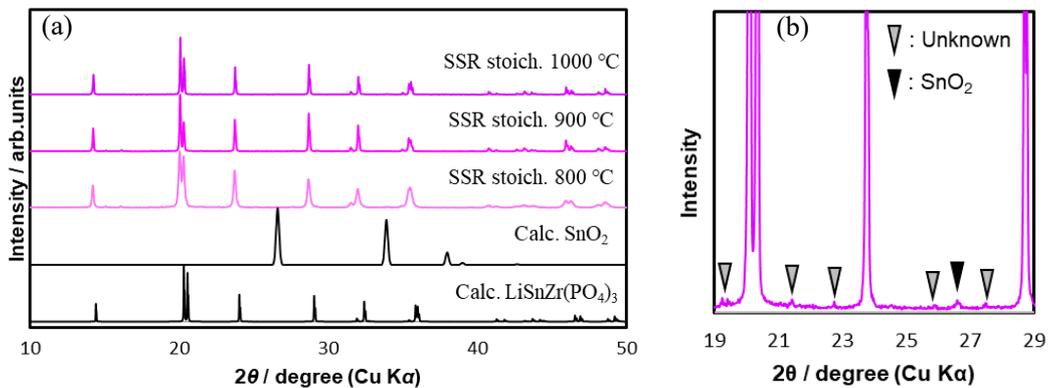


Fig. 3-9 800, 900, 1000 °Cで焼成した固相法 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °Cの X 線回折パターン拡大図(b)

次に、Li 揮発の影響を調べるべく、Li 源を 10 wt.%過剰に加えて合成を行った試料の X 線回折パターンを Fig. 3-10 (a), (b)に示す。Li 過剰にしたことによる変化は観測されず、主相の反射と不純物の反射の強度関係も全く変化しなかった。

次に、LYZP の例に従い P 源を欠損状態で合成した場合のパターンを Fig. 3-11 に示す。P 源を 5 wt.%欠損させ合成した試料では、先ほどまで見られた不明な不純物相が完全に見られなくなり、代わりに SnO₂ の反射が顕著に見られた。また、主相の菱面体晶の反射の強度が組成を変えない化学量論で合成した場合と Li 過剰組成の場合に比べ低下した。

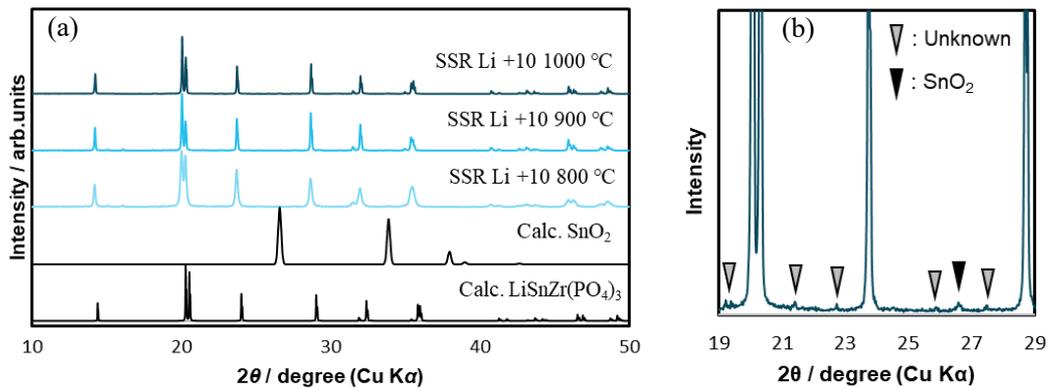


Fig. 3-10 800, 900, 1000 °Cで焼成した固相法 Li 過剰 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °Cの X 線回折パターン拡大図(b)

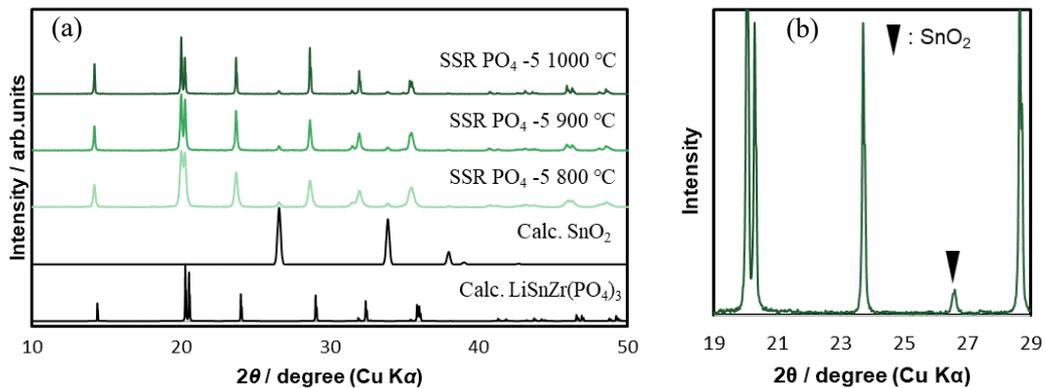


Fig. 3-11 800, 900, 1000 °Cで焼成した固相法 Li 過剰 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °Cの X 線回折パターン拡大図(b)

以上の結果から、LYZP の合成に有用であったボールミル粉碎を施す固相合成法では、LSZP の不純物を消失させることはできないと分かった。しかしながら、主相で得られたLSZP は菱面体晶を有し、Zr 系 NASICON に求められる高温相である菱面体晶が室温で得られることも分かった。P 源欠損組成での合成では、不明な不純物が消えたことから、リン酸を含んだ不純物であることが示唆される。P₂O₇ アニオンを含む材料は対称性が低いことが多く、低強度の反射が多く観測されることが一般的であるため、Zr₂P₂O₇ や Li₄P₂O₇ などが考えられる。

次に、交流インピーダンス法により導電性の評価を行った。化学量論比率、およびリン源を少なくして合成した試料のナイキストプロットを Fig. 3-12(a), (b) に示す。組成が変わると円弧の形が変わることが分かった。化学量論組成どおりの合成では、バルクと粒界が一体化したような円弧になった。また、焼成温度が高くなるにつれて抵抗が小さくなった。P 欠損組成で合成した試料ではバルクの抵抗が減少し、粒界の抵抗が大きくなった。これは粒界層に SnO₂ が比較的多く存在するためと考えられる。抵抗が最も小さくなったのは、化学量論比率で合成し 1000 °C 焼成した場合で、導電率は約 $2.5 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。先行研究[9]の LSZP の導電率は $1.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 程度であり、かなり小さくなった。固相合成法では、SnO₂ を残存させず完全に反応させることができなかったため、粒界の抵抗が大きくなったためと考えられる。

以上から、LYZP を参考にした固相法で LSZP を合成したが、SnO₂ は消失せず、また導電率も期待される値を得られなかった。錯体重合法ではこれらの課題を解決できるのではないかと考え、次に LZP の錯体重合法を参考にした LSZP の合成を行った。

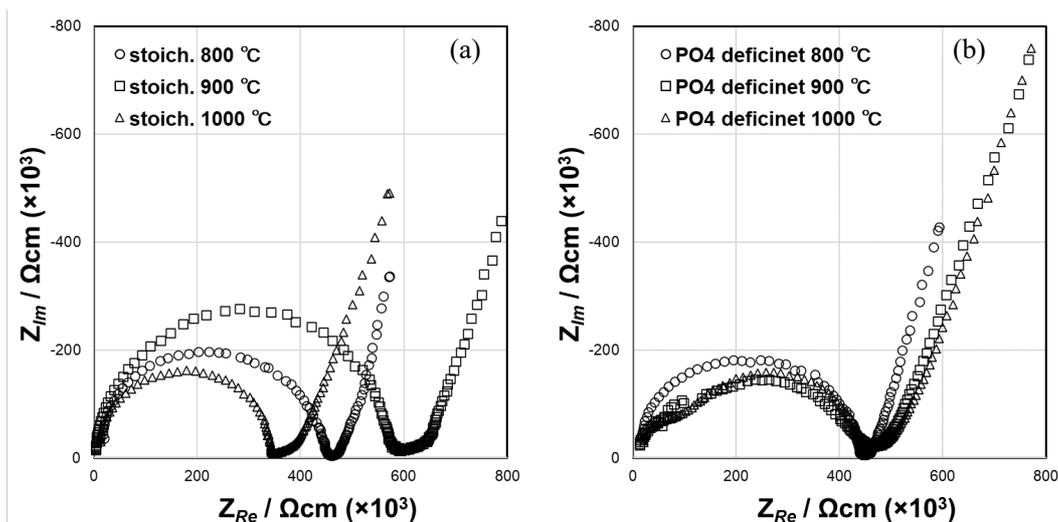


Fig. 3-12 化学量論比率で合成した LSZP の 25 °C でのナイキストプロット(a)
P 源 5 wt.% 欠損組成 LSZP の 25 °C でのナイキストプロット(b)

3.1.4. 錯体重合法による LSZP の合成

LZP での合成結果を参考として、様々な条件で LSZP の合成を行った。LZP の時と同様に、少しずつ錯体形成の条件を変更して合成した。下に、金属イオンに対して CA を 4 等量、CA に対して EG8 を等量加え合成した試料の X 線回折パターンを Fig. 3-13(a), (b) に示す。CA と EG を用いた場合では、固相法の結果と同様の不純物相が得られた。また同じように、菱面体晶が主相の LSZP が得られた。粒成長が進行しなくなるのか、高温でもほとんど反射強度の変化はなく、ブロードな反射が観測された。固相法と錯体重合法の大きな違いとして、本焼前の試料に、550 °C で分解させたキレート剤に由来する炭素含有不純物が付着していることが挙げられる。粒成長が阻害される原因としては、こういった不純物が高温で揮発することで粒子間の接触性が悪化すると考えられる。もしくは Li 含有物質が合成過程で消失している可能性が挙げられる。これは、硝酸 Li などに代表される潮解性の物質や低沸点の材料が Li 化合物に多いためである。以上の考察を確かめるべく、キレート剤 CA と EG の量は変えずに出発物質である硝酸リチウムを 10 wt.% 過剰に加えて合成を行った。

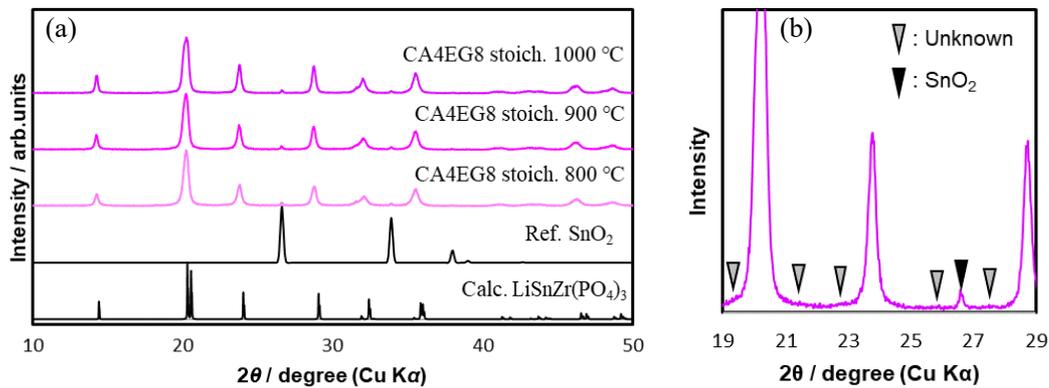


Fig. 3-13 800, 900, 1000 °C で焼成した錯体重合法 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °C の X 線回折パターン拡大図(b)

Li 過剰組成での CA-EG を用いた合成試料の回折パターンを次の Fig. 3-14(a), (b)に示す。回折図から、800 °Cではブロードな反射が観測されたのに対して、900 °Cおよび1000 °Cではシャープな反射に変化することが分かった。したがって LSZP の粒成長が進行し、結晶子サイズが大きくなったと考えられる。先に述べた、考えるうる2つの理由のうち、Li の組成がずれているという考えが支持された。不純物に関しては変化がなかった。次に、LZP の場合と同様の条件で合成を行った。

金属イオンに対して CA を2モル等量、EDTA を4モル等量加えた錯体重合法で得た試料の X 線回折パターンを次の Fig.3-15(a), (b)に示す。

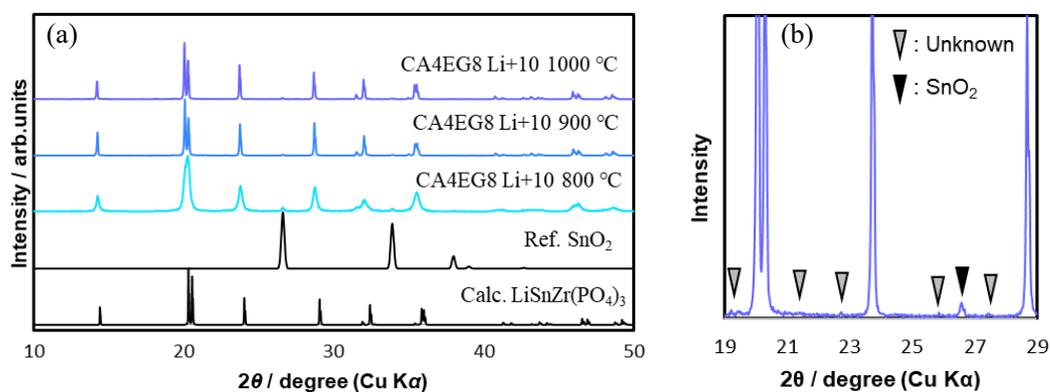


Fig. 3-14 800, 900, 1000 °Cで焼成した錯体重合法 Li 過剰 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °Cの X 線回折パターン拡大図(b)

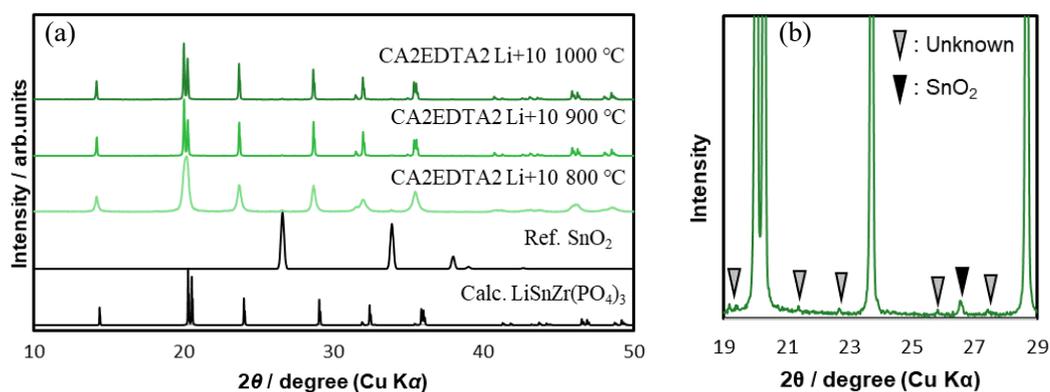


Fig. 3-15 800, 900, 1000 °Cで焼成した錯体重合法 Li 過剰 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °Cの X 線回折パターン拡大図(b) CA-EDTA 系

