

アンチペロブスカイト型 新規電極材料の合成法の検討

令和2年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学研究室

太田和 滉

目次

1. 序論.....	4
1.1. はじめに.....	5
1.1.1. 鉛蓄電池.....	5
1.1.2. ニッケル・カドミウム電池.....	6
1.1.3. リチウムイオン電池.....	6
1.2. 全固体電池.....	7
1.3. 研究目的.....	8
2. 実験.....	9
2.1. 固相法による試料の合成.....	10
2.1.1. 使用した試薬.....	10
2.1.2. 試料の調製.....	10
2.1.3. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成.....	12
2.1.4. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	13
2.1.5. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	14
2.1.6. 式(4)の出発物質(Li_3OCl , TMOCl)の合成.....	15
• 2.1.6.1. Li_3OCl の合成.....	15
• 2.1.6.2. TMOCl の合成.....	16
2.1.7. 式(4)による $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成.....	17
2.2. 合成試料の同定.....	17
2.2.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)による合成試料の同定.....	17
2.3. 合成試料の形態観察.....	18
2.3.1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料の観察.....	18
2.3.2. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による試料の観察.....	18
3. 結果・考察.....	19
3.1. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成.....	20
3.1.1. $\text{TM} = \text{Fe}$ における焼成温度の検討.....	21
3.1.2. $\text{TM} = \text{Fe}$ における焼成回数の検討.....	22
3.1.3. $\text{TM} = \text{Co}$ における焼成回数の検討.....	23
3.2. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	24
3.2.1. 焼成回数の検討.....	25
3.3. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	26
3.4. 式(4)による $\text{Li}_{3-3x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成.....	27
3.4.1. Li_3OCl の合成.....	28
• 3.4.1.1. 大気中静置による影響の評価.....	28

・ 3.4.1.2. 焼成温度及び回数 of 検討.....	30
3.4.2. FeOCl の合成	31
3.4.3. $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成	32
3.4.4. 焼成後試料の SEM / EDX による観察.....	34
4. 総括.....	35
4.1. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成	36
4.2. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	36
4.3. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成.....	36
4.4. 式(4)による $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成.....	37
5. 参考文献.....	38
6. 謝辞.....	41

1. 序論

1.1. はじめに

近年、環境問題やエネルギー政策などの観点から、電動自動車化を推進する流れが加速している。2017年には、フランスやイギリス政府が40年までにディーゼル車とガソリン車の販売を禁止することを発表した。欧州委員会においても新車に対する新たな二酸化炭素排出規制を発表したほか、中国ではゼロエミッション車のクレジット制度の導入を予定するなど、環境への関心の高い欧州を皮切りに世界各国で電動自動車が推進される傾向が見られる[1]。その流れを受ける形で、日本政府としても「2030年代半ばに、国内の新車販売をすべて電動自動車にする」という目標を示すなど、世界的に電動化における技術開発が必要とされている。この状況下において、その実現に向けて技術革新が要求され研究が盛んになっているのが、繰り返し充放電が可能な二次電池である。自動車分野での使用を想定した場合、現行の二次電池よりも高性能であることや高い安全性が必要とされ、電池の種類や構造の変更などといった様々なアプローチで研究が進められている。

二次電池は昨今のトレンドとも言えるIoTなどの技術を支えるのにも重要な位置づけであり、車載用に限らず携帯機器や非常用電源にも幅広く活用されている。搭載されるのが身近なデバイスであるからこそ、安全性はより重視される点であり、その意味では車載用に限らず性能および安全性を高める研究は社会的に大きな意義がある。2021年現在世界中に大きな打撃を与えているCOVID-19によって、この1年強の間は今まで以上に電子機器を活用する動きが加速している。各社のリモートワークの推進に加え、自走式ロボットによる消毒や物品運搬などが珍しくなくなってきた。これらの実用化には蓄電池が大きな貢献を果たしている。自然災害の多い日本においては、災害時に現場で用いることのできる可搬式ロボットなども注目を集めており、二次電池の研究は従前以上にスピード感をもって取り組まれる対象となっている。

現在一般に知られる二次電池としては、鉛(Pb-acid)蓄電池やニッケル・カドミウム(Ni-Cd)電池、リチウムイオン(Liイオン)電池などが挙げられる。本研究で対象としたのは、自動車分野などで特に需要の拡大が見込まれているリチウムイオン電池であるが、本項においては各種の二次電池とそれらの特徴について簡単に記す。

1.1.1. 鉛蓄電池

鉛電池は、正極の酸化鉛(PbO_2)と負極の鉛(Pb)から構成され、電池構成材料コストの低廉さなどから二次電池の中でも長い歴史を有している。自動車のバッテリーとして広く利用されているのをはじめ、無停電電源装置のバッテリーなどにも用いられている。電極活物質と電解液間での溶解析出反応を伴うため、経年と共に結晶化して不活性な状態となるサルフェーションという現象を引き起こし、寿命が比較的短いという欠点を有している。また、他の蓄電池と比較すると大型で重く、航続距離の問題などから電気自動車向けには商品性

に乏しい。電極の鉛や電解液として用いている希硫酸が人体や環境へ有害であることから、廃電池回収の課題も存在する[2,3]。

1.1.2. ニッケル・カドミウム電池

ニッケル・カドミウム電池は、正極活物質のオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)、負極活物質のカドミウム(Cd)、電解液の水酸化カリウム(KOH)のアルカリ水溶液から構成される。

本電池には、完全に放電した状態で充電を行わないと性能が劣化する「メモリー効果」と呼ばれる特徴がある。これは、容量を完全に利用しないうちに放電を終了し充電する動作を繰り返すことで容量が損失する劣化である。本劣化は本質的なものではなく、数回の完全放電・充電を行うことで回復が可能である。

本電池の後には負極のカドミウムを水素吸蔵合金に置き換えたニッケル水素電池が開発された。カドミウムの有害性による敬遠やニッケル水素電池の性能面での凌駕によって、次第にニッケル・カドミウム電池からのシフトが進んだ。EVでは約30kW級の電池まで開発されたが、そのスケールにしても信頼性が高い。充電時後期に正極では水の電気分解により酸素が発生するが、対極の水素吸蔵合金の水素成分と結合し、水を生成して安定になる。この原理によって安全性や信頼性の高い地位を確保している[4]。

1.1.3. リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、正極には主に層状岩塩型のコバルト酸リチウム (LiCoO_2 [5])、負極には黒鉛やハードカーボンなどを適用し、電解液には非水系の有機電解液を用いたものが一般に使用されている。正極は、コバルトの資源性やコバルト酸化物系の安全性を鑑み、ニッケル酸化物やマンガン酸化物系およびこれらの混合体の三元系材料などの研究がなされている。そのほか、オリビン型のリン酸鉄リチウム (LiFePO_4 [6]) のような非酸化物系の正極材料も開発され、そのコスト競争力の高さから実用化が進んでいる。また、負極はリチウム合金などの研究が進められるなど、材料自体に各種化合物が関係することから多様性に富んでいる。電解液に有機電解液を用いるのは、電池の電圧が約3.7Vと高く、水が電気分解されるためである。しかし、それによって発火事故などが度々起こっており、安全性の確保には課題がある。そこで昨今、電解液を用いない全固体電池に注目が集まっている。全固体電池については次項に記す。

1.2. 全固体電池

前項で述べたように、リチウムイオン電池の中でも今日特に注目を集めているのが全固体電池である。その大きな特徴は、電解液を固体電解質に置き換えることにより、可燃性をはじめとする各種の危険性を回避できることにある。また、広い電位窓を有することや広い動作温度範囲が期待され、電解液を用いたものでは対応できない用途での活用も見込まれる。全固体電池の概略図を Figure1.1 に示す。

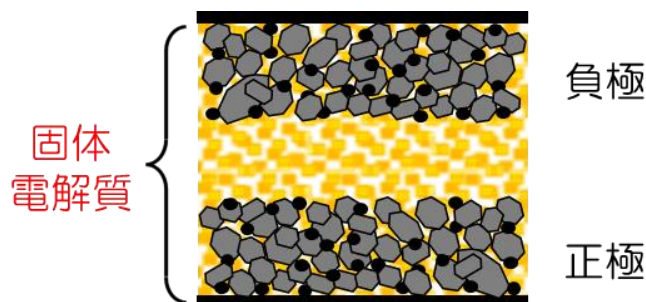


Figure 1.1. 全固体電池の概略図

固体電解質としては、主に酸化物系や硫化物系の材料が研究されている。現在では、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物結晶[7]や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物結晶化ガラス[8]、そして $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [7,9]やその派生型化合物[10]など、室温で $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を示すリチウムイオン伝導率を持つ固体電解質が見つかった。これらは硫化物系の固体電解質であるが、硫化物系が高い導電率を有する理由は、硫黄原子が酸素原子と比較し高い分極率を有するからだと考えられている[11]。しかし、良好な導電率を示す一方で、大気下で加水分解し有毒ガスである硫化水素を発生する性質も有しており、安全性には乏しいと言える。そこで、大気中での化学的安定性の高い酸化物系の研究も進められている。例えば、ペロブスカイト型リチウムイオン伝導性酸化物の1つである $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ のイオン伝導率は室温で $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ である。前出の硫化物系ほどではないが、酸化物系材料としては高い導電率を示している。また、lithium-rich anti-perovskite(LiRAP)の Li_3OX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)や、そのハロゲンの比を変化させた材料も報告されている[12,13]。 Li_3OCl については室温において $0.85 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、ハロゲン比を変化させた $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ については $1.94 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ となり、高温下ではこれらの値はさらに上昇する。シミュレーションでは $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ がより高いイオン伝導率を有することを示され[14]、古くから研究されている Li_3N や $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などに匹敵し期待の高い材料である[15-18]。

このように、全固体化にあたって、固体電解質の研究は非常に盛んに行われている。しかし、実際の全固体電池を考えた場合、電極と固体電解質の関係にも着目する必要がある。具体的には、Figure1.1のように、電極中にも固体電解質を混ぜる必要があり、その分容量が低下してしまうといった課題がある。また、固体電解質と固体の電極活物質との接触性につ

いても性能を左右する要素であり、良好な固 - 固界面の形成は重要な課題である。本課題に適應できるような特性を有する材料が開発されれば、より高性能な全固体電池へ近づくものと期待できる。

1.3. 研究目的

本研究では、1.2 項で述べたような全固体電池の特有の課題に適應可能な新規な電極材料の開発を目的とした。材料の探索にあたり着目したのが、固体電解質として報告されているアンチペロブスカイト構造の Li_3OCl [12]である。アンチペロブスカイト構造とは、一般によく知られたペロブスカイト構造の anion と cation が反転した構造である。Figure1.2 に両者を並べて示した。 Li_3OCl については、通常のペロブスカイト構造において cation が位置する A サイトおよび B サイトにそれぞれ Cl と O^{2-} が位置し、anion が位置する X サイトに Li^+ が位置する構造をとっている。

この材料は、(1)高いイオン導電性(室温で $0.85 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)、(2)低融点($282 \text{ }^\circ\text{C}$)という特徴を有している。そこで、Li サイトの一部を遷移金属(TM)に置換した $\text{Li}_{3-mx}\text{TM}_x\text{OCl}$ を合成し、正極活物質としての活用を考えた。(1)より、材料自体が高いイオン導電性を有していれば、電極中に混ぜる固体電解質の減少が見込める。それによって実質的な容量増加が期待できる。また、(2)より、低い温度で焼結させることができ、副反応を抑制しつつ良好な界面の形成が見込める。一般に酸化物系材料は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 近辺での高温焼結が必要であるが、本特徴より比較的低温で扱うことができる期待があり、材料選択の幅を広げる意味でも大きな意義がある。

