



複合アニオン型リチウムイオン伝導体の結晶構造解析

越田 耕平, 市田 輝, 矢島 健
名古屋大学

キーワード：全固体電池, 固体電解質

1. 背景と研究目的

全固体リチウムイオン二次電池は高い電力密度や安全性を実現可能な次世代電池と目されるが、その実用化には、高いイオン伝導率を示す固体電解質材料が重要な役割を果たす。なかでも負極に Li 金属を用いた全固体電池では、高イオン伝導率に加えて高い還元耐性も必要とされる。LiBH₄ は Li イオン伝導体であり、さらに化学反応の還元剤として用いられるように還元性が高い。そのため、このような Li 金属負極を用いた全固体電池への利用が期待されるが、室温でのイオン伝導率はきわめて低く、そのイオン伝導率向上が求められている。LiBH₄ は昇温により 380 K で構造相転移を起こし、高温相のイオン伝導率は低温相と比べて約 3 桁上昇する。そのため、BH₄⁻アニオンの一部を Cl⁻, Br⁻, I⁻などのハロゲンアニオンで置換し、この相転移温度を室温以下まで抑制させることで、室温のイオン伝導率を向上させる試みがなされてきた。本研究は、この構造相転移の挙動が置換によりどのように変化するかを明らかにすべく、Li(BH₄)_{0.67}Br_{0.33} 低温 X 線回折実験を行った。

2. 実験内容

試料は LiBH₄ に LiBr を原料とした固相反応法によって合成し、得られた試料を直径 0.5mm の石英ガラス製キャピラリーに封入した。この試料に対し BL5S2 において波長 1.000 Å の条件で X 線回折(XRD)測定を行った。試料を室温でチェックした後、-150°Cまで冷却し 30°Cまで 10°Cごとに回折パターンの測定を行った。なお各温度で 2 分間保持後、2 分間 X 線に露光した。

3. 結果および考察

Li(BH₄)_{0.67}Br_{0.33} は構造相転移が室温以下まで抑制されていると考えられる組成である。今回測定に用いた試料でも室温で得られた回折パターンは、LiBH₄ の高温相と一致するパターンであり、実際に構造相転移は室温以下まで抑制されていた。次に、-150°Cまで冷却したときの回折パターンは低温相と高温相の回折パターンが混在した二相共存状態を示し、相転移温度が室温から -150°Cの間にあることがわかった。このとき主相は低温相であり高温相の割合は小さかったが、続いて-150°Cから 10°Cごとに昇温し測定を行ったところ、低温相の割合は徐々に低下し、代わりに高温相の割合が増加した。-80°Cからは高温相のみの回折パターンとなったことから、構造相転移の開始温度が-80°C付近にあることが明らかとなった。アニオン置換を行わない LiBH₄ の構造相転移は一次転移であり、非常に温度幅の狭い鋭い変化を示すが、Br置換を行うことで相転移温度が低下するだけでなく、-80°Cから-150°C以下の少なくとも 70°C以上の広い温度範囲にわたって二相共存状態を示すことが明らかとなった。

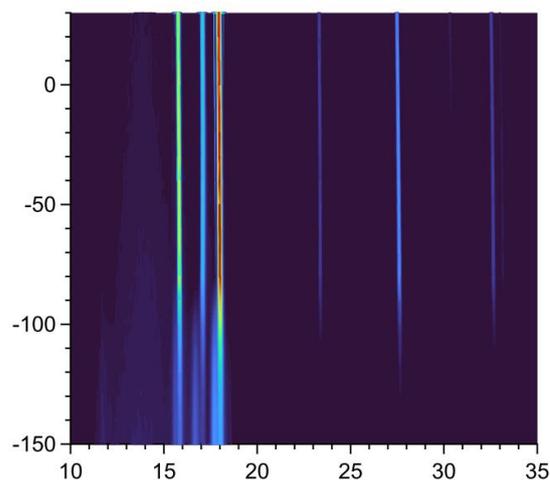


Fig.1 -150°Cから昇温時の XRD パターン.