

助成番号 0620

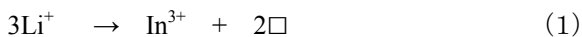
スピネル構造をもつリチウムイオン伝導体の探索と伝導機構

山田 康治

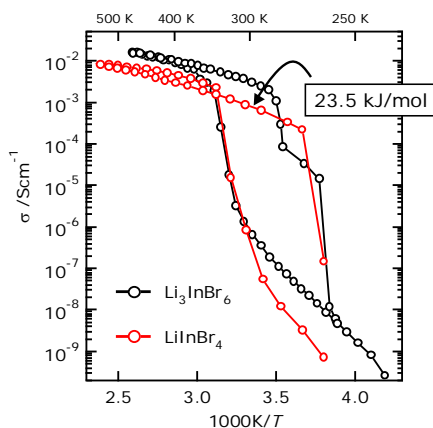
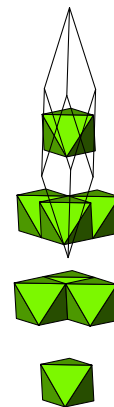
日本大学生産工学部

概要 固体のもつ機能の一つとしてイオン伝導性があり、燃料電池やリチウム二次電池の固体電解質としてその開発が注目されている。一般に液体状態に比べ固体状態では伝導性は低下するが、液体に比べ安全で構造的にも利用しやすいため、次世代の燃料電池やリチウム二次電池への応用が期待されている。

我々は岩塩型構造をもつ LiBr と InBr_3 の複塩を合成し種々の測定から偶然に超イオン伝導相に転移する Li_3InBr_6 を見出しその構造とイオン伝導性を報告した。関連化合物を探索した結果、 LiInBr_4 にも同様の超イオン伝導相への相転移があることが明らかとなった。(Fig. 1) LiInBr_4 の構造は空間群 $Fd3m$ の欠陥スピネル構造または空間群 $R3m$ の層状構造であることを決定した。Fig. 2にその構造を示す。この構造は臭化物イオンの立方最密充填格子で形成された八面体間隙を Li^+ と In^{3+} が占有する構造で、 In^{3+} は層状に分布している。一般にイオン性の結晶においてイオン伝導性を発現させる手法の一つは、ある構成成分のイオンを異なった価数のイオンと空孔で置換する方法である。導入された空孔を経由したイオンの拡散が期待できる。この結晶も LiBr と同様に臭化物イオンによる立方最密充填格子を維持しており、電気的中性の条件を満たした式(1)に従った置換であるとみなせる。



実際 LiInBr_4 のスピネル構造における単位格子は LiBr のほぼ2倍でその岩塩型構造を維持している。そこで(1)式に従い連続固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ が形成できるものと考え、 $x = 0.1$ と 0.25 の試料を調製し X 線回折パターンを LiBr やスピネル型 LiInBr_4 と比較した。 $x = 0.10$ の試料では 330K 以上で均一な固溶体とみなされ LiBr の回折パターンと一致した。その格子定数は僅かに減少している。予備的な実験ではあるが、 330K 以上で超イオン伝導性が観測でき、また岩塩型構造に取り込まれた ^{115}In NMR も検出できた。

Fig. 1 Conductivity of LiInBr_4 together with Li_3InBr_6 .Fig. 2 Crystal structure of LiInBr_4 .

1. 研究目的

近年、持続可能社会における新しいエネルギー源に関連する機能性材料開発が活発である。それらの機能の一つとして、物質のもつイオン伝導性が注目されている。固

体や液体状態におけるイオン伝導体の代表的な応用例は燃料電池の電解質であり、プロトン伝導性をもつ高分子膜の開発が燃料電池の性能改善に貢献している。高分子膜以外にもリン酸塩やセリアなどの酸化物セラミックスも中

温から高温領域での燃料電池用の固体電解質として期待されている。一方、リチウムイオン二次電池においては、電解質としてリチウムイオンによる選択的なイオン伝導性が重要であり、無機リチウム塩を溶解した非水溶媒が電解質として用いられている。現在、市販されているリチウムイオン二次電池では固体電解質を用いたものは市販されていない。電池を完全に固体化することで、安全性と堅牢性を兼ね備えた電池の出現が期待されるが、電気化学的問題や導電率の低さから実用化には至っていない。

