

アンチペロブスカイト型 $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 固体電解質の合成及び Li^+ イオン導電評価

日大生産工(院) ○福島 幹大

日大生産工 山田 康治 山根 庸平 中釜 達朗

1. 緒言

現在, 最も使用されているリチウムイオン二次電池(LIB)は従来のニッカド電池や鉛蓄電池と比較して軽量かつ高出力でメモリー効果が生じない優れた二次電池である. LIBは高出力を発揮できる一方で, 高出力に耐えるために環状, 鎖状カーボネートにリチウム塩を融解させた有機溶媒を電解液として使用している. そのため, 短絡や外傷によって発火した際に被害を拡大させる恐れがある. さらに近年, 世界的に普及が進んでいる電気自動車は大量の小型LIBを集積して大型化したLIBを搭載しているため, その中の一つでも誤作動が発生すると連鎖的に誤作動が生じ大事故に繋がる可能性がある. そこで, LIBの安全性, 性能向上を目的として電解液を固体のイオン導電体に置換した全固体電池が注目されている. 全固体電池は可燃性の電解液を排除できるため, 安全性を向上させることが可能である. さらに, 既存の電解液のリチウムイオン輸率が0.1 - 0.2程度であるのに対して, 固体電解質は約1.0と極めて高く, 高速充電が可能になる. しかし, 現在研究が進んでいる固体電解質はイオン導電率または電気化学的安定性が不十分であるため研究の余地があると考えられる.

本研究では Ag^+ の超イオン導電体である $\alpha\text{-AgI}$ と類縁構造でFig. 1(上)に示すアンチペロブスカイト構造を取り, かつ比較的高い Li^+ 導電率が報告されている $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)に注目した. 本物質は n が0 - 2の範囲で同じ構造を維持することが可能で, n の増加によりLiサイトに欠陥が生じる.

本発表では $n=1$ の Li_2OHCl を合成して物性調査を行った結果を報告する. Li_2OHCl は斜方晶系から立方晶系への相転が310 K 程度に存在している. 斜方晶系ではXサイトのHが一定方向に指向した状態で存在

していて Li^+ のジャンプを阻害し, 導電率が低下する. 一方で立方晶系ではHが等方的に回転することで構造の歪みが解消される. 加えてHの回転が Li^+ のジャンプを助長させ導電率が向上する.¹⁾

従来は原料を混合して融解させた後に室温に急冷して凝固させて試料を得る融解法で合成していたが, 原料の残留や不純物が混入してしまう欠点を抱えていた. そこで今回は, 新たに遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリング(MM)法で合成を行った.

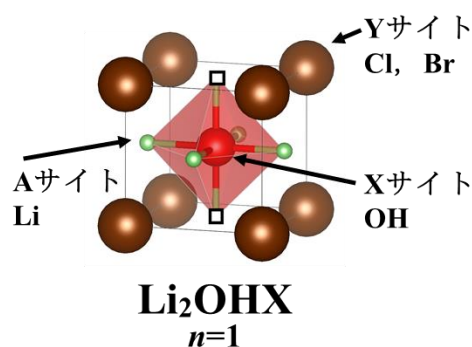
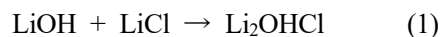


Fig. 1. A_3XY で表せられるアンチペロブスカイト構造

2. 実験及び測定

合成は(1)式に従って原料を化学量論比で反応させて行った.



融解法では原料を黒鉛るつぼに入れて乾燥窒素雰囲気下の加熱炉で融解し反応させた. ボールミルを用いた MM 法ではフリッチュ社製遊星型ボールミルで 600 rpm で 9 - 18 時間粉碎混合させたのちに, 黒鉛るつぼに詰めて乾燥窒

Synthesis and lithium ion conductivity of
anti-perovskite structure $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) solid electrolyte

Yoshihiro FUKUSHIMA, Koji YAMADA, Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

素雰囲気下 500 K で焼成することで試料を得た。

なお原料と合成後試料のどちらにも高い吸湿性があるためすべての操作を不活性ガス雰囲気下で行った。物性評価は粉末X線回折(XRD)で相の確認を行い、示差熱分析(DTA)で熱異常を確認した。導電率の温度依存性は複素インピーダンス法で決定した。

