

ホウ素サイト置換型新規リチウムイオン伝導性ボラサイト $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) 結晶化ガラスの合成と評価

Synthesis and characterization of glass-ceramics of a new lithium-ion-conducting boracite with substituted boron sites $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$)

首都大 ○ 梶原 浩一・手塚 直人・齋藤 真優・庄司 真雄・若杉 淳吾・棟方 裕一・金村 聖志

TMU Koichi Kajihara, Naoto Tezuka, Mayu Saito, Mao Shoji, Jungo Wakasugi,

Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 ボラサイトは狭義には組成 $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ の鉱物を指すが、一般式 $\text{A}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (A: 2価陽イオン, X: 主にハロゲン陰イオン) の化合物の総称でもある [4, 5]。また、リチウムイオン伝導性を示すリチウムボラサイト $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{X}$ も存在しており (例えば [1, 2])、我々はその熔融急冷-結晶化による簡便な合成法を開発した [3]。しかし、ホウ素サイトが置換されたボラサイトは未知であった。本発表では、ホウ素サイト置換型新規リチウムボラサイト $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) の結晶化ガラスとその物性 [6] を報告する。

実験 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 M_2O_3 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)、 LiCl をモル比 3 : 7(1-y) : 7y : 2.8-3.2 ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3$: 35 mmol) で混合して Pt するつぼ中 1000-1300°C で 30-60 分熔融後急冷し、続いて 600°C で 3 h 熱処理して結晶化させた。

結果と考察 結晶化ガラスはいずれもほぼ完全結晶化しており、y が 0-0.43(3/7) で最強線 (222 反射) 位置がほぼ線形変化した (Fig. 1)。Rietveld 解析より、y=0.43 での主相は母相 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 中の BO_4 (全 B の 3/7) が MO_4 で完全置換された $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ であることが示された。y=0.2 での 3 本の 222 反射は右から母相、固溶体 $\text{Li}_4\text{B}_4(\text{B}, \text{M})_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ に帰属され、y > 0.2 での固溶体の消失は $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ の高い安定性と両端組成への不均化を示唆する。M=Al のとき金属 Li に対する耐還元性、0-6 V vs. Li/Li^+ の電位窓と輸率 ~1 の Li^+ イオン伝導が確認され、y=0.43 のとき室温交流伝導度が最大 ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) となった (Fig. 2)。当日はこの結晶化ガラス電解質を用いたリチウム二次電池についても触れる。

謝辞 本研究は JST ALCA-SPRING プロジェクトおよび村田学術振興財団の助成を受けて行われた。

- [1] W. Jeitschko, T. A. Bitherand, and P. E. Bierstedt, Acta. Cryst. B **33**, 2767 (1977).
- [2] B. Calés, A. Levasseur, C. Fouassier, J. M. Réau, and P. Hagenmuller, Solid State Commun. **24**, 323 (1977).
- [3] N. Tezuka, Y. Okawa, K. Kajihara, and K. Kanamura, J. Ceram. Soc. Jpn. **125**, 348 (2017).
- [4] H. Schmid, J. Phys. Chem. Solids **26**, 973 (1965).
- [5] R. J. Nelmes, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 3840 (1974).
- [6] K. Kajihara, N. Tezuka, M. Shoji, J. Wakasugi, H. Munakata, and K. Kanamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 1279 (2017).

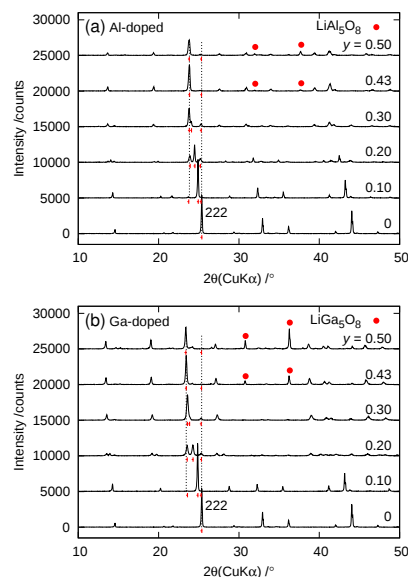


Fig. 1: Powder XRD patterns of (a) Al- and (b) Ga-doped glass-ceramics. The 222 reflection positions of cubic boracite phases in each sample (vertical bars) and in the y = 0 and 0.43 samples (dotted lines) are also shown.

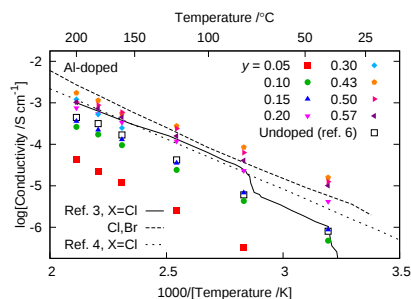


Fig. 2: Arrhenius plots of ac conductivities of Al-doped samples and data taken from refs.[1, 2, 3].