

アンチペロブスカイト型固溶体 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{A}_x\text{Cl}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)の 合成とリチウムイオン導電性

日大生産工(院) ○嶋田 真也

日大生産工 森 健太郎 大坂 直樹 山根 庸平

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は電解液に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。

本研究室では固体電解質の候補としてFig.1に示すアンチペロブスカイト(AP)構造を持つ Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)に着目している。

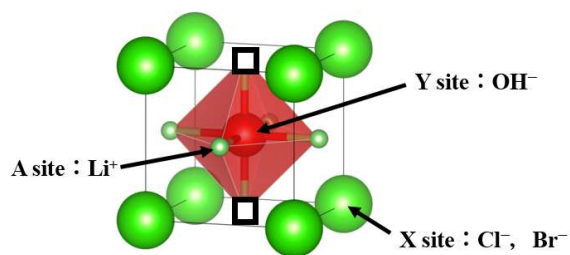


Fig.1 Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)の結晶構造

Li_2OHBr は室温以下から立方晶AP構造を取るのに対し, Li_2OHCl は308 K付近で低温側の歪んだAP構造の直方晶系から高温側の立方晶系へと相転移する。Fig.2に Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)のイオン導電率の温度変化を示す。 Li_2OHCl において308 K付近での急激な導電率の上昇は直方晶から立方晶の相転移に起因する¹⁾。

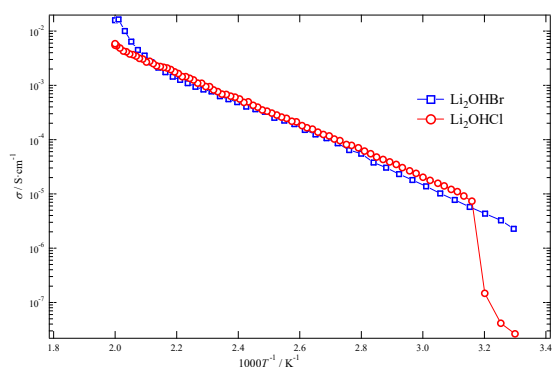


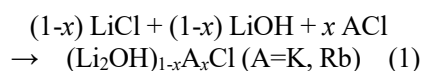
Fig.2 Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)の導電率の温度変化¹⁾

固体電解質は置換固溶によりイオン導電率を高める研究が行われている。例えば, Xサイトの部分を置換固溶させた固溶体 $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ and $x=0-1$)は格子定数の増加に伴いイオン導電率が上昇することが確認されている²⁾。また, それぞれNaイオン導電性として知られている Na_3OBH_4 と $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ の間のYサイトの部分を固溶させた固溶体 $\text{Na}_{3-x}\text{O}_{1-x}(\text{NH}_2)_x(\text{BH}_4)$ ($x=0-1$)は固溶量の増加に伴い, Naサイトの空孔濃度が増加するためイオン導電率が上昇することが確認されている³⁾。 Li_2OHCl をベースとした固溶体 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ はFig.1に示す赤の八面体部分である $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ を K^+ で置換させた新たな固溶の方法である。このタイプの固溶はキャリアの濃度が減少するが, Liイオンサイトの空孔濃度が増加するためイオン導電率が上昇することが期待できる。

本研究では, このタイプの固溶に着目し, ボールミル法により固溶体 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ の形成を試みた。また, K^+ に加えて, 他のアルカリ金属である Rb^+ でも置換固溶を行い, K^+ 及び Rb^+ による置換固溶範囲とイオン導電性について調査した。

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 LiCl と LiOH と乾燥させた ACl ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)を化学量論比で量り取った。



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12時間行った。その後, ボールミル容器やボールに付着した試料を剥がし, 再度MM処理を回転数550 rpmで3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, 電気炉で約180 °C, 約18~20

Synthesis and lithium ion conductivity of
anti-perovskite $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{A}_x\text{Cl}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$) solid solution

Masaya SHIMADA, Kentaro MORI, Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

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、交流インピーダンス法によりイオン導電率を確認した。

3. 結果及び考察

焼成後の生成物のXRD結果をFig.3に示す。 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ ($x=0.01-0.1$)は立方晶AP構造のパターンのみ単相で得られていることから示した範囲内で固溶体の形成が示唆された。 $x=0.15$ においては原料であるRbClのピークが観測されたため固溶限界は $x=0.1$ であることが確認できた。 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Rb}_x\text{Cl}$ ($x=0.01-0.25$)においても示した範囲内で固溶体の形成が示唆され、 $x=0.3$ においては原料であるRbClのピークが観測されたため固溶限界は $x=0.25$ であることが確認できた。