3. 実験結果及び考察

Li_2OHCl の合成結果を以下に示す。まず、従来の融解法で合成した試料と今回試行したMM法による合成物のXRD結果をFig. 2に示す。融解法によって合成した試料は、斜方晶系を取っているに加えて原料の LiCl が固溶しきれずわずかに残留していることが確認できた。一方、MM処理後の試料は融解法と比較して LiCl 由来のピークだけが減衰し、さらに結晶構造が室温においても立方晶系で観察された。焼成後の試料においてはこれらの事象がさらに強調された状態で確認された。このXRD結果から Li_2OHX 系をMM法で不純物や原料の残留なく合成することができることが新たに判明した。

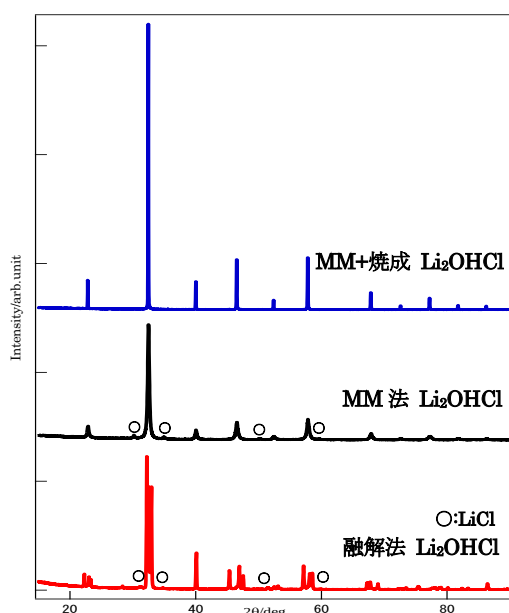


Fig. 2. 各合成法による Li_2OHCl のXRD結果

複素インピーダンス法による各試料の温度依存性をFig. 3に示す。融解法で合成した試料とMM法で合成した試料は、共に約310 Kで斜

方晶系から立方晶系への相転移に伴う急激な導電率の変化が観測された。また、MM法による合成物は全体的に導電率が約一桁向上していることが確認された。さらに、MM処理後に焼成した試料においては昇温と冷却過程において値が一致しており、熱異常が発生していないことも確認できた。

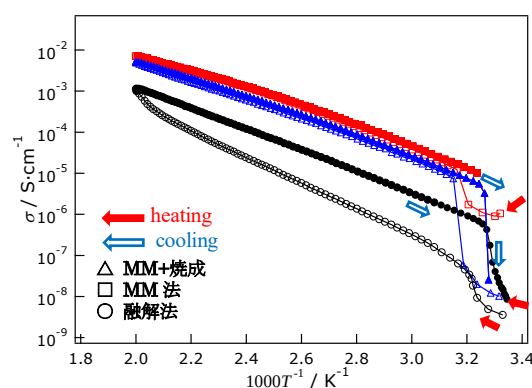


Fig. 3. Li_2OHCl の導電率の温度依存性

4. 統括

MM処理後に焼成を行った試料で単相の Li_2OHCl の合成することが確認された。結晶構造については310 Kにおいて斜方晶系から立方晶系への相転移が存在することを確認した。しかし、MM処理後また焼成後においては融解法と異なり急冷しないため、立方晶系を室温においても保持していた。導電率は相転移後の温度範囲において、融解法で合成した試料より約一桁向上した。

5. 参考文献

- 1) Ah-Young. Song, Yiran. Xiao, Protons Enhance Conductivities in Lithium Halide Hydroxide/Lithium Oxyhalide Solid Electrolytes by Forming Rotating Hydroxy Groups, *ADVANCED ENERGY MATERIALS*, 8, (2016), 1700971 - 1700981
- 2) 池田晃大, アンチペロブスカイト型リチウムイオン伝導体の合成及び構造と物性の評価, 日本大学大学院 修士論文, (2017), 25 - 49