ISSN 2186-5647

4-20

アンチペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導体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　山田 康治

1 緒論

近年，地球温暖化等の環境問題に直面し，電気自動車(EV)の普及が世界的に進められている．EVは主電源に高性能リチウムイオン二次電池(LIB)を使用しており，電気の充放電のみで稼働するため，運転時にCO_2を排出しない環境負荷の少ない自動車であるといわれている．しかし，現在使用されているLIBは，内部に有機電解液を使用しており発火の危険性がある．小型電子機器であれば被害は少ないが，EVには大量のLIBが搭載されており，その中の一つが誤作動した場合連鎖的に誤作動が生じ大事故となってしまう．そのため，より安全なLIBの開発が重要であり，その候補として電解質の固体化が挙げられる．固体電解質は有機電解液に比べ，発火や揮発等の危険が無く非常に安全な電池を作製することが可能である．その反面，現在報告されている固体電解質は，イオン導電率や合成過程に問題が多く更なる研究が必要とされている．

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リチウムイオン伝導体がある．アンチペロブスカイト構造とは，ABX_3の化学式で示されるペロブスカイト構造のアニオンとカチオンの位置を反転した構造である(Fig. 1)．この物質は欠陥導入により高いリチウムイオン導電率を示すことが報告されている[1)]．更に近年，このアンチペロブスカイト構造の試料をベースにした非晶質が，有機電解液に匹敵するリチウムイオン導電率を示したと報告された[2)]．そこで我々は，アンチペロブスカイト構造をとるリチウムイオン伝導体である，一連の$Li_{3-n}(OH_n)X$ (X = Cl, Br ; n = 0 ~ 1)を合成し，複素インピーダンス法による導電率温度依存性と粉末X線回折(XRD)，固体広幅NMRから，そのイオン伝導機構の解明を試みた．

本年度の研究では，$Li_{3-n}(OH_n)X$のプロトン量(n)の違いによる物性の変化に注目し，プロトンの定量分析及び物評価を行った．

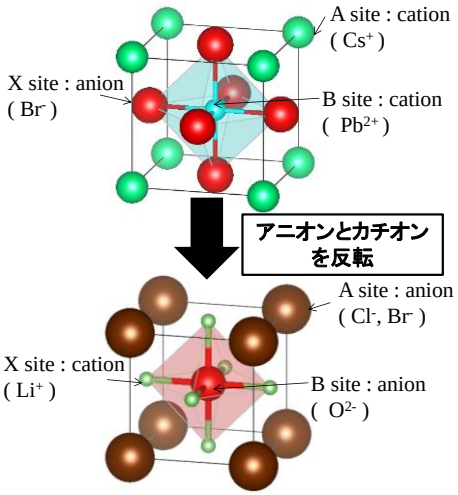

Fig. 1. ペロブスカイト構造(上)及び
アンチペロブスカイト構造(下)

2 実験方法および測定方法

2.1 固体^{1}H NMRによるプロトン検量線の作成

LiOH及びLiClから合成したLi_2OHClを標準試料とした．この標準試料を乾燥した窒素雰囲気下にて，異なる質量(0.0568 g , 0.1257 g , 0.2507 g)の試料をガラス管に封管しNMR測定を行った．NMR測定から得られたスペクトルに基づき，縦軸にNMRのピーク面積強度，横軸に試料中のプロトンの質量をプロットし検量線を作成した．

2.2 プロトン量を変化させたアンチペロブスカイト化合物の合成

$$2LiOH + LiCl \rightarrow Li_3OCl + H_2O \quad \cdot\cdot\cdot \quad (1)$$

(1)式を想定し，LiOH及びLiClを2 : 1の化学量論比で混合し，4日間350 ºCにて加熱した．その後，試料を乾燥したデシケータに移動し室温まで冷却することで試料を得た．

合成した試料は乾燥した窒素雰囲気下にて，XRD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NMRでそれらの物性を評価した．一方，結晶中のプロトン量 n は ^{1}H NMRスペクトルから2.1で作成した検量線を基に決定した．

Synthesis and characterization of lithium ionic conductor having anti-perovskite structure

Akihiro IKEDA, Yohei YAMANE, Tatsuro NAKAGAMA and Koji YAMADA

3 実験結果及び考察

3.1 ^{1}H 固体NMRによるプロトン量検量線作成

LiOH及びLiClから合成した一連の試料は室温で昨年度[3)]の$Li_2(OH)Cl$とほぼ同様なXRDパターンと^{1}H NMRスペクトルを示した．そのため$Li_2(OH)Cl$を検量線作成の標準試料とした．

Fig. 2(a) に質量の異なる標準試料で得られた^{1}H NMRスペクトルを，Fig. 2(b) にプロトン質量とNMRスペクトルの面積強度との相関（検量線）をそれぞれ示す．

