

(群大院工) 越後紘介・五戸清美・花屋 実・渡邊興一

【序】 イオン伝導ガラスは、固体電池開発のキーマテリアルである固体電解質への応用が期待される物質系である。しかしイオン伝導ガラスにおいては、非晶性に基づく構造の複雑さにより、イオン伝導機構の詳細、および、イオン伝導に関わる微視的構造は未解明のままである。そこで本研究では、LiCl Li₂O P₂O₅系 Li⁺イオン伝導ガラスにおいて、ガラス基質が一次元鎖ネットワーク構造をもつ LiCl LiPO₃系、5量体構造をもつ LiCl Li₇P₅O₁₆ (Li_{1.4}PO_{3.2})系、さらに、3量体構造をもつ LiCl Li₅P₃O₁₀ (Li_{1.67}PO_{3.33})系について、双ローラー急冷法を用いてガラス試料の合成を試みた。そして、得られたガラス試料について交流伝導度測定を行うとともに、LiCl LiPO₃系ガラスについて ⁷Li MAS NMR を測定し、イオン伝導特性および NMR スペクトルの LiCl 組成依存性を詳細に追跡することで、イオン伝導ガラスの微視的構造について検討を行った。

【実験】 (LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x} 試料は、LiCl および LiH₂PO₄ より合成した LiPO₃ を原料とした。ガラス基質が 5 量体構造をもつ (LiCl)_x(Li_{1.4}PO_{3.2})_{1-x}、また、3 量体構造をもつ (LiCl)_x(Li_{1.67}PO_{3.33})_{1-x} 試料については、LiCl、および、LiPO₃ に Li₂CO₃ を加えて合成した Li₇P₅O₁₆、Li₅P₃O₁₀ をそれぞれ原料とした。そして、原料を所定の組成比になるように秤量し、電気炉中 800 °C で均一融体化させ、これを双ローラー急冷装置を用いて室温に急冷却することにより試料を合成した。試料の非晶性は、粉末 X 線回折 (CuKα線, 2θ = 10 ~ 80°) により確認を行った。交流伝導度は、150 ~ 300 K の温度範囲、20 Hz ~ 1 MHz の周波数領域で測定を行い、複素電気係数 M* に基づいて解析した。⁷Li MAS NMR (B₀ = 7.05 T, ν_{rot} = 10 kHz) は室温で 1M LiCl 水溶液を化学シフトリファレンスとして測定した。

【結果と考察】 粉末 X 線回折実験においては、(LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x}、(LiCl)_x(Li_{1.4}PO_{3.2})_{1-x}、(LiCl)_x(Li_{1.67}PO_{3.33})_{1-x} のいずれの試料においても、LiCl 組成 (x) の低い領域ではアモルファス構造に特有なハロパターンが観測され、(LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x} 系では x > 0.475、(LiCl)_x(Li_{1.4}PO_{3.2})_{1-x} および (LiCl)_x(Li_{1.67}PO_{3.33})_{1-x} 系では x > 0.55 の組成領域で、LiCl 結晶に基づく回折ピークが観測された。この結果から、これら試料のガラス形成組成領域は、(LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x} では 0 ≤ x ≤ 0.475、(LiCl)_x(Li_{1.4}PO_{3.2})_{1-x} および (LiCl)_x(Li_{1.67}PO_{3.33})_{1-x} では 0 ≤ x ≤ 0.55 と決定された。

図 1 に、(LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x} ガラス試料の交流伝導度測定から得られた、Li⁺イオン伝導における緩和時間のアレニウスプロットを示す。LiCl 組成の異なるいずれの試料においても、緩和時間の温度依存性は良く直線上にのっており、室温以下

