

スピネル型鉄ハロゲン錯体の構造とイオン伝導性

(静岡大・工) 富田 靖正・小岩 永明・市川 敦史・岡田 貴義・小林 健吉郎

【序】 Li_2FeCl_4 はスピネル構造をもつリチウムイオン伝導体であり、リチウムイオン二次電池の電解質への応用が考えられる。さらに、結晶構造が壊れることなく Li^+ イオンの脱離・挿入が可能と考えられており、 Li^+ イオンの含有量が多いことから、正極活物質として利用でき、高い電池容量を示すと期待されている化合物である。

一方、全固体リチウムイオン二次電池に代表される無機固体電解質を用いた全固体イオニクスデバイスに近年注目が集まっている。全固体電池は電解質 両極活物質間の界面抵抗、固体電解質のバルクの抵抗が高いことが問題であり、その特性向上が必要である。これらの問題を解決する一つの方法として軟らかく良好な接合面を形成しやすいハロゲン化物を正極活物質もしくは電解質として用いる方法がある。

Li_2FeCl_4 は、イオン伝導度がそれほど大きくないため全固体二次電池の電解質として利用するには、電池の出力密度などを低下させてしまうことが予想されるが、ハロゲン錯体では、ハロゲンや中心金属の置換によってイオン伝導性が変化することが多いことから、本研究では、 Li_2FeCl_4 の Cl の一部を Br に置換することによるイオン伝導度の向上を期待し、 $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($0 \leq x < 4$) を合成し、その構造とイオン伝導性の評価を行った。

【実験】試料は、原料を所定の化学量論比で量りとり、遊星ボールミルを用い粉碎・混合した後、石英ガラス管に封管し、400 °C で反応させることによって合成した（固相反応）。また、一部の試料は 500 °C 以上で融解させ、急冷することによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グローブボックス中、アルゴン雰囲気下で取り扱った。試料の評価は、粉末 X 線回折、交流インピーダンス測定により行った。また、手製のステンレス製セルを用いて、電気化学測定と試作電池の充放電測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に合成した $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ の室温における XRD パターンを示す。測定範囲内において原料や不純物のピークは観測されなかった。

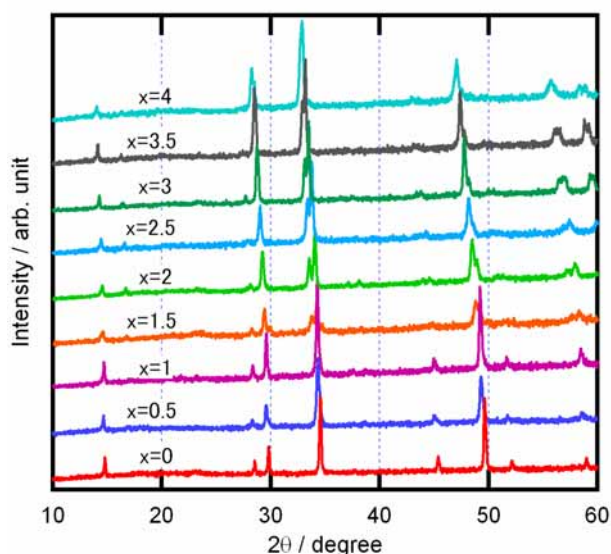


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$.

Br の増加とともにピークが低角度側にシフトしており、格子定数が増加していることがわかった。 Li_2FeCl_4 と Li_2FeBr_4 は斜方晶系に属し、ほぼ同じ結晶構造をもつ。そのため、比較的容易に固溶体が形成され、 Cl^- と Br^- イオンのイオン半径の違いから格子が大きくなったと考えられる。Rietveld 解析の結果、Br 量の増加とともに、格子定数 a, b, c はすべて単調に増加しており、イオン半径増大による結晶格子の膨張が確認された。

Fig. 2 に Li_2FeCl_4 および $\text{Li}_2\text{FeBrCl}_3$ の交流伝導度の温度変化を示す。合成した組成の化合物においても、測定した温度範囲内で、伝導度は温度に対してほぼ単調に変化していた。臭化物イオンへの置換により伝導度が増減する現象がみられたが、一定の変化はなく、 $x = 0.5$ および 3.5 において、極大がみられた。よって、XRD から確認した結晶格子の膨張と伝導度の変化の間には、直接的な関係がないと考えられる。伝導度の傾きから求めた活性化エネルギーを Br 量に対してプロットすると、Fig. 3 に示されるように、多少のばらつきはあるものの、Br 量の増加とともに活性化エネルギーが減少しているのが明らかとなった。Br 置換により、結晶格子が大きくなり、Li イオンの移動が容易になった結果と考えられる。

また、中心金属である Fe^{2+} イオンを置換した $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_4$ および $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z\text{Cl}_4$ では、XRD 測定により、中心金属を置換することによって格子定数が増大することが分かった。これは Fe^{2+} がイオン半径の大きいイオンに置換されたためと考えられる。また、Mn 置換では、結晶構造の変化は確認できなかったが、Ni 置換では、多少の原料ピークが残っていたものの、目的の化合物の XRD ピークの数が増え、結晶構造が変化していることが分かった。リチウムイオン伝導度については、格子の拡がりによって伝導度が向上することを期待したが、Mn 置換することによって伝導度は大きく変化せず、Ni 置換したものは伝導度が 2 桁程度低下した。

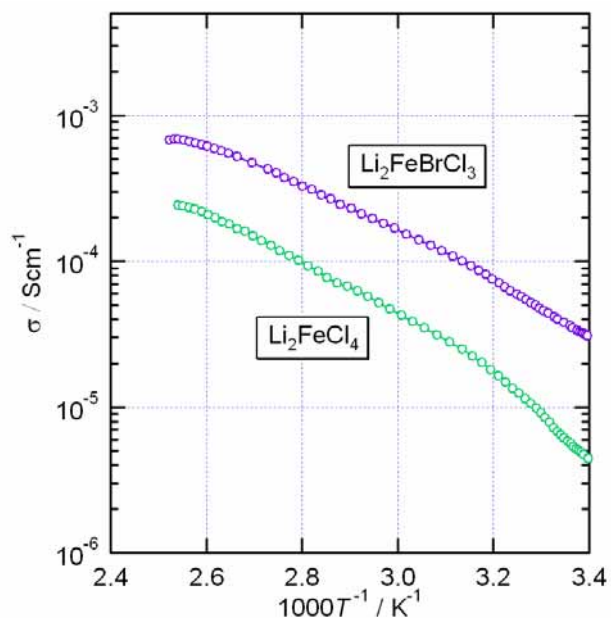


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$.

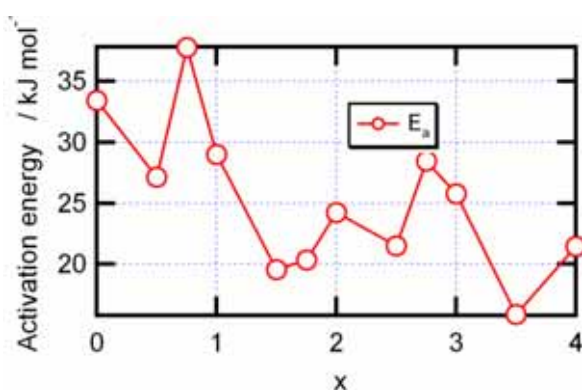


Fig. 3. Activation energy obtained from AC conductivity of $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$.