



## 逆ホタル石型リチウム固体電解質 の合成とイオン導電性

北 浜 克 熙\*      河 合 七 雄\*\*

### 1. はじめに

リチウム固体電解質は、軽量、高起電力かつ高出力の、いわゆる高性能電池用材料に適すると考えられており、近年広く研究がおこなわれている。これらは、その材料特性として高イオン導電性および高耐電圧性があり、かつ金属リチウムと接触しても侵されないものであることが要求される。ホタル石型 (CaF<sub>2</sub>型) 固体電解質は、3次元イオン導電体であり、結晶構造が単純であることから、理論的な研究例も数多い。本稿では、当研究室でリチウム固体電解質の物質探索の一環としておこなっている、逆ホタル石型物質の合成とイオン導電性に関する研究例を紹介する。

### 2. 研究対象とする物質

Li<sub>2</sub>NH は逆ホタル石型固体電解質であり、50°C以上では Li<sub>3</sub>N をしのぐ高イオン導電性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。他方、Li<sub>3</sub>N と LiCl = 2 : 3 の比で反応させることにより耐電圧性の優れた逆ホタル石型固体電解質が得られることが知られている<sup>2),3)</sup>。化学式は Li<sub>1.8</sub>(N<sub>0.4</sub>Cl<sub>0.6</sub>) であると推定されており、イオン導電性は10%に相当する陽イオン欠陥にもとずくと考えられている (図1)。これらの物質および原料はいずれも活性が高いため化学汚染を受け易く、合成条件を再現することは容易でない。本研究では、高純度の Li<sub>2</sub>NH を合成することを試みるとともに、2種類の擬三元系、Li<sub>2</sub>NH-Li<sub>3</sub>N-LiCl 系および Li<sub>2</sub>NH-Li<sub>3</sub>N-

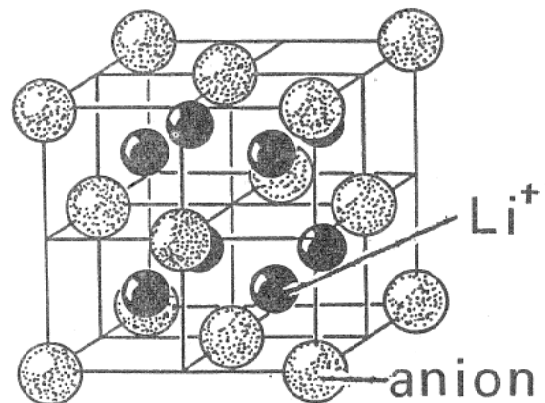


図1 逆ホタル石型塩化窒化リチウムの結晶構造：陰イオンは統計分布しており陽イオン位置は90%しか充されていない

LiH 系に属する種々の逆ホタル石型物質を合成してキャラクターゼーションおよび生成条件の検討をおこなうとともに、Li<sup>+</sup> 格子欠陥や置換陰イオンがイオン導電機構におよぼす影響を調べた。

### 3. 合成および同定

すべての試料の取扱いは P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で乾燥した Ar ガスを充したグローブボックス内でおこなった。市販の薬品、Li<sub>3</sub>N、LiCl、LiH、LiCl・H<sub>2</sub>O を用いて合成実験をおこない、LiCl は特に入念に乾燥した。モリブデン製容器に入れた原料混合物を、石英管または SUS 310 鋼管中、400~600°C の温度で90分間反応させた。反応に先立ち、反応管を 10<sup>-6</sup>Torr 以下の減圧下で空焼きした。Li<sub>2</sub>NH の合成は



の反応によりおこなった。この反応に用いる Li<sub>3</sub>N および LiNH<sub>2</sub> は、KOH、金属ナトリウム、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を連続して接触させることにより乾燥した N<sub>2</sub> または NH<sub>3</sub> ガスを約400°C で金属リチウムと反応させることにより合成した。