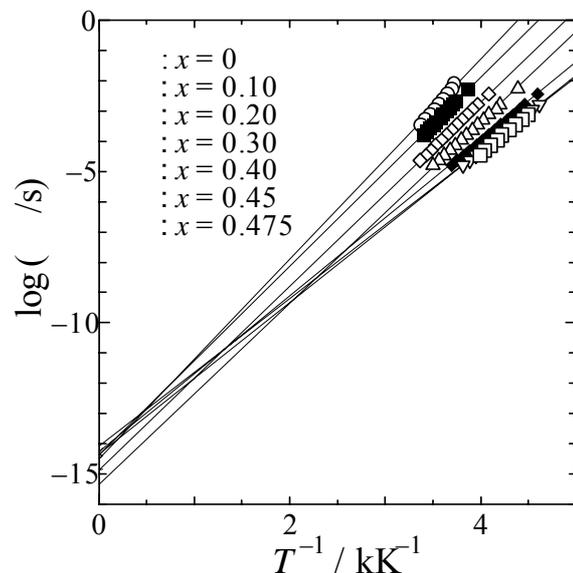


図 1 . (LiCl)_x(LiPO₃)_{1-x} ガラス試料における Li⁺イオン伝導の緩和時間の温度依存性。

の温度領域で伝導性 Li^+ イオンの置かれたエネルギー環境は実質的に変化しないことを示している。図2に、この直線の傾きから求めた Li^+ イオン伝導の活性化エネルギー ($\Delta\epsilon_a$) の LiCl 組成 (x) 依存性を示す。 $(\text{LiCl})_x(\text{Li}_{1.4}\text{PO}_{3.2})_{1-x}$ および $(\text{LiCl})_x(\text{Li}_{1.67}\text{PO}_{3.33})_{1-x}$ ガラスにおいても同様な結果が得られ、 $\Delta\epsilon_a$ の x 依存性を図2にあわせて示す。いずれの系においても、 $\Delta\epsilon_a$ は x の増大とともに連続的に減少しており、これらガラス試料における伝導性 Li^+ イオンは、おもに LiCl によってもたらされることを示している。さらに、 LiCl 組成が高い領域では $\Delta\epsilon_a$ がガラスネットワーク構造によらず一定値に漸近する傾向が見出された。この結果は、ガラスネットワーク構造の異なるいずれの系においても、 LiCl 組成の高い領域ではガラス中に非晶性構造を有する LiCl の集合領域が生成するものとして合理的に解釈された。

図3は、 $(\text{LiCl})_x(\text{LiPO}_3)_{1-x}$ ガラス試料の ^7Li MAS NMR の測定結果を表し、図4に ^7Li NMR 信号の化学シフト (δ) の LiCl 組成 (x) 依存性を示す。 $x \leq 0.30$ のガラス試料では、 ^7Li NMR スペクトルに1つのブロードな信号のみが観測された。一方、 $x = 0.40$ および $x = 0.45$ 試料では、ブロードな信号の他にシャープな信号が観測された。このシャープな信号の化学シフトは、図4に示すブロードな信号の δ の x 依存性を $x = 1$ に外挿した値、すなわちアモルファス LiCl に予想される化学シフトとよく一致している。したがって、この結果はガラス中での非晶性 LiCl 集合領域の生成を支持するものであり、観測されたシャープな信号は非晶性 LiCl 集合領域に含まれる Li^+ イオンによるものと結論された。

本研究の結果は、 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおける構造の不均一性を明確に示しており、 LiCl 組成が高い領域では、ガラスネットワークの間に非晶性 LiCl 集合領域が生成・発達し、高 Li^+ イオン伝導性が発現するものと考えられる。さらに、本研究で見積もられた $x = 1$ における $\Delta\epsilon_a$ および δ の値は、バルクのアモルファス LiCl に対応するものと考えられ、興味もたれる。

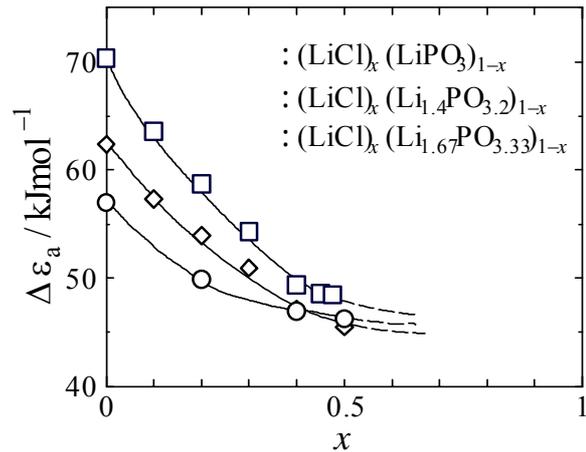


図2. Li^+ イオン伝導の活性化エネルギーの LiCl 組成依存性。

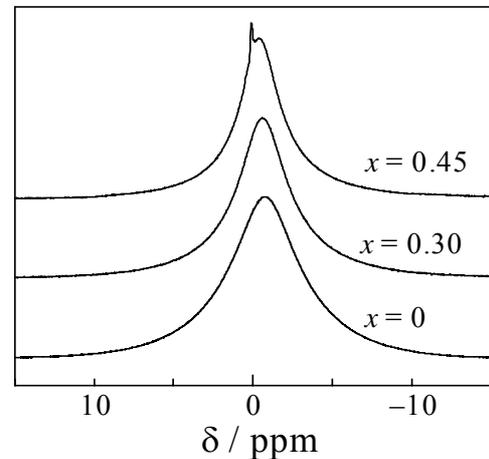


図3. $(\text{LiCl})_x(\text{LiPO}_3)_{1-x}$ ガラス試料の ^7Li MAS NMR スペクトル。

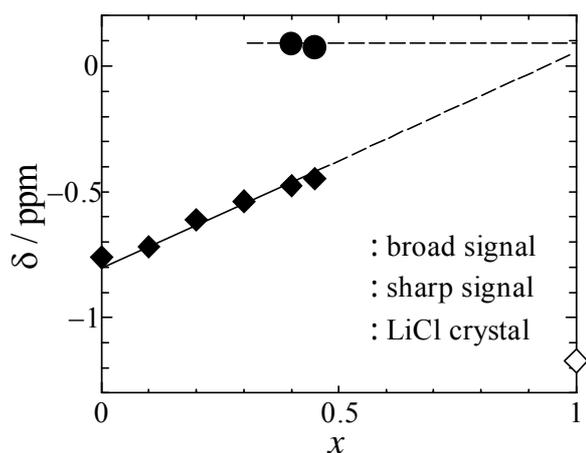


図4. ^7Li NMR 信号の化学シフトの LiCl 組成依存性。