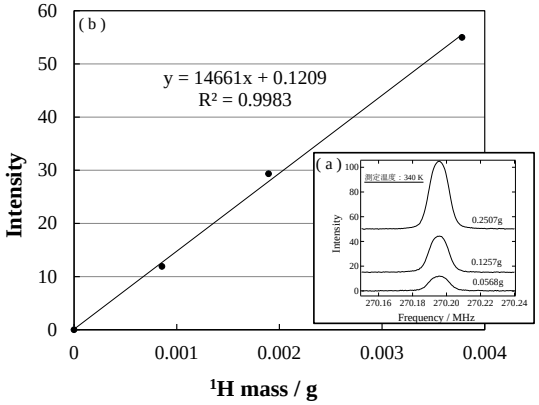

Fig. 2. (a)異なる質量で得られた^{1}H NMRスペクトル
(b)NMR面積強度とプロトン量との相関（検量線）

Fig. 2 の検量線を用いて試料のNMR強度から試料中のプロトン質量を計算した．その後，試料全体の質量とプロトンの質量の比から組成式を決定した．

本実験で用いる原料と合成物は共に高吸湿性であり，合成過程において周囲環境の水分が影響し仕込み量通りの化合物が合成されない可能性がある．Fig. 2 の検量線は，このような水分の影響で組成がずれた場合の組成決定に効果的である．

3.2 プロトン量を変化させたアンチペロブスカイト化合物

3.1で作成した検量線を用いて，今回合成した試料のプロトン量を測定した結果，$Li_{3-n}(OH_n)Cl$中のプロトン量 n の値が 0.547 となった．

Fig. 3 に合成試料のXRD測定結果を示す．

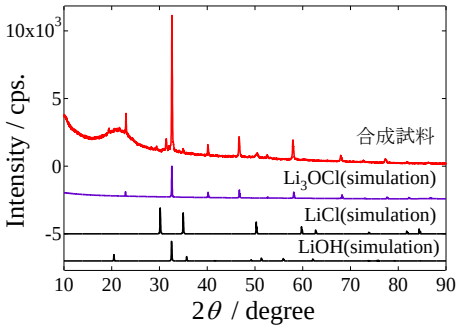

Fig. 3. 合成試料のXRD測定結果

Fig. 3 より今回合成した試料のXRDパターンはアンチペロブスカイト構造（立方晶系）のLi_3OClのシミュレーションと一致することが分かる．

続いて合成試料のDTA結果及びイオン導電率をFig. 4, 5 に示す．

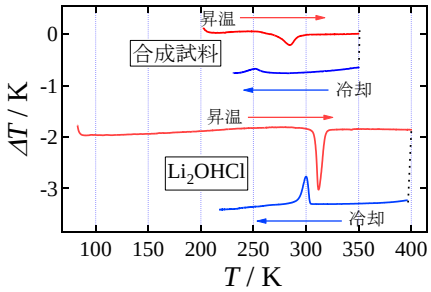

Fig. 4. 合成試料のDTA結果

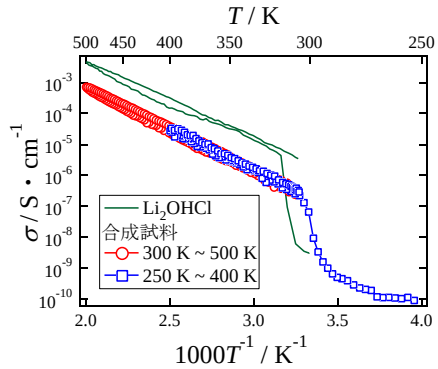

Fig. 5. 合成試料のイオン導電率

Fig. 4 及び 5 において$Li_2(OH)Cl$は吸熱ピーク時に，斜方晶系から立方晶系へ相転移しイオン導電率が上昇することが明らかになっている[3)]．本実験の試料においてもDTAの吸熱ピークとイオン導電率の上昇が発生していることから同様の現象が起きていると推測できる．しかし，今回の試料は$Li_2(OH)Cl$に比べ相転移温度が低温側にシフトしている．

以上の結果から，今回の合成方法では(1)式のようなLi_3OClは合成されず，一部のプロトンがOHとして残ることが分かった．また結晶中のプロトン量が少なくなると斜方晶-立方晶間の相転移温度が低温にシフトすることが確認された．

4 参考文献

1) Y. Zhao *et al.*, “Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, **2012**, 15042-15047.

2) M. H. Braga *et al.*, “Novel Li_3OCl based glasses with superionic properties for lithium batteries”, *J. Matter. Chem. A*, 2, 2014, 5470-5480

3) 池田ら，”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”, *第四十二回固体イオニクス討論会講演要旨集*, **2016**, 198-199.