以上を踏まえて、焼成時の雰囲気や温度、時間等をパラメータとして $\text{Li}_{3-mx}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成条件の検討を行った。

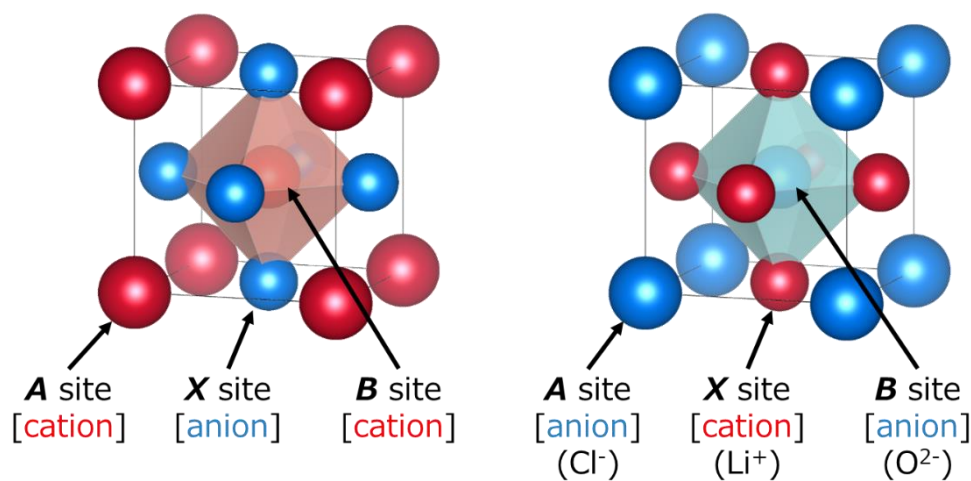


Figure1.2. ペロブスカイト構造(左)とアンチペロブスカイト構造(右)

2. 実験

2.1. 固相法による試料の合成

2.1.1. 使用した試薬

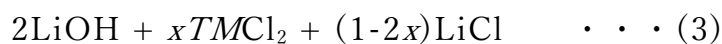
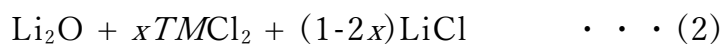
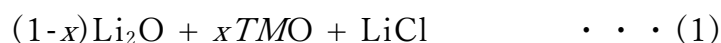
本研究に用いたすべての試薬を Table 2.1 に示す。これらの試料および焼成後のサンプルは水分等を含んだ雰囲気下で扱えないため、作業はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス（株式会社美和製作所）内で行った。

Table 2.1. 本研究で使用した試薬

試薬名	純度等	販売元
LiCl (無水)	≧99.0 % (乾燥後)	ナカライテスク株式会社
Li ₂ O	99 % up	株式会社高純度化学研究所
MnO	99 %	STREM CHEMICALS
Ti (スポンジ状)	99 %, 8 – 12 mesh	ナカライテスク株式会社
FeO	99.9 %	株式会社高純度化学研究所
CoO	90.0+ %	和光純薬工業株式会社
MnCl ₂ · 4H ₂ O	99 %	和光純薬工業株式会社
LiOH (無水)	98 %	キシダ化学株式会社
Fe ₂ O ₃	≧ 95.0 %	ナカライテスク株式会社
FeCl ₃ (無水)	≧ 97.0 %	ナカライテスク株式会社

2.1.2. 試料の調製

式(1)–(4)より所定のモル比で各試料を秤量し、メノウ乳鉢またはボールミルでの混合を行った。メノウ乳鉢での混合は 20 分程度を目安に、ボールミルでの混合はフリッチュ社製の Premium line P-7 または Classic line P-7 を用いて Table 2.2 の A または B の条件で行った。乳鉢混合の場合は、2.1.3 項以降に記した使用量よりも 0.2–0.5 g 程度多くなるように各試薬の量を計算して秤量し混合した。ボールミル混合の場合は Table 2.2 に記した量となるように各試薬の量を計算して秤量し混合した。これは、混合後に XRD 測定を行うためである。なお、式(3)については $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ に加えて H_2O が生成するものと仮定して各試薬の量を計算した。



また、式(4)に用いた TMOCl は自身で合成したものを使用した。合成には式(5)を用い、遷移金属塩化物を 1.3 倍量で秤量し、メノウ乳鉢またはボールミルでの混合を行った。メノウ乳鉢での混合は 20 分程度を目安に、ボールミルでの混合はフリッチュ社製の Premium line P-7 を用いて Table 2.2 の C に記した条件で行った。



Table 2.2. ボールミル混合条件

条件	A	B	C
使用装置	Premium line P-7	Classic line P-7	Premium line P-7
使用容器	ジルコニア 20 mL	アルミナ 45 mL (雰囲気制御用)	ジルコニア 45 mL
使用ボール	ジルコニア 5 mm × 80 個	アルミナ 5 mm × 200 個	ジルコニア 5 mm × 180 個
Speed	600 rpm	600 rpm	600 rpm
Timer	5 min	5 min	5 min
Pause	5 min	5 min	5 min
Cycles	6 cycle (×6 回)	72 cycle	6 cycle (×6 回)
試料量 (ポット一つあたり)	2–3 g	2–3 g	7 g

2.1.3. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TMO}_x\text{OCl}$ の合成

試料の合成は固相法で行った。Figure 2.1 に合成手順を示す。2.1.2 項の通り調製した試料を約 0.35 または 0.5 g 秤量して一軸成型したのち、金シートに包んで Ar 雰囲気下で焼成した。焼成温度は 600–800 °C で、焼成回数は 1–2 回と条件を変えて行った。また、この式においては遷移金属については Fe、Co を用いた。なお、Mn については先の卒業論文にてすでに焼成時間および温度、焼成回数等について検討を行っている。

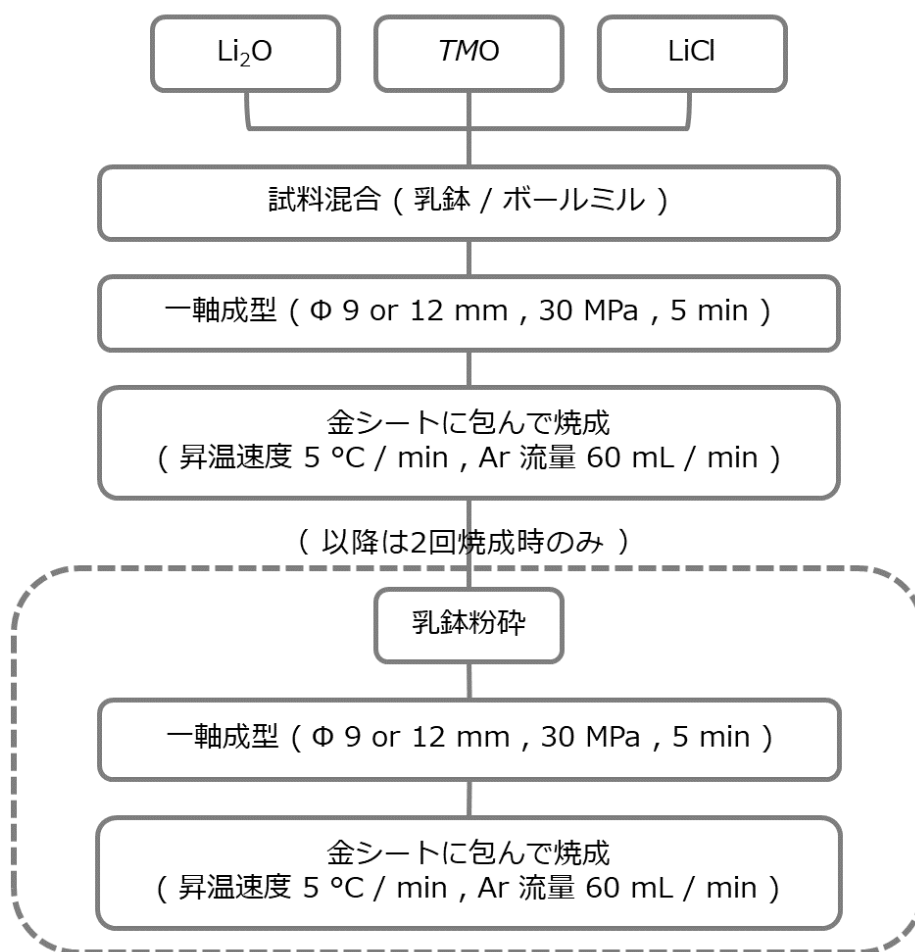


Figure 2.1. 式(1)における合成手順

2.1.4. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

試料の合成は固相法で行った。Figure 2.2 に合成手順を示す。2.1.2 項の通り調製した試料を約 0.35 または 0.5 g 秤量して一軸成型したのち、金シートに包んで Ar 雰囲気下で焼成した。焼成温度は 600 °C で、焼成回数は 1 – 2 回と条件を変えて行った。この式においては遷移金属に Mn を用いた。また、 MnCl_2 は $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 試薬を真空乾燥したものを用いた。

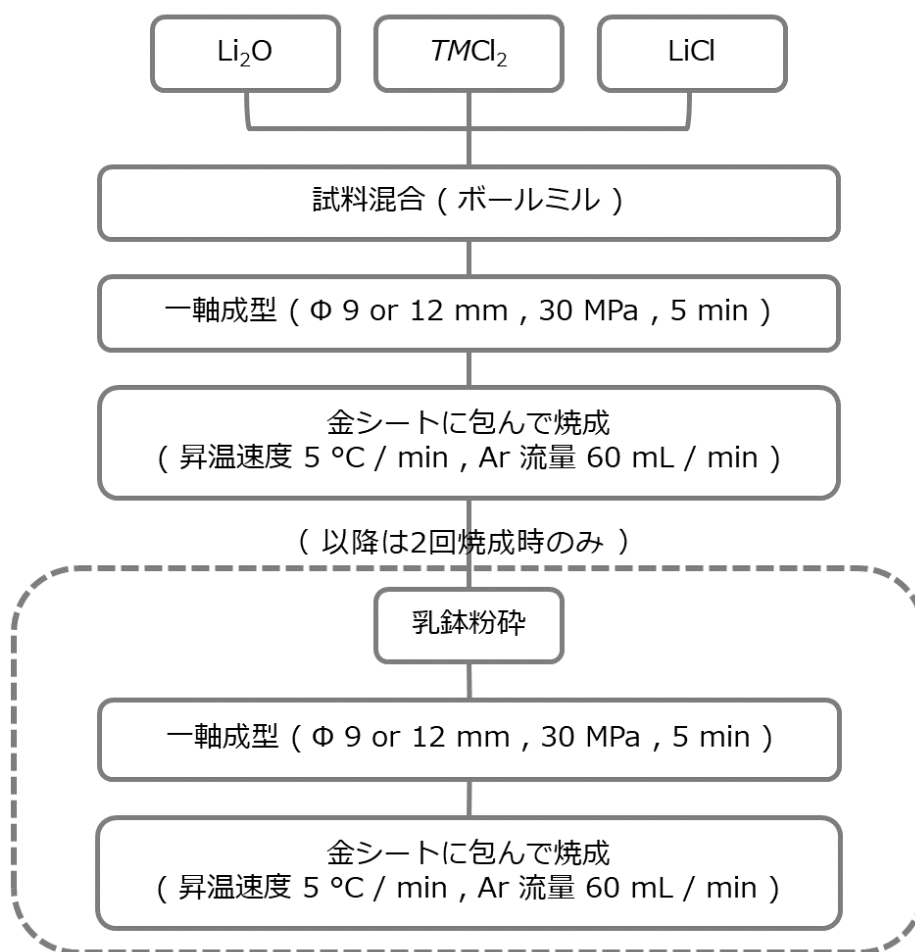


Figure 2.2. 式(2)における合成手順

2.1.5. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

試料の合成は固相法で行った。Figure 2.3 に合成手順を示す。2.1.2 項の通り調製した試料を約 0.5 g 秤量して一軸成型したのち、真空下で焼成した。焼成温度は 300 – 350 °C で、焼成時間は 12 – 72 時間と条件を変えて行った。この式においては遷移金属に Mn を用いた。また、 MnCl_2 は 2.1.4 項と同様 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 試薬を真空乾燥したものを用いた。