この条件においても、主相と不純物相の強度、不純物の種類など大きな変化は確認されなかった。その理由について以下に記す。

LSZP の合成で重要なポイントとなるのは Sn の扱いである。固相合成法では SnO₂ という出発物質が残った。これは SnO₂ が他の Sn 化合物と比較してかなり安定なためである。一方、錯体重合法に用いた塩化スズは不安定であり、反応性が高いと言えるが、塩化スズは水の存在下で次の(1)式に従う加水分解反応を容易に起こす。



この生成物は水溶液中で沈殿として安定に存在する。さらに、本実験の Zr 源は ZrOCl₂ を用いているため、上記の反応がさらに優位に進行すると考えられる。錯体重合法では一般に溶液が最後まで透明であることが要求され、キレート錯体が適切に形成されていれば溶液は透明になり、550 °C でキレート剤が熱分解するまでは透明な状態を保ち続ける。上述した実験では溶液は白濁することが多かった。このようなメカニズムで生成した SnO₂ やクロロ錯体沈殿物が最後まで反応せずに残ることが、LSZP に SnO₂ が不純物として残存する理由だと考えられる。

以上の考察から、合成手法に対して 2 つの改善を行った。1 つが出発物質の変更である。Sn に関してはシュウ酸スズなども考えられるが、水に溶解しにくいものであるため、Sn 源には変更を加えず SnCl₄ をそのまま用いた。他の手段として、乳酸と Sn の水に可溶性錯体を SnCl₄ から合成可能であると垣花らにより報告[11]されているものの、再現が行えなかった。塩化物イオンを含むオキシ塩化ジルコニウムが悪影響を与えると考え、オキシ硝酸ジルコニウムに変更した。硝酸塩の比率を増やすと、EG と反応しシュウ酸塩沈殿物などを生成することが知られるが、本手法では CA と EDTA しか用いないため、本試薬を選定した。次に、キレート剤の増量である。脱イオン水に溶解したキレート剤が過剰であるほど、金属塩、特に塩化スズを投入した時の錯形成速度が速まり、加水分解反応が抑制できると考えられる。これに伴い、EDTA 溶解に必要なアンモニア水も 50 mL から 70 mL に増量した。強い(pH10 以上)塩基性条件では錯形成が進行しないことと、金属塩の酸化物生成が進行するため、慎重にアンモニア水の量を決定した。

まとめると、出発物質を ZrOCl₂ → ZrO(NO₃)₂ へ変更し、金属イオンに対し CA を 4 モル等量と EDTA を 4 モル等量ずつ投入し合成を試行した。

次に、CA4 を 4 モル等量、EDTA を 4 モル等量加えた Li 過剰条件での、錯体重合法により合成した LSZP 合成試料の X 線回折パターンを Fig. 3-16(a), (b)に示す。他の合成法と同様に菱面体晶主相の LSZP を得られた。特徴的な点として、課題として挙げてきた SnO₂ のピークが消失した点が挙げられる。合成過程の溶液がほとんど透明に近い様子も観察されており、錯体重合を適切に行えたことが示唆された。一方、同定が不可能な不純物の反射は変わらず観察されており、ここまです得られた情報を総合して考えると、P 由来の不純物だと思われる。メカニズムは不明であるが LZP や LYZP の合成も、リン源を減らして合成すると単相目的物質が得られた。Zr と Sn 半分ずつの LSZP も同様に、リン欠損組成で合成することで単相になる可能性が考えられる。これに関しては、Zr 系 NASICON の構造骨格における P の影響が不明なままであるため、不確定な要素が多いことと、本研究の趣旨と異なるため、今後の課題である。

上述のとおり、800～1000 °C の温度範囲においてほぼ菱面体晶のみの LSZP を合成する条件が決定できた。次に、良好なイオン導電性を示す焼成条件を調べるべく、温度・時間を変えて本焼を行い、評価を行った。温度は 850, 900, 950, 1000 °C の 4 つであり、時間は 2, 6, 12 hour で焼成を行った。

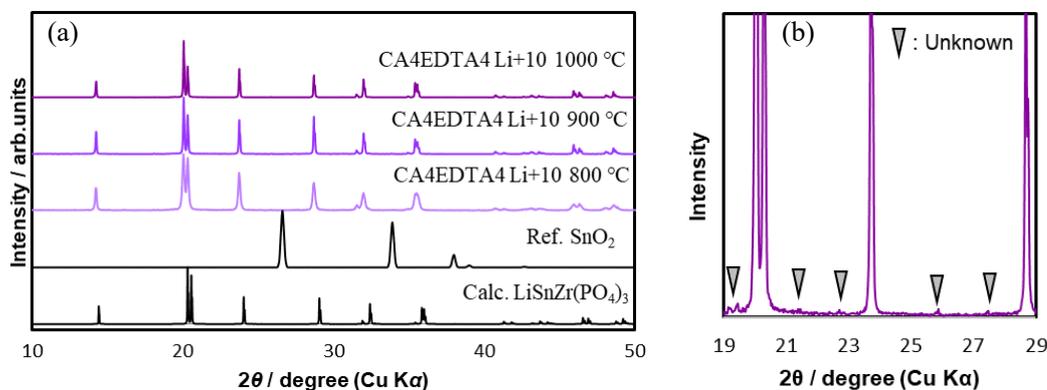


Fig. 3-16 800, 900, 1000 °C で焼成した錯体重合法 Li 過剰 LSZP の X 線回折パターン(a)
1000 °C の X 線回折パターン拡大図(b) CA-EDTA 過剰系

850-1000 °Cで焼成した試料の X 線回折パターンを Fig.3-17(a-d)に示す。試料の合成は先項までに述べたように、Li 過剰 CA4 モル等量 EDTA4 モル等量の条件で行った。どの焼成方法でも、ほとんど単相の LSZP が得られた。12 種の結果で最も回折強度が高い 1000 °C、12 hour の条件で焼成したパターンについて TOPAS でのリートベルト解析を行った。初期値は既報[9]の値 ($a = 8.74442(19) \text{ \AA}$, $c = 21.84048(5) \text{ \AA}$)を用いた。格子定数の計算結果と、それぞれの条件で焼成した LSZP の相対密度を Table 3-2 に示す。

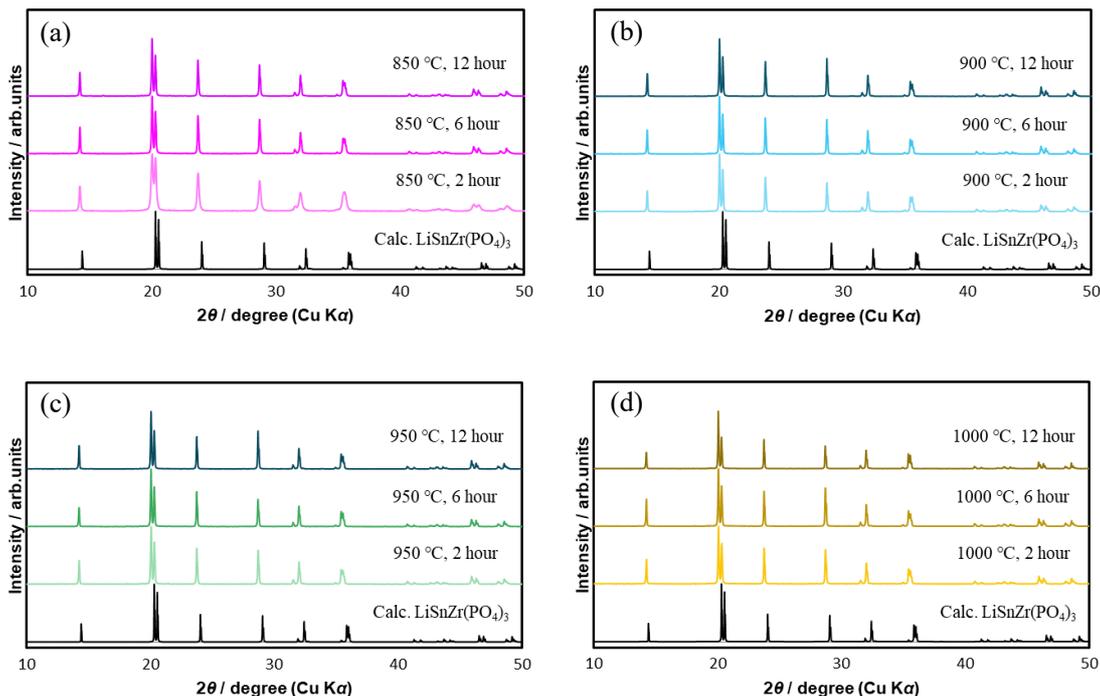


Fig. 3-17 850 °C(a)、900 °C(b)、950 °C(c)、1000 °C(d)
2, 6, 12 hour 焼成した試料の X 線回折パターン

Table 3-2 各条件で焼成した LSZP の相対密度と格子定数計算結果

焼成温度	850 °C			900 °C			1000 °C, 12 hour	
焼成時間	2 hour	6 hour	12 hour	2 hour	6 hour	12 hour	格子定数	
相対密度 (%)	73.3	89.7	88.6	85.6	92.1	91.2	$a / \text{ \AA}$	$c / \text{ \AA}$
焼成温度	950 °C			1000 °C			8.7381(8)	21.829(3)
焼成時間	2 hour	6 hour	12 hour	2 hour	6 hour	12 hour	理論密度 (gcm^{-3})	
相対密度 (%)	88.7	91.0	91.3	90.8	92.1	91.8	3.457	

焼結密度と温度の関係を Fig. 3-18 に示す。格子定数の計算結果に関して、1000 °C、12 hour の条件で焼成した LSZP は $a = 8.7381(8) \text{ \AA}$, $c = 21.829(3) \text{ \AA}$ となった。Zr⁴⁺の八配位イオン半径は 0.84 Å であり Sn⁴⁺の八配位イオン半径は 0.81 Å であること[12]と、菱面体晶 LZP の格子定数が $a = 8.85196(4) \text{ \AA}$, $c = 22.1510(1) \text{ \AA}$ である[6]ことから、Sn⁴⁺の固溶に従い格子は縮小すると推定されるので、結果としては妥当である。先行研究の値 ($a = 8.74442(19) \text{ \AA}$, $c = 21.84048(52) \text{ \AA}$)に対して本研究の試料では a 軸 c 軸ともに縮小している。先行研究と差が出た理由に関しては、SnO₂ の存在が大きいと考えられる。先行研究では 5 wt.%程度の SnO₂ が残存しており、実際には組成通りではない Zr 過剰の組成となっているため、格子が大きくなっていると考えられる。相対密度は、900 °C、6 hour の条件で最大となった。6 hour 以上の焼成では、どの温度でも 90 %に近い値が得られ、12 hour で低下する傾向が見られた。したがって、錯体重合法で合成した LSZP は 6 hour 程度の焼成が最適と結論付けられる。

