

ハロゲン化物をベースとしたイオン伝導体探索と伝導機構

日大生産工(院) ○村山 駿 日大生産工 山根 庸平
日大生産工 山田 康治

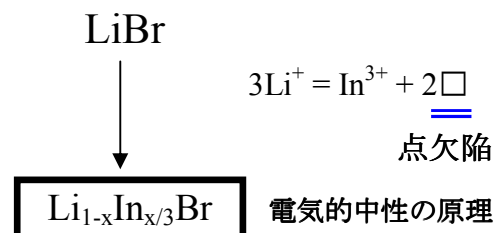
1 緒言

近年、軽量かつ大容量のエネルギーデバイスとしてリチウム二次電池は日常生活でよく使われている。しかし、電解液に可燃性の有機溶媒を用いるため、安全性の問題点が指摘されており、電解質の改善が求められている。そこで、発火、漏液の心配がない不燃性の無機固体電解質がこれらの電解質として期待される。無機固体電解質は格子欠陥を介してイオンが高速で移動することができるイオン伝導性固体である。

Li^+ 及び In^{3+} のイオン半径は共に近く、置換型の固溶体を形成しやすいと考えられる。本研究ではこの考えに基づきハロゲン化物を用いた固体電解質 Li_3InBr_6 及び、 LiInBr_4 を報告してきた。これらは岩塩型構造のハロゲン化リチウムに In^{3+} を固溶させることで、Fig. 1 のように空格子点を形成しイオン伝導度の向上を図っている。一般的な組成式は $\text{Li}_{1-x}\text{In}_{x/3}\text{Br}$ となり、 $x=0.5$ (Li_3InBr_6)と $x=0.75$ (LiInBr_4) で定組成化合物となる。

本研究では $\text{Li}_{1-x}\text{In}_{x/3}\text{Br}$ における $x=0.5, 0.75$ 以外の組成 ($x=0.1, 0.25, 0.4, 0.6$) の固溶体を含めた合成を試み、この系でのより高いイオン伝導度を持つ固体電解質の探索を行った。さらに、この系のアニオン副格子に分極率の高い I^- を固溶することでカチオンの伝導度増加を試みた。

また、本研究では Li^+ 伝導体以外にも、 Na^+ 伝導体 NaInBr_4 についての報告もしてきた。これは、 LiInBr_4 と同系列の化合物で単結晶が育成できる。本研究では NaInBr_4 の単結晶を育成し、その ^{23}Na NMRを測定することで、 NaInBr_4 の伝導機構について考察した。

Fig. 1. In^{3+} の固溶による欠陥生成

2 実験方法および測定方法

試料の合成には固相反応法を用いた。また、本研究で用いた各原料 LiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), NaBr は減圧下 250°C で加熱、脱水したものを使用した。 InBr_3 はブリッジマン法によって単結晶として精製した試料を原料として用いた。固相反応では精製した原料をボールミルで混合 (450rpm、2時間)した後、ガラス管に封管し電気炉で約 180°C で焼成した。

得られたそれぞれの試料は粉末X線回折により同定し、Rietveld解析でそれらの構造を決定した。イオン導電率は複素インピーダンス法により決定した。またイオンの運動性の比較や伝導機構の解明のために、単結晶および粉末を用いた ^7Li , ^{23}Na NMRの測定を行った。本実験における原料、試料は強い吸湿性をもつため、原料の混合及び測定試料の調製など全ての操作を水分約10ppm以下のグローブボックス内で行い、測定前には420Kで吸引加熱を行った。

3 実験結果および考察

粉末X線回折及びRietveld解析の結果、 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ の $x=0.1$ においては固溶体ではなくLiBr (86%)と $x=0.5$ (14%)の混合物であることがわかった。さらに InBr_3 の導入量を増やした $x=0.25$ においてもLiBr (51%)と $x=0.5$ (49%)の混合物となった。 $x=0.4, 0.6$ では、 $x=0.5$ と $x=0.75$ とLiBrの三相の混合物となった。 Li^+ 及び In^{3+} のイオン半径は共に近く、置換型の固溶体を形成しやすいにもかかわらず、 $x=0.5, 0.75$ の組成のみ安定した構造をとることがわかった。また、伝導度においてはLiBrと比較して $x=0.5$ は一桁程増加し、 $x=0.75$ は伝導度には大きな変化が見られなかった。 $x=0.0, 0.5, 0.75$ の伝導の活性化エネルギーはそれぞれ 51.9 kJ mol^{-1} , 76.0 kJ mol^{-1} , 76.9 kJ mol^{-1} となった。