試料の同定と分析は、(1) 粉末X線回折、

\* 北浜克熙 (Katsuki KITAHAMA), 大阪大学産業科学研究所, 無機結晶材料部門, 助手, 理博, 固体化学

\*\* 河合七雄 (Shichio KAWAI), 大阪大学産業科学研究所, 無機結晶材料部門, 教授, 固体化学

(2) 赤外吸収スペクトルによる NH 伸縮振動の検出, (3) 加水分解により生ずる H<sub>2</sub> ガスの量からの H<sup>-</sup> イオン含量の推定, (4) 煮沸した水溶液の酸塩基滴定による Li<sup>+</sup> イオンの定量, (5) CHN corder を用いる N および H の定量 (6) Kieldahl 法による N の定量, (7) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 滴定による Cl<sup>-</sup> イオンの定量, によっておこなった。

#### 4. 測定

交流インピーダンス法により周波数範囲, 5 Hz~10 MHz のイオン導電率を測定した。錠剤型に成形した粉末試料またはペレット状に切断した溶融固化物の両面に, ブロッキング電極として金蒸着をほどこして測定した。<sup>7</sup>Li 核についての NMR 測定を Bruker 322 s スペクトロメーターを使用して 23.315 MHz にておこなった。スピン格子緩和時間 (T<sub>1</sub>) を 180°-τ-90°法により, スピン-スピン緩和時間 (T<sub>2</sub>) を FID 曲線の形状より求めた。

#### 5. 結果・考察

本研究における合成実験の特徴は, いずれの物質の場合も, 微量の水素が生成物の安定性に影響を与える点である。たとえば, Li<sub>3</sub>N と LiCl を出発物質とした化合物の例では, 反応系内の水分を十分除去した場合は逆ホタル石型物質が得られないことを見出した。出発原料中の LiCl の一部を LiCl・H<sub>2</sub>O でおき換え, その量が 1.8 wt % 以下では, 逆ホタル石型物質の単一相は得られず, Li<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> および新物質 Li<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub> を含む混合物が生じる。さらに多く LiCl・H<sub>2</sub>O を加えると, 生成物の X 線回析図形はただひとつの逆ホタル石型格子のみとなり, 図 2 に示すように格子定数が減少することが明らかとなった。この逆ホタル石型物質は, NH<sup>2-</sup> イオンを含むが, OH<sup>-</sup> および O<sup>2-</sup> イオンを格子中にほとんど含まず, 化学式は Li<sub>2-δ</sub> [(NH)<sub>y</sub>Cl<sub>1-x-y</sub>] であらわされるべきものであることを他の実験により確めた。この化合物は, 他の逆ホタル石型固体電解質, Li<sub>2</sub>NH および Li<sub>2</sub>[(NH)<sub>1/2</sub>N<sub>1/2</sub>H<sub>1/2</sub>] とともに広い組成範囲にわたって固溶する。

