

## 固体電解質 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$ のハロゲン部分置換による構造とイオン伝導性

(静岡大・工) ○富田 靖正・谷屋 浩之・西山 洋生・小林 健吉郎

【序】 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$ は室温付近に相転移点を持ち、高温相で  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  以上のイオン伝導度を示すリチウムイオン伝導体である (Fig. 1)。これまでに Li をアルカリ土類金属で置換することによりイオン伝導性の変化が生じ, Ca, Sr 置換において新たなイオン伝導相が発現することを明らかにしている。リチウムイオン二次電池への応用を考えた場合, 高温相のイオン伝導性のさらなる向上および相転移温度の低温化が必要である。また, リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く, ノートパソコン等の小型電子機器の電源として広く普及しているが, 電気自動車用電池や発電所の負荷平準化に向けた大電流電源として使用するために, 安全性・信頼性の改善とこれまで以上の高容量化が望まれている。現在, リチウムイオン二次電池の電解質には有機電解液が使用されているが, 代わりに無機固体電解質を用いることによる電池の全固体化が, これらの問題の解決に有効な方法の一つとされている。本研究では, その相転移温度の低温化およびイオン伝導性を向上させるためのアニオン置換効果の解明を目的とし, リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の In および Br 置換化合物を合成, 物性を評価した。また, それらの化合物を電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池を作製し, 電気化学測定や充放電特性の評価を行なった。

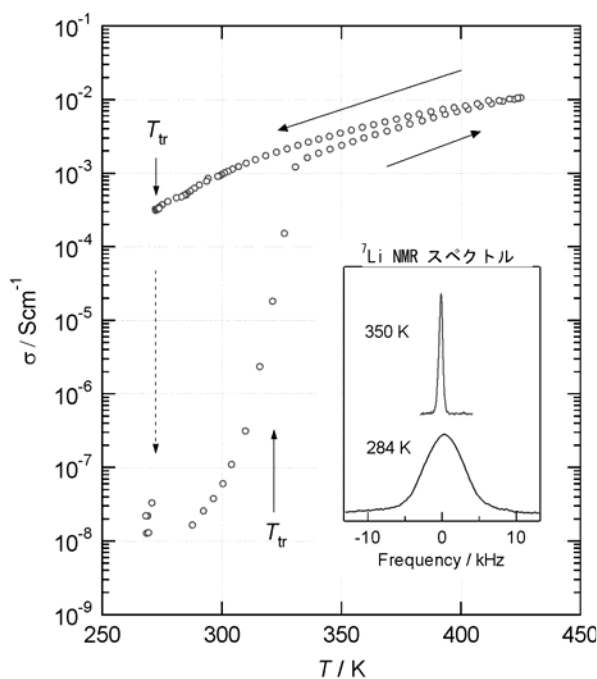


Fig. 1. Ionic conductivity and  $^7\text{Li}$  NMR spectra of  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$ .

【実験】試料は, 原料を精製後, 所定のモル比にとり, 遊星ボールミルで粉碎混合した後石英ガラス管に封管し,  $200^\circ\text{C}$ で反応させることによって合成した。電池は手製のステンレス製セルを用いて作製し, 原料・生成物ともに吸湿性であるため, 試料はすべて, 窒素雰囲気下, グローブボックス中で取り扱った。試料の評価は, 粉末 XRD・交流インピーダンス測定・NMR 測定により行なった。また, 電気化学測定と試作電池の充放電測定を行った。電池の基本的な構成は,  $\text{LiCO}_2$  または  $\text{LiFePO}_4$  / 固体電解質 / Li または In とした。

【結果と考察】Fig. 2 に, 合成した試料の XRD 測定結果を示す。フッ化物置換化合物においては, 置換により回折ピークが高角度側にシフトしており, Br と F のイオン

半径の違いから単位格子の収縮が起きていることが確認できた。F イオンの割合を増加させると、3 フッ化物までは格子定数が小さくなっていったが、4 フッ化物では帰属できないピークが表れ、目的の化合物は得られなかった。ヨウ化物置換では、1 ヨウ化物において、回折ピークが低角度側に若干シフトしたが、3 ヨウ化物では他の組成の化合物に帰属されるピークがあり、目的の組成の化合物単体を得られなかった。

