



複合アニオン型可塑性リチウムイオン伝導体の結晶構造解析

市田 輝, 山下 拓真, 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

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全固体リチウムイオン二次電池では、その実用化に向けて高いイオン伝導率を示す固体電解質材料の開発が求められている。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併せ持つ固体電解質が必要とされる。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高い還元性を有する。そのため 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。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これまでなされてきた。本研究は、これらの複合アニオン物質における室温以下の構造相転移の挙動を明らかにすべく、Li(BH₄)_{0.80}I_{0.20}の低温 X 線回折実験を行った。

2. 実験内容

試料は LiBH₄ と LiI を原料とし、はじめにボールミルを用いたメカノケミカル法による合成を行い、続いて 280℃で 12 時間熱処理を行うことで得た。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 0.708 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℃まで冷却し 30℃まで 10℃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)_{0.80}I_{0.20} 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ている組成である。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、実際に構造相転移温度が室温以下まで抑制されていた。次に、試料を-150℃まで冷却して測定を行ったところ、回折パターンは室温と同様に高温相の回折ピークのみが見られた。このことから構造相転移温度が-150℃以下であることが明らかとなった。これまでに我々は、Br 置換体 Li(BH₄)_{0.67}Br_{0.33}において、同様の実験を行い、-90℃以下で高温相と低温相の二相共存状態になることを見いだしている。今回測定した

Li(BH₄)_{0.80}I_{0.20} は Br 置換体よりも置換量が少ないにもかかわらず、転移温度は大幅に抑制されていた。これは Br よりもイオン半径の大きい I が高温相の安定化に有効であることを意味し、I 置換体の方がより広い温度域で全固体電池の固体電解質としての応用が可能であることを示唆する。

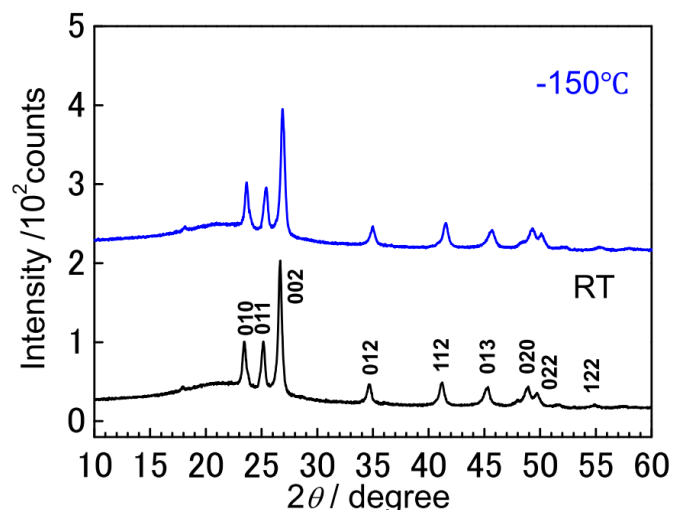


Fig.1 室温および-150℃の XRD パターン。