



Title	スピネル構造をもつ新しいリチウム固体電解質に関する研究：リチウムを含む複ハロゲン化物の構造と電気的性質
Author(s)	菅野, 了次
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34980">https://hdl.handle.net/11094/34980</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 【19】

氏名・(本籍)	菅野了次
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 7049 号
学位授与の日付	昭和 60 年 12 月 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	スピネル構造をもつ新しいリチウム固体電解質に関する研究 —リチウムを含む複ハロゲン化物の構造と電気的性質—
論文審査委員	(主査) 教授 小泉光恵 (副査) 教授 菅宏 教授 河合七雄

## 論文内容の要旨

高イオン導電性化合物の探索が近年活発に行なわれており、これまでヨウ化銀、フッ化鉛、 $\beta$ -アルミナなどが高いイオン導電性を持つことが明らかにされている。高イオン導電状態の出現はその化合物の取る構造と密接な関係があると考えられ、新しい導電体の探索も結晶構造を指針にして行なわれている。しかし高イオン導電性を示す結晶構造の種類は現在のところ極めて限られている。本研究は、高いイオン導電性を示す可能性のあるスピネル型構造についてその構造とイオン導電性との関係を明らかにし、高イオン導電性化合物探索の指針を与えるものである。

スピネル型構造は陰イオンの立方最密充填の中の六配位 16(d) 位置と四配位 8(a) 位置に陽イオンが存在する。四配位位置のイオンが格子間 16(c) 位置を通って拡散すると期待されるが、これまでにスピネル型化合物が高いイオン導電率を示したという報告は皆無である。これは高イオン導電相の探索が主に酸化物に関して行なわれていた為であり、合成のより困難なハロゲン化物スピネルではイオン導電性に注目した研究は全くなされていなかった。

本研究では複ハロゲン化物スピネル  $\text{Li}_{2-x}\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Cd}$ ) の合成と電気的性質の測定を行ない、これらの化合物が非常に高いイオン導電性を示すことを見出した。特に 700 K 付近ではこれまで最も高いイオン導電率を持つとされてきた  $\text{LiSiCON}$  や  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  よりも高い値であった。

構造中により多くの陽イオン欠陥を持つ固溶体  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{X}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Cd, X} = \text{Br, Cl}$ ) を合成した。これらの固溶系では化学量論比の化合物より高いイオン導電率と低い活性化エネルギーが観測された。リチウムイオンを 2 価金属イオンで置換することにより導入された陽イオン欠陥がリチウムイオンの移動を促進するものと考えられる。

新しい複ハロゲン化物の探索を行ない、歪みスピネル型構造の $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgBr}_4$ , 及び  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ 型構造の $\text{Li}_6\text{CoCl}_8$ を合成した。歪みスピネル型化合物は他の立方晶スピネルに比べ導電率が低いことから、リチウムイオンの移動は構造の歪みにより妨げられることがわかった。

スピネル型構造をとる複ハロゲン化物の導電率のArrheniusプロットは550 K付近で折れ曲がり、導電の活性化エネルギーは低温域の50–80 kJmol<sup>-1</sup>から20–40 kJmol<sup>-1</sup>に低下した。これは $\alpha-\text{AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{PyAg}_5\text{I}_6$ などの主な高イオン導電体で観測されている低イオン導電相から高イオン導電相への相転移に対応する。

イオン導電機構及び高イオン導電相への相転移を明らかにする為に立方晶スピネル $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ について中性子回折による構造解析及びDSC測定を行なった。イオン導電は四配位8(a)位置のリチウムイオンが格子間位置の六配位16(c)位置を通り、再び四配位8(a)位置に拡散することにより起こり、<111>方向のジグザグパスが三次元的に広がっている。またイオン導電に関与するのは四配位位置のリチウムイオンのみで、六配位16(d)位置のリチウムイオンはあまり関与しない。高イオン導電相への相転移は、四配位位置のリチウムイオンの一部が格子間の六配位位置に移動する過程に対応する。これは導電イオンであるリチウムイオンの分布に関しての規則一不規則転移で、DSC測定でもこの転移に対応するプロードなピークが観測された。

### 論文の審査結果の要旨

高イオン導電性化合物については、結晶構造との関連に基づいて固体内におけるイオン伝導機構の基礎的な解明が待たれている。これらの化合物では同時に電池材料やセンサー材料などとしての応用分野も広がっている。ところがいまだ十分な導電性をもつ化合物が見出されておらず、物質探索の上からも結晶構造に基づいた探索指針を明らかにする必要がある。

菅野了次君は、リチウムを含む複ハロゲン化物スピネル $\text{Li}_2\text{MC}\ell_4$ のうち、逆スピネル構造をもつ物質中の四配位位置にあるリチウムに高イオン導電性が期待できると考え、以下の諸点を明らかにした。つまり、

- ① スピネル型構造の複ハロゲン化物群は高いリチウムイオン導電性を示すことを初めて見出した。
- ② 濕度の影響を極力除くことにより、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgBr}_4$ などの化合物を新規に合成し、歪みスピネル型構造をもつことを明らかにした。
- ③ 立方晶スピネル $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ について中性子回折、DSC測定および導電度測定の結果をあわせて検討し、スピネル型構造中のイオン導電機構および高イオン導電状態への相転移の様子を明らかにした。以上の研究成果は、リチウムを含む複ハロゲン化物スピネル群がリチウムの高イオン導電体であることを新規に明らかにし、その導電機構を解明したのみならず、今後さらに高導電度を有するリチウム固体電解質を探求する指針を与えた点において理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。