一般にイオン性の結晶においてイオン伝導性を発現させる手法の一つは、ある構成成分のイオンを異なった価数のイオンと欠陥で置換する方法である。具体的には一価の陽イオン二つを二価のイオンと空孔で置換する方法である。導入された空孔を経由したイオンの拡散が期待できる。実際この方法で NaCl に CdCl_2 などを固溶させ高いイオン伝導性 (10^{-1} Scm^{-1} at 300°C) を示すスピネル構造や欠陥 NaCl 型などの化合物が報告されてきた。これらの高いイオン伝導性は高温相での値であり、室温付近では 10^{-6} Scm^{-1} 以下程度であった。^[1,2] 我々は身近な塩 (LiCl や LiBr など) と他の金属ハロゲン化物の複塩を合成し、リチウム二次電池の電解質として用いることができる高いイオン伝導性を示す複塩を探索した。その結果、 Li_3InBr_6 が 314K で超イオン伝導相に転移することを見出し報告した。^[3,4] またその構造とイオン伝導機構を詳細に検討した。その後関連化合物を探索した結果、同様の超イオン伝導相への転移を示す LiInBr_4 を見出した。^[5] これらの組成は異なるが、基本的には岩塩型の LiBr に In^{3+} が固溶した構造である。これらの事実は岩塩型の LiBr に三価のインジウムなどある種の高価イオンが固溶する可能性を示唆し、イオン伝導体探索の基本方針として有益であることを確認した。今回の研究では LiBr-InBr₃ 系化合物における超イオン伝導性発現の原因が岩塩型構造をもつ LiBr への In^{3+} の固溶であることをX線回折や NMR などの実験から明らかにし、さらに連続固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ の可能性を検討した。

2. 研究方法

試料の合成: 臭化リチウムとの複塩形成の金属ハロゲン化物として臭化インジウムを用いた。Fig. 1 に我々のこれまでの実験から決定した LiBr-InBr₃ 系の状態図を示す。1 : 1 化合物である LiInBr_4 はこれまで報告がなかったが、調和融点 (mp = 520K) をもつ結晶としてその存在を確認することができた。ブリッジマン法で単結晶も得ることができ

た。熔融状態では試料がパイレックスガラスと反応し、 Li^+ がガラス成分である Na^+ と交換し、ガラス管が劣化した。そのため熔融状態を経由する合成には石英管を用いることが不可欠であった。一方、 $\text{LiBr} : \text{InBr}_3 = 3 : 1$ の結晶 Li_3InBr_6 は図1の状態図を参考に化学量論的に混合した試料を 200°C で固相反応させることで合成した。LiBr に数%程度 InBr_3 を固溶した試料、 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_3$ も同様に 150°C での固相反応で合成した。

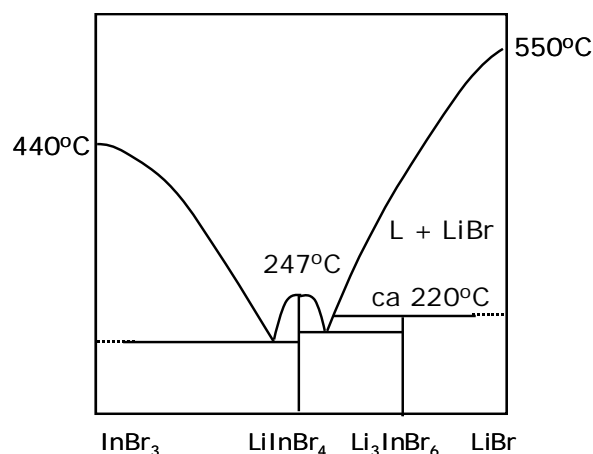


Fig. 1 Phase diagram of InBr_3 -LiBr system.

粉末 X 線回折による試料の同定: X 線回折装置は Rigaku RAD-B または BRUKER D8 システムを用いた。RAD-B システムは光学系がブラッグブレンターノタイプであり、X線の照射面積が広いがコンパクトで且つ加熱可能で気密性の高いセルを自作して測定した。このセルを用いることで吸湿性試料に対しても温度依存性の測定が可能であった。一方 BRUKER D8 システムでは専用の気密性の高いドーム型セルを用い室温でのみ測定した。このシステムの特徴は分解能と感度が高いため、特に Rietveld 解析に適している。

導電率測定: 試料の導電率は HIOKI LCR メータ を用い複素インピーダンス法で決定した。測定温度は 250-450 K、測定周波数は 0.01 Hz から 100 kHz で行った。完全とは言えないが、LiBr などの吸湿性試料に対しても信頼できる測定が可能ないようにシステムに改良を加えてきた。^[6] 測定は減圧後ヘリウムまたは窒素雰囲気下で測定した。測定は昇温と降温を繰り返し行い、熱的な履歴やデータの再現性を確認した。また測定は長時間にわたり大量のデータが蓄積するため PC による測定が不可欠であるため、

