

○大川 裕也¹・澤口 直哉¹・佐々木 眞¹¹室蘭工業大学大学院 工学研究科 機械創造工学系専攻 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

【緒言】化学的安定性が高いガラスに Li イオン伝導性を付加し、全固体型 Li イオン 2 次電池用のセパレータ材料として利用することが検討されている¹⁾。一方、カルコゲンガラスにハロゲン化リチウムを添加することでイオン伝導度が向上することが報告されている^{2,3)}。本研究では分子動力学法を用い、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにハロゲン化リチウムを添加した、ガラスの構造および Li イオン伝導性の解析を行った。

【実験方法】対象としたガラスの組成は $0.4 [(1-z)\text{Li}_2\text{O}-2z\text{LiX}]-0.3\text{BO}_{1.5}-0.3\text{SiO}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{I}, 0 \leq z \leq 0.5$)である。計算ソフトウェアは MXDORTO⁴⁾を使用した。原子間相互作用には二体間相互作用関数及び三体間相互作用関数を適用した。計算は粒子数(N)約 5000、圧力(P)0.1 MPa の NPT アンサンブルを用いた。系の温度(T)を 2000 K から 300 K まで段階的に冷却し、ガラス構造を得た。系に含まれる全酸素中の非架橋酸素(NBO)の割合と、3 配位ホウ素、4 配位ホウ素($\text{B}^{\text{III}}(n)$, $\text{B}^{\text{IV}}(n)$)、ケイ素に結合している酸素中の架橋酸素の割合($Q(n)$, (n :架橋酸素数))を導出した。またガラス構造中の Li イオンの自己拡散係数を求めた。

【結果と考察】 z の増加に伴い NBO の割合が単調減少し、ケイ素の $Q(2)$, $Q(3)$ は減少し、 $Q(4)$ が増加した。またホウ素の $\text{B}^{\text{III}}(2)$, $\text{B}^{\text{III}}(1)$ は減少し、 $\text{B}^{\text{III}}(3)$, $\text{B}^{\text{IV}}(4)$ は増加した。ガラス中に $\text{B}-\text{X}$ 結合、 $\text{Si}-\text{X}$ 結合は見られなかった。これは z の増加に伴い酸化物イオン数が減少するにも関わらず、 $\text{B}-\text{X}$ 、 $\text{Si}-\text{X}$ 結合よりもカチオンと酸化物イオンとの結合が優先的に形成されるためと考えられる⁵⁾。その結果、ハロゲン化物の代わりに NBO が架橋することでカチオンの配位数を維持し $Q(4)$ 、 $\text{B}^{\text{IV}}(4)$ が増加したと推測した。ガラス中の Li イオンの自己拡散係数(D)を Fig.1 に示す。 $X = \text{Cl}$ の場合、 D の値は $z < 0.2$ でほぼ一定で、 $z \geq 0.2$ で増加した。 $X = \text{I}$ の D 値は $z = 0.3$ を除きほぼ $X = \text{Cl}$ の場合と同様であった。Fig.1 にガラスのモル体積を示す。ガラスのモル体積は $X = \text{Cl}, \text{I}$ いずれの場合でも z の増加に伴い単調に増加した。ハロゲン化物イオンは酸化物ガラス相には不混和であると予想される。 z の増加に伴い、3 次元的に発達していた酸化物ガラスのネットワークは 2 次元的な構造へと変化し、 LiX 相との界面の面積が増加する。NBO の割合の減少はガラス相/ LiX 相界面における NBO 数の減少すなわち、Li イオンのトラップサイトの減少をも示唆しており、これが $z > 0.2$ における D の増加の要因になっていると考えられる。

【参考文献】

- 1) M. Tatsumisago, *et al.*, *New glass*, **24** (2009) 35-40.
- 2) A. V. Deshpande and V. K. Deshpande, *Solid State Ionics*, **154-155** (2002) 433-436.
- 3) S. Ujiie, *et al.*, *Solid State Ionics*, **211** (2012) 42-45.
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29 (1996).
- 5) Sawaguchi, N., Kawamura, K., Yokokawa, K., *Soviet J. Glass Physics and Chemistry*, **18** (1992) 115-121.
- 6) K. Yamaguchi, *et al.*, *5th PacRim Conf. Rheology*, Aug2-p-44, (2010).

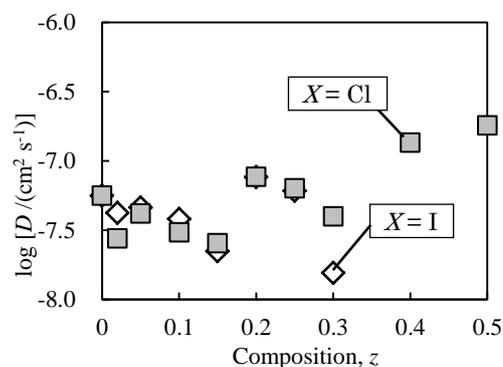
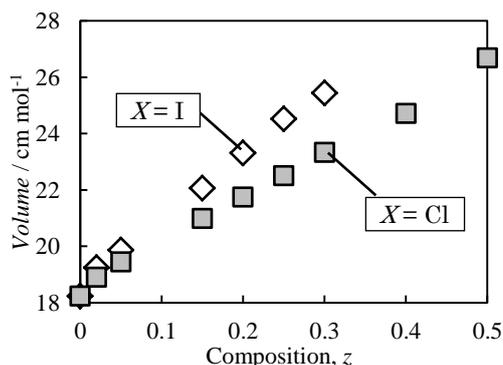
Fig. 1. Self-diffusion coefficient, D , of Li ions in the glasses at 500 K.

Fig. 2. Molar volume of glasses at 300 K.