

2P123 A_3InX_6 ($A=Li, Na, X=Cl, Br$)におけるカチオン伝導体探索と伝導機構

(広島大院理) ○熊野 圭司, 山田 康治

【序】我々は Li_3InBr_6 が 314K で転移することを報告した。その超イオン伝導相の構造は基本的には 3 個の Li^+ を 1 個の In^{3+} と 2 個の空孔で置換した NaCl 型であった。そこで Li や In を他の金属で置換したり、また臭素を他のハロゲンに置換した化合物を合成し、それらのイオン伝導性について検討した。今回はアルカリ金属を Na に置換した化合物 Na_3InX_6 について報告する。

【実験】 NaX ($X=Cl, Br$) と InX_3 を化学量論比で石英管にとり、均一に融解後封管し、ブリッジマン法により単結晶を得た。また粉末試料は単結晶をすりつぶし調整した。試料の同定は粉末 X 線回折で行い、複素インピーダンス法で伝導度を決定した。また Na^+ イオンの運動を追跡するため ^{23}Na NMR を測定し、その伝導機構を解明した。

【結果・考察】 200K で単結晶 X 線解析を行うことで Fig.1. に示す構造を得ることができた。結晶は三方晶系に属し、空間群は $P-31c$ であった。孤立した八面体 $[InCl_6]^{3-}$ と Na(1) が存在する I 層と Na (2) のみが存在する II 層から成る層状構造を形成している。またすべてのカチオンは 3 回軸上に存在している。

Li_3InBr_6 では臭化物イオンが立方最密充填しているのに対し、 Na_3InCl_6 では塩化物イオンが六方最密充填していることが分かった。

Fig.2. に Na_3InCl_6 の伝導度測定の結果を Li_3InBr_6 と比較して示す。伝導度は Li_3InBr_6 に比べ 450K においても 10^4 倍低いものとなった。また 300K~600K の温度範囲で DSC 測定において熱異常は見られなかった。単結晶をすりつぶし ^{115}In NMR スペクトルを測定すると 2 次の四極子分裂を伴った 1 成分のスペクトルが得られた。温度上昇に伴い e^2Qq/h が連続的に減少しているが、相転移は観測できなかった。

Fig.3. に ^{23}Na NMR スペクトルの温度変化を示す。温度上昇に伴ってスペクトルが尖鋭化することから、この化合物の伝導度の上昇は Na^+ イオンの拡散によることを示唆している。また Na^+ イオンの拡散の相関時間は式 (1) から求められる。

$$\tau_{NMR} = \tan[\pi(\Delta H^2 - A^2)/2(B^2 - A^2)]/2\pi \propto \Delta H \quad (1)$$

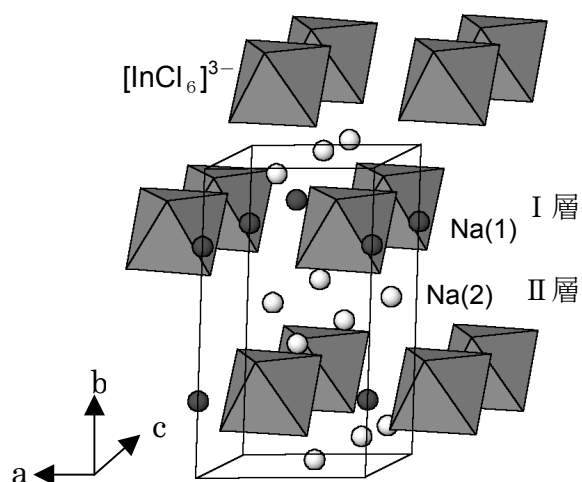


Fig.1. Crystal structure of Na_3InCl_6 .

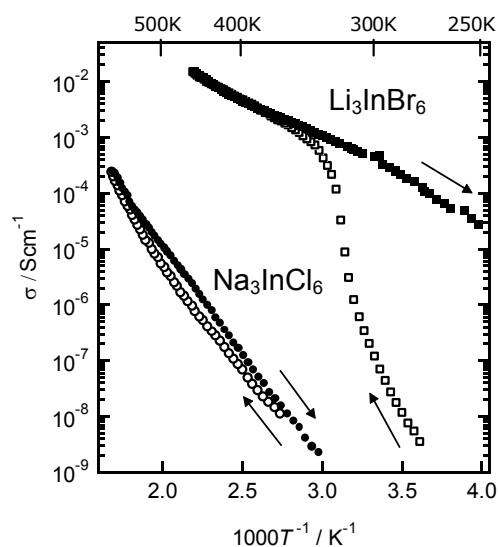


Fig.2. Electric conductivity.