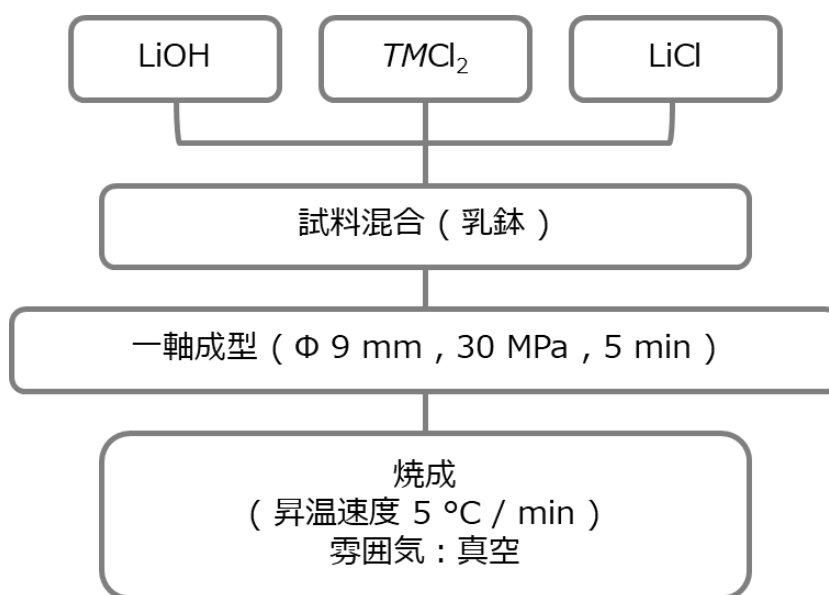


Figure 2.3. 式(3)における合成手順

2.1.6. 式(4)の出発物質(Li_3OCl , TMOCl)の合成

・2.1.6.1. Li_3OCl の合成

式(1)において $x = 0$ として計算して試料を秤量し、以下のフローチャートの通り合成を行った。焼成温度は 550 または 350 °C で、焼成回数は 1 – 2 回と条件を変えて行った。

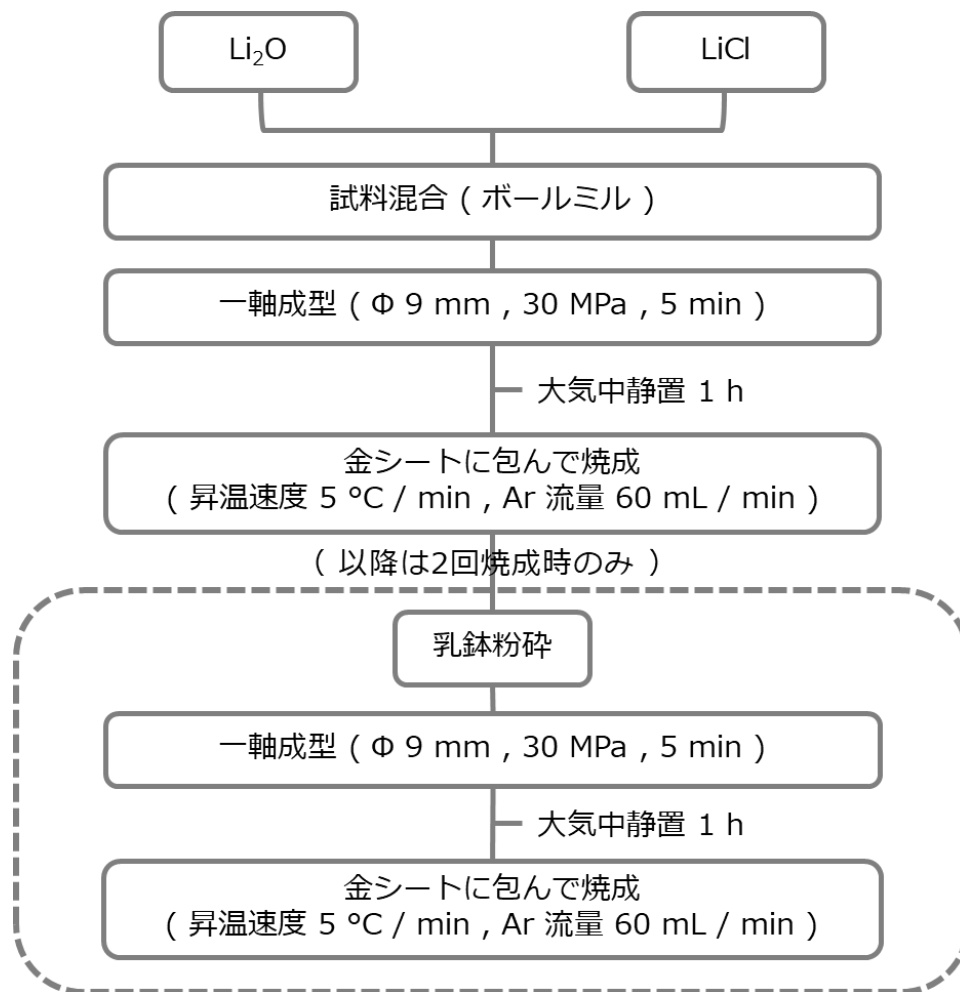


Figure 2.4. 式(1)における Li_3OCl の合成手順

・2.1.6.2. $TMOCl$ の合成

本研究では、Fe について試行した。試料混合はボールミルにて行い、焼成温度は $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。試料の封入にはパイレックスガラス管を用いた。ガラス管は内径が 10 mm のものを使用した。合成手順は Figure 2.5 に示したとおりである。

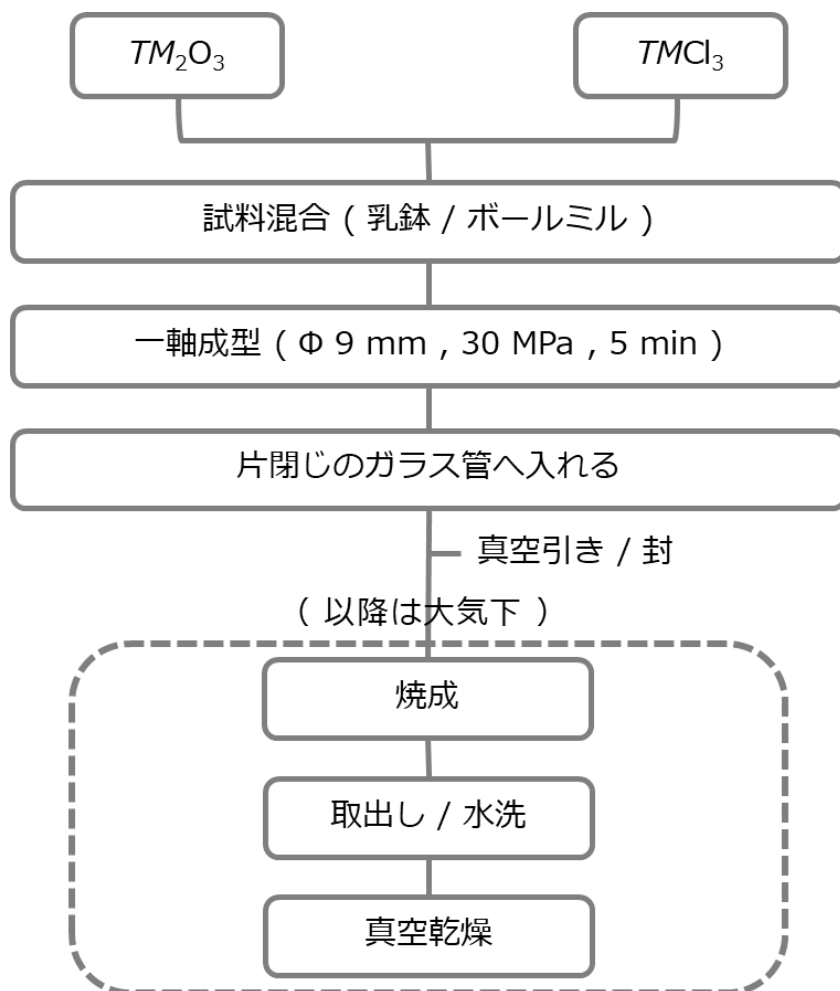


Figure 2.5. 式(5)における $TMOCl$ の合成手順

2.1.7. 式(4)による $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成

出発物質には、2.1.6 項の手順で合成した試料を使用した。式(4)における x の値を 0.2 – 0.5 の間で変化させて試料を秤量し、Figure 2.6 の手順で合成を行った。

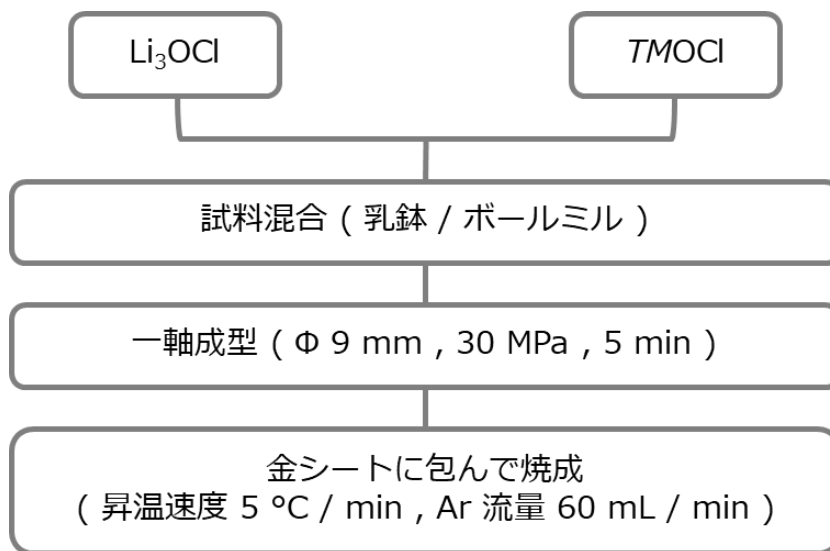


Figure 2.6. 式(4)における合成手順

2.2. 合成試料の同定

2.2.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)による合成試料の同定

粉末 X 線回折測定は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。粉末法は粉末状の結晶、あるいは微細な結晶粒子が緊密に集まってできている多結晶体を試料として取り扱う X 線回折法である。回折線の角度及び強度の測定は、結晶物質の結晶相の同定などの定性的及び定量的な相分析に用いられる。測定に当たっては少量の試料の粉碎を要するものの、他の分析試験方法と比べ非破壊的な測定法である。

