



酸化物系全固体二次電池材料の結晶構造解析

山本 貴之, Manoj Krishna Sugumar

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体リチウム二次電池, 固体電解質

1. 背景と研究目的

高安全性と高エネルギー密度を両立する酸化物系全固体リチウム二次電池の実現に向けて、電極と固体電解質の界面で生じる界面抵抗の低減が課題となっている。一般に硬い酸化物材料においては、常温での加圧のみでは材料間の接触が不十分となり界面抵抗が大きくなる。そこで近年、アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質 $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) が 300°C 以下の低融点を持つ柔らかい固体電解質材料として注目されており、常温下での加圧により低抵抗界面が実現する可能性を秘めている。我々はこれまでに Li_2OHBr^1 や Li_2OHCl^2 , 及びその固溶体 $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{Cl}_x^3$ について結晶構造やイオン伝導率を報告してきた。本研究では F を導入した $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{F}_x$ について検討を行った。

2. 実験内容

既報の Li_2OHBr の合成法¹を基に、仕込み組成が $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0-0.25$) となるように原料の量を調整して試料を合成し、得られた粉末をソーダガラスキャピラリー ($\phi 0.5 \text{ mm}$) に封入した。粉末 X 線回折 (PXRD) 測定はあいち SR BL5S2 ビームラインで行い、入射光には波長 1.033 \AA のシンクロトロン光、検出器には二次元半導体検出器 PILATUS 100K 4 連装を用い、室温で測定を行った。

3. 結果および考察

合成した $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{F}_x$ に対して行った PXRD 測定の結果を Figure 1(a) に示す。 $x = 0-0.15$ の試料については、立方晶のアンチペロブスカイト型構造に由来する単一の回折線が観測された。一方、 $x = 0.25$ の試料については多数の不純物ピークが観測されたことから、F 置換に対する固溶限界は $x = 0.15$ から 0.25 の間であると考えられる。しかしながら、以前に報告した $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{Cl}_x^3$ と比べて、固溶領域における格子定数の変化が非常に小さい (Figure 1(b))。F のイオン半径が OH のそれに近い事を考慮すると、F は Br と置換するのではなく、OH と置換した $\text{Li}_2(\text{OH})_{1-y}\text{F}_y\text{Br}$ が合成されている可能性が考えられる。今後はリートベルト解析により詳細な結晶構造を調べる予定である。

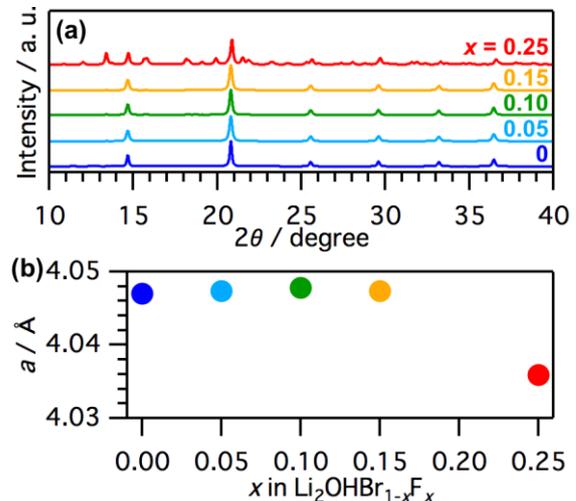


Figure 1. PXRD patterns of the synthesized $\text{Li}_2\text{OHBr}_{1-x}\text{F}_x$ with synchrotron radiation of $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$. (b) Composition dependence on lattice constant.

4. 参考文献

1. M. K. Sugumar *et al.*, “Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured Li_2OHBr ”, *Solid State Ionics*, **349**, 115298 (2020).
2. T. Yamamoto *et al.*, “Synthesis of the Metastable Cubic Phase of Li_2OHCl by a Mechanochemical Method”, *Inorganic Chemistry*, **59**, 11901–11904 (2020).
3. 山本貴之 他, 「酸化物系全固体型リチウム二次電池材料の結晶構造解析」, あいちシンクロトロン光センター2019年度公共等利用成果報告書, 2019L1004.