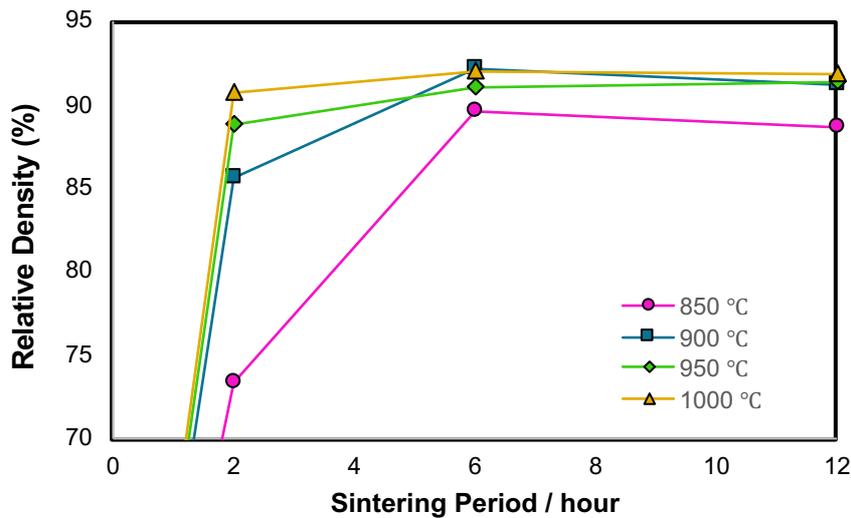


Fig. 3-18 焼成温度および時間が焼結密度に与える影響

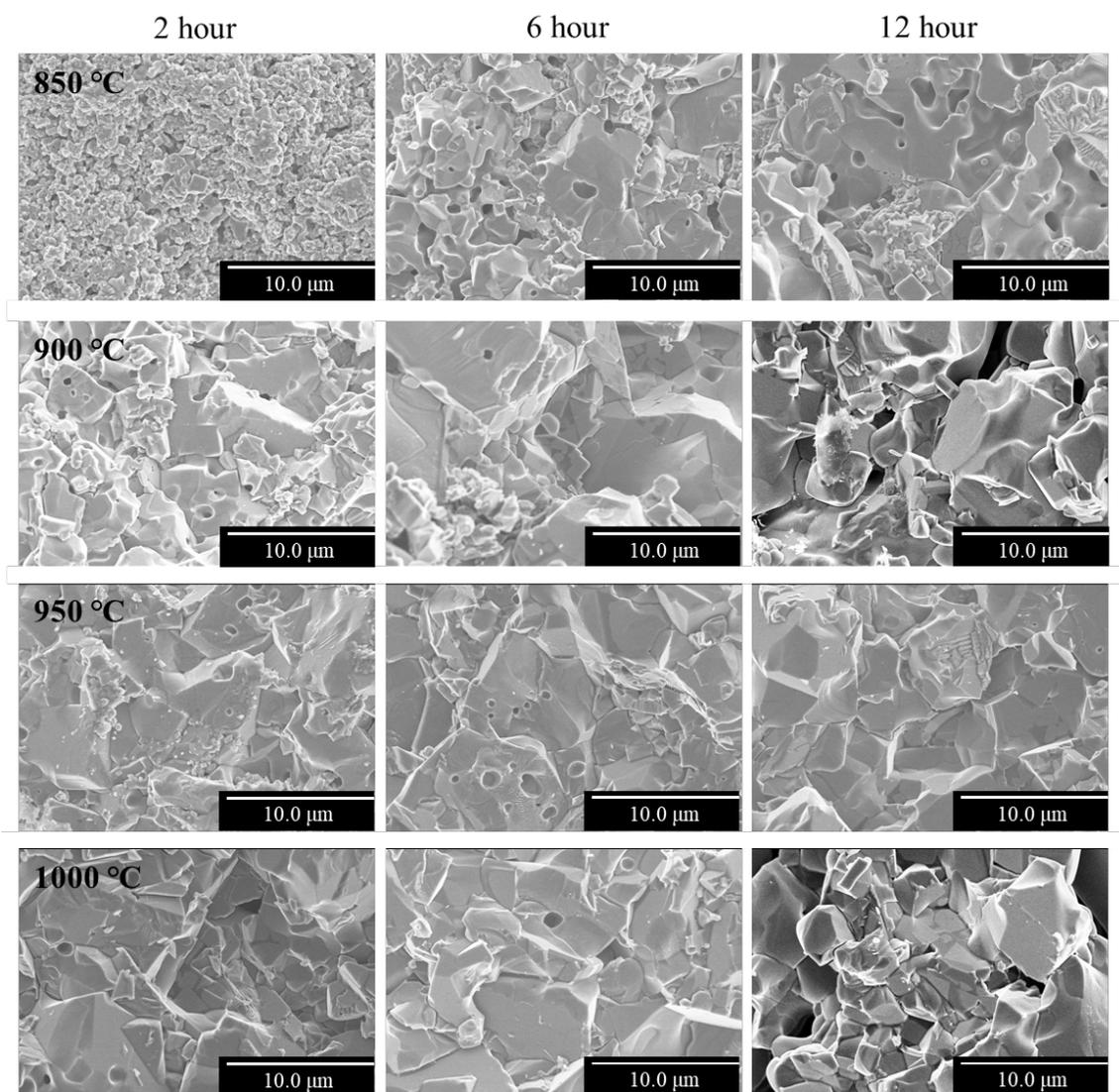


Fig. 3- 19 各条件で焼成した LSZP の SEM 像

次に各温度、時間条件で焼成した LSZP について電子顕微鏡による形態観察を行った。倍率はどれも×5.0kである。Fig. 3- 19 に結果を示す。どの温度においても、時間を経るごとに焼結が進行する様子が観察された。また、950 °C以上の高温では、2 hour という短時間の焼成でも粒成長および焼結が進行することが分かった。

900 °C、12 hour が分かりやすい例であるが、LSZP の粒子内にコントラストが薄い部分と濃い部分が観察された。900 °C、12 hour の場合の×20 k 拡大画像を Fig. 3-20 に示す。反射電子像では粒子の界面はより暗いコントラストで観察された。反射電子は元素の電子数に依存したコントラストを示す[13]。したがって、この粒界を埋めている物質は LSZP に含まれる重金属 Zr^{4+} や Sn^{4+} は含まれないと考えられる。考える元素は、Li, P, O, Cl, C である。さらに、電子線を当てた状態を維持すると、コントラストの暗い箇所が消失した。よって、反射電子像で得られた暗い部分が凹凸によるものではないと判断した。ここで X 線回折での、不明な不純物の議論を思い出すと、合成法によらず不純物は観察されていた。したがって不純物は、錯体重合法に特異的であるキレート剤が分解した炭素 C や原料の Cl の残存ではなく、Li もしくは P に関与した物質であると考えることが出来る。Li は軽元素であること、P は Zr とスペクトルがかなり重なるため EDX の結果からの判断はむずかしいものの、電子顕微鏡チャンバー内で揮発と思われる消失をしたこと、X 線回折の結果の 2 点から、不純物相は Li および P を含むと結論付けられる。現時点で、 $Li_4P_2O_7$ のピークが、不純物相のピークと最も近いが、完全には一致していない。

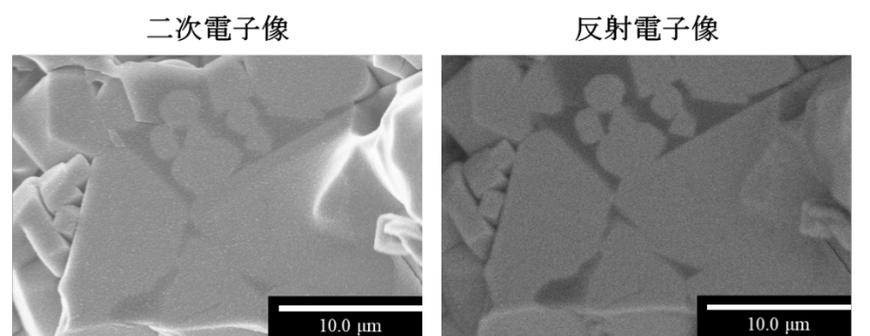


Fig. 3-20 900 °C、6 hour で焼成した LSZP の×20 k 二次電子像と反射電子像

先項までに、LSZP が高い焼結密度を示すことが分かったので、焼成方法を 1 つに決定するべく、導電率の評価を行った。ナイキストプロットを Fig. 3-21 (a-d) に示す。ブロッキング電極によるスパイクと実軸の交点をトータルの抵抗として考えると、950 °C、2 hour の条件が最も抵抗が小さいという結果になった。円弧の形だけでは、950 °C、6 hour も同様に小さく、Au / 固体電解質界面に不純物が生成したことが示唆された。相対密度、X 線回折の強度、導電率の結果から、総合的に 950 °C、6 hour の条件での焼成が、最も良いと考え、以降の共焼成では、この条件で焼成した LSZP を用いて実験を行った。この条件で合成した LSZP 試料の導電率は $2.9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ である。

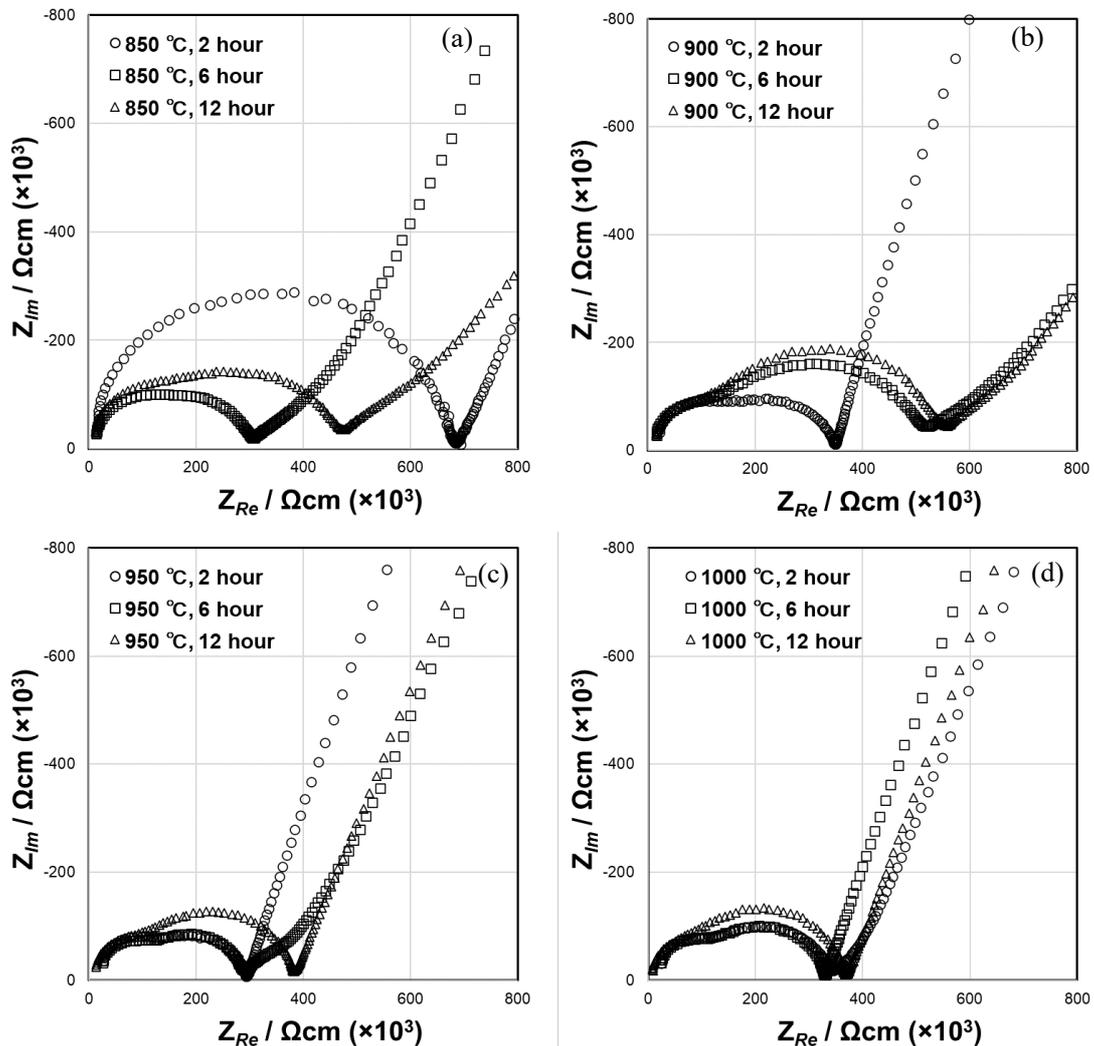


Fig. 3-21 850 °C(a)、900 °C(b)、950 °C(c)、1000 °C(d)

2 hour、6 hour、12 hour 焼成を行った LSZP のナイキストプロット

3.2.NASICON 型固体電解質と正極活物質の共焼成

3.2.1.LYZP-LFP 系の共焼成

固体電解質 LYZP と正極活物質 LFP を 1 : 1 (wt.%) で混合し、Ar 気流下で共焼成した。LYZP と LFP を共焼成した試料の X 線回折パターンを Fig. 3-21 に、14° と 20° 付近の拡大図を Fig.3-23(a), (b)に示す。

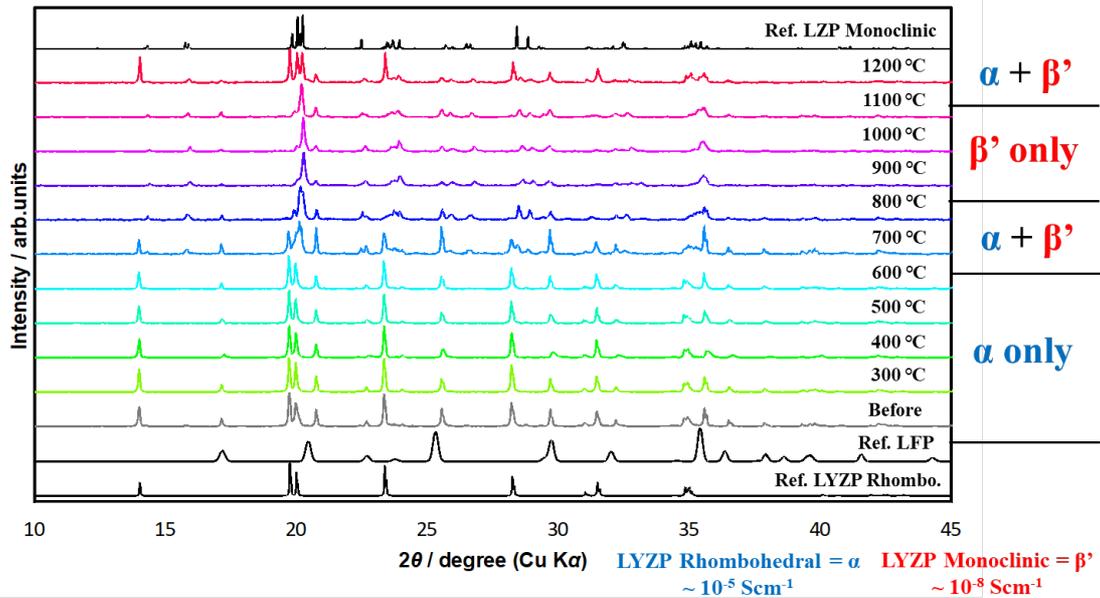


Fig. 3-22 共焼成した LYZP-LFP の X 線回折パターン

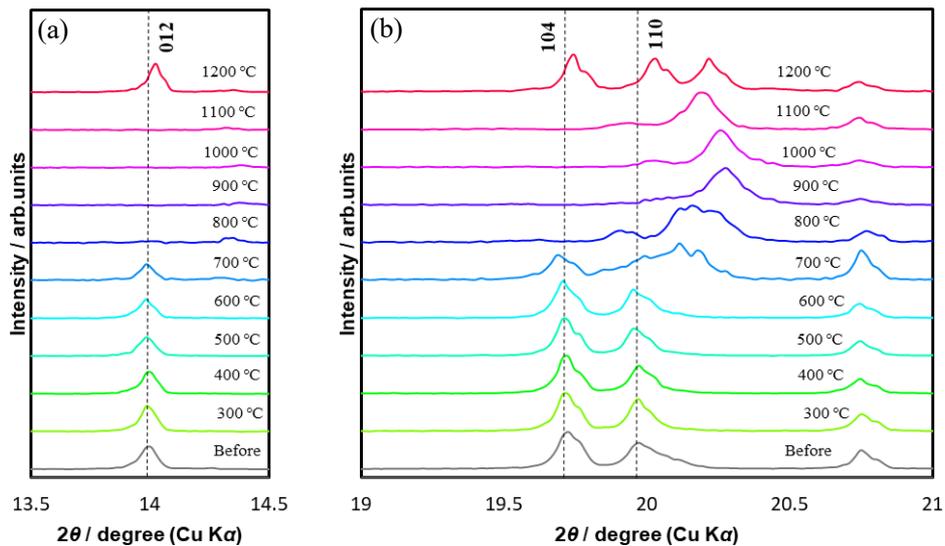


Fig. 3-23 LYZP-LFP 回折パターンの 14° 付近(a)と 20° 付近(b)の拡大図

焼成温度の上昇に伴い、LFPの反射は強度が低下していくものの、1000℃の高温でも消失しなかった。Ar気流下での焼成を行ったため、酸化が抑制できたためと考えられる。一方、固体電解質LYZPは600℃までは安定に存在したが、700℃を超えた段階で菱面体晶の反射が小さくなりはじめ、800℃では完全に消失した。図の上部に示すLZPの単斜晶のパターンと一致することと、1200℃にて菱面体晶が再度見られたことから、菱面体晶から単斜晶への相転移に起因するパターンの変化であると考えられる。さらなる議論として、1200℃で菱面体晶が再度現れた際に、回折図の14°付近の012反射と20°付近の104と110の反射が高角側にシフトした。固体電解質LYZPへのFeの固溶と、それに伴う元素Y³⁺のLYZPから固溶したと考えられる。八配位での各イオンのシャノンのイオン半径はFe²⁺ HS: 0.92 Å、Fe³⁺ HS: 0.78 Å、Y³⁺: 1.019 Å、Zr⁴⁺: 0.84 Åである[12]。Feイオンは10面体構造を電子ハイスピン(HS)状態でしかとりえないためHSと記述した。YはZrサイトに対して大きい。そのため、小さいFe³⁺イオンが固溶しやすいと考えられる。また、600℃までは反射のシフトが確認されないこと、Fe³⁺の方がFe²⁺よりもZrのイオン半径に近いことと、価数が近いことから鉄イオンはFe³⁺で固溶していると考えられる。

