



三元系希土類リチウム塩化物の電子構造

三浦 章
北海道大学工学研究院

キーワード：塩化物, XAFS

1. 背景と研究目的

無機化学において結晶構造から合成方法を決定することは困難である。近年、反応のその場観察手法や計算科学の発達により反応の進行過程や熱力学および速度論的安定性が評価されている[1]。しかしながら、反応機構に基づき特定の構造を持つ無機化合物を合成する手法は依然として確立されていない。そこで 1 mS cm^{-1} 程度の高い Li イオン伝導性を示すリチウム-金属塩化物に着目した[2]。熱力学的安定性の異なる複数の多形を持つ系を選択することで、同一の組成で構造と合成条件の相関を評価した。

2. 実験内容

希土類(Ln:Dy-Tm)を含む Li_3LnCl_6 の Ln L3-edge 測定を AichiSR の BL5S1 ビームラインにて透過法で行った。 Li_3LnCl_6 は LiCl と LnCl_3 を 3:1 のモル比で混合した出発試料を異なる温度で加熱し合成した。合成した試料のうち Dy および Ho を用いた場合、高温加熱では構造中で Ln が秩序化しており $300 \text{ }^\circ\text{C}$ のアニールにより無秩序化したことが X 線回折に基づく結晶構造解析から示唆された。そのため、Ln の価数に加え、周囲構造の比較を試みた。

3. 結果および考察

Fig.1(a)にアニール前後の Li_3DyCl_6 の Dy L3 端 XANES スペクトルを代表例として示す。すべての試料において希土類は 3 価のカチオンとして存在し、アニーリングにより価数が変化しなかったことが明らかとなった。Fig.1(b)は、動径分布関数を示す。ほぼ同一の形状を示しており、平均の結晶構造が変化した一方で、局所構造が保たれていることが示唆された。今後はすべての結果について詳細な構造解析を行う。

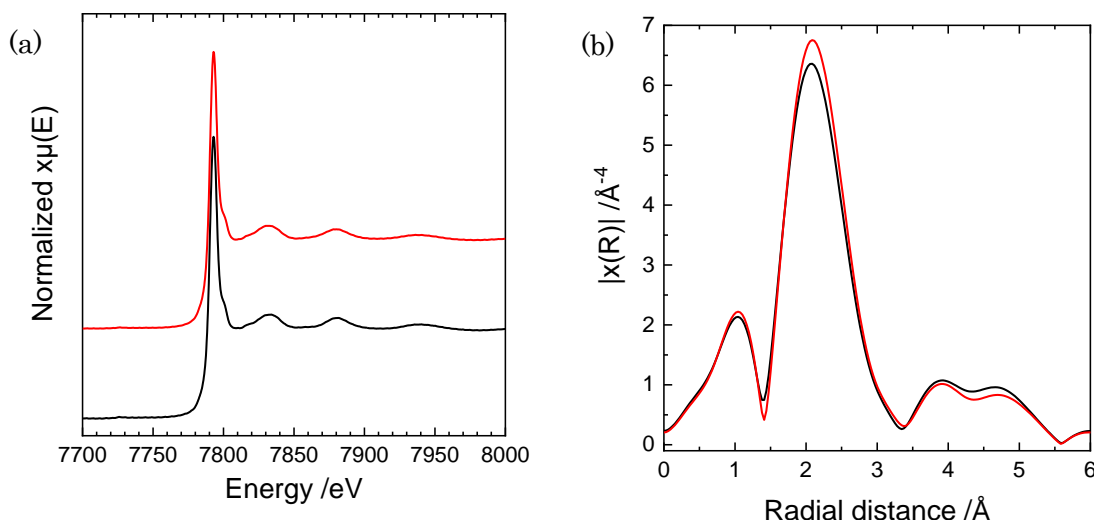


Fig.1 (a) Dy L_3 -edge XANES spectra and (b) radial distribution functions of Li_3DyCl_6 before (black) and after (red) annealing

4. 参考文献

1. A. Miura et al., Adv. Mater., 2021, 33, 2100312.
2. X. Li et al., Energy Environ. Sci., 2020, 13(5), 1429-1