

アンチペロブスカイト型 Li^+ 固体電解質の作製及び物性評価

日大生産工 (院) ○池田 晃大

日大生産工 山根庸平 中釜 達朗 日大生産工 (非常勤) 山田 康治

1 まえがき

近年、電子機器の利用増加に伴いリチウムイオン二次電池(LIB)の需要が増加している。今後は電気自動車等に向け、より高性能なLIBが必要とされている。しかし、現在使用されているLIBは、電解質にリチウム塩を溶解した有機溶媒を使用しているため発火の危険性がある。その問題を解決するために、現在無機固体を使用した電解質の研究が活発におこなわれている。

無機固体電解質の候補の一つとして、アンチペロブスカイト構造の Li_3OX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)がある。この物質は欠陥導入等の操作により有機電解質に匹敵する Li^+ 導電率を示すことが報告されている¹⁾。しかし、この物質は純度の高い試料の合成が困難である。そこで、同型の Li_2OHX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)が注目されている。中でも、 Li_2OHCl は305K付近で高い Li^+ 導電率の立方晶系に転移する材料である²⁾。この材料では、構成イオンの置換により高い Li^+ 導電率の立方晶を室温以下でも維持する取り組みが行われてきた³⁾。そこで本研究ではハロゲン化物イオンや水酸化物イオンを他のイオンで置換し、より高い Li^+ 導電率をもつ材料を探索し評価した。

2 実験方法および測定方法

Li_2OHX 及び原料の LiOH と LiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)は吸湿性の強い物質であるため、試料の合成は全て乾燥した窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。

まず、 LiOH と LiF は減圧下にて300℃で2時間加熱し乾燥した。 LiCl と LiBr は熔融し水分を除去した。次に、乾燥した LiOH と LiX をTable 1の化学量論比で混合し、黒鉛るつぼに詰めた後、窒素雰囲気下にて350℃で1時間加熱した。

加熱後、取り出した試料を粉末X線回折(XRD)測定で同定し、複素インピーダンス測定、

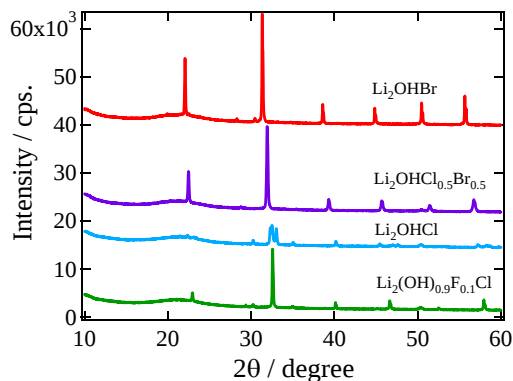
示差熱分析(DTA)及び、固体広幅 ^7Li NMRでそれらの物性を評価した。

Table 1 各試料の原料比

	LiOH	LiF	LiCl	LiBr
Li_2OHCl	1	-	1	-
$\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	1	-	0.5	0.5
Li_2OHBr	1	-	-	1
$\text{Li}_2(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Cl}$	0.9	0.1	1	-

3 実験結果及び考察

各合成試料のXRDパターンをFig. 1 に示す。

Fig. 1 Li_2OHX のXRDパターン

室温において Li_2OHCl のみが斜方晶系で、その他の試料は立方晶系のパターンを示した。また、 Cl がイオン半径の大きい Br に置換されるにつれピークが低角度側にシフトしており、ベガード則に則って格子が増大していることが確認できた。