本系では、相転移に起因する回折図のパターン変化が多く、TOPASによる解析と同定ができなかった。そこで、Fe²⁺が実際にどの程度酸化しているかを観察するためにTG-DTA測定を行った。Ar気流100 ml/minで測定したTG-DTA曲線をFig. 3-24に示す。

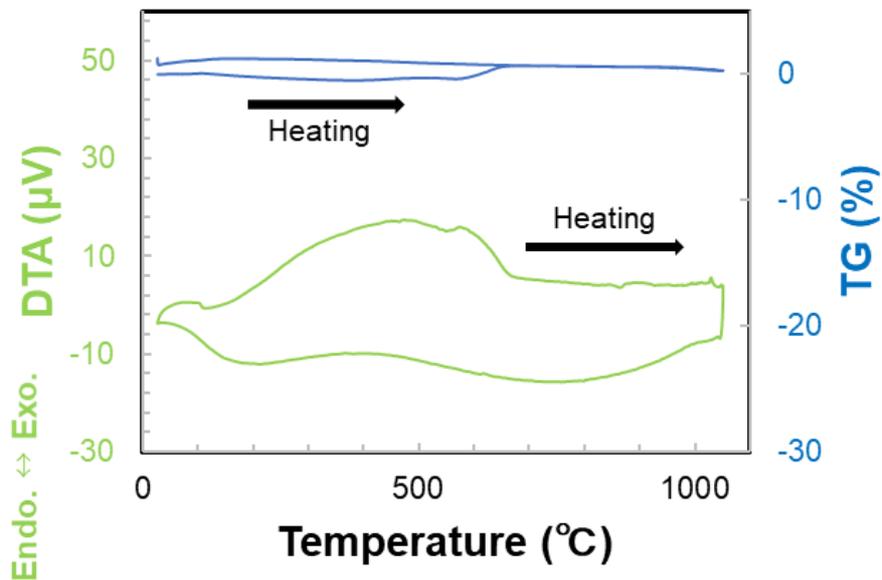


Fig. 3-24 LYZP : LFP (1:1 wt.%)系のTG-DTA 曲線(1050℃、10℃/min)

700 °C付近において、TG 曲線が上昇した。予想通り高温での焼成では LFP の酸化が起こっていると考えられる。さらに、この重量変化を計算すると、4 mol の LFP に対して 1 mol の酸素分子が反応した時を完全な酸化として、LFP の約 13 %が 2 価から 3 価に酸化したという結果になった。この酸化挙動は 680 °C付近で終了し、その後、重量変化はほとんど見られなかった。酸化に伴い重量変化が起こったことから、酸化の要因は LFP-LYZP 系外にあると考えられる。管状炉を用いた焼成および TG-DTA 測定では、真空排気を行わずに Ar を 30 min 程度流して雰囲気置換を行った。そのため、酸素が完全に除去できなかったことが考えられる。さらに、Ar ガス中に含まれる微量の酸素も酸化反応に関与したと考えられる。管状炉では H₂ ガスを混ぜることや、還元鉄を置くなどして酸化を防ぐことができるが、TG-DTA では難しく、条件を揃えるため本研究では上記手法は用いなかった。

LFP の酸化が確かなものであることを踏まえ、SEM-EDX で元素分布を観察することで Fe の拡散や Y の状態を観察できると考えられる。SEM 画像を Fig. 3-25 に示す。700 °Cで粒子の形態が変化し始め、800 °Cで焼結がさらに進行し 900 °Cでは完全に焼結している様子が確認された。低沸点の Li 含有化合物が揮発するためか、900 °C(×1.0 k)の画像の上部に見られるように 900 °C以上での焼成では空隙が目立った。1000 °Cを超えるとペレットは形状を維持することが出来ず、電気化学評価は不可能であった。空隙の生成理由としては NASICON 相は高温でも安定なため、900 °C以上の温度における LFP やその酸化物および分解物の熔融や揮発によると考えられる。十分焼結しており、また空隙もあまり見られない 800 °C、3 hour の条件で焼成した共焼成体について、EDX での分析を行った。

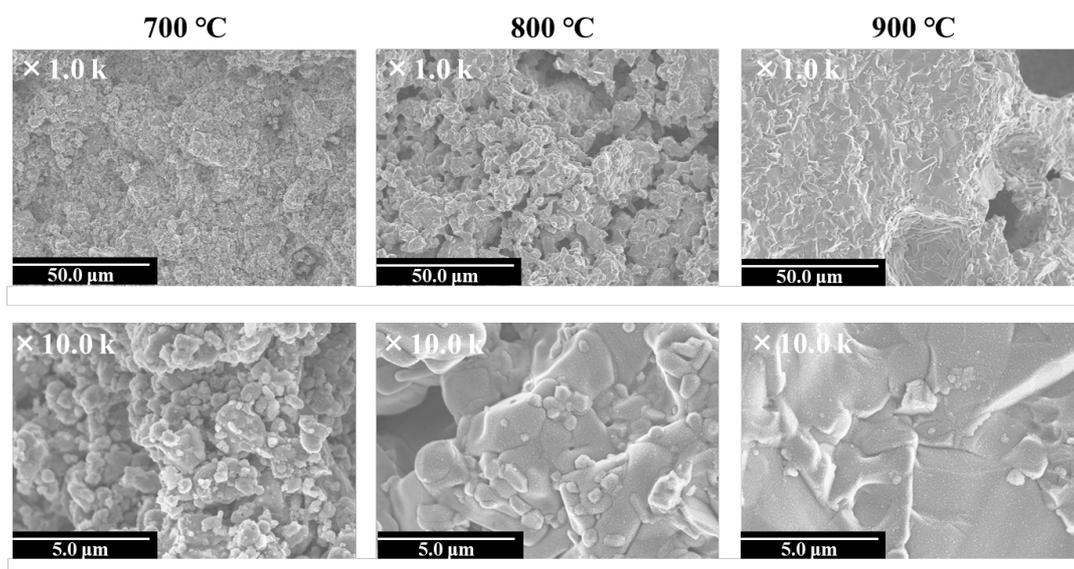


Fig. 3-25 温度別 LYZP-LFP 共焼成体の断面 SEM 画像

Fig. 3-26 に 800 °C 共焼成体の破断面の元素分布図(×10.0 k)を示す。3.1 項での議論と同じく、P と Zr はスペクトルが非常に近いため、同じ領域に観察された。そのため確かではないが、Fe の分布と Zr の分布が広範囲で一致していることが分かり、LYZP への Fe³⁺の固溶が示唆された。これは、先ほどまでの議論を支持する結果と言える。さらに、Y の偏析が観察された。X 線回折では見えないようなごく少量の Y 含有不純物が生成している事が考えられ、LYZP は想定される組成より Y が少ない、かつ Fe³⁺が固溶している状態であると考えられる。

ここで、固溶のメカニズムについて考える。600 °C までは X 線回折図の反射のシフトが見られなかった。また、TG 測定の結果から、600 °C 付近で LFP の酸化が始まることが分かった。X 線回折では、反射の数が多く、不純物に由来する反射の強度が弱いことから同定は不可能であった。また、NASICON 相の単斜晶への転移のため、700 °C から 1100 °C での議論が難しいが、700 °C~1100 °C 程度のどこかで Fe³⁺の LYZP への固溶が始まると考えられる。したがって、メカニズムとして①LFP の酸化と分解(Li₃Fe₂(PO₄)₃ etc.) ②Fe³⁺の NASICON への固溶の 2 つを提唱する。Fe²⁺はサイズが大きいため、低温で酸化していない状態では固溶しないと考えられ、回折図の反射がシフトしていないことから確かである。そのため、まず①が 600 °C 付近で起こる。Fe³⁺と Zr⁴⁺のイオン半径は 0.06 Å しか変わらないので、②Fe³⁺の生成に伴い、順次 LYZP に固溶し、Y³⁺と交換すると考えられる。このとき固溶した NASICON は Li_{1+x}Fe_xZr_{2-x}(PO₄)₃ のような形で表すことができる。いずれにせよ、上記不純物も正極活物質として動作の報告があるため、電気化学測定を行うこととした。

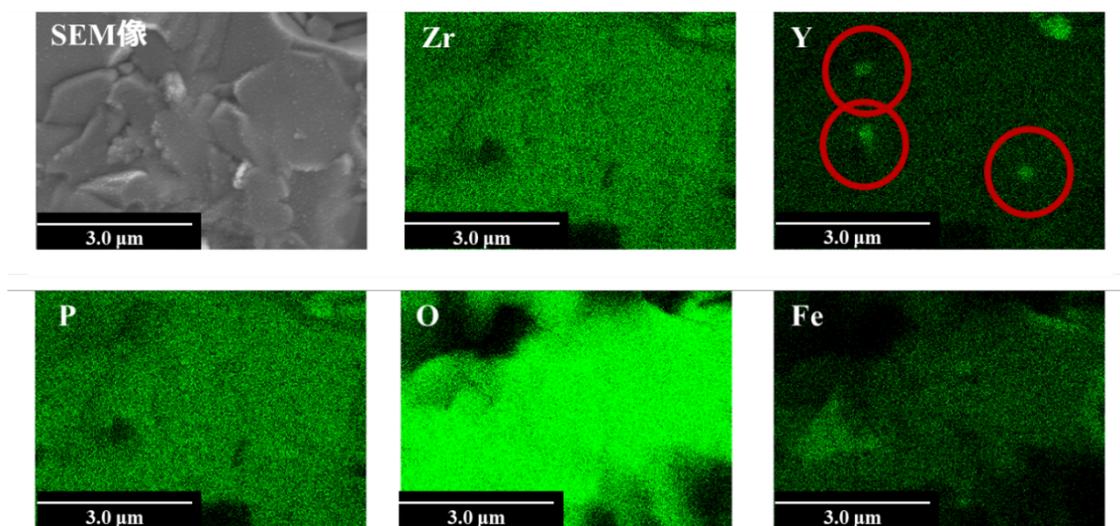


Fig. 3-26 800 °C、3 hour で焼成した LYZP-LFP の断面における元素分布図

共焼成電極にスパッタリング法により Au 集電体を成膜し、PEO¹⁸ と Li を用いた疑似的な全固体電池のサイクリックボルタモグラムを Fig. 3-27(a), (b)に示す。比較のために LFP:PVdF=9:1 で Al 箔上に塗布した電極を用いた。800 °Cで焼成した共焼成電極は、塗布電極と比較して電流密度が 1/6 程度になった(3.0V でのピーク)。さらに、900 °Cで焼成した共焼成電極はほとんど活性を示さなかった。これらに関して、2つの原因が考えられる。正極活物質として選定した LFP は電子伝導性に乏しいことが知られており、一般的に市販の LFP は炭素系の導電材料で被覆されている[14]。本研究で用いた LFP も炭素被覆されたものであったが、Ar ガス中の酸素や、LYZP および LFP 中の酸素と反応し消失したと考えられる。炭素被覆の消失により電子伝導性が低下し、電極活性が低下したことが考えられる。もう一つは、共焼成体内部での変化である。高温焼成により LFP は粒径が大きくなると示唆される。LFP は上述の電子伝導性の乏しさと *b* 軸方向にのみトンネル構造を有し Li⁺の拡散が一次元であることから、1 μm ほどの粒子が、活性が高いと知られている[15]。さらに、不純物相として先ほど議論した Fe³⁺固溶 LFP や Li₃Fe₂(PO₄)₃ なども活物質として機能していないと考えられる。LYZP は高 Li⁺イオン導電性を示す菱面体晶から、700 °C以上の温度で単斜晶へ転移したため、導電性の悪化により高抵抗になり活性が低下したことも考えられる。いずれの理由にしても、高温焼成による正極活物質の分解や固溶の影響および固体電解質の結晶構造の変化が上記のような活性の低下をもたらしたと考えられる。

Fe の酸化状態で固溶の度合いが変化するか、さらに炭素系導電物質の消失による電極活性への影響をさらに調べるべく、活物質 FePO₄ · 4H₂O を用いて LYZP との共焼成をさらに試行した。酸化を考慮する必要が無いため、焼成は大気中で行った。