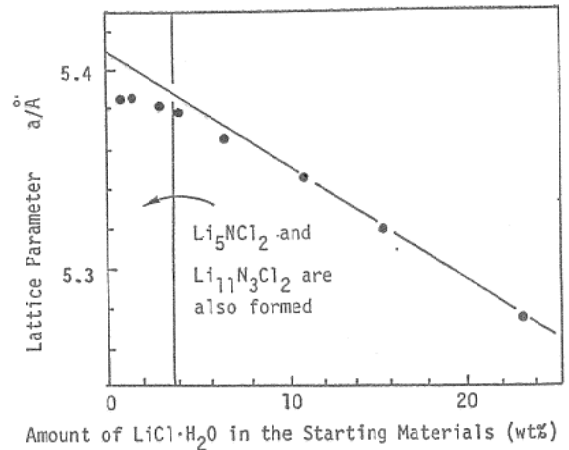


図 2 逆ホタル石型 Li<sub>2-δ</sub> (N, NNH, Cl) の格子定数と原料中の LiCl・H<sub>2</sub>O の含量との関連性

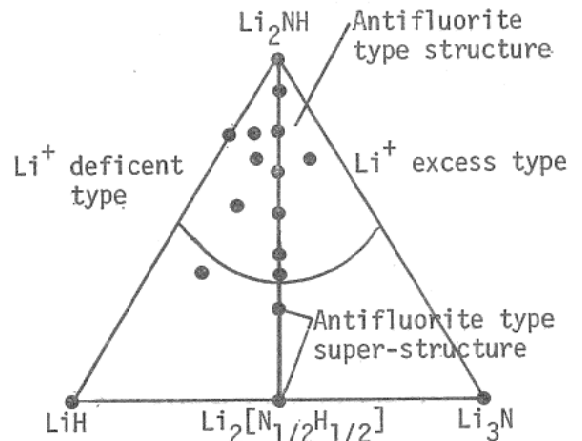


図 3 Li<sub>2</sub>NH-Li<sub>3</sub>N-LiH 三元系における逆ホタル石型構造の存在領域

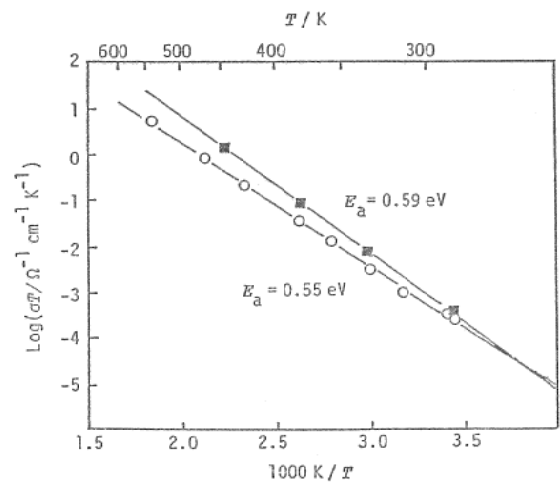


図 4 イオン導電率の温度変化  
○; Li<sub>1.83</sub> [(NH)<sub>0.05</sub> N<sub>0.39</sub> Cl<sub>0.54</sub> H<sub>0.02</sub>]  
■; Li<sub>1.85</sub> [(NH)<sub>0.15</sub> N<sub>0.35</sub> Cl<sub>0.42</sub> H<sub>0.08</sub>]

$\text{Li}_2\text{NH}$  については、従来の方法で合成した試料は不純物として $\text{H}^-$ イオンを含んだり、超格子を形成したりするが、(1)の方法により純度98%以上のものを合成することができて、格子定数を初めて実測した。これを出発物質として図3で示す、 $\text{LiH}$ を含む擬3元素における各組成で合成を試み、逆ホタル石型物質が得られる限界を調べた。図の右半分と左半分の領域で $\text{Li}^+$ 過剰型および不足型固体電解質がそれぞれ得られる。過剰型の格子定数は定比型のそれより大きく、この事実は $\text{Li}^+$ イオンが格子間隙に存在することを示唆している。

置換陰イオン、特に $\text{NH}_2^-$ イオン、がイオン導電性におよぼす影響を調べるため、 $\text{LiCl}$ を含む系の逆ホタル石型物質について、 $\text{NH}_2^-$ イオンの含量を変化させて実験をおこなった。2種類の組成についてのイオン導電率の温度変化を図4に示す。 $\text{NH}_2^-$ イオンを多く含む試料の方が、大きい活性化エネルギー( $E_a$ )を示し、NMRの実験でも同様の傾向がみられた<sup>42,43</sup>。これは格子定数が小さくなる方向とも対応しており、置換が進むにつれ小さい陰イオンが占める割合が多くなって、 $\text{Li}^+$ イオンの拡散経路におけるいわゆる bottle neck を細くするためと考えられる。 $\text{Cl}^-$ イオンを含まない定比の逆ホタル石型物質の例を図5に示す。図3における中央の線に沿って下降するにつれて、イオン導電率の低下および $E_a$ の増加が概して見られ、格子が収縮する傾向とも対応することから、同様の説明が成り立つ。

$\text{LiCl}$ を原料に含む逆ホタル石型物質の $^7\text{Li}$ -NMR- $T_1$ および $T_2$ の温度変化の1例を図6に示す。実測 $T_2$ に極大がみられること、および $T_1$ のV字形で高温側の傾きが大きいことが主な特徴である。 $T_2$ の挙動、および温度無限大で $T_1$ と $T_2$ の比が約4になる傾向から、 $^7\text{Li}$ 核の磁化は常磁性不純物を介して緩和するとして説明できる。つまり試料中に微量存在する常磁性不純物を利用して $\text{Li}^+$ イオンの拡散運動を観測するわけである。 $T_1$ の左右非対称線形は $\text{Li}^+$ イオンが拡散運動をする際に超えるべきポテンシャルの高さに分布があるとして解釈できる。 $\text{Li}_2\text{NH}$ のように陰イオンの統計分布を含まない場