本研究では、合成した試料を XRD 測定して相同定を行うことによって目的とする物質の合成および副生成物の有無について評価した。使用装置には、X 線回折装置 (Bruker D8 ADVANCE)を用いた。試料板には Si 無反射試料板を用い、ドーム状に加工したカプトンテープで覆って Ar 雰囲気を保持したまま測定を行った。Table 2.3 に測定条件を示す。

Table2.3. 粉末 X 線回折測定条件

X 線源	CuK α
管電流	40 mA
管電圧	40 kV
Time	0.1 (s/step)
Steps	3916
2Theta	10 – 90°

2.3. 合成試料の形態観察

2.3.1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料の観察

走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope ; SEM) とは、試料の表面形態を観察するための装置である。電子銃で電子源から電子線を発生させて加速し、そこから放出される電子線を試料上に集束させ、観察対象試料の微小領域に当てて走査する。電子線が当たると照射点からは二次電子などが放出されるため、信号電子を検出器で検出しその量を各点の明るさとして表示することで SEM 像を得ることができる。

本研究では、合成した試料を粉末状にしたのちカーボンテープに乗せ、(株)日立製作所製の走査型電子顕微鏡 S - 4800 を用いて観察を行った。

2.3.2. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による試料の観察

エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ; EDX) とは、電子線を試料に照射し、試料原子を励起させる際に放出される原子固有の特性 X 線エネルギーを半導体検出器のようなエネルギー分散型検出器を用いて検出することで、物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法である。測定可能な元素としてはホウ素からウランまでであり、測定範囲内の元素を同時に短時間で測定することが可能である。

本研究では、(株)堀場製作所製、X - MAX80, EX - 350 を用いてカーボンテープ上に乗せた粉末の SEM 画像から、元素の分布を測定することで合成試料の解析を行った。

3. 結果・考察

3.1. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成

式(1)については、異なる遷移金属および焼成条件にて合成を行い、合成後の試料の評価を行った。以下では各条件によって合成した試料の XRD 測定結果を示し、それらについて考察を行う。Ti については、 Mn^{2+} 置換体の合成を目指した検討時に Mn が酸化する現象が確認され、酸素ゲッターとしてスポンジ状の Ti を系内に置くことで酸化抑止ができたことから同様に用いている。

以下で示す図において、原料に由来するマーカーは縦線で表した。3.1 項においては、 2θ の値で 30、35、50、60 度の付近に示された水色のラインが LiCl を表している。また、その他の生成物で複雑な回折パターンを示すものはその図形を Ref. の形で図中に記し、そうでない場合はピークごとにマーカーを付した。

3.1.1. $TM = Fe$ における焼成温度の検討

ここでは、遷移金属を Fe^{2+} として合成を行った結果を記す。焼成条件を Table 3.1 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.1 に示した。

Table 3.1. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間	Ti
0.25	700 – 800 °C	1 回	12 h	有り

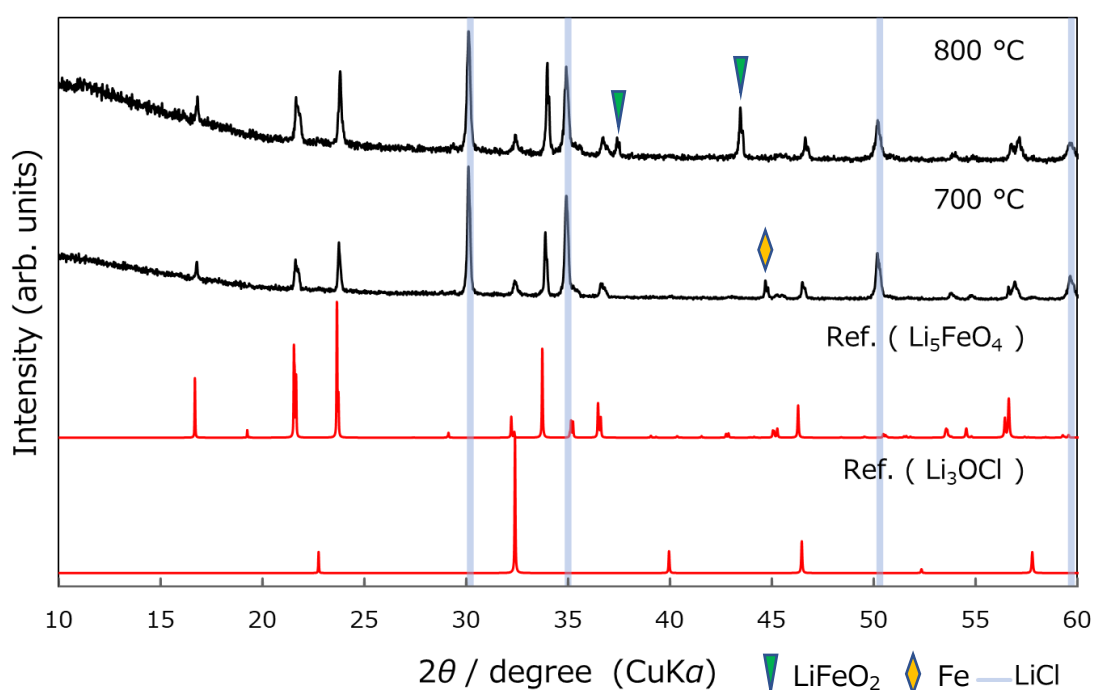


Figure 3.1. 焼成温度をパラメータとして合成した $Li_{2.5}Fe_{0.25}OCl$ の X 線回折図形

700 °C および 800 °C の両方について LiCl に由来するピークが観測された一方、その他の出発物質である Li_2O と FeO についてはいずれも観測されなかった。また、700 °C においては Li_5FeO_4 および Fe に由来するピークが確認され、800 °C においては Li_5FeO_4 および $LiFeO_2$ に由来するピークが確認された。目的とする Li_3OCl 型の相に由来する回折ピークについては、700 °C と 800 °C で同程度に弱く観測された。副生成物や残存している原料よりも強度が弱く、相は僅かしか生成していないものと考えられる。これらより、本条件では副生成物の生成反応が優先され、目的組成の化合物が満足に得られないことが分かった。

3.1.2. $TM = Fe$ における焼成回数の検討

続いて焼成回数をパラメータとして合成および評価を行った。焼成温度については $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。これは前項で Li_3OCl 型の相に由来する回折ピーク強度が $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ で大差なく、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の方が副生成物に由来するピークが弱かったためである。焼成条件を Table 3.2 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.2 に示した。

Table 3.2. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間	Ti
0.25	$700\text{ }^{\circ}\text{C}$	1 - 2 回	12 h	有り

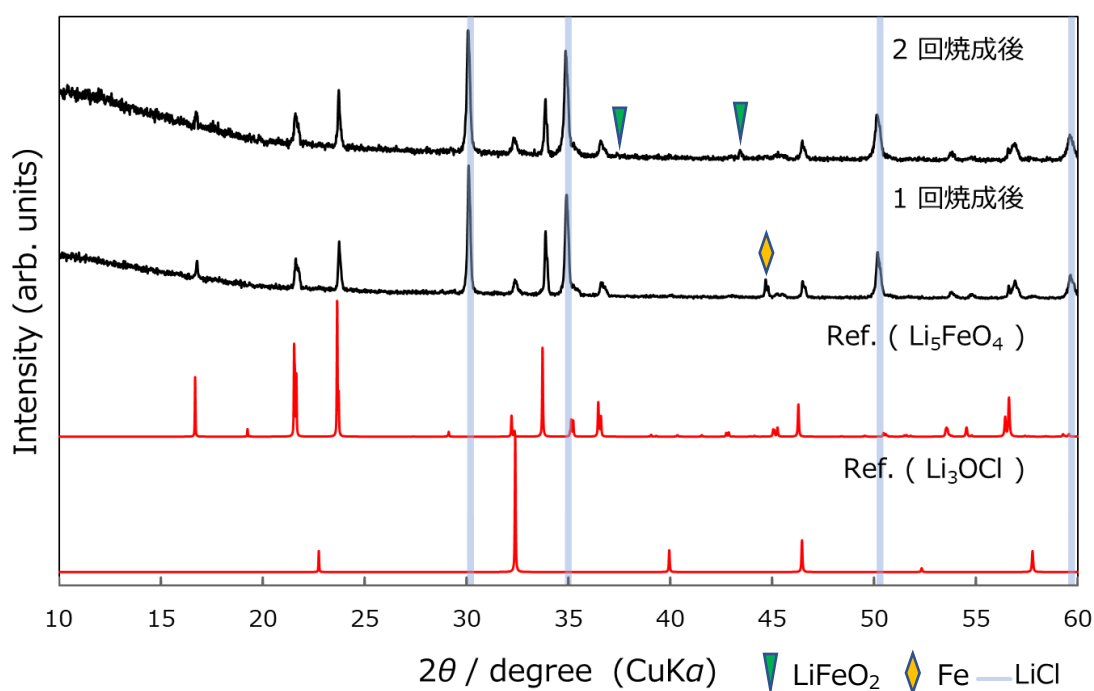


Figure 3.2. 焼成回数をパラメータとして合成した $\text{Li}_{2.5}\text{Fe}_{0.25}\text{OCl}$ の X 線回折図形

1 回焼成後のデータについては前項の $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ と同じであるため、ピークの説明は省略する。2 回焼成することにより、1 回目に見られた Fe 単体に由来するピークは見られなくなった。また、LiCl に由来するピークが主相として観測された一方、その他の出発物質である Li_2O については 34 度手前にごくわずかに観測され、FeO については観測されなかった。 Li_3OCl 型の相に由来する回折ピークは 2 回焼成後もごく僅かに観測される程度であり、遷移金属に Fe を用いた場合は焼成回数を増やしても目的組成の化合物が満足に得られないことが分かった。

3.1.3. $TM = Co$ における焼成回数の検討

ここでは、遷移金属を Co^{2+} として合成を行った結果を記す。焼成条件を Table 3.3 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.3 に示した。