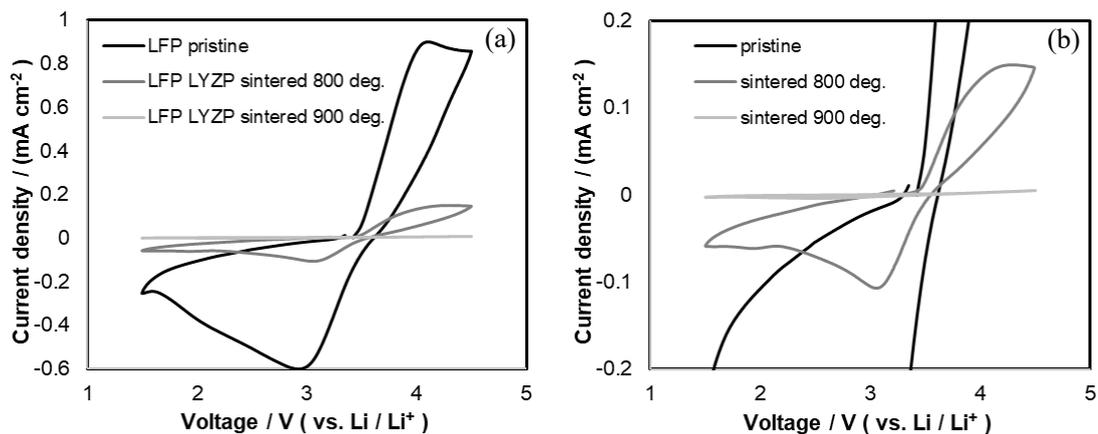


Fig. 3-27 塗布電極と 800 °C、900 °C共焼成電極のサイクリックボルタモグラム(a)
-0.2~0.2 mAcm⁻² 付近の拡大図(b)

3.2.2.LYZP-FePO₄系の共焼成

FePO₄・4H₂O と LYZP の共焼成体を粉砕した試料の X 線回折パターンを Fig. 3-28 に、拡大図を Fig. 3-29(a), (b)に示す。

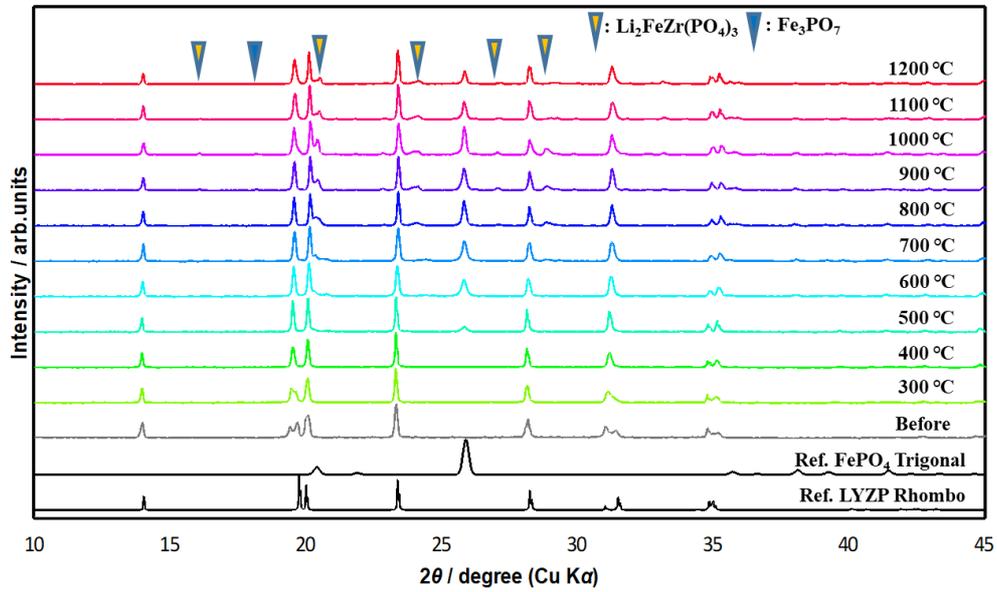


Fig. 3-28 共焼成した LYZP-FePO₄・4H₂O の X 線回折パターン

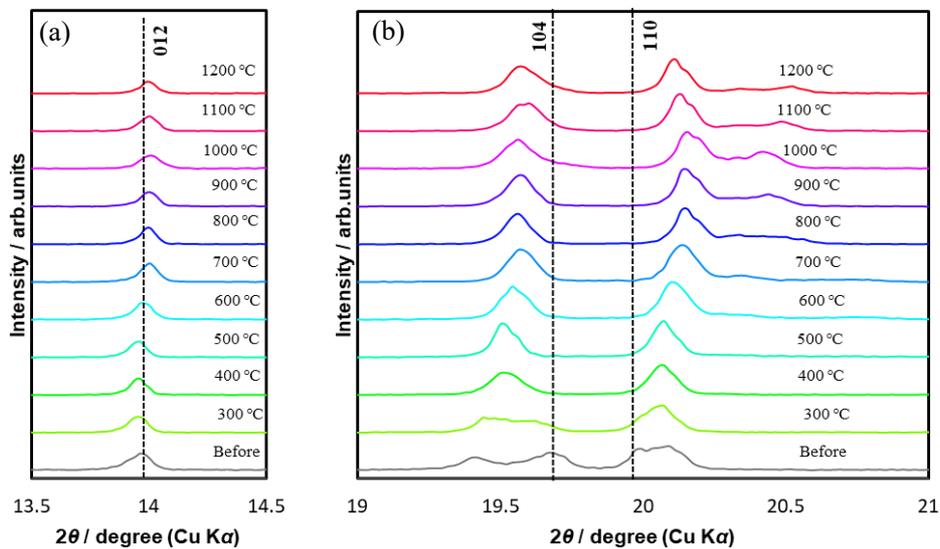


Fig. 3-23 LYZP-FePO₄・4H₂O 回折パターンの 14° 付近(a)と 20° 付近(b)の拡大図

FePO₄系では、Fig.3-28 に示したように、NASICON が菱面体晶を維持するとわかった。また、800-1200 °Cでの回折パターンから、Li₂FeZr(PO₄)₃ と、Fe₃PO₇と思われる不純物の反射が確認された。600 °C以上の温度で、三方晶 FePO₄の強い反射が見られた。FePO₄・4H₂O の水分子の脱水に伴い、アモルファス状態から結晶化が進行したと考えられる。

LYZP の反射位置を Fig. 3-29 に点線で示す。LFP の場合と大きく異なる挙動を示した。300 °Cの段階で、菱面体晶相の反射の大きなシフトが見られた。特に、104, 110 反射で顕著であり、LFP ではどちらも高角側にシフトしたのに対し、FePO₄系では前者は低角側に、後者は高角側にシフトした。R $\bar{3}c$ に特異的な 104 反射が消失しなかったことから、晶系は変化せず、菱面体晶R $\bar{3}c$ を維持していると結論付けた。LYZP-FePO₄系の X 線回折パターンでは NASICON 相と微量の不純物相、および反射の数の少ない FePO₄のみが見られたので、菱面体晶のパターンについて TOPAS による解析を行った。得られた格子定数を Table3-3、Fig. 3-30 に示す。Fig. 3-30 中の点線は LYZP の格子定数を示している。温度上昇に伴い a 軸は収縮、c 軸は伸長するという結果となった。これらの結果をもとに次項で、LYZP と Fe³⁺の固溶について議論する。

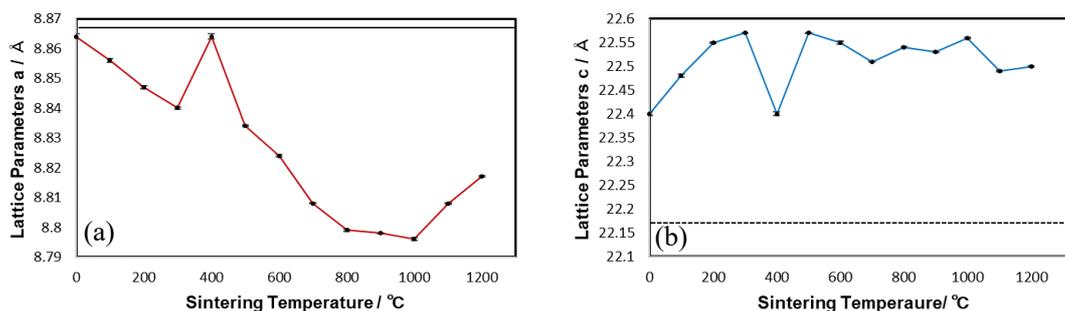


Fig. 3-30 共焼成した LYZP-FePO₄ 試料の格子定数 a (a)、c (b)の温度依存性

Table 3-3 焼成温度と格子定数の関係

	焼成前	焼成温度 (°C)					
		100	200	300	400	500	600
格子定数 a / Å	8.864(9)	8.856(6)	8.847(5)	8.840(3)	8.864(9)	8.834(3)	8.824(4)
格子定数 c / Å	22.40(4)	22.48(3)	22.55(2)	22.57(14)	22.40(4)	22.57(11)	22.55(3)
		700	800	900	1000	1100	1200
格子定数 a / Å		8.808(11)	8.799(4)	8.798(14)	8.796(5)	8.808(3)	8.817(3)
格子定数 c / Å		22.51(13)	22.54(10)	22.53(13)	22.56(16)	22.49(11)	22.50(11)

焼成温度の増加に対して菱面体晶相は a 軸については収縮、 c 軸に対しては伸長することが分かった。さらに、800 °C以上の温度で格子定数が変化しないことも観察された。まず、LFP のときには 600 °C付近まで NASICON 相の変化は見られなかったにも関わらず、 FePO_4 では低温から反射がシフトしたため、 Fe^{3+} が固溶しやすいことは明らかである。組成について $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ に近い組成を有する NASICON になっていると考えられる。X 線回折では、 $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ と思われる弱い反射が見られた。したがって、Fe の比率が比較的小さい菱面体晶の Fe^{3+} 固溶 LYZP と、Fe と Zr の比率がほとんど 1:1 に近い、三方晶の $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の 2 つが生成していることが示唆される。次に、(012)(104)(110)面を明示した LYZP の結晶構造図と、三方晶 $Pbna$ をとる $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ を c 軸方向に格子を 2 つ並べた(Z 数をあわせるため)結晶構造図を Fig. 3-31 に示す。図に示したように、菱面体晶 NASICON に Fe^{3+} が固溶した $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ では、 a 軸 b 軸ともに LYZP よりも短く、 c 軸は長い[16]。したがって、X 線回折パターンにおいて 104 反射が低角度側へ、110 反射が高角度側へシフトしたことは妥当である。LFP の結果と相反するように思えるが、LFP 系では LYZP が 700 °Cで菱面体晶相から単斜晶相へ転移し、1200 °Cでも菱面体晶相と単斜晶相の混相になっていた。より焼成時間を延ばして、菱面体晶相のみが存在するようにすれば、 FePO_4 の回折パターンと同様に 104 反射は低角側に、110 反射は高角側にシフトすると考えられる。

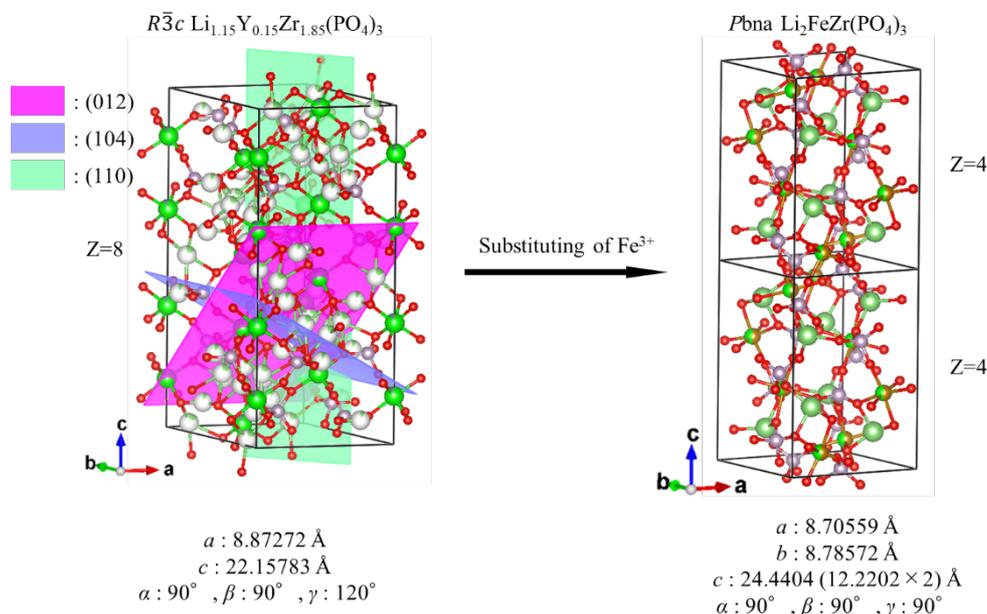


Fig. 3-31 LYZP と $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造と格子定数

次に、TG-DTA 曲線を Fig. 3-32 に示す。LFP と異なり、大気中で測定した。TG 曲線の室温-350 °Cでの大きな変化は、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の配位水の脱水である。300 °C付近で完全に配位水が脱水していることが分かった。具体的には $4\text{H}_2\text{O}$ のうち、100 °C付近で $1.5\text{H}_2\text{O}$ 、300 °Cで $3.7 \text{H}_2\text{O}$ 脱水した。温度上昇過程において、DTA 曲線の 600 °C付近に見られた発熱ピークは回折図において FePO_4 の三方晶に由来する反射が強くなり始めた温度と一致した。したがって、 FePO_4 の結晶化が起因したピークであると考えられる。また、970 °C付近の発熱ピークに関して、次項に述べるように 1000 °Cで焼結することが確認されたため、焼結に関連したピークであると考えられる。1000 °C付近の吸熱ピークと冷却側の発熱ピークは可逆的に起こる反応のピークであると考えられ、1100-1200 °Cの温度では試料の形状が保てなかったことから、高温での FePO_4 およびその分解生成物の融解に関連したピークであると考えられる。 FePO_4 について、LFP と比較することで固溶の温度や焼結が始まる温度を DTA 曲線から議論できると考え測定を行ったが、どちらの場合にもピークを完全に分離し、議論することは不可能であった。

鉄イオンの固溶に関するメカニズムを解明するにあたり、LYZP- FePO_4 系は有用であった。しかしながら、焼結メカニズムに関しては未だ不明なままであるが、現時点で2つの要因が考えられる。1つは Fe^{3+} 固溶 LYZP が焼結する、もう一つはオリビン関連構造物質が焼結する可能性である。議論をさらに深めるべく、 FePO_4 系でも同様に SEM による形態観察を行った。

