

## リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$ の構造と評価

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。

我々はこれまでに固体の  $\text{Li}^+$  伝導体として  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  が 320 K 付近で超イオン伝導相に相転移すると報告した。Fig. 1 からわかるように、 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  は  $\text{In}^{3+}$  の固溶による欠陥構造を持つ。Fig. 2 は  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の結晶構造であり、図の八面体は  $\text{InBr}_6$  または  $\square\text{Br}_6$  を示す。それらの層間に  $\text{Li}^+$  が存在している。超イオン伝導相での伝導機構は、八面体内の  $\text{In}^{3+}$  がサイト間で無秩序化することで  $\text{Li}^+$  が伝導する。しかしながら試料の強い吸湿性により合成や測定の際において問題が多く、伝導度が正しく評価できているかどうか疑問であった。

本研究では、ガス循環脱水装置をもつグローブボックス (水分 10.6 ppm 以下) を用いて試料を調製し、さらに伝導度の測定においてもモレキュラーシーブを用いた循環型脱水装置を導入し、測定環境を改善した。これにより、 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  を再評価した。また、 $\text{Na}^+$  を固溶した一連の固溶体  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$  の合成を試み、構造とイオン伝導性の変化を評価した。

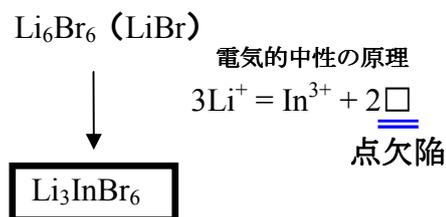


Fig. 1.  $\text{In}^{3+}$  の固溶による欠陥生成

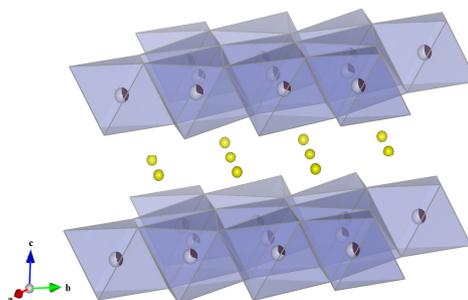


Fig. 2.  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の結晶構造

### 2 実験方法および測定方法

精製した  $\text{LiBr}$ 、 $\text{InBr}_3$ 、 $\text{NaBr}$  を原料として化学量論的に  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$  ( $x=0.0, 0.04, 0.05, 0.06, 0.5, 0.95, 1.0$ ) を合成した。グローブボックス内で秤量した試料をジルコニアポットに入れ、さらに、水分を完全に遮断するためにオーバーポットに詰めた後、ボールミルで混合した。混合終了後、再びグローブボックス内で混合後の試料を試験管に移し封管した。その後約 3、4 日間 180 °C の電気炉に入れ焼成した。

合成した試料は粉末 X 線回折、Rietveld 解析、イオン伝導性の評価に複素インピーダンス法、イオンの動的挙動の評価に  $^7\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{115}\text{In}$  NMR を用いた。電気伝導度測定においては、試料やプローブ内に存在する水分を除去するため循環型脱水装置を作製した。Fig. 3 に今回、作製した循環型脱水装置の構成を示す。さらに、試料中の水分を完全に取り除くため伝導度測定前に 420 K で約 3 時間加熱吸引した。

Structure and evaluation of Lithium ion conductor  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$

Shun MURAYAMA, Yohei YAMANE, Koji YAMADA

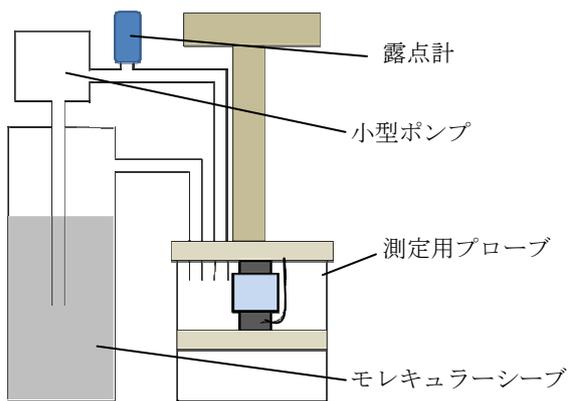


Fig. 3. 循環型脱水装置の構成

### 3 実験結果および考察

Na の固溶を試みた一連の  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$  では X線回折及び、その Rietveld 解析により、 $x < 0.06$  が固溶体を形成した。Fig. 4 には  $x=0.0, 0.04, 0.05$  の伝導度を示した。 $x=0.0$  において、これまでの測定環境では 315 K に急激な伝導度の上昇が観測できたが、今回の測定環境では伝導度が低下し相転移とされていたジャンプが観測できなかった。また、それぞれの伝導度測定前後の試料の X線回折パターンには変化は見られず試料の分解等は起こっていなかった。よって、これまで  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の相転移とされていた伝導度のジャンプは  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の結晶表面に生成した僅かな水和物の融点と考えられる。

