

アンチペロブスカイト型 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ 固溶体の合成と リチウムイオン導電性

日大生産工(院) ○大井 壮瑠

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安全性が向上する。また、Li金属に対して安定である固体電解質を使用することでLi負極を選択することが可能になり、エネルギー密度が高まることが期待される。さらに、固体電解質ではリチウムイオンの輸率がほぼ100%であるため、有機電解液のような陰イオンや溶媒分子と電極間での酸化還元反応による電解質の分解が起きず、長寿命化が期待される。

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_2OHCl に着目している。

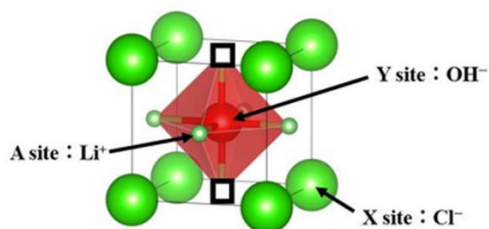


Fig.1 Li_2OHCl の結晶構造

固体電解質は置換固溶により導電率を高める研究が行われている。例えば、Fig.1のXサイトを部分的に置換固溶させた固溶体 $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) ($x = 0-1$)は格子定数の増加に伴い導電率が上昇することが確認されている¹⁾。また、Fig.1と同じ構造を持ち、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導電率が上昇することが確認されている²⁾。

近年、溶解合成法によりFig.1の Li_2OHCl 構造の体心位置にある赤で示した八面体 $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ の一部を一定割合 K^+ で置換固溶する新しいタイプの固溶体 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ が報告された³⁾。ここでは、ごくわずかな固溶量である $x = 0.01$ においては母体よりもイオン導電率が高いことが確認された。導電率が増加した原因として、八面体 $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ の一部を一定割合で K^+ を用いて置換固溶することによる空孔生成が導電率の向上に寄与すると考察されている。 $x = 0.01$ 以降では、固溶量 x の増加に伴い格子定数の減少、及び導電率の減少が報告された。これは、格子定数の減少に伴い、Li-Oの結合長が減少することでイオン導電パスが狭くなるためであると説明されている。

一方、嶋田らはこの報告を参考に、メカニカルミリング処理と焼成を組み合わせた固相法でFig.1の Li_2OHCl 構造の八面体部分 $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ の一部を一定割合のアルカリ金属イオンで置換固溶した固溶体 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{A}_x\text{Cl}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)を報告した。ここでは、K固溶体およびRb固溶体の導電率は固溶量の増加に伴い減少することが確認された。一方、Cs固溶体の導電率は、Gaoらが報告したK固溶体ほどの増加は見られないものの、増加する傾向があることが確認された⁴⁾。

K固溶体において、Gaoらと嶋田らで導電率が異なった報告になっている原因として、合成法の違いが起因していると考えられる。

本研究では、メカニカルミリング処理と焼成を組み合わせた固相法で合成を行う。同じ合成法で導電率が減少しなかったという報告があったCs固溶体に着目した。Cs固溶体において、固溶量の違いによる導電率への影響を調査した。

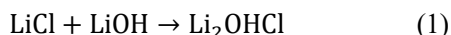
2. 実験操作

原料および生成物は吸湿性が高いため、合成操作は乾燥アルゴン雰囲気下で行った。

Synthesis and Lithium Ion Conductivity of
Anti-perovskite $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ Solid Solution

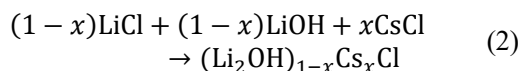
Takeru OI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

まず、比較のため固溶をしない($x = 0$) Li_2OHCl を合成した。(1)式に従って LiCl と LiOH を化学量論比で量り取った。



量り取った試料をメノウ乳鉢で混合した。ステンレス製の45 mlボールミル容器に試料とボール7つを入れ、FRITSCH社製の遊星型ボールミル装置P-7を使用してメカニカルミリング処理を回転数550 rpmで15h 行った。メカニカルミリング処理を行った試料は、試料と反応しない黒鉛坩堝に詰め、パイレックスガラス管の中に封管することで試料の吸湿を防いだ。封管したガラス管を電気炉で約160 °C、約18h焼成することで反応を進行させた。生成物はBruker社製のD2 PHASERを使用して粉末X線回折(XRD)で相の同定を、交流インピーダンス法により導電率を評価した。LCRメーター(HIOKI 3532-80)で温度変化におけるインピーダンスを4 Hzから1 MHzの周波数域で測定し、得られたデータをCole-Coleプロットすることで半円部分から抵抗を決定した。