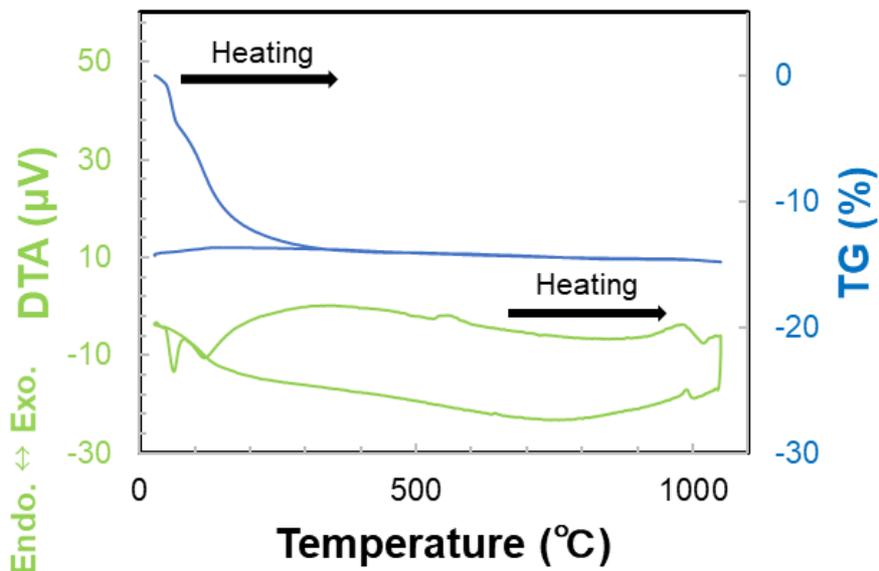


Fig. 3-32 LYZP : $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1:1 wt.%)系の TG-DTA 曲線(1050 °C、10 °C/min)

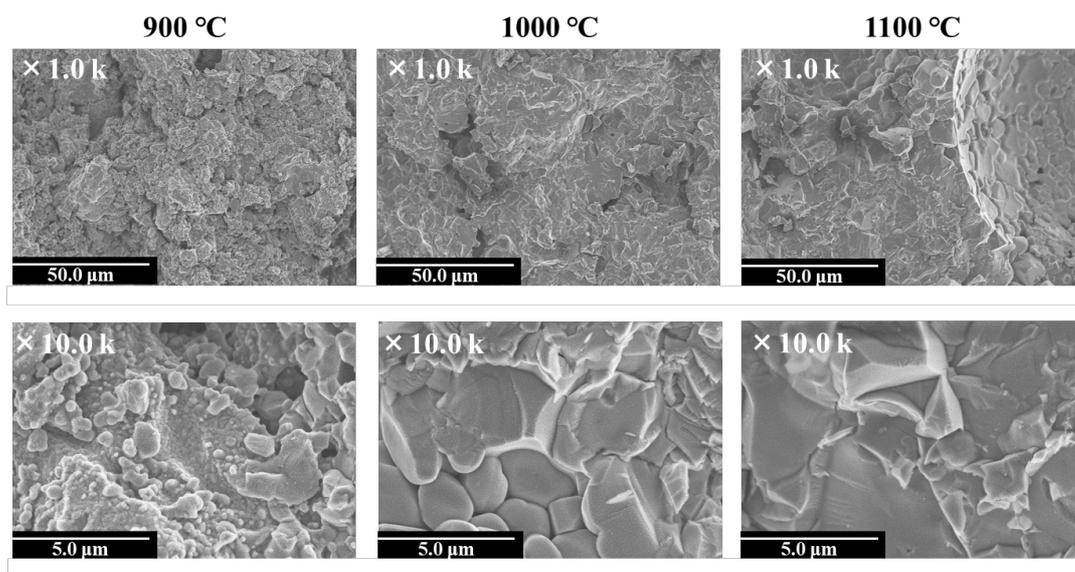


Fig. 3-33 温度別 LYZP-FePO₄ · 4H₂O 共焼成体の断面 SEM 画像

LFP の時と同様に、SEM-EDX による形態観察を行った。SEM 像を Fig. 3-33 に示す。900 °C で焼結し始め、1100 °C では緻密に焼結している様子が観察された。しかし、先に述べたように、1100 °C ではペレット形状を保つことが出来なかった。1100 °C (×1.0 k) の SEM 像において、右に球状の大きな空隙も確認された。十分焼結しており、また空隙もあまり見られない 1000 °C、3 hour の条件で焼成した共焼成体について EDX での分析を行った。Fig. 3-34 に共焼成体の元素分布図(×10.0 k)を示す。

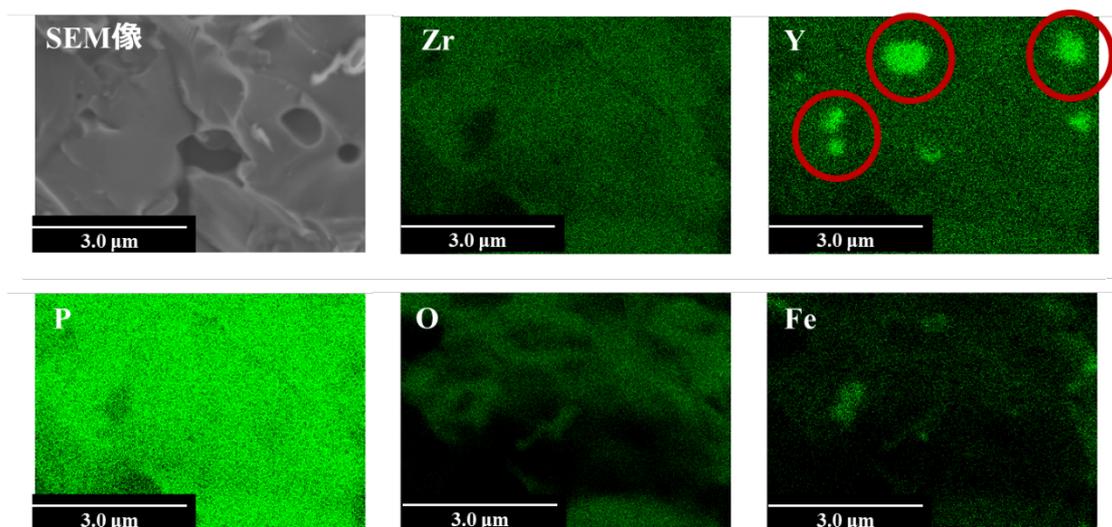


Fig. 3-34 1000 °C、3 hour で焼成した LYZP-FePO₄ · 4H₂O の断面における元素分布図

LFPと同様に、赤丸で示したYの偏析が見られた。また、LFPの場合と異なり、Yの偏析箇所とFeの偏析した箇所に関連性が見られた。FePO₄系の方が、容易にFe³⁺の固溶が進行するため、1000℃でYとFeの交換反応が盛んに起こると考えられる。また、粒子界面で特に進行すると考えられるため、粒界付近でピークが強くなったと考えられる。上記の粒子界面でのYとFeの交換反応により、先ほど議論したFe組成の大きいLi₂FeZr(PO₄)₃が界面に存在すると示唆された。一方、Feは広範囲に拡散が見られた。LFP系でも同様に広範囲にFeのピークが観察された。これからも、Fe³⁺の固溶は確かなものであると考えられる。よって、これらの結果は固体電解質の大部分がFe組成の小さい菱面体晶のLi_{1+x}Fe_xZr_{2-x}(PO₄)₃になったという先に提案した固溶のメカニズムを支持している。

焼結メカニズムに関して、空気とArの焼成雰囲気の違いはあるものの、低温からFe³⁺固溶体を形成したFePO₄系では900~1000℃で焼結した。LFPでは700~800℃で焼結が進行するのに対し、200℃程度焼結温度が高くなる結果となった。以上から、先に挙げた2つの焼結メカニズムはどちらもあてはまると考えられる。Fig. 3-34で見られた、粒子界面付近でのFeとYの偏析は、界面近傍にてFe³⁺固溶LZPが生成していることを示唆しており、固体電解質とオリビン関連構造物質の粒子を接合していると考えることが出来る。しかしながら、それでは焼結温度が異なる理由を説明できない。LFPおよびFePO₄の粒成長による焼結と、分解生成物であるLi₃Fe₂(PO₄)₃などが界面に存在し固体電解質とLFPおよびFePO₄の粒子を接合している可能性もある。焼結温度が異なる理由としては、2つの系でそれぞれ焼結を進行させるFe化合物が異なるためであると結論付けられる。

最後に、FePO₄系でもLFPと同様CV測定により電極活性を評価した。Fig. 3-35にLYZP-FePO₄系のサイクリックボルタモグラムを示す。

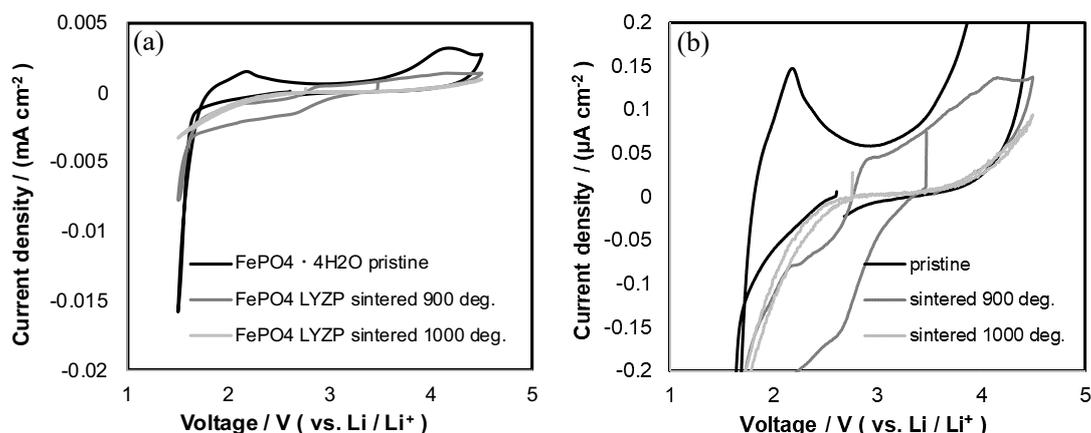


Fig. 3-35 比較電極と900℃、1000℃共焼成電極のサイクリックボルタモグラム

1.5 V と 2.2 V 付近のピークがそれぞれ Li^+ の脱挿入に起因するピークであると考えられる。また、全体的に活性が低くなった要因としては導電材料がなく、電子伝導性を担持できなかったためと考えられる。900 °C で焼成した試料ではピークが小さくなり、1000 °C ではほぼ不活性であった。これは共焼成により粒成長した三方晶 FePO_4 の影響が最も大きいと考えられる。LYZP-LFP 系でも同様の議論をしたが、オリビン構造特有の電子伝導性の欠如とトンネル構造の消失により、粒成長が進行した三方晶 FePO_4 は活性が低いことが知られている[17]。また、NASICON 相は維持できたものの、共焼成の過程で Fe^{3+} の固溶と粒界での不純物の生成も進行しているため、抵抗が高くなった結果でもある。大気中で焼成できるのは大きなメリットであるが、NASICON- FePO_4 系は共焼成電極として用いることが困難であることが分かった。

以上、LYZP とオリビン関連構造の共焼成の結果について議論した。LYZP-LFP 系では、700 °C 以上の温度において LFP の酸化により生成した Fe^{3+} が LYZP に固溶していることが示唆された。焼結した要因は Fe^{3+} 固溶 LFP と、活物質および活物質に関与する分解生成物によると考えられる。分解生成物はイオン導電率を大きく低下させると考えられるため、NASICON-オリビン系では共焼成温度をより低温にする必要がある。具体的には、LFP の酸化が進行し、分解する温度である 600 °C 付近で焼結する材料の組み合わせが不可欠である。焼結が粒子界面での NASICON-Fe 固溶体の形成であれ副生成物によるものであれ、それらが極薄い層であれば電極活性の低下が抑えられると考えられる。上記のように焼結温度が 800~1000 °C となった理由の一つに固体電解質が焼結を促進していないことが挙げられる。固体電解質 LYZP 単体の焼結体は 1200 °C という高い温度で得られる。LFP の酸化と NASICON 相への Fe の固溶を防げる温度範囲で、焼結を促進する Zr 系 NASICON の選択が不可欠であることが分かった。

次の章では、LSZP-LFP 系の共焼成結果を示す。LSZP は 3.1.章で示したように 850 °C 程度の温度でも焼結が進行するため、上記の要件を満たすことが期待される。

3.2.3.LSZP-LFP 系の共焼成

3.1.4.章で記述した錯体重合法により合成し、950 °C、6 hour で焼成した LSZP と LFP の共焼成結果について記す。共焼成した試料を乳鉢で粉砕し、XRD 測定により X 線回折パターンを得た。回折図を Fig. 3-36 に、14° 付近と 20° 付近の拡大図を Fig. 3-37(a), (b)に示す。

