



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | Transport properties of lithium intermetallic compounds and the non-stoichiometry  |
| Author(s)    | 平谷, 正彦   |
| Citation     | 大阪大学, 1989, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/36789">https://hdl.handle.net/11094/36789</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="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 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 平 谷 正 彦   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士   |
| 学位記番号   | 第 8863 号  |
| 学位授与の日付 | 平成元年10月5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  | Transport properties of lithium intermetallic compounds and the non-stoichiometry<br>(リチウム金属間化合物の電荷輸送特性と非化学量論性) |
| 論文審査委員  | (主査) 教授 河合 七雄<br>(副査) 教授 菅 宏 教授 金丸 文一   |

### 論文内容の要旨

リチウム金属間化合物は、電子（もしくはホール）およびリチウムイオンを電荷担体とする混合導電体であり、その多くは非量論組成を取りうる。本研究では、二種類の化合物 $\beta$ -LiAlと $\text{Li}_3\text{Bi}$ を取り上げ、伝導特性と非量論性の観点から調べた。広い不定比組成領域を持つ $\beta$ -LiAlについては、その伝導特性の組成依存性について検討した。一方、リチウム金属間化合物中で最も大きな化学拡散係数を持つ $\text{Li}_3\text{Bi}$ については、そのイオン伝導性を調べると同時に、固体電解質との界面における電極特性についても調べた。

まず、 $\beta$ -LiAlの電子伝導性を調べる上で、粒界や不純物などによる散乱の効果を除去するために、floating zone法により単結晶を育成した。つぎに、電子伝導性は抵抗率の温度依存性から、イオン伝導性はNMRによる緩和時間の測定から検討した。その結果、リチウム空格子の秩序無秩序転移が、抵抗率の異常な減少をもたらすこと、置換型のLi欠陥が大きな残留抵抗の原因であること、そして、Liは空格子を介して拡散することなどが明らかになった。つまり、非量論性が電子及びイオン伝導特性において重要な役割を果たすことが明らかになった。

$\text{Li}_3\text{Bi}$ の伝導特性は、固体電解質との良好な接触界面を得ることを目的として、蒸着法により作成した薄膜試料を用いて検討した。その形成過程で、室温では準安定状態で存在する新規な金属間化合物 $\text{Li}_3\text{Bi}$ が見いだされた。結晶系は六方晶系 ( $a = 8.054$ ,  $c = 3.427 \text{ \AA}$ ) に属し、空間群は $P\bar{6}2m$ であると思われる。 $\text{Li}_3\text{Bi}$ 薄膜の化学拡散係数を、電気化学的測定法を用いて室温で測定した。測定値は高温測定で得られている値の外挿値と良く一致し、LiAlよりほぼ一桁大きくて、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。自己拡散係数は、LiAlと同程度もしくはそれより小さくて、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。両化合物での差は、存在する格

子欠陥の型、非両論組成幅、金属リチウムに対する酸化還元電位の差などに起因する。

リチウム電極と高分子固体電解質界面の電極反応を複素インピーダンス法を用いて調べた。界面抵抗は、電荷移動抵抗、界面層の抵抗など、複数の成分から構成されていることが明らかになった。界面が酸化電流によって非定常に変化している時の界面抵抗の変化を調べた。リチウム金属電極では、リチウムの自己拡散律速によって電極表面に格子欠損が蓄積される結果として、電極抵抗が増大することが確認された。電極界面に化学拡散係数の大きい Li-Bi 層を適用すると、拡散律速による電極抵抗の増大は抑制されるが、Li-Bi 層中の Li が欠損して電極電位はやはり増大することが分かった。

以上、簡単にまとめたように、伝導特性および電極界面特性において化合物の非量論性が重要な役割を担うことが知見として得られた。

### 論文の審査結果の要旨

本論文の目的は固体中を電子（正孔）とイオンの伝導性を示す混合導電体の電荷輸送特性と非化学量論性との関連性を明らかにし、これらの研究結果にもとづいて、全固体電池の重要な研究課題である混合導電体（電極）と固体電解質との界面で起こる化学反応を電気化学方法で明らかにすることを目的とした。

混合導電体の電荷輸送に関する研究は、金属間化合物  $\beta$ -LiAl と  $\text{Li}_3\text{Bi}$  を取り上げた。 $\beta$ -LiAl は広い不定組織領域をもつため、特に電子（正孔）およびイオン伝導が不定比量にどのように依存するかを明らかにした。 $\text{Li}_3\text{Bi}$  はリチウム金属間化合物の中で最も大きい化学拡散係数をもち、この原因の解明を行った。先づ、不定比組成領域内で目的の化学組成を持つ単結晶をフローティングゾーン法で作製し、これについて電子（正孔）伝導の組依存性を検討した。この結果、リチウム空格子の秩序無秩序転移の確認、音響モードフォノンによる正孔の散乱による電気抵抗、Al 格子への置換 Li に起因する残留抵抗などの諸特徴を明らかにした。これらの結果は、LiAl の電子状態についてのこれまでの理論的研究を実験的に裏づけるものである。Li のイオン伝導に関しては、核磁気共鳴の緩和減少がら Li の自己拡散係数を決定した。そして、不定比組成領域全体にわたって混在する 2 種類の格子欠陥、Li 空格子と Al 位置への Li 置換、が電子（正孔）およびイオン伝導において重要な役割を果たすことを明らかにした。 $\text{Li}_3\text{Bi}$  に関しては、二元同時蒸着法によって薄膜を作製した。Li を含む金属化合物は大気中で不安定であるため、蒸着装置本体をグローボックスに入れ窒素雰囲気中で操作する等の細心の注意を払った。薄膜の化学組成を大幅に変えて膜作製を行い、形成する化合物はほぼ状態図と一致したが、新しい金属間化合物  $\text{Li}_2\text{Bi}$  をも見いだした。この薄膜について電気化学的測定法を用いて、 $\text{Li}_3\text{Bi}$  の化学拡散係数を決定した。これらの結果にもとづいて、LiAl と  $\text{Li}_3\text{Bi}$  の化学拡散係数の大きい違いは、不定比組成領域の程度、リチウムに対する酸化還元電位の差によって決まることを明かにした。

薄膜を用いることによって、始めて再現性のある性質をもった電極-固体電解質界面を作製することができ、これについて電極反応を複素インピーダンス法によって系統的な検討を進めた。従来、界面抵抗

は界面に形成される中間生成層によるとされたが、界面インピーダンスの振幅電圧依存性と温度依存性を詳しく調べ、反応の活性化エネルギー等の点から界面における電荷移動反応であることを始めて明らかにした。さらに、リチウム原子の自己拡散律速によって、電極-固体電解質界面に Li 空格子が蓄積され、遂には巨視的な空洞が生じることを明らかにした。これが、電極における分極の非定常的変化の原因となる。

以上、混合導電体の電荷輸送現象に関する基礎的研究ならびに固体電池の基本の研究課題である電極-固体電解質界面の複雑な電気化学的反応を解明した。従って、理学博士の学位論文として十分価値を認める。