ここで **A** は尖鋭化後の線幅、**B** は尖鋭化前の線幅を表す。また α は定数である。
グラフから **A, B** はそれぞれ

0.32kHz, 1.99kHz と求まり、 τ_{NMR} を
次式で表すことができた。

$$\tau / \text{s} = 3.5 \times 10^{-11} \exp(46(3) \times 10^3 / RT) \quad (2)$$

伝導機構を調べるために単結晶を用いて ^{23}Na NMR スペクトルを測定した。一般に核スピン $3/2$ の四極子核では1つの結晶学的に等価なサイトに対し1次の四極子効果により強度比が 3:4:3 の3本のスペクトルが観測できる。Fig.4.では $-2/3 \leftrightarrow -1/2$ のサテライト遷移に注目している。300K で2本のピークの存在は結晶学的に異なった2種類のNaのサイトを示し、その強度比から Fig.4.のように帰属した。これらのピークは400K で合わさって1本になった。これは異なる2つのサイト間で Na^+ イオンの交換が起こっているものと考えられる。

450K での粉末X線回折データをリートベルト解析すると Fig.5.に示すように低温では存在しなかった Na(3)のサイトを新たに確認することができた。これらのことから低温では空孔だった Na(3)のサイトを介して Na(1)と Na(2)が交換していることが示唆された。またその交換の速度は式(2)より 400K で 24kHz となり Fig.4.のスペクトル変化と矛盾しない。

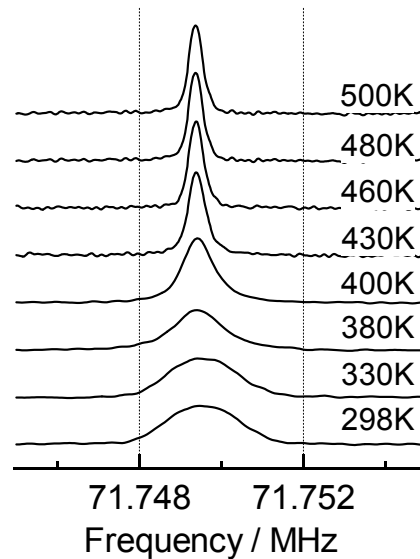


Fig.3. ^{23}Na NMR of polycrystalline Na_3InCl_6 .

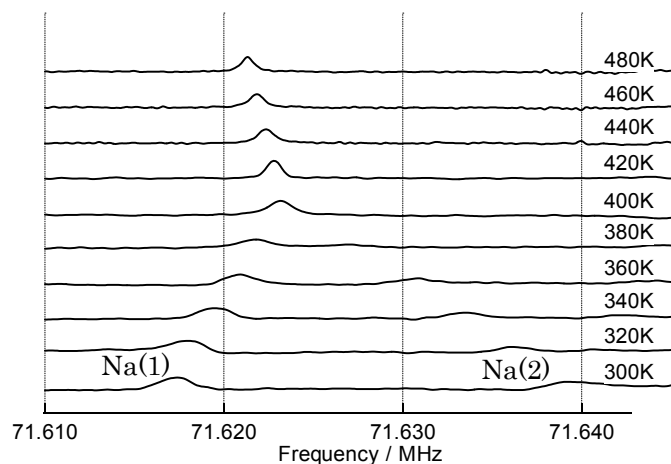


Fig.4. ^{23}Na NMR of single crystal Na_3InCl_6 .

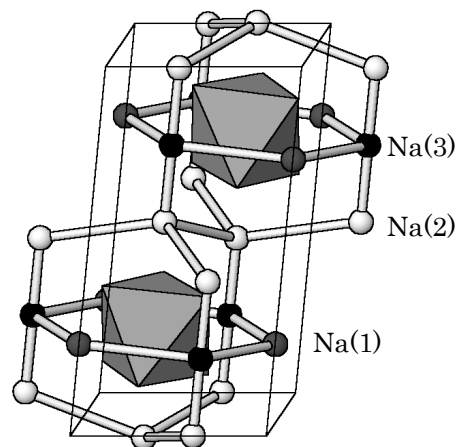


Fig.5. Possible conduction path for Na^+ in Na_3InCl_6 .