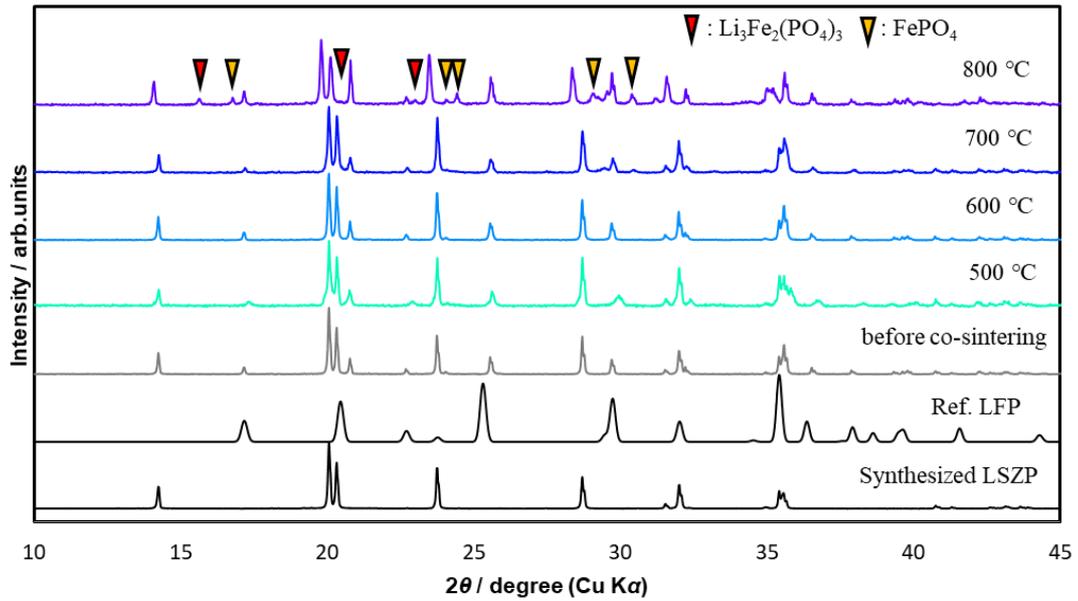


Fig. 3-36 LSZP-LFP の共焼成 X 線回折パターン

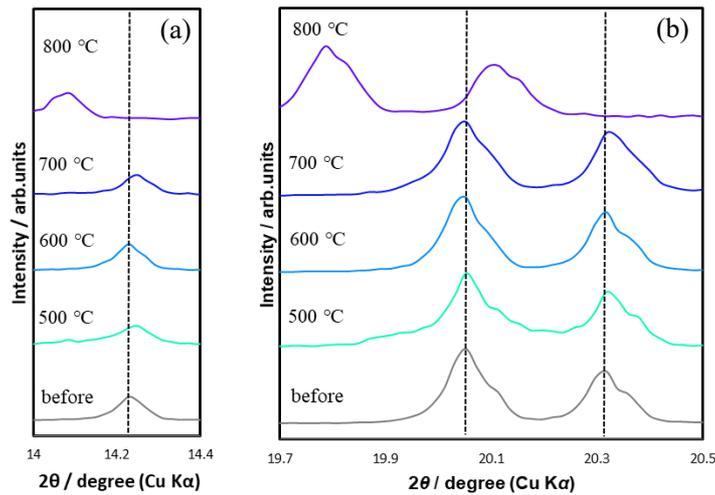


Fig. 3-37 Fig. 3-36 の 14° 付近(a)と 20° 付近(b)の拡大図

LSZP-LFP 系では、800 °C以上の共焼成で形状を保つことが出来なかった。1000° 以上で形状が保てなかった LYZP-LFP 系とは異なる挙動を示した。Fig. 3-36 では、700 °Cまでは変化がほとんど見られず、800 °Cの共焼成においてパターンに変化が見られた。800 °Cで共焼成した試料の回折図から確認された反射は、菱面体晶の反射、それぞれ 16° 付近と 17° 付近が判別しやすい、LFP の酸化分解により生じた $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ および FePO_4 の反射である。一方、LFP の反射は先ほどまでの LYZP 系での結果と同じく、消失しなかった。

Fig.3-37 から、800 °C共焼成の菱面体晶相の反射が著しく低角度側へシフトしていることが分かった。500-700 °Cでは変化はほとんど見られなかった。800 °Cでの菱面体晶相の反射の低角度側へのシフトは、固体電解質 LSZP への Fe^{3+} の固溶、もしくは LSZP の分解に起因すると考えられる。8 配位状態でのイオン半径はそれぞれ、 $\text{Zr}^{4+} : 0.84 \text{ \AA}$, $\text{Sn}^{4+} : 0.81 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{3+} : 0.78 \text{ \AA}$ であり[12]、大きさに顕著な差異はない。主なシフトの要因は LFP 存在下で LSZP が分解し、 Sn^{4+} が LSZP から溶出することにより Zr 比率が大きく Sn 比率が小さい NASICON が生成したためと結論づけられる。回折図を TOPAS により解析した。得られた格子定数を Table 3-4 と Fig. 3-38(a), (b)に示す。

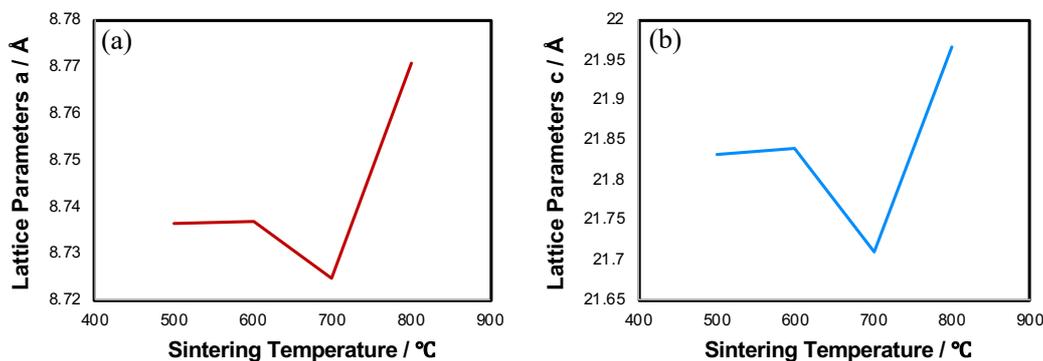


Fig. 3-38 共焼成温度に対する格子定数変化 a(a) c(b)

Table 3-4 TOPAS により計算された菱面体晶相の格子定数

	Before	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
a (Å)	8.736(2)	8.736(5)	8.737(13)	8.72(14)	8.77(12)
c (Å)	21.822(9)	21.83(16)	21.838(8)	21.71(5)	21.96(5)

800 °Cにおいて *a* 軸 *c* 軸ともに伸長したことが分かった。これは上述した LSZP の Sn⁴⁺の溶出と矛盾しない。700 °C共焼成の X 線回折パターンから計算された格子定数は縮小した。LYZP の時と同様に、酸化した Fe³⁺が LSZP へ固溶する影響は無視できないと考えられる。以上から、LSZP-LFP 系における共焼成が与える影響は、①Fe³⁺の LSZP への固溶②LSZP の分解による Sn⁴⁺の溶出であると考えられ、800 °Cでは②の要因が大きく表れると考えられる。

LSZP-LFP 系でも Ar 気流下での TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 曲線を Fig. 3-39 に示す。Fig. 3-24 と非常に似た TG-DTA 曲線が得られた。TG 曲線から、LYZP と同様に LFP の酸化による重量増加が示唆された。酸化した LFP の割合は約 14%であった。また、DTA 曲線に関して、LYZP-LFP 系では 300-600 °Cのなだらかな上昇は LYZP の転移に起因するものか、LFP の反応に起因するものか判別できなかった。LSZP-LFP 系では単斜晶相への相転移はこの温度領域では観察されないため、300-600 °C付近の発熱は LFP の酸化および分解挙動によるものだと考えられる。

以上の XRD 測定と TG-DTA 測定から LSZP が 700 °Cまで安定に存在していることと、LFP の酸化および分解は LYZP-LFP 系と同様に 600 °C付近で起こることが示唆された。次に、焼結性を評価するため、SEM-EDX による共焼成体の形態観察を行った。Fig. 3-40 に LSZP-LFP 共焼成体の SEM 画像を示す。

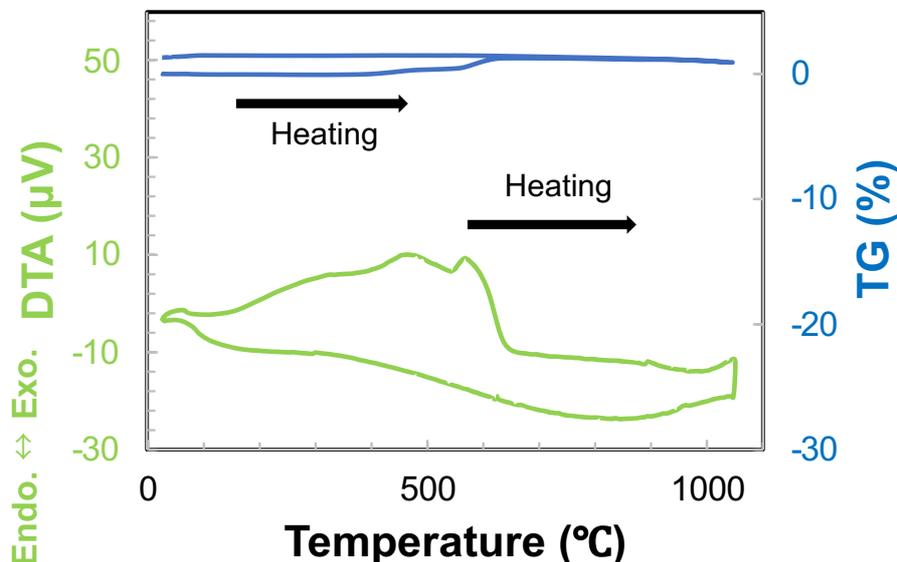


Fig. 3-39 LSZP : LFP (1:1 wt.%)系の TG-DTA 曲線(1050 °C、10 °C/min)

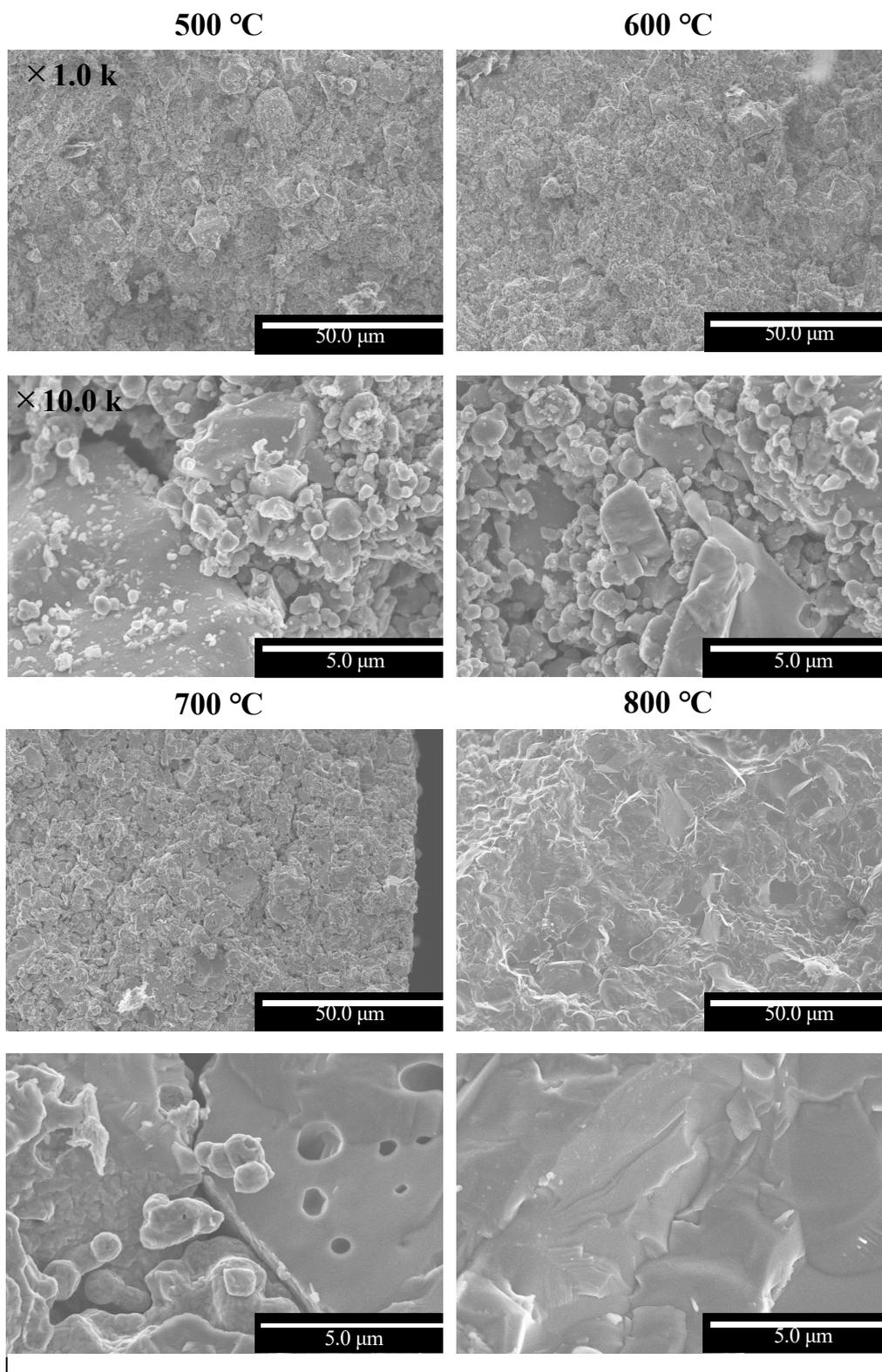


Fig. 3-40 LSZP-LFP 共焼成体破断面の SEM 画像 (×1.0 k, ×10.0 k)

LYZP-LFP の場合と異なり、600 °C で LFP と思われる粒子に変化が見られ、700 °C で焼結が進行していることが分かった。800 °C で緻密に焼結している様子が観察されたが、上述のように、800 °C は共焼成ペレットが形状を維持できなかったことと、固体電解質の反射のシフトが見られたため、電気化学評価は行わなかった。

700 °C の試料について、EDX 測定により得られた元素分布図を Fig. 3-41 に示す。

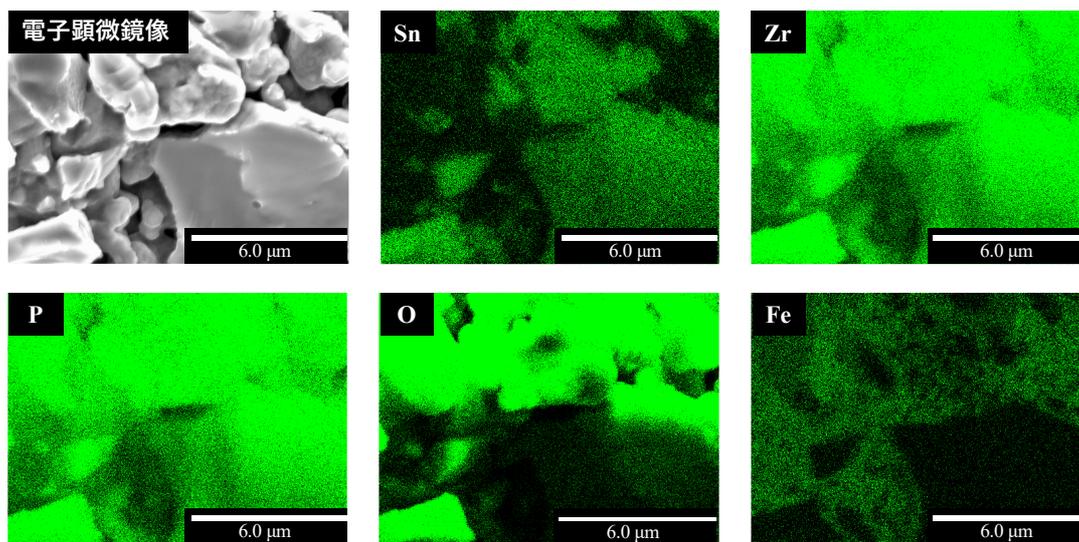


Fig. 3-41 700 °C 共焼成体の断面における元素分布図 (×5.0 k)

