

(様式第 5 号)

新規 Na イオン導電体の X 線吸収分光による解析

X-ray adsorption spectroscopy analysis of new sodium-ionic conductors

猪石篤、小林英一

Atsushi Inoishi, Eiichi Kobayashi

九州大学先端物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

九州シンクロトロン光研究センター

Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

我々は室温で 10^{-3} Scm^{-1} の Na イオン伝導を示す $\text{Na}_{0.67}\text{Zr}(\text{SO}_4)_{0.33}\text{Cl}_4$ を見出した。本研究では、その構造を明らかにするため、軟 X 線領域の XAFS 測定を行った。酸素の状態は Na_2SO_4 と類似していた。ナトリウムの状態は Na_2SO_4 と類似しており、 NaCl とは異なることが分かった。

(English)

$\text{Na}_{0.67}\text{Zr}(\text{SO}_4)_{0.33}\text{Cl}_4$ shows high sodium ion conductivity of 10^{-3} Scm^{-1} at room temperature. In this study, we performed XAFS measurements in the soft X-ray region to clarify its structure. The state of oxygen was similar to Na_2SO_4 . The state of sodium was found to be similar to Na_2SO_4 and different from NaCl .

2. 背景と目的

全固体ナトリウム電池は高いエネルギーと安全性を実現し得る次世代電池として高い注目を集めている。全固体電池の実現に向けて固体電解質の開発は最も重要な要素である。我々は、ジルコニウムと硫酸を含有する塩化物の化合物で室温の Na イオン導電率が 10^{-3} Scm^{-1} の超イオン導電体となることを見出している。具体的には、 $\text{Na}_{0.67}\text{Zr}(\text{SO}_4)_{0.33}\text{Cl}_4$ で 10^{-3} Scm^{-1} 、 $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_{0.5}\text{Cl}_4$ で 10^{-4} Scm^{-1} 台の室温でのイオン導電率を示すことが明らかとなっている。通常 X 線構造解析は導電メカニズムの強力なツールとなるが、この材料は明確な X 線回折パターンを示さず、導電メカニズムの解明が難しい状況にある。酸素の K 吸収端領域やナトリウムの K 吸収端領域の X 線吸収分光を測定することでリン酸や硫酸の酸素の結合状態やナトリウムの化学状態について情報を得られる可能性がある。そこで本研究では、この材料系を X 線吸収分光測定により分析した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

固体電解質サンプルは $ZrCl_4$ 及び Na 塩 (Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , Na_2WO_4) をボールミルにより混合して合成した。グローブボックス内で封入し、大気非曝露で行った。得られたサンプルをトランスファーベッセルに取り付け大気非曝露で軟 X 線 XAFS 測定を行った。BL12 を用いて、ナトリウム K 吸収端領域および酸素 K 吸収端領域の XAFS 測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 1 及び図 2 に各種 Na イオン導電体及び Na 塩の Na K 吸収端 XAS スペクトルを示す。室温で $10^{-3} Scm^{-1}$ の Na イオン伝導を示す $Na_{0.67}Zr(SO_4)_{0.33}Cl_4$ の Na の K 吸収端領域の XAS スペクトルから、ナトリウムの状態は Na_2SO_4 と類似しており、 $ZrCl_4$ と Na_2SO_4 から形成される可能性がある NaCl とは異なることが分かった。

5. 今後の課題

その他の元素領域の吸収分光を行う必要がある。

6. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. A. Inoishi, A. Nojima, M. Tanaka, M. Suyama, S. Okada, H. Sakaebe, "Superionic Conductivity in Sodium Zirconium Chloride-Based Compounds" *Chemistry-A European Journal*, Accepted Manuscript.

7. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

$Na_{0.67}Zr(SO_4)_{0.33}Cl_4$ 、ナトリウム K 吸収端、酸素 K 吸収端

8. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2023 年 12 月)

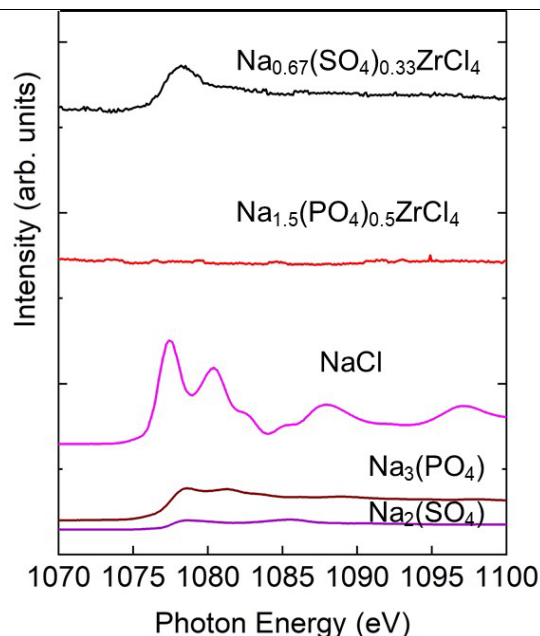


図 1 $Na_{0.67}(SO_4)_{0.33}ZrCl_4$, $Na_{1.5}(PO_4)_{0.5}ZrCl_4$ 、各種 Na 塩の Na K 吸収端 XAS スペクトル

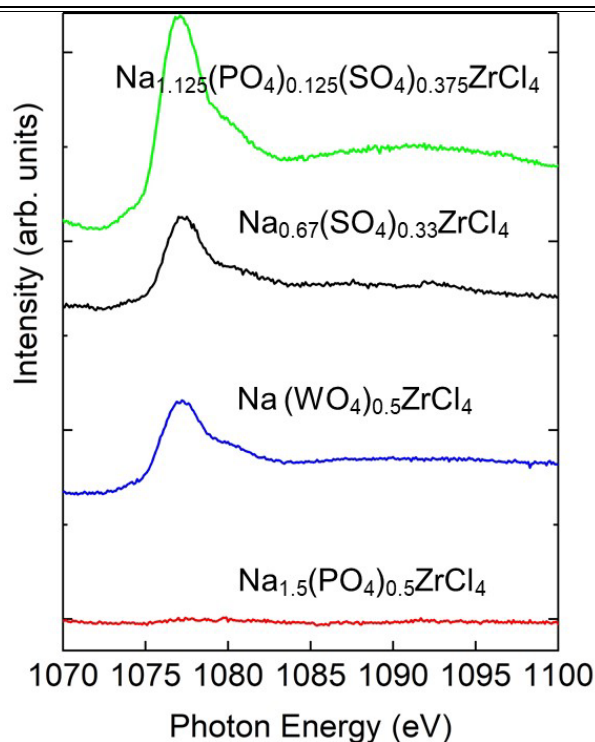


図 2 合成した各種ナトリウムイオン導電体の Na K 吸収端 XAS スペクトル