伝導度の増加を示した $x=0.5$ に対して分極率の高いIの固溶を試みた。組成式は $\text{Li}_3\text{InBr}_6\text{I}_y$ となり固溶限界は $y=0.3$ 付近であった。格子定数は $y=0.1$ から $y=0.3$ まで、固溶量の増加に伴って増加した。イオン伝導度は $y=0.1, 0.3$ で増加し、 $y=0.1$ では室温において一桁程増加した。 $y=0.1, 0.3$ の伝導の活性化エネルギーはそれぞれ 67.3 kJ mol^{-1} , 86.5 kJ mol^{-1} となり、 $y=0.1$ では活性化エネルギーが減少し、 $y=0.3$ では増加した。イオン伝導度の増加は、格子定数の増加によりイオンの拡散経路が拡大したことと、アニオン副格子に分極率の高いIを固溶することによってカチオンの拡散が促進されたことによるものと考えられる。これらのイオン伝導度をFig. 2に示す。また、これらのイオン伝導度の上昇は ^7Li NMRスペクトルの温度上昇に伴う尖鋭化の違いからも確認できた。

一方、 NaInBr_4 の構造は LiInBr_4 とは異なり孤立した InBr_4^- アニオンと Na^+ から構成されている。 Na^+ は結晶学的に等価であるが、斜方晶系であるため4つの異なった方向の電場勾配テンソルをもつ。そのため、核スピン $I=3/2$ の単結晶 ^{23}Na NMRのスペクトルは四極子効果により、4組の3:4:3の重ね合わせとなる。Fig. 3には中心線に対して低周波側の4本のサイドバンドの温度変化を示す。Fig. 3では室温付近で4本のサイドバンドが見られるが、450K付近では1本となるのが確認できる。これは、温度の上昇に伴って外部磁場に対してそれぞれ異なった方向を示していた電場勾配テンソルが、1つの方向に融合したことを示している。これらのことは、450K付近では4つの等価なサイト間で Na^+ の位置の交換が起こっていることを示唆している。

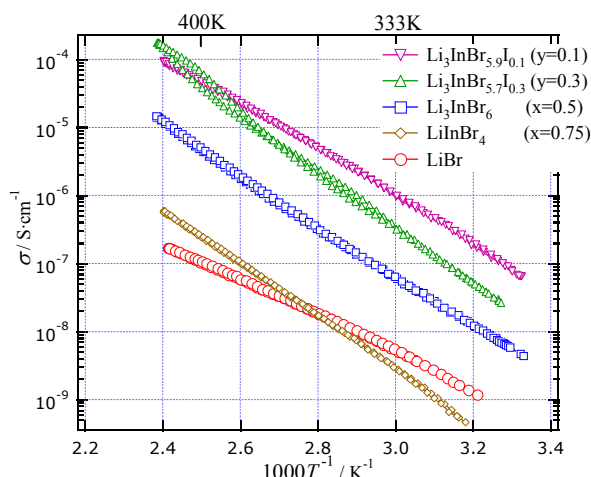


Fig. 2. $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ ($x=0, 0.5, 0.75$)と $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-y}\text{I}_y$ ($y=0.1, 0.3$)の温度変化に伴うイオン伝導度

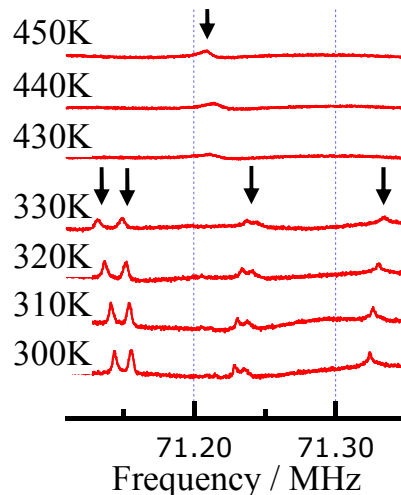


Fig. 3. 単結晶 NaInBr_4 の温度変化に伴う ^{23}Na NMR スペクトル

4 まとめ

臭化リチウムに In^{3+} を固溶させた $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ では Li^+ 及び In^{3+} のイオン半径が近く、置換型の固溶体を形成しやすいにもかかわらず、 $x=0.5, 0.75$ の組成のみ安定した構造をとることがわかった。また、イオン伝導度はLiBrと比べて $x=0.5$ (Li_3InBr_6)で増加を示した。この Li_3InBr_6 に分極率の高いIを固溶することによってイオン伝導度をさらに増加させることができた。

一方、 LiInBr_4 と同系列の化合物で単結晶が育成できる NaInBr_4 では、その単結晶を用いた ^{23}Na NMRから、450K付近で4つの等価なサイト間で Na^+ の位置の交換が起こっていることが示唆された。

「参考文献」

- 1) K. Yamada, K. Kumano and T. Okuda, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1691.
- 2) K. Yamada, S. Matsuyama, Y. Tomita, and Y. Yamane, *Solid State Ionics*, 189 (2011), 7.