次に、Cs固溶体である $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ ($x = 0.01, 0.05$)の合成は(2)式に従って LiCl と LiOH 、 CsCl を化学量論比で量り取った。



以降の手順は Li_2OHCl の場合と同様とした。

3. 結果及び考察

焼成後の合成物のXRDパターンをFig.2に示す。 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ ($x = 0.01, 0.05$)は報告のある Li_2OHCl 立方晶AP構造に基づくシュミレーションパターンと一致し、目的とする立方晶AP構造が単相で得られていることが確認された。

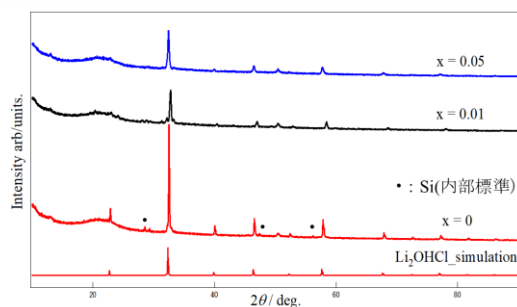


Fig.2 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ のXRD結果

次に生成物の導電率測定の結果をFig.3に示す。低温域を見ると、母体である Li_2OHCl のイオン伝導率が最も低く、 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ は固溶量の増加に伴い導電率が増加する傾向が確認できた。導電率が増加した理由として、過去の報告も踏まえ⁴⁾、格子サイズの増加による効果が大きく寄与していると考えられる。八面体部分 $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ をよりサイズの大きい Cs^+ で置き換えたことにより、格子定数が増加し、理想的な格子(導電パス)のサイズになったため、導電率が増加したと考えられる。格子サイズの影響により導電率に違いが生じることを確認するため、今後、格子定数の解析を進めていく。

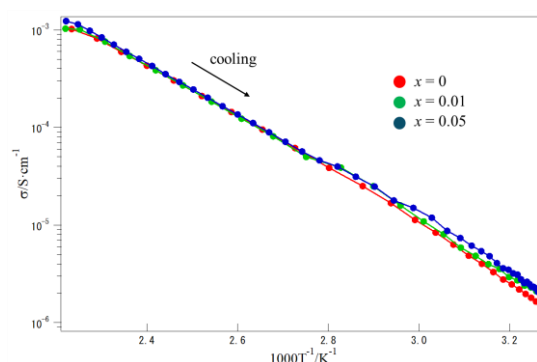


Fig.3 $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ の導電率結果

4. 結言

本研究では、AP型イオン導電体 Li_2OHCl に対する固溶体の形成方法として $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ を Cs^+ で置換固溶することによるイオン導電率の向上を試みた。XRD測定結果から $(\text{Li}_2\text{OH})_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$ ($x = 0.01, 0.05$)の固溶体の形成が確認できた。また、 $x = 0.05$ の導電率が最も高く、固溶量の増加に伴い導電率も増加することが示唆された。

参考文献

- 1) Sugumar, M. K.; Yamamoto, T.; Motoyama, M.; Iriyama, Y. *Chem Lett.* **2021**, 50 (3), 448–451.
- 2) Tsai, P.; Mair, S.; Smith, J.; Halat, D. M.; Chien, P.; Kim, K.; Zhang, D.; Li, Y.; Yin, L.; Liu, J.; Lapidus, S. H.; Reimer, J. A.; Balsara, N. P.; Siegel, D. J.; Chiang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2022**, 13 (7). 202203284.
- 3) Gao, L.; Zhang, X.; Zhu, J.; Han, S.; Zhang, H.; Wang, L.; Zhao, R.; Gao, S.; Li, S.; Wang, Y.; Huang, D.; Zhao, Y.; Zou, R. *Nat. Commun.* **2023**, 14.
- 4) 嶋田真也, 日本大学大学院 生産工学研究科 修士論文, **2023**, 1-58.