



アンチペロブスカイト型 Li_2OHCl 固体電解質の高温 XRD 解析

引間 和浩, 米田 琢人, 濱崎 陽介, 松田 厚範
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

キーワード：Anti-perovskite 型構造, ハロゲン化物系固体電解質, 全固体電池

1. 背景と研究目的

難燃性無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池(全固体電池)の実現が期待されている。全固体電池の実用化には、有機電解質に匹敵する高いイオン伝導性、低い活性化エネルギーを有する固体電解質が必要である。これらの条件を満たす固体電解質として、アンチペロブスカイト型 Li_2OHCl 固体電解質が注目されている。 Li_2OHCl は低融点であることに加えて、構造の大部分をリチウムイオンが占めていることから、高いイオン伝導性を示す可能性がある^[1]。本研究では、 Li_2OHCl をメカニカルミリング法で合成し、高温 X 線回折測定を行うことで温度による結晶構造変化を解析した。

2. 実験内容

出発物質である LiOH (Aldrich, 98%)、 LiCl (Wako, 99.9%) を 1 : 0.8 (mol%) となるように秤量し、乳鉢で 10 分間の混合を行った後、 ZrO_2 ボール (直径 10 mm、10 個) とともに ZrO_2 ポット (45 mL) に加え、アルゴン雰囲気中 600 rpm、24 時間、遊星型ボールミルを用いてミリング処理を行い、 Li_2OHCl 固体電解質を合成した。合成した試料は X 線回折(XRD)測定による結晶構造評価と、交流インピーダンス法によるイオン伝導性評価を行った。BL5N1 にて高温 X 線回折測定を行い、温度による結晶構造変化を解析した。なお、X 線のエネルギーは 12.4 keV を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 に、 $\text{Li}_{1.8}\text{OHCl}_{0.8}$ 固体電解質の高温 XRD 測定結果を示す。室温では、Cubic 相に帰属される回折パターンが確認された^[2]。100°Cまで昇温していく過程で、30°付近の Unknown ピークが出現した。また、150°Cから 250°Cまでの間では低角度側へのシフトと、19°, 30°, 34°, 49°付近に Unknown ピークが観測された。300°Cでハローパターンとなり、結晶相は検出されなかった。これは、融点を越えたため、融解したことによる変化と考えられる。その後、室温まで温度を下げたところ、ピーク割れや高角度側にショルダーが観測され、2 相共存状態となっていることが分かった。これは、Cubic 相に加えて Orthorhombic 相が生成したものと考えられる^[2]。以上より、 $\text{Li}_{1.8}\text{OHCl}_{0.8}$ の温度変化による結晶構造変化を明らかにした。

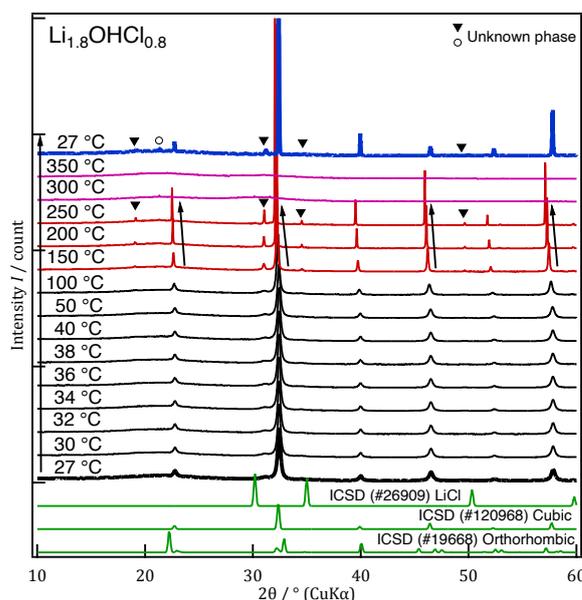


Fig. 1 High temperature X-ray diffraction patterns of a $\text{Li}_{1.8}\text{OHCl}_{0.8}$ solid electrolyte.

4. 参考文献

1. Z. D. Hood *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1768–1771 (2016).
2. T. Yamamoto, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **59** (17), 11901 (2020).