Table 3.3. 試料の焼成条件

X	焼成温度	焼成回数	焼成時間	Ti
0.25	600 °C	1 – 2 回	12 h	有り

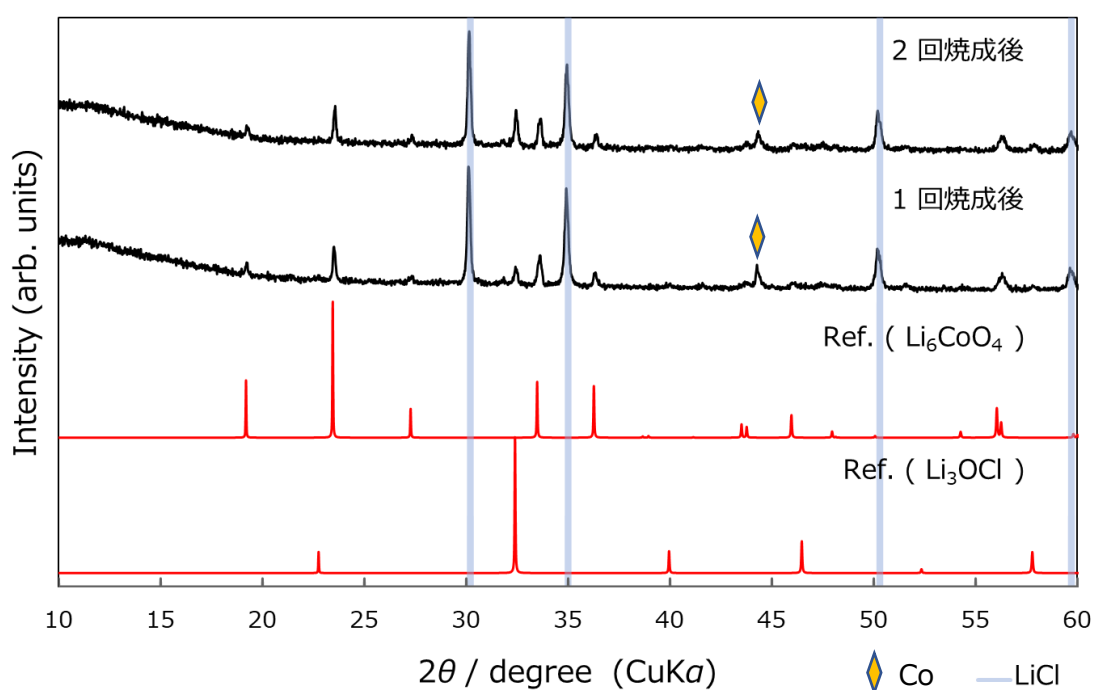


Figure 3.3. 焼成回数をパラメータとして合成した $Li_{2.5}Co_{0.25}OCl$ の X 線回折図形

1 回焼成後および 2 回焼成後のどちらにおいても出発物質である $LiCl$ に由来するピークが観測された。同じく出発物質である Li_2O については 33.5 度および 56 度付近の 2θ において強いピークが出る構造であり、副生成物として確認される Li_6CoO_4 に由来するピーク位置と被ることから強度比で考察する。図中に Ref.として記した Li_6CoO_4 のピークの強度比と比較すると、1 回焼成後および 2 回目焼成後においても残存しているのではないかとと思われるが、他の相の強度も考慮するとあまり多くは含まれないと考えられる。副生成物としては、 Co と Li_6CoO_4 に由来するピークが確認された。目的とする Li_3OCl の相に由来する回折ピークについては 3.1.2 項よりはやや強くなっているが、原料と比べると弱いため主相とは程遠い結果となった。

3.2. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

続いて式(2)については、遷移金属は Mn^{2+} に固定して焼成条件を変えて合成を行い、合成後の試料の評価を行った。以下では合成した試料の XRD 測定結果を示し、それらについて考察を行う。なお、3.1 項で酸素ゲッターとして用いたスポンジ状の Ti については、3.2 項以降における実験では使用していない。

以下で示す図において、原料に由来するマーカーは縦線で表した。3.2 項においては、 2θ の値で 30、35、50、60 度の付近に示された水色のラインが LiCl を表しており、同 33、39、56 度の付近に示された灰色のラインが Li_2O を表している。また、その他の生成物で複雑な回折パターンを示すものはその図形を Ref. の形で図中に記し、そうでない場合はピークごとにマーカーを付した。

3.2.1. 焼成回数の検討

焼成条件を Table 3.4 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.4 に示した。

Table 3.4. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間
0.25	600 °C	1 – 2 回	12 h

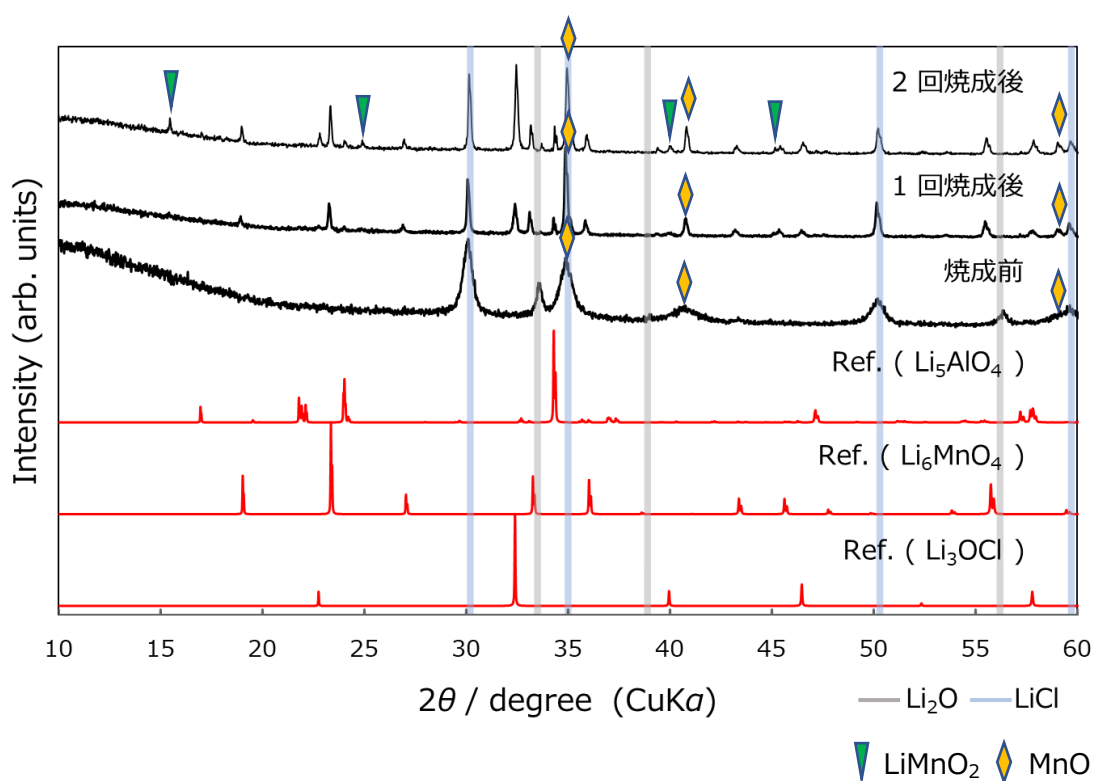


Figure 3.4. 焼成回数をパラメータとして合成した $\text{Li}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{OCl}$ の X線回折図形

まず、焼成前の原料のボールミル混合後の時点で MnCl_2 のピークが見られず MnO のピークが出現した。ボールミル混合は機械的および熱的に高いエネルギーを与えるため、それによって反応が起こったものと推察される。この試料を1回焼成すると、 Li_6MnO_4 と Li_5AlO_4 に由来すると考えられるピークが現れた。原料には Al を用いていないが、アルミナのボールミルを用いたことによって混入したと思われる。 Li_3OCl 型の相については、2回の焼成により主相として得られてはいるが、原料の残存も多いことに加えて、様々な副生成物が生じている。焼成前の段階で MnO になっていることを考慮すると、式(1)にて同条件で合成したものの方が原料の残存が少なく目的相も強く得られていた。従って、この式をこれ以上追求することはしなかった。

3.3. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

式(3)については、 Li_3OCl を LiOH と LiCl にて合成していた先行研究[12]に倣い、これまで使用していた Li_2O の代わりに LiOH を用いて合成した。遷移金属源には塩化物を用いているが、これも同文献中で塩化物を用いたカチオンドーピングに言及されていたためである。本項目では、真空下で 300°C で 12 時間焼成した場合と、 350°C で 72 時間焼成した場合の 2 つについて試行した結果を記す。

焼成条件を Table 3.5 と Table 3.6 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.5 に示す。

Table 3.5. Sample 1 の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間
0.25	300°C	1 回	12 h

Table 3.6. Sample 2 の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間
0.25	350°C	1 回	72 h

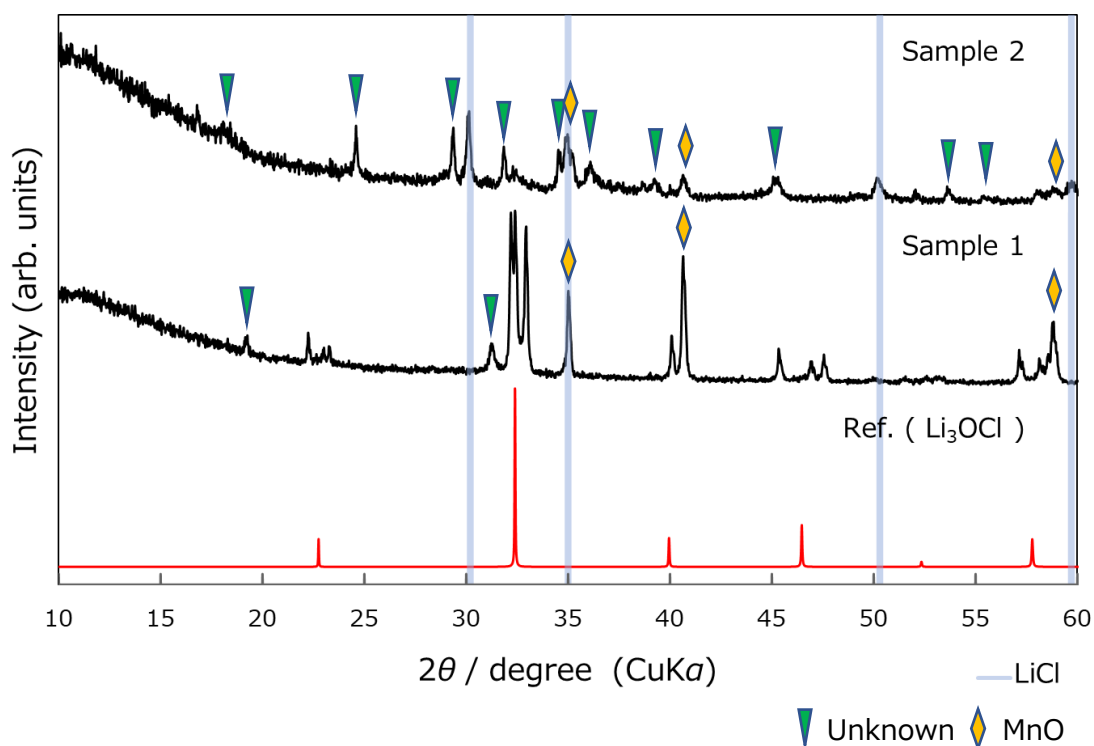


Figure 3.5. 合成した $\text{Li}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{OCl}$ の X 線回折図形

Figure 3.5 に記した Sample 1 の X 線回折パターンからは、原料に用いた LiOH、LiCl、MnCl₂ のいずれの相も観測されなかった。観測されたのは、マークを付した MnO と不明相、それ以外の Li₂OHCl に由来すると考えられる相であった。3.2 項では焼成前に MnCl₂ が MnO に変化していることが観測されたが、本サンプルではそのような変化は観測されていない。Li₃OCl 型の相が得られておらず、焼成後に MnO が強く表れていることから、Sample 2 では焼成時間を延ばすとともに焼成温度も高くして合成を試みた。

Sample 2 の X 線回折パターンでは、LiCl と MnO に由来するピークを除き、多くの不明なピークが生じる結果が得られた。その一因としては、反応容器から不純物が混入した可能性が考えられる。Sample 2 では試料を金シートに包まずに焼成した。Sample 1 において金シート外に溶出した試料が容器と反応した様子は見られなかったため不要と考えたが、Sample 1 よりも長時間高温で焼成したため反応した可能性がある。容器には石英管を用いており、それを考慮してピークサーチを行ったものの、不明相を同定することはできなかった。

本合成ルートに関しては、目的型の相が得られなかったことに加え、副生成物や不明相が多い結果となった。従って、本ルートでは目的物質を得ることが困難であると考えられる。

