



新規複合アニオンハロゲン化物の構造解析

加藤大地
京都大学

キーワード：複合アニオン、構造解析

1. 背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池（LIB）の高エネルギー密度化および安全性向上を目指して、液体電解質に代わる固体電解質の開発が活発に進められている。中でも、全固体電池（ASSB: All-Solid-State Battery）の実現に向けて、高いリチウムイオン伝導性と安定な界面特性を併せ持つ材料の探索が重要な課題となっている。¹

そのような中で、ハライド系固体電解質は、比較的広い電気化学的安定窓、良好な加工性、ならびに正極活物質との高い界面安定性を有することから、次世代電解質材料として注目を集めている。代表的な例として、 Li_3YCl_6 や Li_3YBr_6 といったハライド系伝導体が報告されており、いずれも 10^{-3} S/cm 級の高い室温リチウムイオン伝導性を示す。²

しかし、これまでに報告されている多くのハライド系固体電解質は、ほとんどが単一アニオン系に限られており、アニオン種の自由度を活かした構造制御や物性最適化の可能性は十分に探究されていないのが現状である。複数のアニオンを導入することで、結晶構造やイオン伝導パスの改良、さらには材料の安定性やプロセス適合性の向上が期待されるものの、その構造的自由度の評価には高精度な構造解析が不可欠である。本研究では、逆スピネル構造を有する Li_2MgCl_4 （立方晶系）および秩序型岩塩構造を有する Li_2MgBr_4 （直方晶系）の固溶体を合成し、その結晶構造の変化を詳細に調べた。

2. 実験内容

ラボにて合成した $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x)$ の SXR 測定を行った。あらかじめ研究室のグローブボックスでキャピラリーに封じて、Br の吸収が押さえられる 13keV の X 線を利用した。

3. 結果および考察

室温の SXR から、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x)$ の $x = 2$ の組成付近で、 Li_2MgCl_4 （立方晶系）の構造から秩序型岩塩構造を有する Li_2MgBr_4 （直方晶系）の構造へと相転移することが明らかとなった。詳細な構造解析は、現在検討中である。

4. 参考文献

- (1) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682-686.
- (2) Liu, Y.; Wang, S.; Nolan, A. M.; Ling, C.; Mo, Y. Tailoring the Cation Lattice for Chloride Lithium - Ion Conductors. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10* (40).