ダブルアンチペロブスカイト構造を持つ固体電解質 Li<sub>c</sub>OSIっの合成

日大生産工(院) ○嶋田 真也 大坂 直樹 山根 庸平 中釜 達朗 日大生産工 森 健太郎

## 1. 緒言

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノー トパソコンなど身の回りで幅広く利用されて いるが, 電解液には可燃性の有機溶媒が使用さ れている.この有機電解液を不燃性の固体電解 質に置き換えた全固体電池にすることで高い 安全性, 高エネルギー密度, 長寿命などが期待 されることから次世代の電池として注目され ている. 固体電解質とは固体でありながらイオ ン伝導に優れた電解質のことである.

我々の研究室では固体電解質の候補として アンチペロブスカイト(AP)構造を持つ物質に 着目している. これまでFig.1に示すAP構造で Liイオン導電性を示すLi<sub>2</sub>OHX (X=Cl, Br)に着 目し,研究を進めていた.



Fig.1 Li<sub>2</sub>OHX (X=Cl, Br)の結晶構造

Li<sub>2</sub>OHBrは室温以下からCubic相AP構造を取る のに対し、Li<sub>2</sub>OHClは305 K付近で低温側の歪ん だOrthorhombic相AP構造から高温側のCubic相 へと相転移する. Fig.2にLi<sub>2</sub>OHCl及びLi<sub>2</sub>OHBr のイオン導電率の温度変化を示す. 305 K付近 でOrthorhombic相からCubic相に相転移するこ とで急激に導電率が向上することが確認され, Li<sub>2</sub>OHX (X=Cl, Br)は410 Kで10<sup>-4</sup> S/cm程度と 比較的高いLiイオン導電率を有していること が報告された<sup>1)</sup>. Li<sub>2</sub>OHClにおいて, 高温側の Cubic相は急冷することにより室温以下でも維 持できるが徐冷した場合は熱力学的安定相で あるOrthorhombic相に落ち込む. また, 急冷し て得られる室温で準安定相なCubic相も長期間 放置するとOrthorhombic相に落ち込む.



Fig.2 Li<sub>2</sub>OHX (X=Cl, Br)の導電率の温度変化<sup>1)</sup>

近年、XuらによりAP構造の類似構造である Fig.3に示すLiイオン導電性を示すダブルアン チペロブスカイト構造を持つ固体電解質 Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>が報告された<sup>2)</sup>. Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>はAP構造の8格 子分の単位格子を持ち,八面体の中心のOとS が交互に配列した構造である.また,Iサイト にSが一部固溶することで組成のずれた Li<sub>6.5</sub>OS<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub> も報告された. Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>及び Li<sub>6.5</sub>OS<sub>1.5</sub>I<sub>1.5</sub>の75℃における導電率はそれぞれ 5.53×10<sup>-6</sup> S/cm, 2.28×10<sup>-5</sup> S/cmを示す. なお, 合成法においては高温高圧処理を含んでおり, Cubic相Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>は室温でその処理の過程で形成 された準安定相の可能性があると考えられる. 本研究では、この報告を参考にLi<sub>6</sub>OSI2の合成 及び高温高圧を用いた反応プロセスの理解を 目的としている.



Fig.3 Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>の結晶構造

Synthesis of solid electrolyte Li<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub> with double anti-perovskite structure

Masaya SHIMADA, Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

### 2. 実験操作

実験で使用する原料および生成物は吸湿性 が高いため乾燥Ar雰囲気下で合成操作を行った.合成は(1)式に従ってLi<sub>2</sub>OとLi<sub>2</sub>Sと予め 300℃で乾燥させたLiIを化学量論比で量り取 った.

$$Li_2O + Li_2S + 2LiI \rightarrow Li_6OSI_2$$
 (1)

量り取った試料をメノウで混合し、ステンレ ス製のボールミル容器に入れ、メカニカルミリ ング(MM)処理を回転数550 rpmで8時間行った. MM処理後、パイレックスガラス管の中に封管 し、電気炉で190 ℃、10時間焼成した.再度 MM処理を回転数350 rpmで4時間行った. MM 処理後の試料をプレス機で500 MPaまで加圧 し、ペレット化した.ペレットの試料をパイレ ックスガラス管の中に封管し、電気炉で220 ℃、 15時間焼成し、試料を得た.生成物は粉末X線 回折(XRD)で相の同定を、示差熱分析(DTA)で 熱異常を確認した.

## 3. 結果および考察

焼成2回後の生成物のXRD結果をFig.4に示 す.目的物であるLi<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>と一致するパターン が含まれている.また,原料であるLiIおよび Orthorhombic相のLi<sub>2</sub>OHIのパターンも観測さ れた.



一方, Fig.5に示す焼成2回後の生成物のDTA測 定結果から460 K付近で可逆的な熱異常が観測 された.測定後の試料において体積の収縮が確 認できた.吸湿して水和物となったLilの脱水 と溶解が起きたと考えられる.なお,XRDシ ミュレーションにおいてはLi<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>とLil・H<sub>2</sub>O はほぼ同様なパターンであり,目的物だと思わ れていたパターンがLilの水和物のパターンで ある可能性を考えている.



Fig.5 生成物のDTA測定結果

# 4. 結言

報告を参考に合成した試料のXRD及びDTA の結果から原料であるLiIの吸湿が起きている ことが示唆された.これまでのところ目的物で あるLi<sub>6</sub>OSI<sub>2</sub>の合成及び反応プロセスの理解に 至っていない.

### 参考文献

- 福島幹大,日本大学大学院 生産工学研究 科,修士論文,(2020),1-44
- Xu, H.; Xuan, M.; Xiao, W.; Shen, Y.; Li, Z.; Wang, Z.; Hu, J.; Shao, G. *Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 6288-6294.