3.4. 式(4)による Li_{3-3x}TM_xOCl の合成

この式によって合成するにあたり、まずは出発物質となる Li₃OCl と TM_xOCl の合成を行った。その後それらの組成比を変えて混合し焼成することによって試料を得た。以下には合成した出発物質の評価と、その後混合焼成して得られた試料の評価を示す。

3.4.1. Li_3OCl の合成

・ 3.4.1.1. 大気中静置による影響の評価

これまでの研究から、 Li_3OCl 相の形成には僅かな水分が必要であると考えられ、本検討を行った。まずはそれが示唆された結果について記す。

Figure 3.6 に、「式(1)、 $x = 0$ 」原料混合後の試料を XRD 測定用の不活性試料ホルダー中で大気下に静置し、1 時間おきに測定した XRD 回折図形を示す。

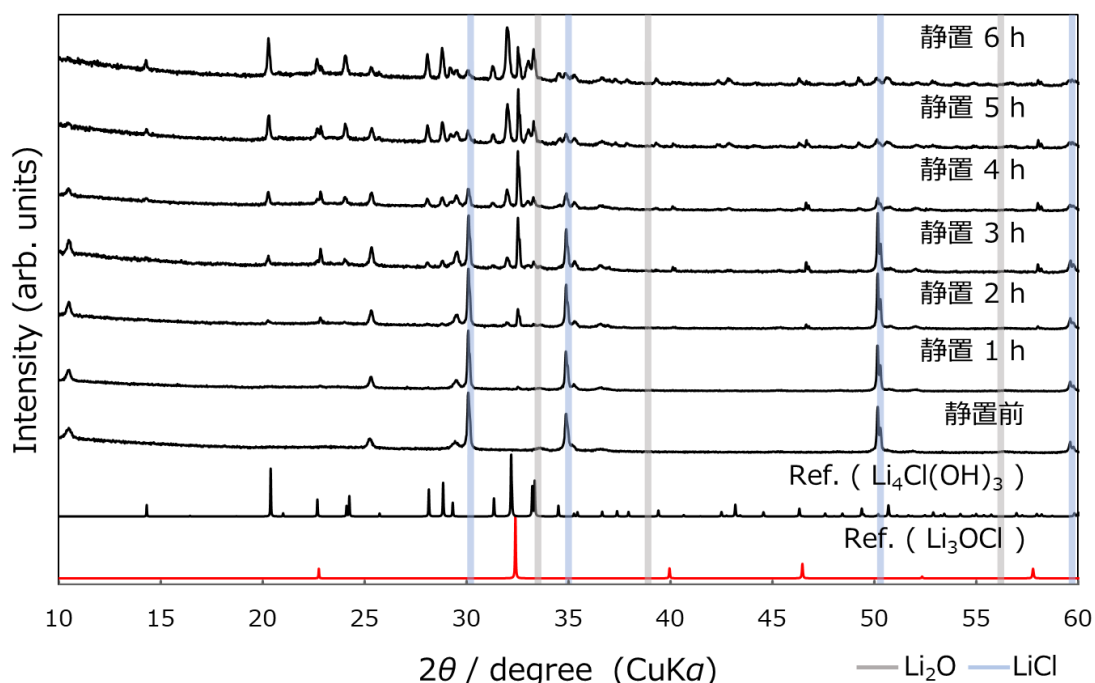


Figure 3.6. 原料混合後試料の不活性試料ホルダー中大気静置における経時変化

静置 0 時間については、原料である LiCl と Li_2O に由来するピークと一部の不明なピークが確認された。不明なピークについては、スライドガラスを用いて試料台を行った際は観測されなかったことから、試料台に試料を固定する際に用いたエタノールに起因するものと考えられる。静置 1 時間以降は徐々に Li_3OCl と $\text{Li}_4\text{Cl}(\text{OH})_3$ に由来すると考えられる相が観測され始め、前者は静置 4 時間後にかけて主相となった。後者は測定時間内で徐々に強度が強くなり、静置 6 時間後に前者よりも強度が強くなり主相となった。後者に OH 基が多く含まれる点から、このような相の変化が起こった要因として水分の影響が考えられる。不活性測定用試料ホルダーは X 線照射部をカプトンシートで覆っていることから、そ

こを通じて極微量の水分が徐々に透過し、相に変化を与えたものと考えられる。

上述の結果を踏まえ、1時間大気中に静置して焼成することにより、生成物にどのような影響があるかを評価した。焼成条件を Table 3.7 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.7 に示した。

Table 3.7. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間	大気下静置
0	550 °C	1 回	36 h	無し or 有り

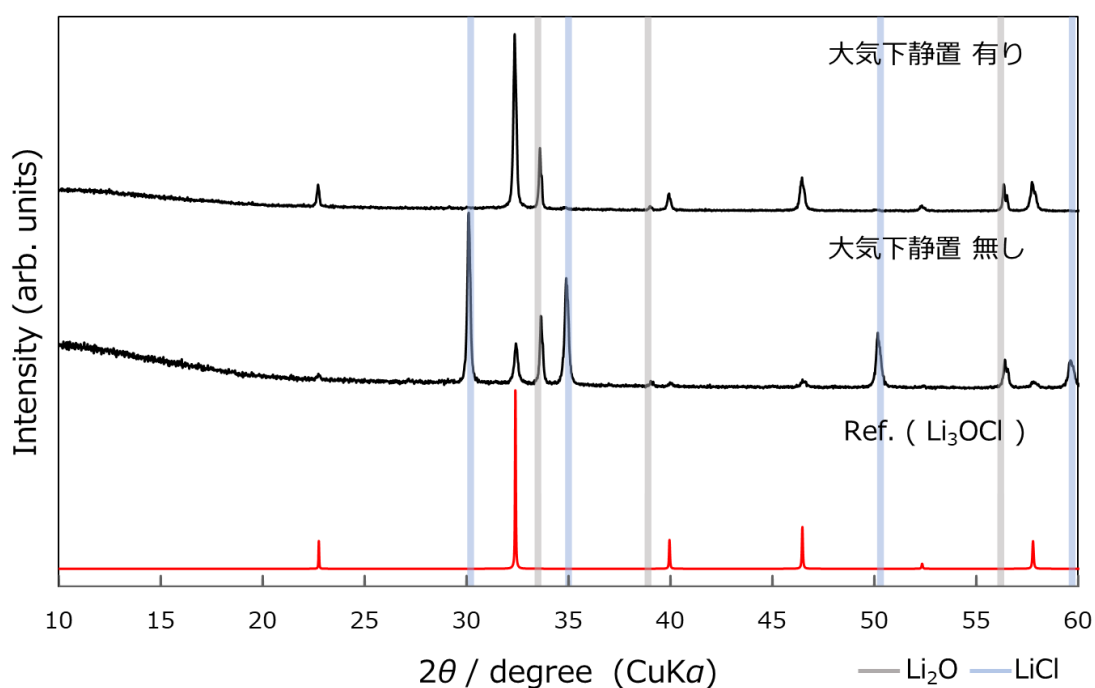


Figure 3.7. 合成した Li_3OCl の X線回折図形

大気下静置無しのデータは、ほぼ原料のままの状態であると考えられ、 Li_3OCl 型の相は僅かにしか確認されなかった。一方、大気下静置有りのデータについては、原料である Li_2O に由来するピークは残っているものの、 LiCl 由来のピークは確認されなかった。また、 Li_3OCl 型の相が主相として得られており、大気下静置無しのものと比較して、大気下静置有りの方がはるかに良好な相が得られていることが確認された。大気下静置後の試料は焼成後に金シート外に溶出していることが確認されており、それにより反応物の比が変化し Li_2O が残存したのではないかと考えられる。そこで、次項では焼成条件の検討を行った。

・ 3.4.1.2. 焼成温度及び回数の検討

前項との違いは、焼成温度を 550°C から 350°C にした点と、一回当たりの焼成時間を 36 時間から 12 時間に短縮した点である。本検討は、前項で金シート外への試料の溶出が確認されたため、その抑制と目的相生成の両立を図るために行った。焼成条件を Table 3.8 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.8 に示した。なお、括弧内に記したのは焼成回数である。Sample 3 については、1 回目の焼成で原料の残存が多かったため、2 度焼成を行った。

Table 3.8. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間	大気下静置
0	350 °C	1 – 2 回	12 h	有り

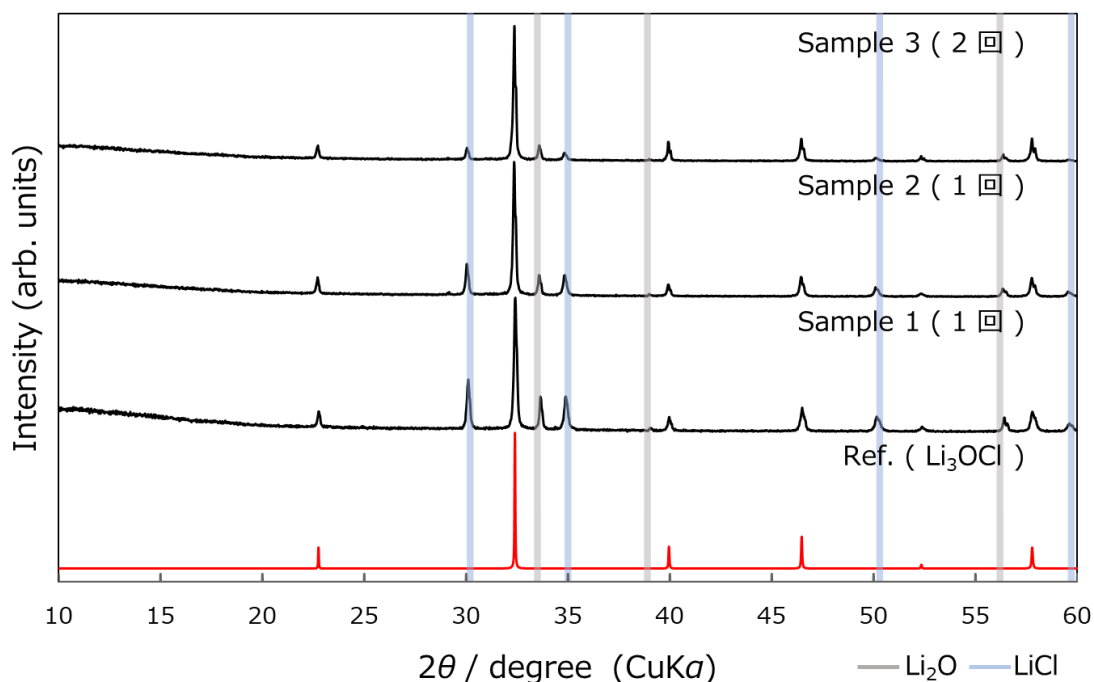


Figure 3.8. 合成した Li_3OCl の X 線回折図形

いずれの試料も原料である LiCl や Li_2O に由来するピークが観測され、原料が一部残存しているものとは考えられるが、目的相が主相で得られていることが確認された。これにより、焼成温度を 550°C から 350°C に変更しても目的相が生成することが示された。

3.4.3 項では本条件で合成したサンプルを使用しているが、単相で得られているわけではないため、使用したサンプルを明確にするために Figure 3.8 中のサンプル番号と対応させて記す。

3.4.2. FeOCl の合成

ここでは、式(4)の出発物質として用いた FeOCl の合成結果について記す。焼成条件を Table 3.9 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.9 に示した。

