

4C15

スピネル構造をもつ新規カチオン伝導体 LiInBr_4 の ^7Li 、 ^{115}In NMR による研究

(広島大院理) ○熊野 圭司、山田 康治

【序】

以前、我々は Li^+ イオン伝導体 Li_3InBr_6 が 314K で超イオン伝導相に転移し 450K で 10^2Scm^{-1} オーダーの高い伝導度を示すことを報告した[1,2]。転移後の構造はカチオンの無秩序状態を伴う NaCl 型で 3 個の Li^+ を 1 個の In^{3+} と 2 個の空孔で置換した構造であった。また冷却過程では高温相が保たれるため室温での伝導度は非常に高く有用な固体電解質として期待できる。一方、組成比の異なる LiInBr_4 に対しても高温で高い伝導度が観測できたため、 ^7Li 、 ^{115}In NMR の測定から超イオン伝導相での動的構造の違いについて考察した。

【実験】

十分に乾燥させた LiBr と InBr_3 を 1:1 の比で石英管にとり、封管し、ブリッジマン法により単結晶を育成した。試料の同定は粉末 X 線回折で行い、ヘリウム雰囲気下で複素インピーダンス法により伝導度を決定した。また、 ^7Li 、 ^{115}In NMR は 6.4T で 100K~500K の範囲で測定を行った。また T_1 はコムパルスを用いた飽和回復法で決定した。

【結果と考察】

300K での粉末 X 線回折パターンをリートベルト解析することによって Fig.1. に示す構造を得ることができた。結晶は立方晶系に属するスピネル型構造を成している。空間群は $Fd\bar{3}m$ (No.227) であった。臭化物イオンは $32e$ サイトを占め、 In^{3+} は $16d$ サイトの $1/2$ をランダムに占めている。 Li^+ は四面体サイトまたは八面体サイトの $1/2$ を占めていると考えられることから $(\text{Li})_{\text{T}}[\text{In}\square]_{\text{O}}\text{Br}_4$ または $(\square)_{\text{T}}[\text{InLi}]_{\text{O}}\text{Br}_4$ と表すことができる。

DSC 測定の結果を Fig.2. に示す。 Li_3InBr_6 の転移温度は 314K であったが、 LiInBr_4 は 316K で吸熱ピークを伴い超イオン伝導相に転移することが分かった。また、 Li_3InBr_6 と LiInBr_4 の転移エンタルピーはそれぞれ $4.41(10)\text{kJmol}^{-1}$ 、 $0.53(10)\text{kJmol}^{-1}$ であった。冷却過程では両化合物ともに 260K で発熱ピークが現れ低温相に転移した。

Fig.3. に LiInBr_4 の伝導度を Li_3InBr_6 と

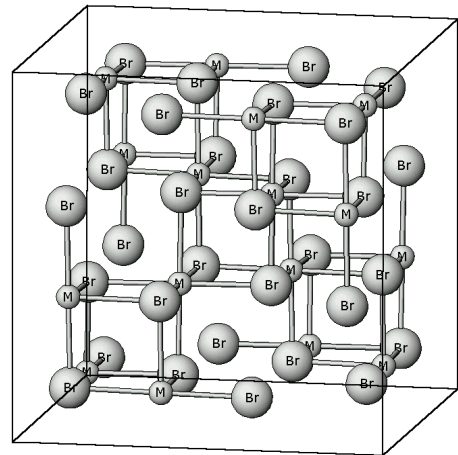


Fig.1. Crystal structure of LiInBr_4 .

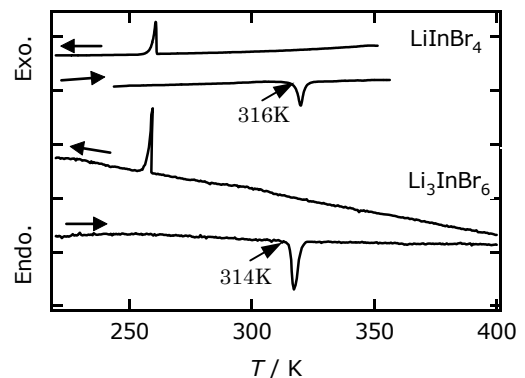


Fig.2. DSC curves of LiInBr_4 and Li_3InBr_6 .