$\text{Na}^+$  を置換固溶した  $x=0.04$  の試料では、 $x=0.0$  に比べ、僅かに伝導度が上昇したが、大きな変化は観測できなかった。一方、 $x=0.05$  の試料では室温では二桁以上の伝導度上昇が観測できた。また、 $x=0.0, 0.05$  の伝導の活性化エネルギーは、 $67.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $x=0.0$ ),  $54.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $x=0.05$ ) であり、活性化エネルギーの減少が見られた。

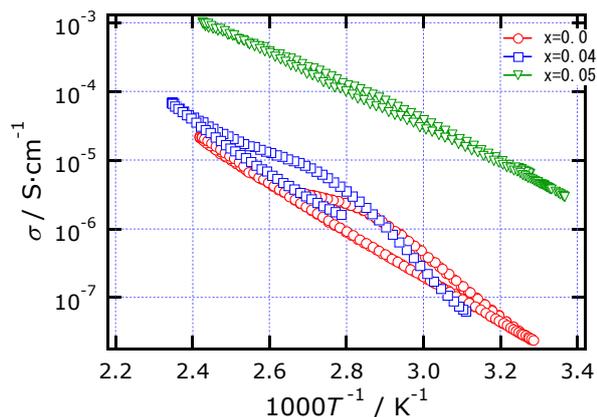


Fig. 4.  $x=0.0, 0.04, 0.05$  のイオン伝導度

Fig. 5 には、伝導度が増加した  $x=0.05$  の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを  $x=0.0$  と比較して示す。 $x=0.0$  と  $0.05$  では、伝導度測定から予想されるスペクトルの大きな変化が観測されなかった。また、 $T_1$  測定においても大きな変化が観測されなかった。

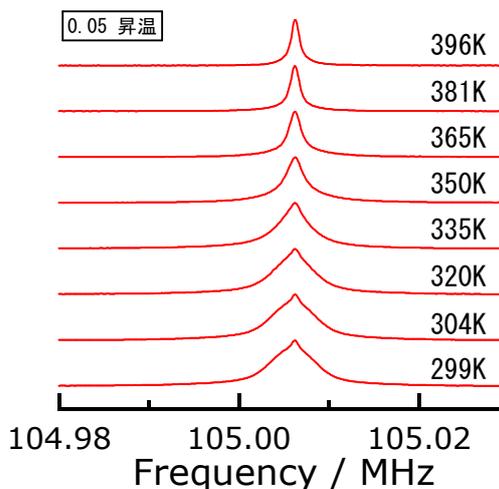
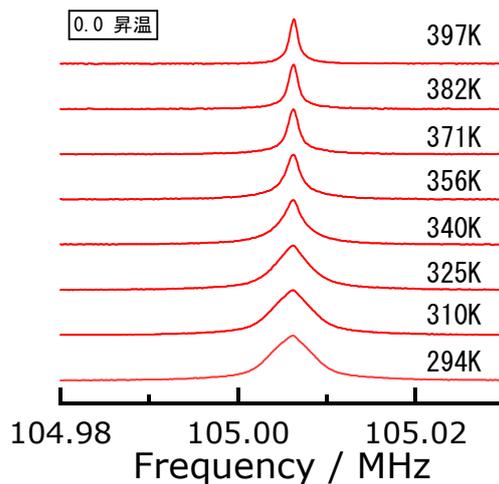


Fig. 5.  $x=0.0, 0.05$  の  $^7\text{Li}$  NMR

### 4 まとめ

純粋な  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  には相転移がなく、400 K 付近で  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度の伝導度を持つことが明らかとなった。従来の測定環境で観測されていた 320 K 付近の急激な伝導度上昇は  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の表面に形成された僅かな水和物の融解によるものと思われる。

Na の固溶を試みた一連の  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$  では  $x < 0.06$  の範囲で固溶体を形成した。伝導度においては  $x=0.05$  が、 $x=0.0$  と比べて室温で二桁以上の伝導度上昇を示し、伝導の活性化エネルギーは減少した。一方、 $^7\text{Li}$  NMR からは、この伝導度上昇から予想されるスペクトルの尖鋭化は観測できなかった。よって、高いイオン伝導を示す  $x=0.05$  の伝導種は  $\text{Li}^+$  だけではなく、 $\text{Br}^-$  や  $\text{H}^+$  などの可能性が示唆された。

#### 「参考文献」

- 1) K. Yamada, K. Kumano and T. Okuda, "Lithium superionic conductors  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  and  $\text{LiInBr}_4$  studied by  $^7\text{Li}$ ,  $^{115}\text{In}$  NMR" *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1691-1695.
- 2) K. Tomita, H. Matsushita, H. Yonekura, Y. Yamauchi, K. Yamada and K. Kobayashi, "Li ion conductivity of solid electrolyte,  $\text{Li}_3-2x\text{MxInBr}_6$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )" *Solid State Ionics*, 174 (2004) 35-39.