Table 3.9. 試料の焼成条件

焼成温度	焼成回数	焼成時間	焼成雰囲気
370 °C	1 回	60 h	真空

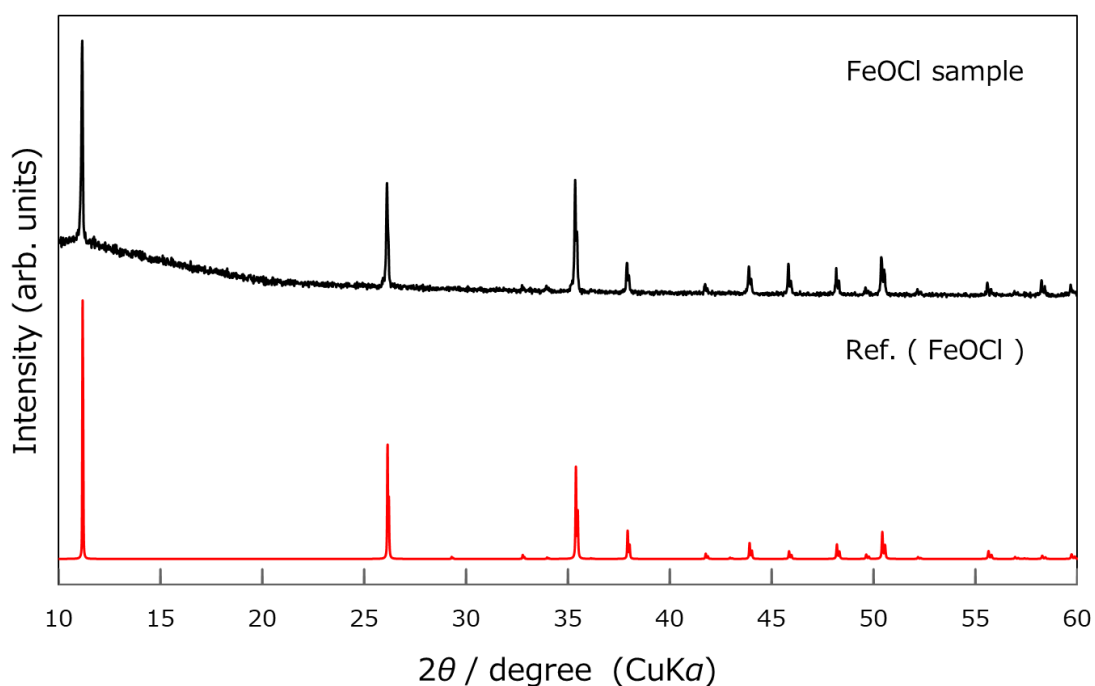


Figure 3.9. 合成した FeOCl の X 線回折図形

得られたサンプルは FeOCl (PDF:01-073-2229) の回折ピークと一致し、原料の残存および副生成物の生成は確認されなかった。3.4.3 項の出発物質としてはこの条件で合成した試料を使用することとした。

3.4.3. $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成

3.4.1 項および 3.4.2 項で得られた試料について、式(4)における組成比 x をパラメータとして仕込み、焼成を行った。焼成条件を Table 3.10 に、混合比 x と原料に用いた Li_3OCl のサンプル番号との対応表を Table 3.11 に、焼成後試料の XRD 測定結果を Figure 3.10 に示した。

Table 3.10. 試料の焼成条件

x	焼成温度	焼成回数	焼成時間
0.2 – 0.5	350 °C	1 回	12 h

Table 3.11. 混合比と 3.4.1.2 項のサンプル番号の対応表

$x = 0.2$	$x = 0.25$	$x = 0.4$	$x = 0.5$
Sample 3	Sample 1	Sample 2	Sample 2

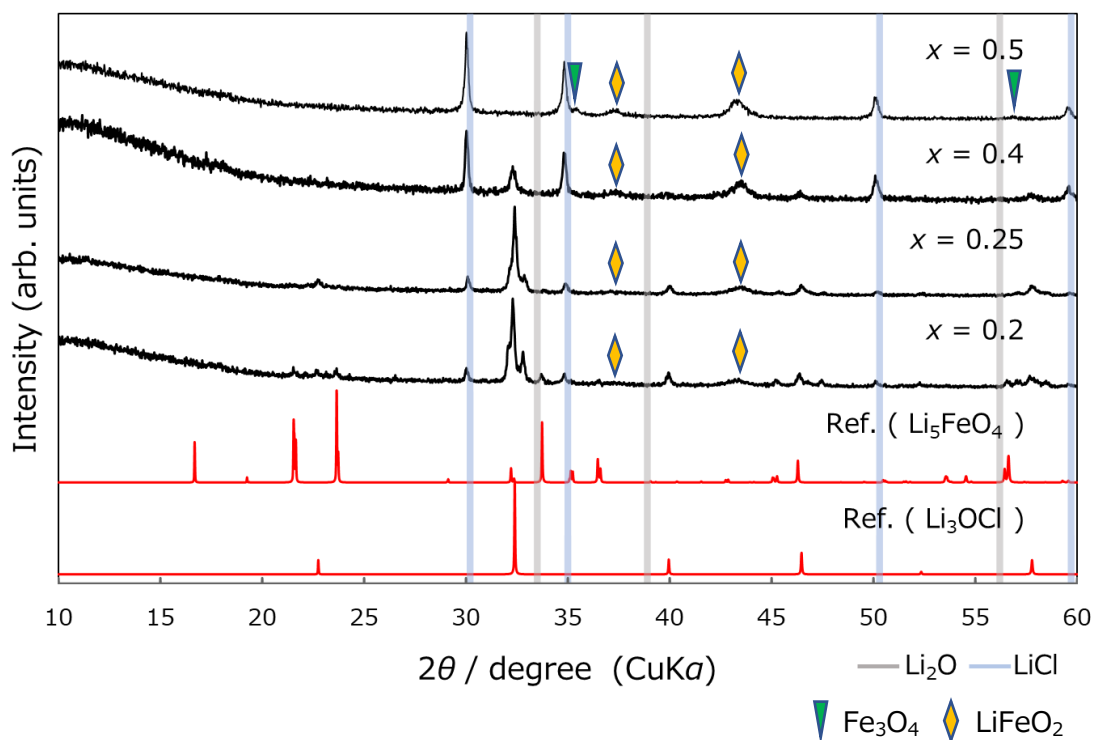


Figure 3.10. 合成した $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の X線回折図形

どの x の値においても、出発物質に用いた 3.4.2 項の FeOCl に由来するピークは確認されなかった。 Li_3OCl 相に由来するピークは、 x の値が 0.2 と 0.25 において主相として得られており、0.4 では僅かに観測され、0.5 においては観測されなかった。特に、0.4 と 0.5 については出発物質の Li_3OCl 相に由来するピークが弱くなり LiCl に由来するピークと LiFeO_2 が強く得られている。ここから、 FeOCl の比率が大きくなると Li_3OCl との反応により LiCl と LiFeO_2 が 2 : 1 の比率で生成する次の反応が起こることが考えられる。



LiCl に由来するピークは Li_3OCl として用いたサンプルの原料が残存したものである可能性も考えられたが、Sample 3 < Sample 2 < Sample 1 の順に原料の残存が観測されたものの、Figure 3.10 からは系統的に変化をしている様子は確認されなかったことに加え、 Li_2O に由来するピークもこの順に強度が観測されたわけではないことから、この可能性は低いと考えられる。

主相として得られた「 $x = 0.2, 0.25$ 」についてはピークが割れる結果となったが、これは立方晶から斜方晶に変化したことによるものと考えられる。 Li_2OHCl [20] は同じくアンチペロブスカイト構造を有するが、低温で斜方晶となり高温では立方晶となることが確認されている。この現象は、通常のペロブスカイト構造の材料において、「対称性の低いペロブスカイト構造は、しばしば高温では立方晶の構造をとっているが、冷却にともない八面体の骨格が少しねじれたり歪んだりすることで生じる[21]」ことから、アンチペロブスカイト構造についても同様の理由によるものと思われる。焼成前に用いた原料の Li_3OCl が室温下で立方晶であったことと、 Li_3OCl の合成時には原料と Li_3OCl 相が混在した状態で複数回の焼成を行っても室温下で常に立方晶であったことを考慮すると、ピーク割れ、すなわち対称性の低下は FeOCl との反応に起因することが考えられ、 Fe^{3+} 置換体の合成が示唆される結果である。

3.4.4. 焼成後試料の SEM / EDX による観察

これまでの XRD 測定結果のうち、最も目的とする Li_3OCl 型の相に近いものが得られたのは、式(4)のリチウム酸塩化物と遷移金属酸塩化物を出発物質とし「 $x=0.2$ または 0.25 」、 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h , 1 回焼成を行った試料であった。このうち「 $x=0.2$ 」の試料を SEM / EDX 観察することによって元素の分布を確認した。データを Figure 3.11 に示す。

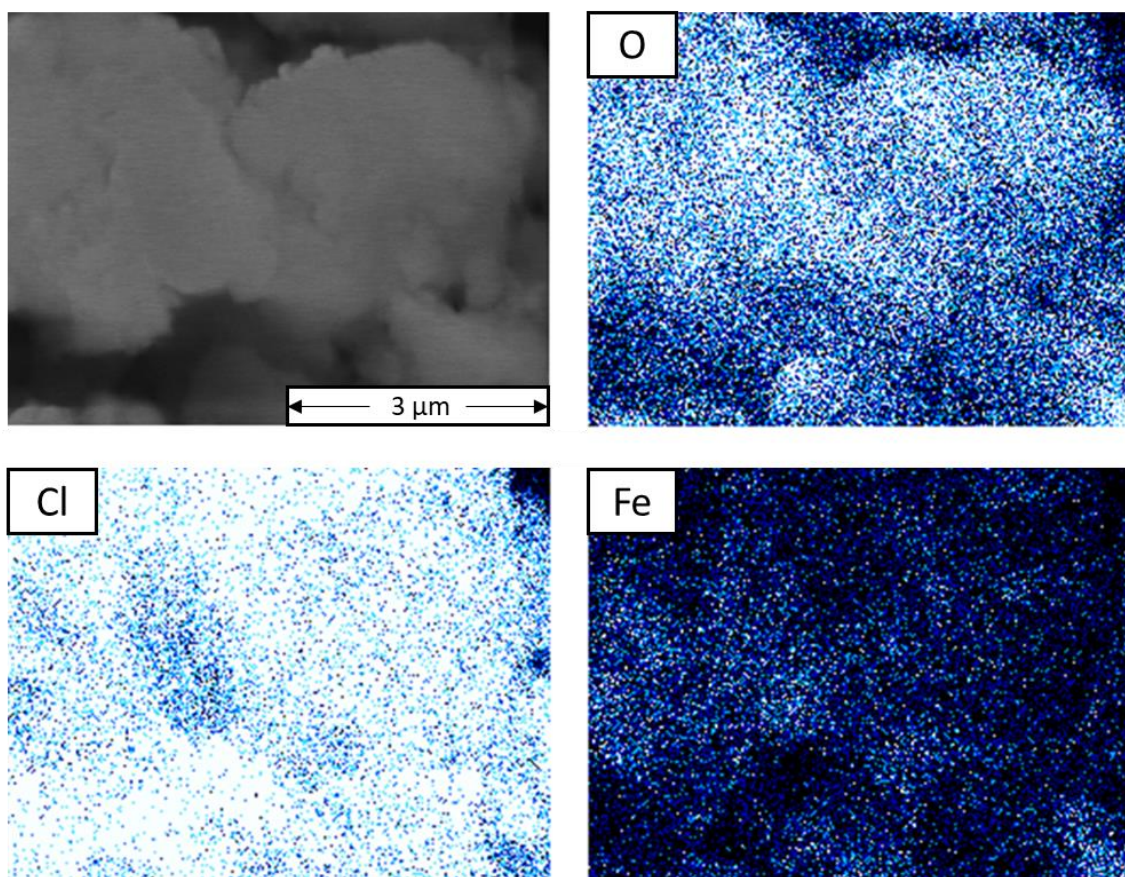


Figure 3.11. 合成した $\text{Li}_{2.4}\text{Fe}_{0.2}\text{OCl}$ の SEM 観察画像および EDX マッピング

