

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：115-2412106P

B L 番号：BL15

(様式第 5 号)

粉末 X 線回折法による塩化物固体電解質の構造解析 Structural analysis of chloride solid electrolytes using powder X-ray diffraction

本橋 宏大
Kota Motohashi

大阪公立大学
Osaka Metropolitan University

- ※ 1 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）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 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）

本申請課題では結晶-非晶複合イオン伝導体 NaCl-NaTaCl_6 系塩化物について、XRD 測定を行い、結晶相と非晶質相の体積分率を調査することを目的とした。本測定により、 NaCl 添加により、 NaTaCl_6 結晶の非晶質化が明らかとなった。

(English)

The objective of this work was to evaluate the volume fraction of the sodium-ion conductor in the system NaCl-NaTaCl_6 chloride by XRD measurements. The measurements revealed that NaTaCl_6 crystals amorphized by the addition of NaCl .

2. 背景と目的

遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法で作製された NaCl-NaTaCl_6 系電解質が高イオン伝導($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)を示すことを見出した。メカノケミカル法で作製されたナトリウムイオン伝導性塩化物 NaTaCl_6 は、結晶と非晶の複合体であることがわかっており、 NaCl を添加した本試料においても複合体であることが予想される。そこで、放射光 XRD を用いた参照強度比 (RIR) 法による全固体ナトリウム電池用の新規固体電解質である NaCl-NaTaCl_6 系塩化物の結晶相と非晶質相の定量評価を目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

NaCl-NaTaCl_6 系塩化物と参照試料 Al_2O_3 の重量比 50:50 となるように秤量し、乳鉢混合したものを測定試料とした。測定試料は大気に対して不安定なため、 Ar ガス雰囲気下で試料を詰めて、その後ダイヤフラムポンプで真空状態にしてキャピラリーに密閉した。キャピラリーは、0.2 mm ϕ のボロシリケート製のものを使用した。測定は大気中、室温、15 keV で 2θ 角度範囲 $10^\circ \sim 45^\circ$ 、精度 0.01° で行った。

4. 実験結果と考察

図1に最も高い導電率を示した $x\text{NaCl} \cdot \text{NaTaCl}_6$ ($x = 0, 5, 8, 15$) の XRD パターンを示す。 $x = 0$ では、 NaTaCl_6 結晶のパターンのみが観測された。 $x = 5$ も同様に NaTaCl_6 結晶のパターンが認められたが、その強度は低下し、また新たに NaCl のパターンが認められた。 $x = 8$ と 15 では、 NaCl のパターンのみが認められた。これらの結果を用いて RIR 法からそれぞれの体積分率を求めた結果、 NaCl 添加量の増加に伴い、 NaTaCl_6 結晶の体積は低下し、 NaCl 結晶の体積が増加した、非晶質相については、2-4 割程度であった。 NaCl の添加が、 NaTaCl_6 結晶の非晶質化に寄与していると考えられた。

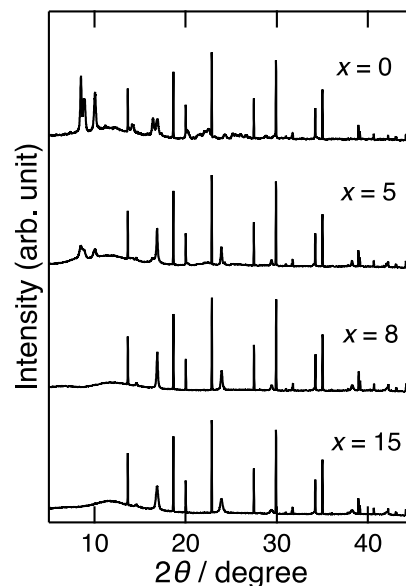


図 1. $x\text{NaCl} \cdot \text{NaTaCl}_6$ ($x = 0, 5, 8, 15$) の XRD パターン

5. 今後の課題

NaCl 添加によって、 NaTaCl_6 と NaCl 結晶、非晶質相の体積分率が変化することが明らかになったとなった、一方でこれらの体積変化が導電率に及ぼす影響が明らかになっていない。今後は非晶質相の構造解析を進め、本申請課題で得られた知見とともにイオン伝導機構を明らかにする。

6. 参考文献

7. 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）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

固体電解質，塩化物

9. 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： 年 月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月）