LYZP-LFP や LYZP-FePO₄ 系の結果と異なり、Fe が拡散していないことが観察された。これまでと同様に Zr と P のスペクトルが近いいため同じ領域に分布が観察されるが、特に Sn と Fe の比較がわかりやすく、互いの分布が一致していない領域が多かった。X 線回折の結果および 800 °C で形状が保持できなかった結果と併せて、LSZP-LFP 系の共焼成は 600-700 °C で LFP の酸化分解および固体電解質への Fe³⁺ の固溶が抑制でき、かつ焼結が進行すると結論づけられる。

以上の実験から、LSZP-LFP 系では、LYZP に対して焼結温度を低下させることに成功した。焼結温度の低温化により、LFP の酸化分解と Fe³⁺ の固体電解質への固溶を低減できることが示唆された。また、LYZP-LFP 系では菱面体晶相から単斜晶相への相転移により導電率が低下する影響が考えられたが、LSZP-LFP 系では安定に菱面体晶相を保つため、高活性を有すると考えられる。そこで、LYZP-LFP 系と同様に、PEO¹⁸ を用いて CV 測定を行い、活性を観察した。

Fig. 3-42 に LSZP-LFP 系の共焼成電極のサイクリックボルタモグラムを示す。さらに、比較のため LYZP-LFP 系の結果も合わせて表示する。600 °C で共焼成した試料では焼成をしていない塗布電極に近い活性を示すことが分かった。また、1.0 mVs⁻¹ という掃引速度でも、Li⁺脱離の充電ピークが 3.8 V、Li⁺挿入の放電ピークが 3.2 V 付近で観測された。したがって、単純計算で電極の過電圧は 300 mV 程度であり、全固体電池としては相応の抵抗であった。2.0 V 付近に見られる還元ピークは、LFP の分解生成物である Li₃Fe₂(PO₄)₃ などの活物質として働きうる不純物の還元であると考えられる。上記不純物は Fe³⁺が Fe²⁺に還元される放電反応から始まるため、酸化側ではピークが見られなかったと考えられる。これらから、600 °C までの共焼成は LFP の活性に大きな影響を与えないことが分かった。一方、700 °C については、600 °C と挙動が近く、電流値のみ低下する結果となり、LYZP-LFP 系とは異なり活性が維持されていることが分かった。

以上の XRD、SEM、EDX と CV の結果を総合的に考慮すると、700 °C、3 hour での共焼成が LSZP-LFP 系において LFP と LSZP が安定に存在し、最も不純物を生成せず、かつ一定の電極活性を有する条件であると結論づけられた。

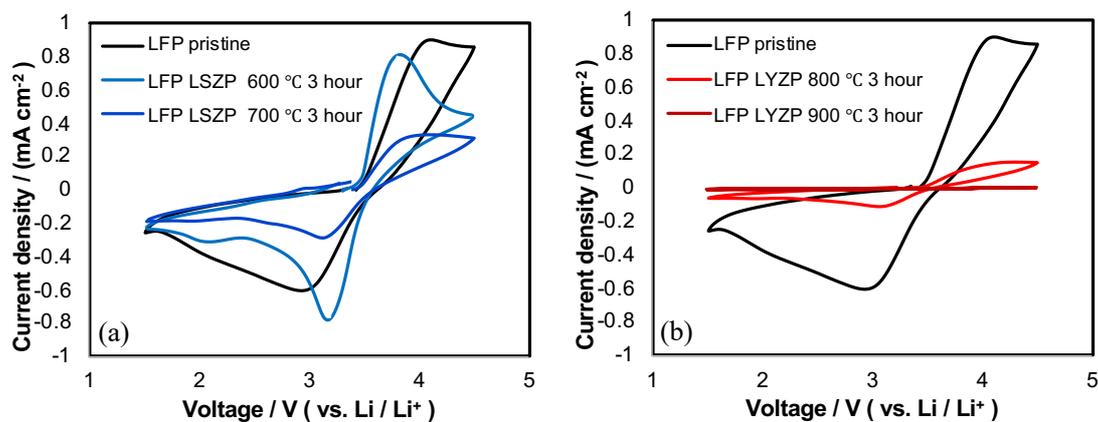


Fig. 3-42 LSZP-LFP 系 600 °C および 700 °C 共焼成電極の CV 曲線

3.3.第3章引用文献

- [1] Y. Li, M. Liu, K. Liu, C. Wang, High Li^+ conduction in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at room temperature, *J. Power Sources*, 240, 15, 50, (2013).
- [2] H. Xu, S. Wang, H. Wilson, F. Zhao, A. Manthiram, Y-Doped NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries., *Chem. Mater.*, 29, 17, 7206, (2017).
- [3] 環境省, 第5章【4】金属成分の非破壊多元素同時測定法(エネルギー分散型蛍光 X 線分析法), 大気中微小粒子状物質(PM25)測定法暫定マニュアル, (2007).
- [4] C.R. Mariappan, P. Kumar, A. Kumar, S. Indris, H. Ehrenberg, G. Vijaya, PrakashR. Jose, Ionic conduction and dielectric properties of yttrium doped $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtained by a Pechini-type polymerizable complex route, *Ceramics Inter.*, 44, 13, 15509, (2018).
- [5] 佐藤 研斗, NASICON 型固体電解質/正極複合共焼成体の検討及び全析出型全固体電池作製に向けた負極界面の解析, 三重大学工学部卒業論文, (2020).
- [6] H. El-Shinawi, C. Greaves, J. Janek, Sol-gel synthesis and room-temperature properties of α - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *RSC Adv.*, 5, 17054, (2015).
- [7] Catti, M., Stramare, S., Ibberson, R. Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction. I. Triclinic α' - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 123 (1-4), 173, (1999).
- [8] M. Avdeev, Crystal Chemistry of NaSICONs: Ideal Framework, Distortion, and Connection to Properties, *Chem.Mater.*, 33, 19, 7620, (2021).
- [9] T. Pareek, S. Dwivedi, B. Singh, D. Kumar, P. Kumar, S. Kumar, $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$: NASICON-type solid electrolyte with excellent room temperature Li^+ conductivity, *J. Alloys and Compounds*, 777, 10, 602, (2019).
- [10] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.*, 44, 1272, (2011).
- [11] Y. Sato, Y. Ohashi, Y. Iguchi, M. Kakihana, Synthesis and photoluminescence properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Pr}^{3+}$ prepared through the amorphous metal complex method using a water-soluble Sn^{4+} complex, *J. SSC.*, 277, 648, (2019).
- [12] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, 751, (1976).
- [13] 小野 昭成, 柴田 昌照, 各種 SEM における検出法と像の見え方の違い, 顕微鏡, 43, 3, (2008).
- [14] 菅野 了次, 構造からみたりチウム電池電極材料, *GS YUASA Technical Report*, 3, 1, 1, (2006).
- [15] 萩原 隆, 噴霧熱分解法を用いたリチウム二次電池用電極材料の開発, エアロゾル研究, 31, 4, 239, (2016).
- [16] M. Catti, A Mixed α/β Superstructure in NASICON Ionic Conductors: Neutron Diffraction Study of $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$, *J. Solid State Chem.*, 156, 2, 305, (2001).
- [17] Y. Song, S. Yang, P. Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, Temperature-dependent properties of FePO_4 cathode materials., *Materials Research Bulletin*, 37, 1249, (2002).

第 4 章

総括

4.総括

4.1.NASICON 型固体電解質の合成

本研究では固体電解質 LYZP を固相法、LZP を錯体重合法により合成した。LYZP の固相法の条件と LZP の錯体重合法の条件を参考にして LSZP を固相法および錯体重合法で合成することに成功した。

LYZP は遊星ボールミル処理をヘキサン中で施すことにより、菱面体晶相が単相である焼結体が得られた。合成した LYZP の導電率は $1.38 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

LZP は金属イオンの総和に対して、クエン酸を 2 モル等量、EDTA を 2 モル等量加え、さらに Li 源を 10 wt.%過剰、P 源を 5 wt.%欠損組成で合成することで菱面体晶相を単相で得ることができた。また、Li と P の量が、結晶構造に影響を与えることが示唆された。

LSZP については、錯体重合法により SnO_2 の残存しない菱面体晶相を単相で得ることができた。金属イオンの総和に対してクエン酸を 4 モル等量、EDTA を 4 モル等量加え、さらに Li 源を 10 wt.%過剰組成の条件を用いて合成した試料を、 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 hour で焼成することで $2.9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示す焼結体が得られた。今後の課題として、導電率が低いこと、不明な不純物が存在することが挙げられる。不明な不純物は Li と P の化合物であると考えられることから、LZP と同様に、P 源を欠損させることで不純物を消失させることが出来ると考えられる。不純物を除去することで、前者の課題である導電率の向上も解決できると考えられる。

4.2.NASICON 型固体電解質とオリビン正極の共焼成

LYZP と LFP、LYZP と FePO₄、LSZP と LFP を共焼成し、反応性および電極活性を評価した。

LYZP-LFP 系では、800 °C で焼結するものの、LYZP の相転移および Fe³⁺ の固溶のため、電極活性は著しく低下した。さらに、LYZP-FePO₄ 系では Fe³⁺ が容易に NASICON 相に固溶することが分かった。Zr⁴⁺ を含む Zr 系 NASICON は還元に強い魅力的な材料であるが、菱面体晶相から低温相である単斜晶相への相転移を抑制する必要がある。さらに、LFP は 600 °C 程度の温度で酸化しやすいことが分かった。したがって、共焼成の条件下で菱面体晶相を常に維持できる、かつ低温で焼結する Zr 系 NASICON が不可欠である。

LSZP-LFP 系では、菱面体晶相が 700 °C まで維持され、700 °C で焼結できることが分かった。焼結温度が低温化したことで、LYZP-LFP 系に比べ LFP の電極活性を維持できることが分かった。

LSZP-LFP 系では、焼結時間の検討が課題として挙げられる。650 °C で焼成時間を延ばすことで、さらに良好な結果が得られる可能性がある。また、電解質として LSZP を用いた全固体電池が作製できる可能性も示唆された。Fig. 4-1 に NASICON 型固体電解質を用いた全固体電池の概略図を示す。LYZP では一括共焼成時に、単斜晶相へ相転移するため抵抗が著しく増大し、電池として作動しない。LSZP は焼結する温度範囲内で菱面体晶相を保つため、SPS などにより一括共焼成体を作製することで、全固体電池としての評価を行うことができると考えられる。

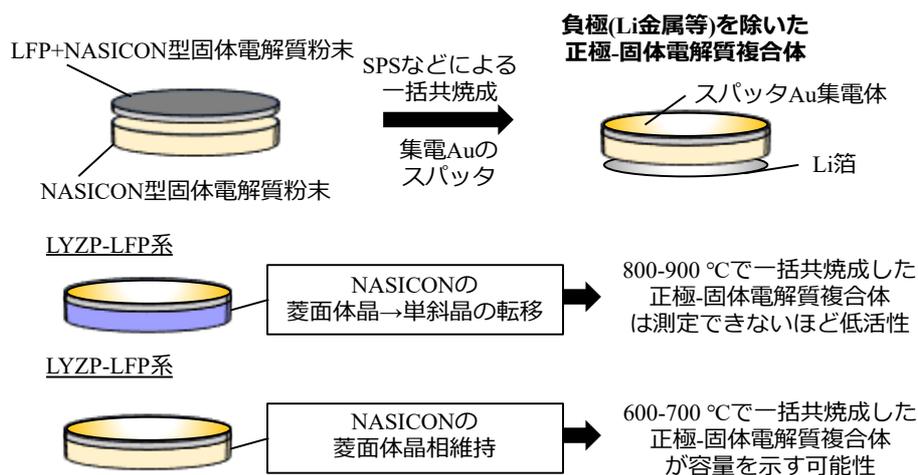


Fig. 4-1 一括共焼成体による全固体電池作製概略図

第 5 章

謝辞

5.謝辞

本研究を行うにあたり、エネルギー変換化学研究室の関係各位には大変お世話になりました。この場にて感謝の意を表します。

三重大学准教授 森大輔先生には 3 年間に渡り、指導教員として本研究のご指導をいただきました。研究者として大切な「考える」素養や姿勢など、今後の人生に不可欠な力を身に着け、成長できたのは森先生に指導いただいたためです。本研究も、他の研究も難しい課題は山積みでしたが、乗り越えられた体験はこれ以上なく貴重に感じています。また、研究室がより良いものとなるよう、提案や相談にいつも耳を傾けてくださり、皆が研究に勤しめる環境構築が出来ました。本当にお世話になりました。深く感謝を申し上げます。

三重大学教授 今西誠之先生には中間報告の際などにご指導や助言をいただきました。また、就職活動において企業に推薦していただくなど、多忙にも関わらず面倒を見ていただきました。深く感謝を申し上げます。

三重大学助教授 田港聡先生、名誉教授 武田 保雄先生には、日々研究の相談や質問に親身に回答いただきました。また、自身では到底思いつきもしない助言をいただくことも多々あり、研究者に何が必要か学ばせていただきました。心より感謝いたします。

技術職員の市川 貴之先生には、実験機器の修理や治具の開発など、実験にかかわる装置や物品を用いるのに書ききれないほどお世話になりました。習得した技術は今後においても非常に有意義なものです。貴重な体験をさせていただいたことに深謝いたします。何卒、ご自愛ください。

事務職員の西川香代氏には研究室生活に関わる全般の事務を行っていただきました。研究に必要な物品等の手配に限らず、各種申請など多くの面でお世話になりました。円滑な研究生活を陰で支えていただきましたことに感謝申し上げます。

生意気な自分を可愛がってくれた先輩、励ましあった同期、信頼できる後輩諸氏については、研究活動において多くの学びを提供していただき、また生活ではたくさんの楽しい時間を共有させていただきました。思い出を糧に、今後の人生も邁進していく所存です。感謝を申し上げるとともに、この繋がりを今後も大切にできれば幸いです。

そのほか、研究科の先生方や業者の方、大学職員の方々など多くの方に支えていただく中で学生生活を過ごせました。関係したすべての方へ厚く感謝申し上げます。

最後に、両親と兄弟が、学生生活を見守り、援助していただき、つらい時も支えてくれました。少しずつ、恩を返せれば幸いです。大学院進学のことを尊重していただき、支え続けてくれたことに心より感謝します。

令和4年2月 佐藤 研斗