

リチウムイオン伝導体の構造とイオン伝導性

(静岡大・工*, 日大・生産工**) 富田 靖正*・○西山 洋生*・小林 健吉郎*・山田 康治**

【序】 Li_3InBr_6 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。また、リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、小型電子機器の電源として広く普及しているが、電気自動車用電池などの大電流電源として使用するために、安全性・信頼性の改善とこれまで以上の高容量化が望まれている。現在、リチウムイオン二次電池の電解質には有機電解液が使用されているが、代わりに無機固体電解質を用いることによる電池の全固体化が、これらの問題の解決に有効な方法の一つとされている。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、リチウムイオン伝導体 Li_3InBr_6 のInおよびBr置換化合物を合成、物性を評価した。また、それらの化合物を電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池の作製し、電気化学測定や充放電特性の評価を行なった。

【実験】試料は、原料を所定のモル比にとり、ボールミルで粉碎混合した後に石英ガラス管に封管し、 200°C で反応させることによって合成した。電池は手製のセルを用いて作製し、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. 1に電気伝導度の測定結果を示す。リチウムイオン伝導体 Li_3InBr_6 中のInをYに部分置換した化合物では、置換量の増加と共に単調に伝導度が減少していた。一方、Nd置換した化合物では、 $\text{Li}_3\text{In}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Br}_6$ の組成において、無置換のものと比較して、伝導度が大きく増加していた。また、 $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{Cl}_3$ において、粉碎混合を長時間行ったところ、Nd置換の化合物と同程度の伝導度の上昇が見られ、室温以下でも高伝導性を示した。

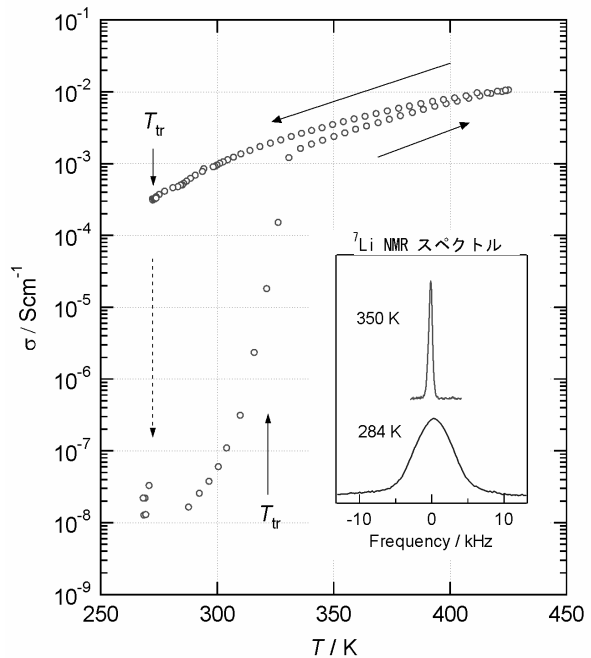


Fig. 1. Ionic conductivity and ^7Li NMR spectra of Li_3InBr_6 .

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化した $x=3$ の組成付近において, 伝導度が増加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。

$\text{Li}_3\text{InBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ を固体電解質とした電池は, 二次電池として充放電可能であり, 放電容量は理論値より低い値ではあるが, これらの化合物が二次電池の電解質として機能することが分かった。 $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{Cl}_3$ を用いた場合, Li_3InBr_6 , Li_3InCl_6 の場合と比較して, 出力電流・放電容量・サイクル特性などについて優れた結果が得られており, Br と Cl の共存がリチウム脱離挿入反応に対して効果的であることが示された。

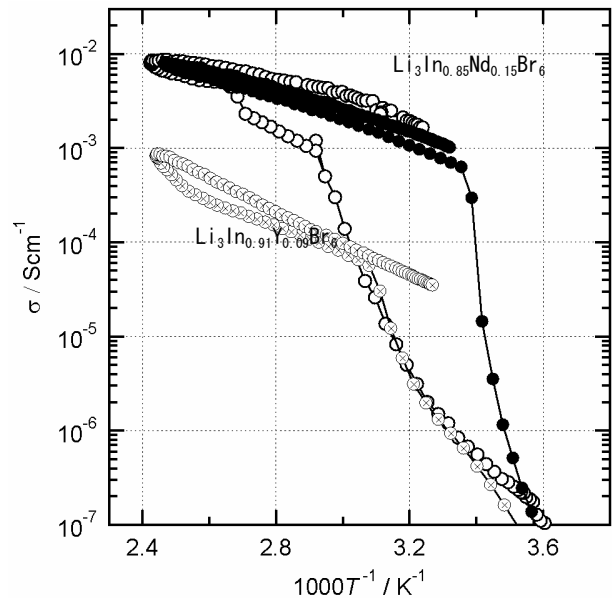


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity of $\text{Li}_3\text{In}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_6$ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Y}$).

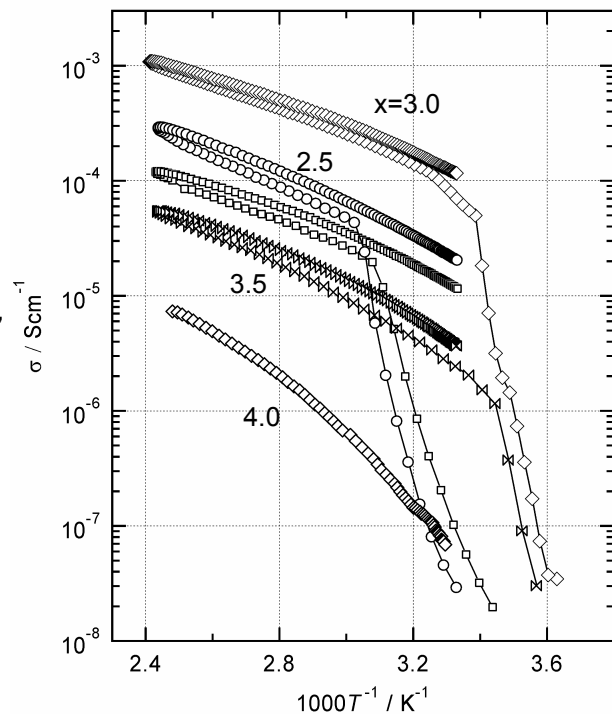


Fig. 3. Temperature dependence of AC conductivity of $\text{Li}_3\text{InBr}_{6-x}\text{Cl}_x$.