次に、 Li_2OHCl のDTAの結果をFig. 2 に示す。

Synthesis and characterization of anti-perovskite Li^+ solid electrolytes

Akihiro IKEDA, Yohei YAMANE, Tatsuro NAKAGAMA and Koji YAMADA

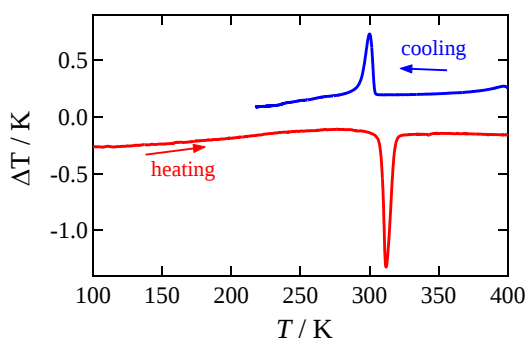


Fig. 2 Li_2OHCl のDTA

Fig. 2 より、 Li_2OHCl は305Kにて相転移をすることが分かった。

そこで、 Li_2OHCl の相転移前後でのXRD測定を行い、それぞれの結晶構造を調査した(Fig. 3)。

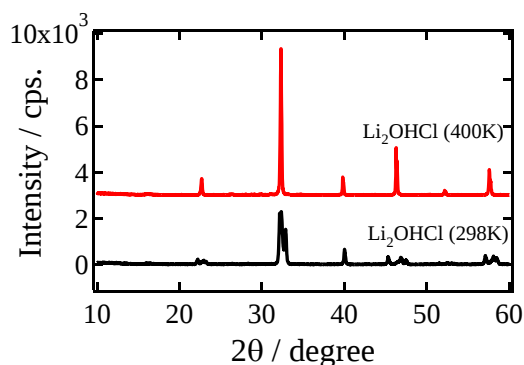


Fig. 3 相転移前後の温度でのXRDパターン

Li_2OHCl は相転移前では斜方晶系であるが相転移後は立方晶系になることが確認できた。

Fig. 4 に各試料の複素インピーダンス測定から求めた Li^+ 導電率の温度変化を示す。

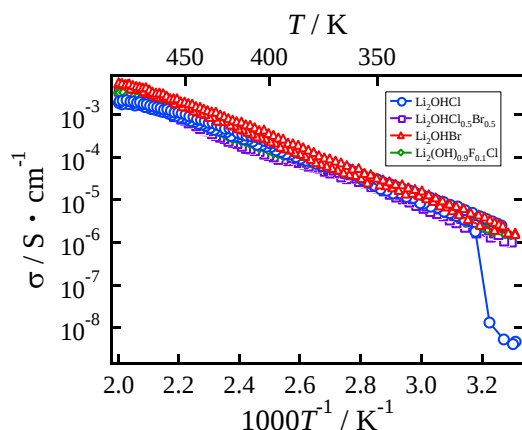


Fig. 4 各試料における Li^+ 導電率の温度変化

Li_2OHCl のみ室温付近にて急激に Li^+ 導電率が低くなっているが、その他の試料は室温まで高い Li^+ 導電率を維持している。

Li_2OHCl のOHをFに一部置換することで本来では斜方晶系となる温度でも立方晶系を維持していることが分かる。同時に、 Cl^- の一部をBrに置換した物質も、OHの一部をF置換した物質と同様に、室温まで高い Li^+ 導電率を維持するということが分かった。

これらの試料の固体広幅 ^7Li NMR測定から得られた半値幅の温度変化をFig.5に示す。

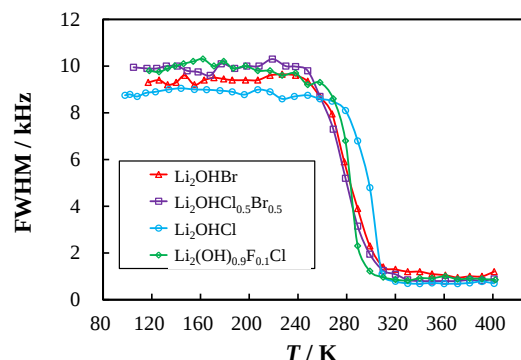


Fig. 5 ^7Li NMRの半値幅の温度変化

Li_2OHBr 及び $\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ は比較的滑らかに半値幅が減少しているが、相転移のある Li_2OHCl や $\text{Li}_2(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Cl}$ は相転移に伴い、急激に減少していた。以上の結果より、相転移する系は相転移温度で Li^+ の拡散速度が急激に上昇していることが分かった。

4 まとめ

Li_2OHX は $X = \text{Cl}$ だと室温にて斜方晶系の結晶だが、305K以上で高い Li^+ 導電率をもつ立方晶系の結晶に相転移することをDTAやXRD測定で確認した。高い Li^+ 導電率を持つ立方晶を室温でも維持するため、OHやClをそれぞれFやBrに置換することでアンチペロブスカイト構造の歪みを減らし、立方晶系を維持することができた。

また、各物質の Li^+ 導電率の温度変化より、ハロゲンの置換は以前報告されたOHのF置換と同様に室温付近まで高い Li^+ 導電率を維持することに効果的であることが分かった。

「参考文献」

- 1) Y. Zhao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, **2012**, 15042-15047.
- 2) G. Schwering *et al.*, *ChemPhysChem*, **4**, **2003**, 343-348.
- 3) Y. Li *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, **2016**, 9965-9968.