

エネルギー変換用素材 β -LiIn の結晶育成と電気的性質の測定 II

電子情報工学科 矢萩・橋本研究室

工 E907 岡田 樹里 工 E940 蓮池 義和

【はじめに】

NaTl 型の結晶構造を有する Li 系金属間化合物 (LiAl, LiGa, LiIn) には、多数の格子欠陥 (Li 原子空孔、III 価の原子に Li 原子が置換した置換型欠陥、Li 原子空孔と置換型欠陥が結びついた複合欠陥) が存在することが知られている。その中で、多数の Li 原子空孔は、結晶内における Li イオンの移動を容易にするため、通常の金属と比べると Li イオンの拡散エネルギーが小さくなり、これらの素材の電子物性に特異な現象を出現させている。この性質により、2 次電池の電極材料としての利用が考えられている。

β -LiIn に関して、これまで、結晶育成の条件や 240K 付近での異常抵抗の出現が確認されているが、詳しい報告はなされていない。本研究では、各組成における良質な結晶を育成し、主に β -LiIn の電気的特性を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

結晶育成をする前に結晶育成容器内部に付着した不純物等を取り除くために、石英管内部を真空に引いたまま 300°C で 2 時間熱を加える。秤量した Li と In を入れた Ta 製の坩堝をステンレス製ホルダーに入れ、ガラスウールを詰めてふたをして、結晶育成装置の石英管の中に入れ真空 (約 13.3Pa) に引いた。その後、Ar ガスを入れて加熱を開始した。温度プログラムは、融点付近 (約 650°C) まで 1 時間で上げ、その温度で 1 時間 30 分保ち、そこから 2 時間 30 分で約 1°C/min の割合で降温し、その後、3 時間で 300°C まで下げて、1 時間保つようにした。育成した結晶は、ディフラクトメーター法による X 線回折によって、結晶構造の解析を行った。電気抵抗率の温度依存性の測定は、約 10~300K の温度範囲で Van der Pauw 法を用いて行った。

【結果・考察】

Li 濃度が 48、52、55、57% の組成を持つ試料について測定した電気抵抗率の温度依存性を図 1 に示した。電気抵抗率は、Li 濃度の増加に伴って大きくなり、52% では、150~200K 付近にわずかに異常抵抗が見られるが、55% になるとはっきりしなくなる。しかし、57at.% の試料になると約 50K と 180K 付近で電気抵抗率の変化が見られた。48at.% の組成を持つ試料に現れている異常抵抗は、Li 原子空孔による規則-不規則変態によるものと考えられる。この結果、Li 濃度が高いと Li イオンが拡散しにくくなるものと考えられる。Li 濃度が 45% の試料では、2 相状態 ($\alpha + \beta$) になることが、X 線回折によって確認された。この試料の電気抵抗率を図 2 に示した。この図は、2 相状態でも異常抵抗が出現することを示している。これにより 2 相状態でも 2 次電池の電極材料としての利用が考えられる。

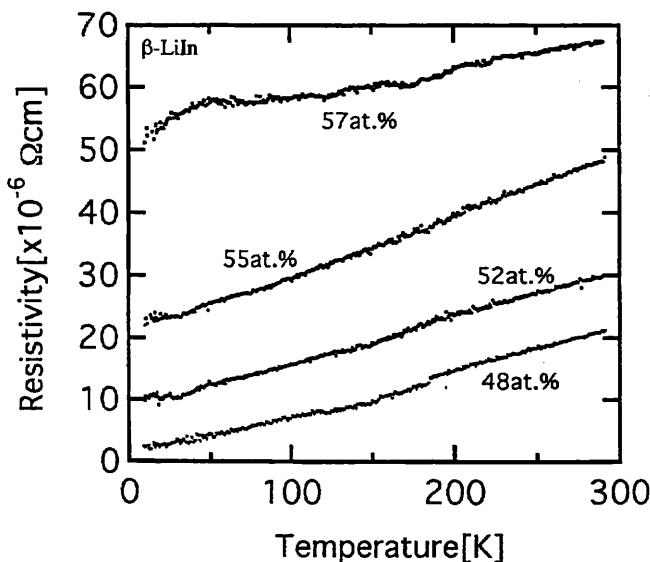


図 1. β -LiIn の電気抵抗率の温度依存性

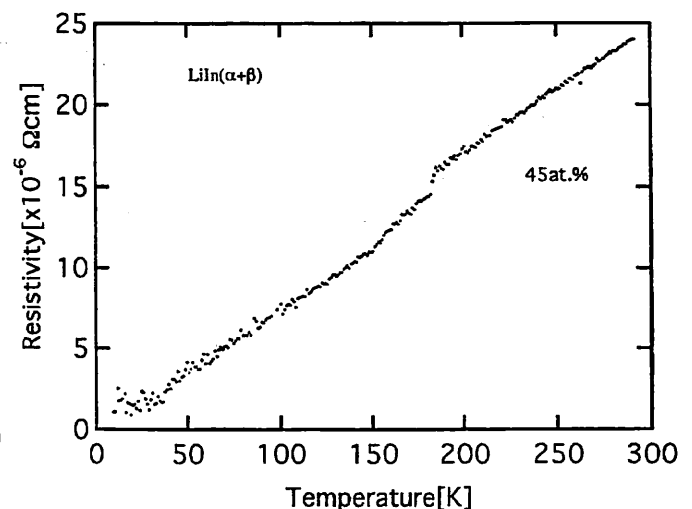


図 2. LiIn ($\alpha + \beta$) の電気抵抗率の温度依存性