Figure.3.11 より、同一箇所にも O , Cl , Fe が存在していることが確認された。本サンプルにおいては、 LiCl と Li_3OCl 、また、今回目的としている Li_3OCl の一部に Fe が置換されたものが得られていれば、それらが Cl を示すと考えられる。3.4.3 項の XRD 回折測定から LiCl に由来するピークがあまり強く表れていないことから、 Cl が非常に強く観測されているのは基本的には主相の Li_3OCl 型の相に由来し、そこに LiCl が加わって強く現れているものと考えられる。また、XRD 測定において LiFeO_2 相と Li_5FeO_4 相が観測され FeOCl 相は確認されていない。以上を踏まえて、 O , Cl , Fe が同一箇所にも観測されているのは Li_3OCl の Li サイトが一部 Fe に置換された物質に由来するものと考えられ、これは目的相の合成が示唆される結果と言える。

4. 総括

4.1. 式(1)による $\text{Li}_{3-2x}\text{TM}_x\text{OCl}$ の合成

出発物質に Li_2O と LiCl と遷移金属酸化物を用いた式(1)では、「 $x = 0.25$ 」とし、 Fe^{2+} と Co^{2+} 置換体の合成を試みた。

Fe^{2+} 置換体を目指した合成については、まずは 700°C と 800°C の焼成温度で検討した。結果、目的とする Li_3OCl 型の相に由来する回折ピークは副生成物や残存する原料よりも強度が弱く、相は僅かしか生成していないものと考えられた。続いて 700°C で焼成回数を 1 回から 2 回に増やして試行した。この結果についても、 Li_3OCl 型の相に由来する回折ピークは 1 回焼成後と同等程度にごく僅かに観測される程度であった。以上より、本条件では副生成物の生成反応が優先され、目的組成の化合物が得られないことが分かった。

Co^{2+} 置換体を目指した合成については、焼成温度を 600°C とし、1 回と 2 回の焼成回数で検討した。焼成後の試料は、1 回焼成後も 2 回焼成後も副生成物として Co と Li_6CoO_4 に由来するピークが確認された。目的とする Li_3OCl の相に由来する回折ピークについては、2 回焼成後の方がやや強くなったが、原料と比べると弱く主相とは程遠い結果となった。本条件でも、目的組成の化合物は得られないことが分かった。

4.2. 式(2)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

出発物質に Li_2O と LiCl と遷移金属塩化物を用いた式(2)では、「 $x = 0.25$ 」とし、 Mn^{2+} 置換体の合成を試みた。

Mn^{2+} 置換体を目指した合成について、焼成温度を 600°C とし、1 回と 2 回の焼成回数で検討した。得られた結果は、2 回の焼成により Li_3OCl 型の相が主相として得られてはいるが、原料の残存も多いことに加えて、 Li_6MnO_4 をはじめとして多くの副生成物が生じるものとなった。本条件も目的組成の化合物の合成条件に適さない結果となった。

4.3. 式(3)による $\text{Li}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{OCl}$ の合成

出発物質に LiOH と LiCl と遷移金属塩化物を用いた式(3)では、「 $x = 0.25$ 」とし、 Mn^{2+} 置換体の合成を試みた。

Mn^{2+} 置換体を目指した合成について、「 300°C , 1 回, 12 h」と「 350°C , 1 回, 72 h」の 2 種類の条件で検討を行った。前者では、 MnO と不明相、それ以外の Li_2OHCl に由来すると考えられる相が観測された。 Li_3OCl 型の相については得られなかった。後者では、 LiCl と MnO に由来するピークを除き、多くの不明なピークが生じる結果が得られた。目的型の相が得られなかったことに加え、副生成物や不明相が多い結果となり、本ルートでは目的物質を得ることは困難であると考えられる。

4.4. 式(4)による $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ の合成

リチウム酸塩化物と遷移金属酸塩化物をそれぞれ出発物質に用いた式(4)では、まずは Li_3OCl と FeOCl の合成条件を検討し、その後それらを所定比で混合し Fe^{3+} 置換体の合成を試みた。

Li_3OCl については、1時間大気下に静置したのちに焼成することで Li_3OCl 相が強く得られるという結果を示した。その後、焼成温度についても検討を行い、 350°C の比較的低い温度でも十分に相が得られることを見出した。

FeOCl については、ガラス管への真空封入ののち 370°C で 60 時間焼成し、水洗することによって単相で得られることを確認した。

Fe^{3+} 置換体を目指した合成では、いずれの仕込み比においても出発物質に用いた FeOCl に由来するピークは確認されなかった。 Li_3OCl 相に由来するピークは、 x の値が 0.2 と 0.25 において主相として得られた。これらはピークが割れる結果となったが、これは FeOCl との反応に起因して対称性が低下したことによるものと考えられる。

続いて「 $x = 0.2$ 」の試料を SEM / EDX 観察することによって元素分布の確認を行った。元素マッピングにおいて、O, Cl, Fe が同一箇所を観測されているのを確認した。これは Li_3OCl の Li サイトが一部 Fe に置換された物質に由来するものと考えられ、先の XRD 測定の結果と合わせて、目的相の合成が示唆される結果が得られた。

本研究では、出発物質にリチウム酸塩化物と遷移金属酸塩化物を用いる式(4)において $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{OCl}$ ($0 < x \leq 0.25$) となる比で仕込み焼成することによって、 Li_3OCl を一部元素置換した材料の合成が見込めることを見出した。今後は組成比をより詳細に検討する必要があるほか、焼成条件を最適化し単相で得られる条件の探索などが課題として挙げられる。

5. 参考文献

- [1] 梶本 将隆, 自動車パワートレインの電動化, 財界観測 (2018)
- [2] 酒井 茂, 自動車用,産業用鉛電池の現状と将来, 電気学会論文誌D (産業応用部門誌) Vol.111 (1991) No.8 P.626-632
- [3] 佐藤・吉野 監修, 「リチウムイオン電池の高安全技術と材料<<普及版>>」, 第1編, シーエムシー出版 (2014)
- [4] 佐藤 登, 日本化学会編, 化学便覧-応用化学編-, 丸善, p. 988 (2003)
- [5] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789 (1980).
- [6] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho - olivines as Positive - Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194 (1997).
- [7] R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A742 (2001).
- [8] Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K. & Tatsumisago, M. New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses. *Adv. Mater.* **17**, 918–921 (2005).
- [9] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
- [10] S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura and R. Kanno, Synthesis, structure, and ionic conductivity of solid solution, $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($M = \text{Si}, \text{Sn}$). *Faraday Discuss.* **176**, 83–94 (2014).
- [11] Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y. & Irie, M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics* **130**, 97–104 (2000).
- [12] Zhao, Y. & Daemen, L. L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15042–15047 (2012).
- [13] Emly, A., Kioupakis, E. & Van Der Ven, A. Phase stability and transport mechanisms in antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr superionic conductors. *Chem. Mater.* **25**, 4663–4670 (2013).
- [14] Deng, Z., Radhakrishnan, B. & Ong, S. P. Rational composition optimization of the lithium-rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ anti-perovskite superionic conductors. *Chem. Mater.* **27**, 3749–3755 (2015).
- [15] Alpen, U. V., Rabenau, A. & Talat, G. H. Ionic conductivity in Li_3N single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **30**, 621–623 (1977).
- [16] Li, W. *et al.* Li^+ ion conductivity and diffusion mechanism in α - Li_3N and β - Li_3N . *Energy Environ. Sci.* **3**, 1524–1530 (2010).
- [17] Murugan, R., Thangadurai, V. & Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 7778–7781 (2007).

- [18] Kuhn, A. *et al.* Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced ^7Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 094302 (2011).
- [19] Hood, Z. D., Wang, H., Samuthira Pandian, A., Keum, J. K. & Liang, C. Li_2OHCl Crystalline Electrolyte for Stable Metallic Lithium Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1768–1771 (2016).
- [20] A.R. ウエスト著, 後藤孝・武田保雄・君塚昇・菅野了次・池田攻・吉川信一・角野広平・加藤将樹訳, 「ウエスト固体化学」, 講談社 (2016)

6. 謝辞

本研究を行うにあたり、エネルギー変換化学研究室の関係各位には大変お世話になりました。この場にて感謝の意を表します。

今西誠之教授には、中間報告の際などに方針に関わる面でご指導や助言をいただきました。また、充実した研究環境があり必要な実験が必要な時に行えたのも、今西先生をはじめとする先生方のおかげです。深く感謝を申し上げます。

森大輔准教授、田港聡助教には、日々の研究において細やかにご指導いただきました。ご教授いただいた内容は豊富な知識や経験に基づいており、研究生活が有意義になったのみならず自身の成長にも繋がったと考えています。ときには私では考えの及ばないような助言までいただき、思考力や発想力の大切さを痛感しました。短い研究生活で多くの学びと教えをいただいたことに心より感謝いたします。

丹羽栄貴特任助教、武田保雄名誉教授には、ゼミや報告会を通じ多くのアドバイスをいただきました。固体化学についての的確で分かりやすいご指摘は、経験の浅い私にとって大変ありがたいものでした。謹んで謝意を表します。

技術職員の市川貴之先生には、実験操作をご教授いただいたほか、実験機器の調整等到大変なご尽力をいただきました。使用されていない機器まで活用し、研究を滞りなく進めることができたのは、偏に市川先生のおかげです。また、機械関係については門外漢でありましたが、先生の下で様々な機器に触れることで関心を広めることができたのは、今後の人生においても非常に有意義なものであると思います。貴重な経験をさせていただいたことに感謝いたします。

事務職員の西川香代氏には研究室生活に関わる全般の事務を行っていただきました。研究に必要な物品等の手配に限らず、各種申請など多くの面でお世話になりました。円滑な研究生活を陰で支えていただきましたことに感謝申し上げます。

研究室で同じ時間を過ごした先輩、同期および後輩諸氏については、研究活動において非常に多くの学びを提供していただき、また研究室生活では楽しい貴重な時間を過ごさせていただきました。感謝を申し上げるとともに、この繋がりを今後も大切にできれば幸いです。

以上の研究室関係各位に改めて謝意を表すとともに、今後のより一層の発展および活躍を祈念しています。

そのほか、研究科の先生方や業者の方など、多くの方に支えていただく中で学生生活を過ごしました。間接的に関わりのあったすべての方へ厚く御礼を申し上げます。

最後に、家族には長きに亘る学生生活を支援し続けていただきました。金銭面等で不自由なく生活を送れたのは他でもなく両親のおかげです。意志を尊重し、継続的に支援をしていただいたことに、心より感謝します。

これらの皆様への恩に報いることができるよう、今後の生活へ学びを生かし、社会への貢献に邁進していく所存です。本当にお世話になりました。

令和3年2月