比較して示す。LiInBr₄の伝導度は316Kの相転移付近で急激に増加し、転移後は10⁻³Scm⁻¹ オーダーの高い値を示した。この化合物の伝導度の増加の原因を調べるために NMR スペクトルを測定した。⁷Li NMRの結果を Fig.3.に示す。転移温度でスペクトルに急激な変化は見られなかったが、高温では尖鋭化しており伝導度の増加は Li⁺イオンの拡散によることを示唆している。また先鋭化の過程から算出した活性化エネルギーは34.5kJmol⁻¹となった。

¹¹⁵In NMR スペクトル測定の結果を Fig.5.に示す。¹¹⁵In は大きな四極子モーメントをもつため一般に対称性の低いサイトの In は2次の四極子効果によりシャープなスペクトルは観測されない。LiInBr₄の低温相では数メガにわたるスピンエコー信号のみ観測できたが、これは低温では乱れたカチオン分布が In³⁺の周りの環境の対称性を低下させているためである。超イオン伝導相に転移後は Fig.5.に示すようなシャープなスペクトルが得られた。転移点以上では Li⁺イオンのはげしい拡散で In³⁺周りの対称性が上がり、スペクトルが観測できたものと思われる。観測できた In のケミカルシフトは孤立した InBr₄⁻や孤立した InBr₆³⁻と大きく異なり、LiInBr₄の In³⁺は臭化物イオンがつくる立方最密充填の八面体サイトを占めていることを示唆している。このことはリートベルト解析から得た構造と一致する。

References

- [1] Y. Tomita et al, Chem. Lett. (1998) 223.
- [2] K.Yamada et al, in "Solid State Ionics: Trends in the new millennium", ed. by B.V.R. Chowdari, S.R.S. Prabaharan, M. Yahaya and I.A. Talib, World Scientific, Singapore (2002) pp.621.

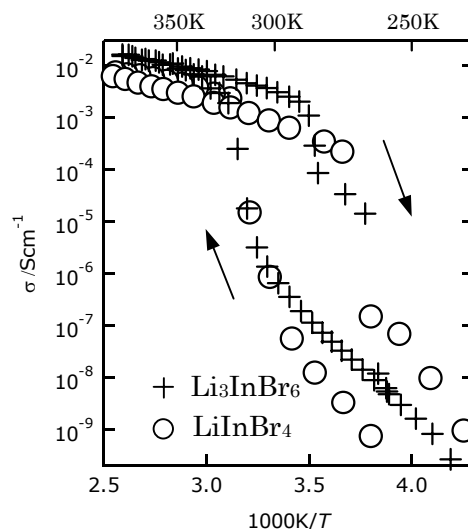


Fig.3. Electric conductivity.

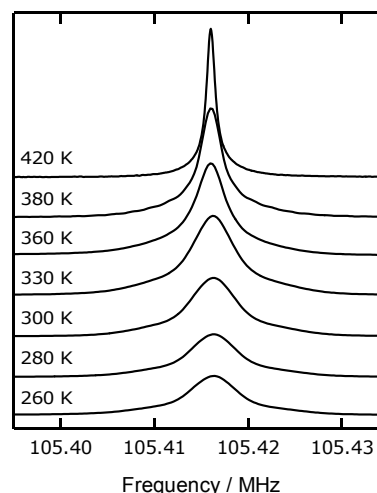


Fig.4. ⁷Li NMR spectra of LiInBr₄.

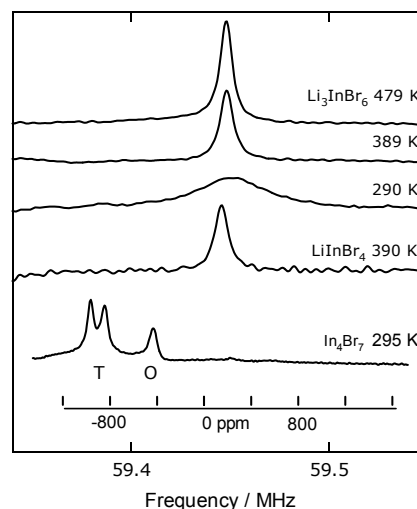


Fig.5. ¹¹⁵In NMR spectra of LiInBr₄ and Li₃InBr₆.