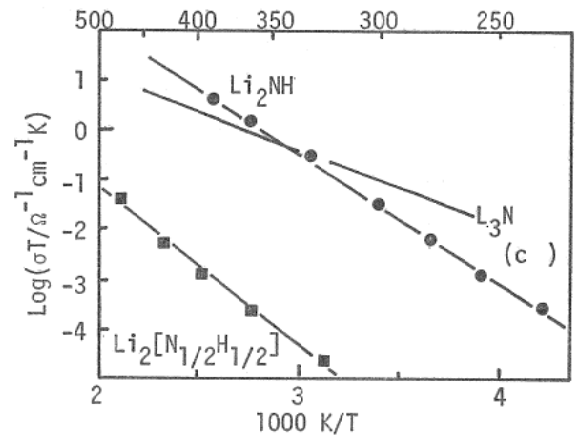


図5 イオン導電率の温度変化

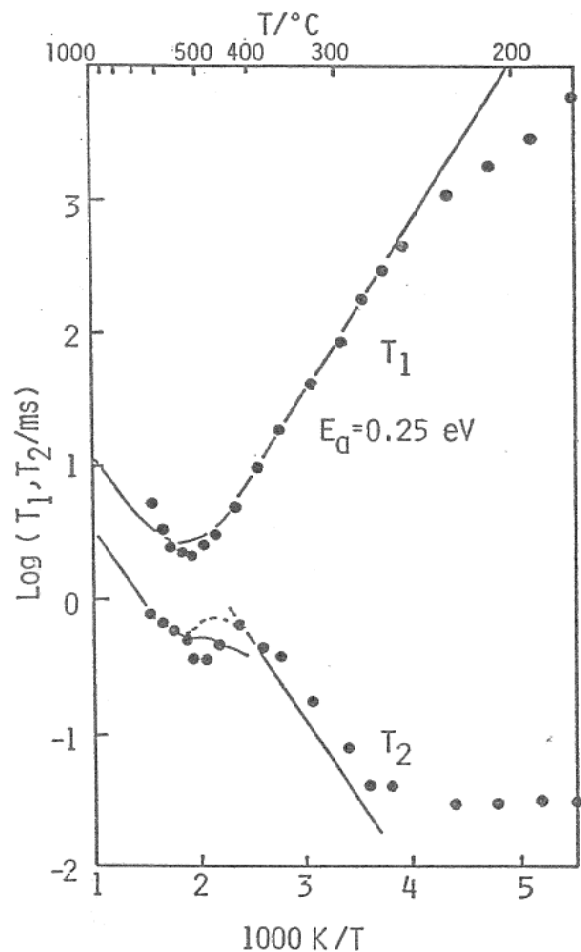


図6  $\text{Li}_{1.85}[(\text{NH})_{0.15}\text{N}_{0.35}\text{Cl}_{0.42}\text{H}_{0.08}]$ の $^7\text{Li}$ 核-NMRの $T_1$ および $T_2$ の温度変化

合には、この非対称性は現れない。

すべての化合物の $E_a$ について、電気測定により得たものとNMRのデータより算出したものを較べると、組成変化に伴う大小関係は並行しているが、前者の方法により得た値は、後

者により得たものの常に約2倍の大きさとなっている。この差異は、観測する対象が長距離にあたる集団運動であるか、局在する孤立運動であるかにもとずくと考えられるが、これらは相互に強い相関があることを示唆している。

これらの物質固有の性質およびイオン導電機構を解明するため、種々の高純度物質を合成して、さらに研究をおこなう。

文 献

- 1) B. A. Boukamp and R. A. Huggins, *Phys. Lett.*, 72A (1979) 464.
- 2) P. Hartwig, W. Weppner and W. Wichelhaus, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 493.
- 3) P. Hartwig, A. Rabenau and W. Weppner, *J. Less-Common Met.*, 80 (1981) 81.
- 4) K. Kitahama, Y. Furukawa and S. Kawai, *Solid State Commun.*, 36 (1980) 703.
- 5) K. Kitahama, Y. Furukawa, S. Kawai, and O. Nakamura, *Solid State Ionics*  $\frac{3}{4}$  (1981) 335.