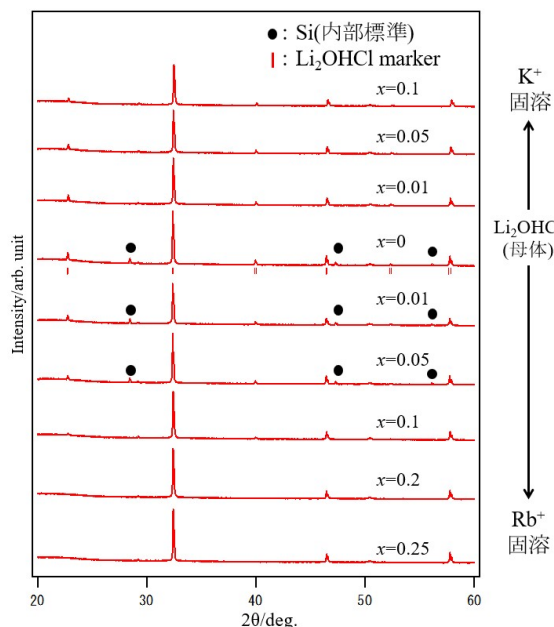


Fig.3 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{A}_x\text{Cl}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)のXRD結果

次に生成物の導電率測定の結果をFig.4に示す。母体である Li_2OHCl のイオン導電率が最も高く、 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ 及び $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Rb}_x\text{Cl}$ は固溶量の増加に伴い導電率が減少することが確認できた。固溶量を増加させ、Liイオンサイトの空孔濃度が増加することで導電率を上昇させることを狙いとして実験を行ったが、期待に反する結果が得られた。導電率が減少した理由として格子サイズやキャリア濃度の減少などが考えられる。また、 K^+ 及び Rb^+ において同じ固溶量の場合、空孔濃度は同じであり、導電率を比較すると僅差ではあるが違いが見られるため格子定数の影響により導電率に違いがある

と考えられる。今後、格子定数の解析を進めていく。

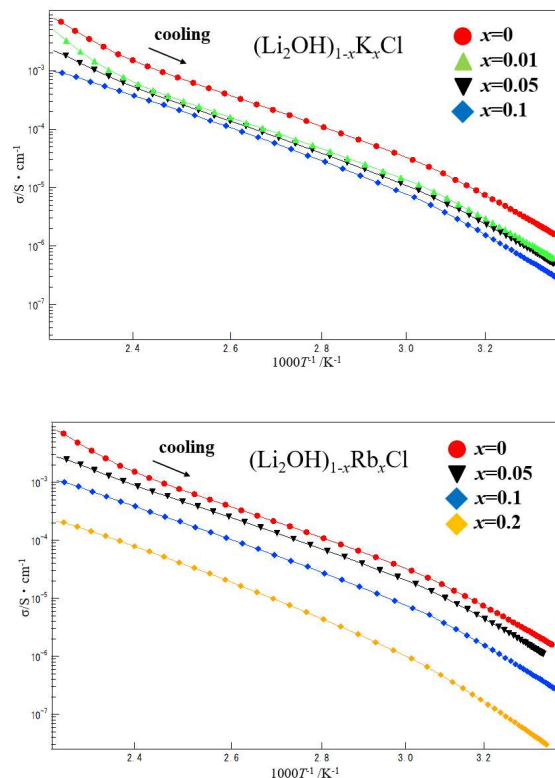


Fig.4 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{A}_x\text{Cl}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)の導電率結果

4. 結言

XRD 測定結果から $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ 及び $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Rb}_x\text{Cl}$ の固溶体の形成が示唆され、 K^+ の固溶体においては固溶限界 $x=0.1$ 、 Rb^+ の固溶体においては固溶限界 $x=0.25$ であることが確認できた。また、 $x=0$ の母体が最も導電率が高く、固溶量の増加に伴い導電率が減少することも確認できた。

参考文献

- 1) 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
- 2) Sugumar, M. K.; Yamamoto, T.; Motoyama, M.; Iriyama, Y. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 448-451.
- 3) Tsai, P. C.; Mair, S.; Smith, J.; Halat, D. M.; Chien, P. H.; Kim, K.; Zhang, D.; Li, Y.; Yin, L.; Liu, J.; Lapidus, S. H.; Reimer, J. A.; Balsara, N. P.; Siegel, D. J.; Chiang, Y. M. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 2203284.