

(静岡大・工, 広島大院理) ○富田 靖正・松下 秀由・小林 健吉郎・山田 康治・奥田 勉

【序】Li₃InBr₆は室温付近に相転移点を持ち、高温相で10⁻⁴ Scm⁻¹以上のイオン伝導性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。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ている。Li₃InBr₆のBr元素を異種元素に部分置換した化合物を合成して、その結晶構造の変化とイオン伝導性の相関について調べた。また、この高イオン伝導体の伝導機構について考察した。

【実験】試料は、原料を所定のモル比で混合した後、石英ガラス管に封管し、200℃で反応させ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、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。

【結果】Fig. 2に合成したLi₃InBr_{6-x}Cl_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ピークは観測されなかった。Clの増加とともにピークが高角度側にシフトしており、格子定数が減少していることが分かった。Li₃InBr₆とLi₃InCl₆は単斜晶系に属し、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でき、Cl⁻とBr⁻イオンのイオン半径の違いから格子が小さくなったものと考えられる。固溶体

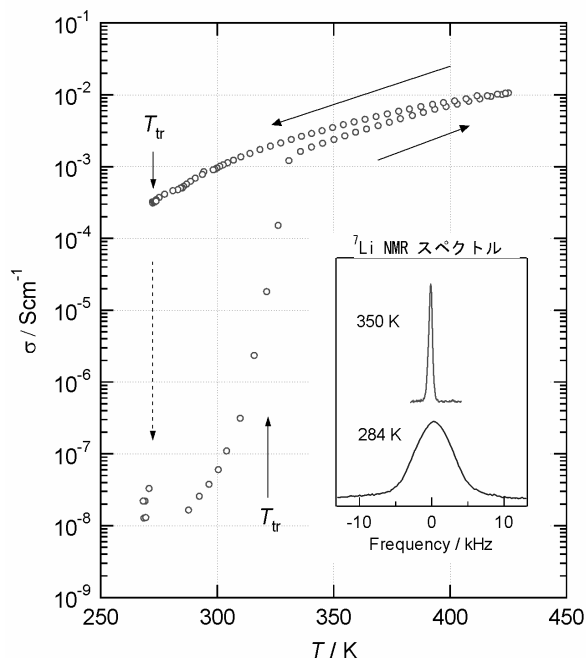


Fig. 1. Ionic conductivity and ⁷Li NMR spectra of Li₃InBr₆.

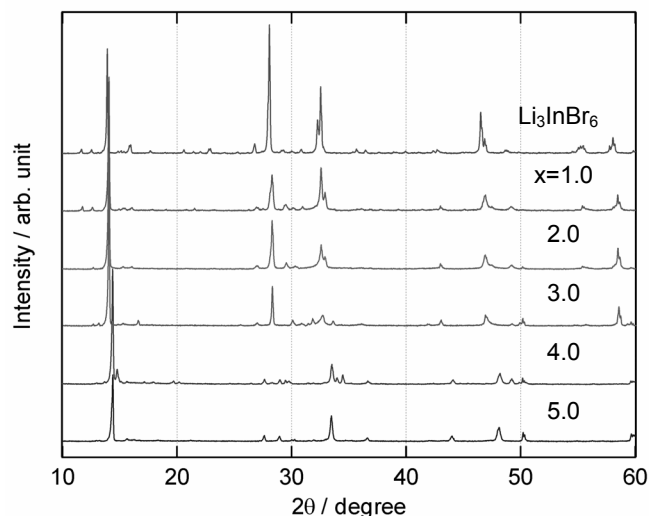


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of Li₃InBr_{6-x}Cl_x at 297 K.

が形成された場合、格子定数は Cl 量に対して単調に変化すると予想したが、実際には $x=3$ 付近において、変化の傾向が変わっていた。 $x=3$ の前後の領域では、Cl 量の増加と共にそれぞれ単調に格子定数が減少していた。また、Fig. 2 に示されるように、回折ピーク強度も $x=3$ から 4 の間で、大きく変化していた。これらの現象は、結晶中で Cl と Br の固溶が無秩序に起こるのではなく、互いに秩序構造を持って配列していることを示唆している。

Fig. 3 に、 $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ の交流伝導度測定結果(昇温過程)を示す。 $x < 4.0$ の化合物では置換していない試料と同様に、室温付近で相転移を起こし、イオン伝導性の小さい低温相から非常に大きいイオン伝導性を示す高温相となった。 $x \geq 4.0$ では、その相転移が消失し、伝導度は低いまま温度の増加と共に増加した。 $x < 4.0$ における相転移後の高温相のイオン伝導度については、XRD の結果と対応して、 $x=3$ 付近において伝導度の増大がみられ、 $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{Cl}_3$ のときに最大値を示した。 Li_3InBr_6 の高温相では、熱分析や XRD の温度変化の結果から、高温相で Li^+ イオンが disorder 状態になっていることが予想されており、Cl の部分置換によりその disorder 状態が促進され、伝導度が上昇したと考えられる。特に、格子定数の現象の傾きが変わった $x=3$ の組成付近において、伝導度が変化していることから考えて、Cl と Br が秩序構造をもって配列することがイオン伝導性の向上に大きく影響していると考えられる。

また、相転移の温度に関しても、Fig. 3 に示されるように、 $x=3$ 付近の化合物で低温側にシフトするという結果を得た。Li のアルカリ金属元素での置換においては、このような系統的な変化はほとんど確認されていない。 Li_3InBr_6 の ^{115}In NMR スペクトル測定からは、相転移温度付近で InBr_6^{3-} アニオンの運動が起きていることが示唆されており、アニオン中の Br^- を Cl^- に置換することでアニオンの運動性が変化し、相転移点が低温化したと考えている。

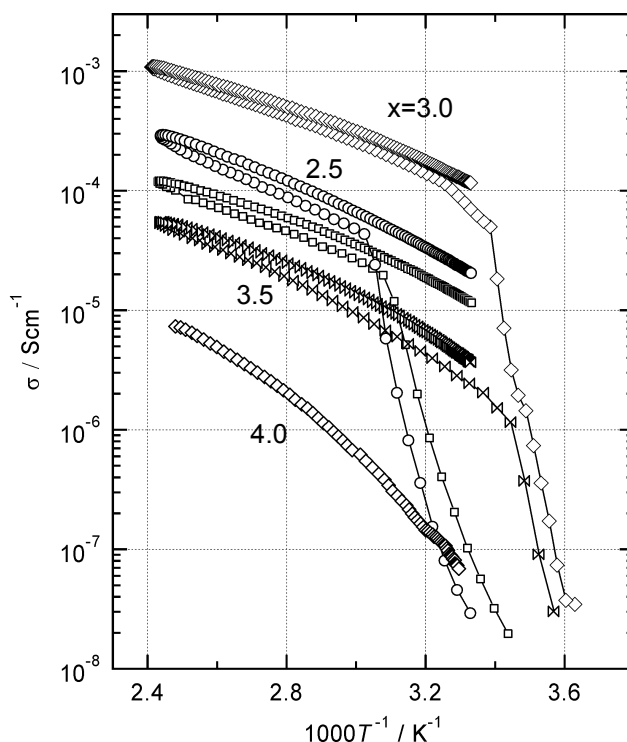


Fig. 3. Temperature dependence of AC conductivity of $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-x}\text{Cl}_x$.