

# 新規含ホウ素アルカリソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ の リチウムイオン伝導性結晶化ガラス

Lithium-ion-conducting glass-ceramics of

a new boron-containing alkali sodalite  $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$

都立大 ○梶原 浩一, 有馬 秀哉, 手塚 直人, 石島 政直, 金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Hidechika Arima, Naoto Tezuka,

Masanao Ishijima, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

**緒言** 固体電解質は全固体リチウム二次電池の主要材料であるが、高い伝導度、広い電位窓、化学安定性を兼ね備えたものは少なく、材料探索の重要性は高い。筆者らは、リチウムボラサイト  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  の結晶化ガラス合成 [1]、新規物質  $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) の発見 [2] と  $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  系結晶化ガラス電解質を用いた固体リチウム金属二次電池の動作 [3] を報告してきた。今回、ボラサイト同様の包接化合物である新規リチウムソーダライト  $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$  の発見と評価 [4] について報告する。

**実験**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiCl}$  をモル比 3.2 : 3 : 6 : 3.2 (B と Si の物質量の総和: 60 mmol) で混合し、アルミナるつぽで覆った白金るつぽ中で  $1150^\circ\text{C}$  で 30 分間熔融後急冷して前駆体ガラスを得、さらに熱処理して結晶化させた。得られた試料の粉末 X 線回折測定と Li-Au 合金電極を用いた直流リチウムイオン伝導度測定を行った。

**結果と考察** Fig. 1 に  $600^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理した結晶化ガラスの Rietveld 解析 [5] の結果を示す。筆者らの知る限り B が骨格主要元素である初のアルカリソーダライト  $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$  (空間群  $P\bar{4}3n$ 、 $a = 7.8856(1) \text{ \AA}$ ) を主相、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  を不純物相とした構造モデルで良好に収束 ( $S = 1.18$ ) した。 $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$  の重量分率は 92%、結晶化ガラスの結晶化度は  $\sim 87\%$ 、相対密度は  $\sim 98\%$  であった。

Fig. 2 に直流分極試験の結果を示す。試料は金属 Li への還元耐性を有し、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  で熱処理した試料の  $60^\circ\text{C}$  での直流リチウムイオン伝導度はそれぞれ  $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ 、 $\sim 2.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  であり、既報のリチウムソーダライト  $\text{Li}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$  の圧粉体の交流伝導度 ( $300^\circ\text{C}$  で  $1.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  [6]) を大きく上回った。結晶化ガラスの緻密性が良く、粒界抵抗が低減できたためと考えられる。

[1] N. Tezuka, Y. Okawa, K. Kajihara, K. Kanamura, J. Ceram. Soc. Jpn. **125**, 348 (2017).

[2] K. Kajihara, N. Tezuka, M. Shoji, J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 1279 (2017).

[3] M. Saito, H. Arima, M. Shoji, Y. Kizuki, H. Munakata, K. Kanamura, K. Kajihara, J. Electrochem. Soc. **168**, 040524 (2021).

[4] H. Arima, N. Tezuka, M. Ishijima, K. Kanamura, K. Kajihara, J. Ceram. Soc. Jpn. **131**, in press (2023).

[5] F. Izumi, K. Momma, Diffus. De. B. Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).

[6] G. Kelemen, W. Lortz, G. Schön, J. Mater. Sci. **24**, 333 (1989).

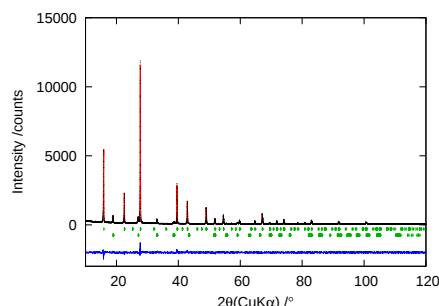


Fig. 1: Observed (dots), calculated (line), and difference (bottom line) XRD patterns of a glass-ceramic crystallized at  $600^\circ\text{C}$  for 3 h. Vertical bars indicate the positions of allowed Bragg reflections of  $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$  (top) and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (bottom).

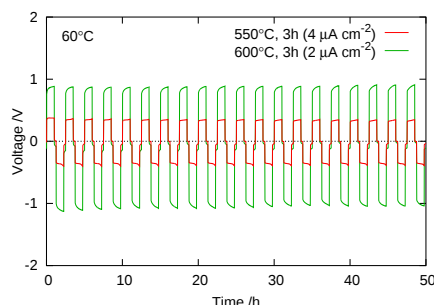


Fig. 2: DC polarization profiles of glass-ceramics with non-blocking Li-Au electrodes at  $60^\circ\text{C}$ .