

ハロゲン化リチウムをベースとした新規リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{1-y}\text{In}_y\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の結晶構造及び電気伝導性

日大生産工(院) ○松山 翔二 日大生産工 山根 庸平
日大生産工 山田 康治

1 まえがき

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イオン電池が期待されている。

しかし、安全性の問題点が指摘されており、その対策が模索されている。近年の事故に見られる例として発火、膨張などがあり、それらの原因は有機溶媒を用いた電解質にある。そのため、有機溶媒を用いない無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の開発研究が進められている。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可能なイオン伝導性固体である。これまでに硫化物ガラスやThio-LISICONなどが研究されている。

本研究室ではハロゲン化物をベースとしたリチウムイオン伝導体 Li_3InBr_6 及び LiInBr_4 を発表してきた。

本研究では岩塩型構造であるハロゲン化リチウムに In^{3+} を固溶させることで、点欠陥を様々な割合で増加させた $\text{Li}_{1-y}\text{In}_y\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)を合成し、 $y=0.5$ (LiInX_4)および 0.75 (Li_3InX_6)である定組成の化合物と伝導性や構造の変化を比較し検討する。

2 実験方法および測定方法

試料の合成には固相反応法、熔融塩の急冷法やメカニカルミリング法を用いた。また、本研究で用いた各原料 LiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)は関東化学製の試薬を減圧下 250°C で加熱、脱水したものを使用した。 InX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)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乳鉢で混合後、石英管に封管し電気炉で焼成した。 $(\text{X}=\text{Cl}:200^\circ\text{C}, \text{Br}:150^\circ\text{C}, \text{I}:100^\circ\text{C})$ 熔融塩の急冷法ではバーナーで原料混合物を融解させた後、石英管ごと急冷し試料を得た。

メカニカルミリング法ではジルコニア製のボールミルとボールを用いて合成した。試料:ボールの質量比は約1:1になるように調整し、 500rpm で4時間 $\times 4$ で混合し、封管後、焼成して試料を得た。

得られたそれぞれの試料は粉末X線回折により同定し、またはリードベルド解析で構造を決定した。イオン導電率は複素インピーダンス法により決定した。また伝導経路や機構の解明のため単結晶および粉末を用いた固体 ^7Li , ^{115}In 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湿度約 8ppm 以下のグローブボックス内で行った。

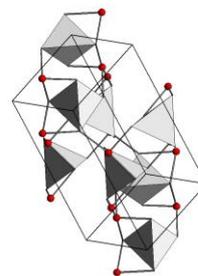


Fig. 1. Crystal structure of LiInI_4 .

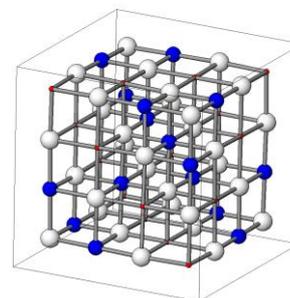


Fig. 2. Crystal structure of LiInBr_4 .

Crystal structure and electric conductivity for Lithium ion conductor based on Lithium halide

Shoji MATSUYAMA, Yohei YAMANE, Koji YAMADA

3 実験結果および考察

粉末X線回折で得られた定組成化合物である LiInX_4 ($y=0.75$) の構造をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Fig. 1 の LiInI_4 の構造は Burnus¹⁾ らによって報告された結晶構造と一致しており、孤立した InI_4 の四面体アニオンの存在がみられる。一方、臭化物である LiInBr_4 では、過去の我々の報告と一致し、立方晶系の欠陥スピネル型または欠陥岩塩型構造で表現できた。これらの伝導度測定結果を Fig. 3 に示す。臭化物では昇温過程で導電率の急激な上昇が見られ、 10^{-6} から $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と大きく向上するが、ヨウ化物では急激な導電率の上昇は見られなかった。