これらの化合物の電気伝導度測定

結果を Fig. 3 に示す。一連の置換化合物において、置換前と比較して伝導度が大きく改善されたものはなかった。ヨウ化物置換では、混合物である3 ヨウ化物の組成の試料において、320 K 付近の伝導度が置換前の化合物と同程度の値を示した。活性化エネルギーは、3 ヨウ化物のほうが低く、このため、高温域での伝導度に劣る結果となっているが、Li イオンの拡散は容易になっているものと考えられる。これに対して、フッ化物置換化合物では、1 フッ化物において、置換前と比較して1/5 程度伝導度が

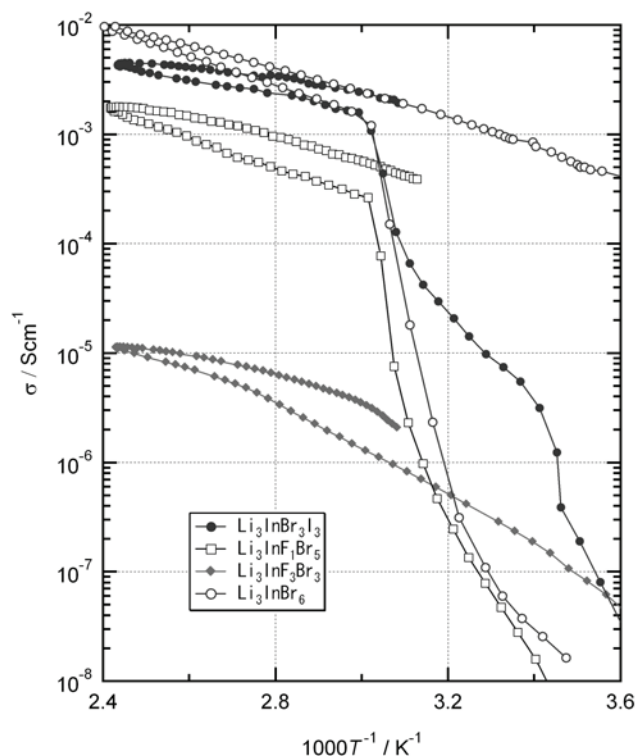


Fig. 3. Temperature dependence of AC conductivity for  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  and  $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-y}\text{X}_y$

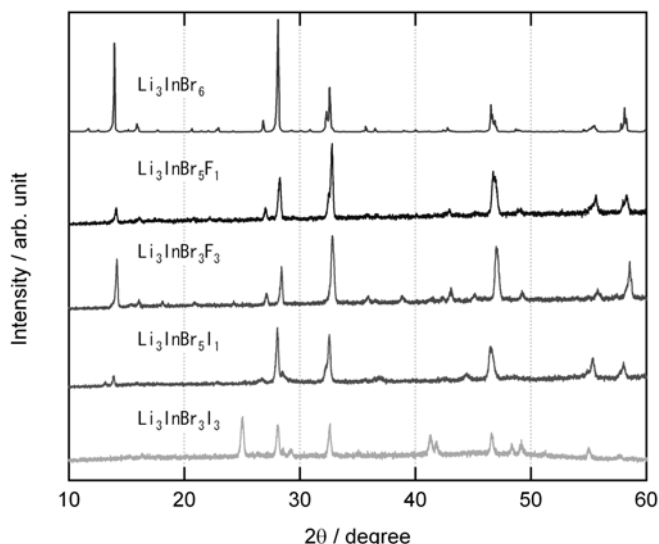


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  and  $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-y}\text{X}_y$  at 297 K

低下し、3 フッ化物においては、 $10^{-3}$  以下にまで低くなった。ハロゲン化リチウムでの Li イオン伝導性から考えると、LiF の伝導性が低いことから、F 置換において伝導性が低下することは予想できたが、分極率が大きく Li イオン伝導に適していると予想していた1への置換に関しても、伝導度の向上が見られていない。 $\text{Li}_3\text{InBr}_6$  の構造では、イオン伝導性の観点から、Br イオンが Li イオンに配位していることが有利に働いていると考えられる。電気化学測定の結果、耐電圧性に関して、F 置換化合物が最も良好であった。伝導性がやや低いものの、1 フッ化物が電池電解質として最も良い特性を示すことが期待される。