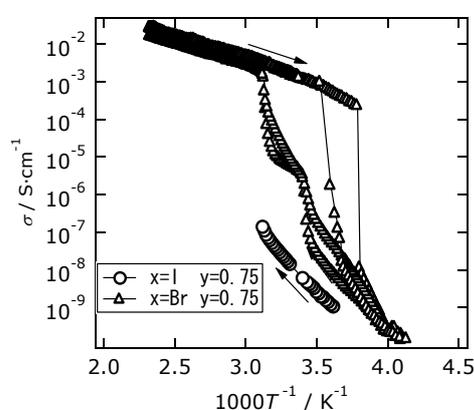


Fig. 3. Ionic conductivities for LiInX_4 .

臭化物の単結晶を用いた ^7Li NMR によると、単結晶に特徴的な四極子効果によるスペクトルが観測できなかった。このことは、カチオンである Li^+ のサイトの占有状態が無秩序状態であることを示唆している。一方、ヨウ化物では Fig. 4 に示すように3本のスペクトルが検出された。ヨウ化物は単斜晶系に属するので、四極子効果により左右対称に3:3:8:3:3の計五本のスペクトルが期待されるため、一部スペクトルが重なっていると考えられる。温度の上昇によりサイドバンドの尖鋭化が観測できたが、尖鋭化した高温においても3本のスペクトルのみが検出できた。ヨウ化物は単斜晶系であり、5本のスペクトルが期待できるため、 Li^+ のサイト間の交換により3本のスペクトルになったものと考えられる。

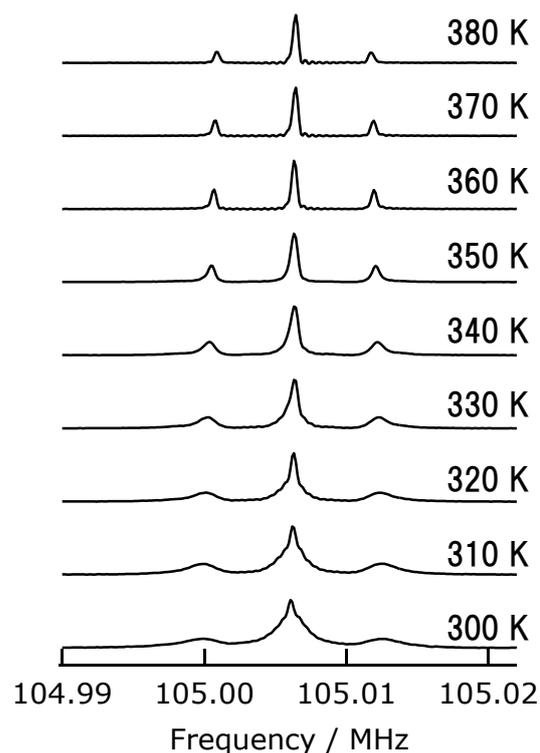


Fig. 4. ^7Li NMR spectra for LiInI_4 Single crystal.

4 まとめ

LiInBr_4 では Li^+ サイト占有状態に乱れのある構造でその高いイオン伝導に寄与している。一方、 LiInI_4 は熱的な安定性は低く、またイオン伝導度は LiInBr_4 のものよりも低い。しかし、単結晶を用いた実験により伝導機構に関する情報がえられた。

「参考文献」

- 1) Burnus, R.; Meyer, G. "Synthese und Kristallstrukturen der Alkali-Tetraiodoindate(III), AInI_4 ($\text{A} = \text{Li, K, Rb, Cs}$)" *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1991) 602, p31-37
- 2) K. Yamada, K. Kumano and T. Okuda, "Lithium superionic conductors Li_3InBr_6 and LiInBr_4 studied by ^7Li , ^{115}In NMR" *Solid State Ionics*, 177 (19-25), 1691-1695 (2006).
- 3) 阿久津秀雄, 嶋田一夫, 鈴木榮一郎, 西村善文, "NMR分光法 原理から応用まで" 学会出版センター (2003) p81~88