LabVIEW を用いた自動計測システムを構築した。大量のデータから試料物性の全体像を評価するには導電率を温度と周波数に対しプロットできる三次元の表示が適しており、一例として Fig. 2 に LiInBr_4 に対する表示例を示す。310K 付近での導電率の急激な増加は超イオン伝導相への転移を表しており、また低周波領域での導電率の減少はステンレス電極を用いたことによる分極現象であり、高いイオン伝導性を示唆している

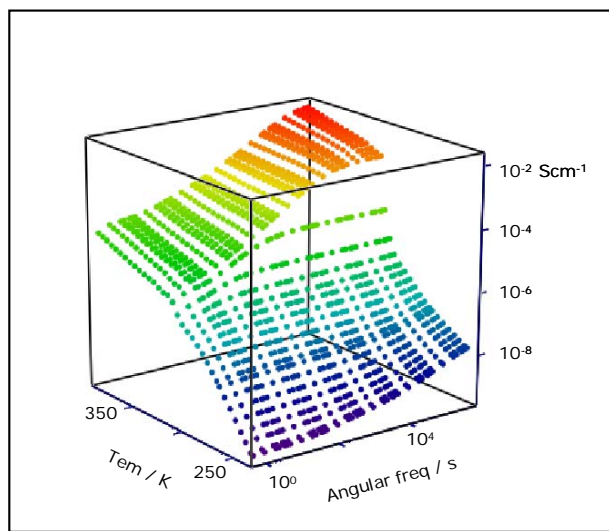


Fig. 2 Conductivity spectrum of LiInBr_4 .

DSCによる相転移の検出: X線回折や導電率の評価と同様、吸湿性試料に対しても信頼性のある測定ができる自作の装置を改良し測定した。この装置では試料をガラス管に封入した状態で繰り返し測定でき、また適切な標準試料を用いて校正を行うことで転移エントロピーも算出できる。

固体NMR測定: 超伝導磁石と自作のスペクトロメータを用いて ^7Li , ^{115}In の広幅 NMR を測定した。 ^7Li NMR に関してはスペクトルと緩和時間の温度変化を測定し、 ^{115}In NMR に関しては粉末と単結晶を用いてスペクトルを測定した。測定周波数は ^7Li NMR では 105.4 MHz、 ^{115}In NMR では 59.4 MHz であった。

3. 結果と考察

3.1 LiInBr_4 の導電率とリードベルド解析

Fig. 3 に LiInBr_4 の複素インピーダンスのデータを解析し算出した導電率の温度依存性を示す。320K で超イオン伝導相に転移し 330K で 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い導電率を

観測した。この導電率は以前我々が Li_3InBr_6 に対して報告した導電率と同程度であった。この超イオン伝導相は冷却過程でも維持でき 280-260 K 付近で低温相に転移する。この点も Li_3InBr_6 とよく類似している。これらの昇温・降温過程での相転移は DSC においても確認できた。

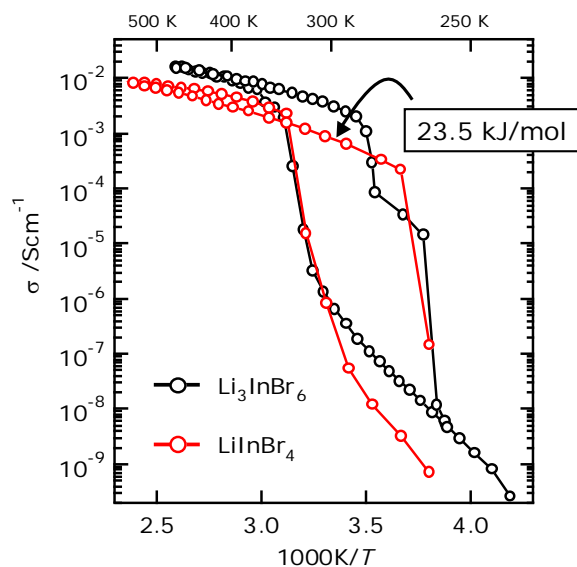


Fig. 3 Conductivity of LiInBr_4 together with Li_3InBr_6 .

Fig. 4 に単結晶の LiInBr_4 をすりつぶし粉末で測定した X線回折パターンとリードベルド解析結果を示す。実験のところでも記述したように測定用試料の調整は窒素雰囲気化でおこない、測定は気密性の高いセルを用いた。315 K に相転移があるため加熱前と 330K での加熱後の試料の回折パターンを室温で測定した。低温相と超イオン伝導相の回折パターンには違いがみられなかった。相転移の上下でパターンに変化が観測できなかったことは、この相転移が変移型の転移ではなく、原子散乱因子の小さい Li^+ の位置に関する秩序-無秩序を伴う相転移であることを示唆している。パターンはシンプルで $a = 10.974(1) \text{ \AA}$ の立方晶系の結晶として指数付けできた。またその構造はスピネル構造と同様である空間群 $Fd3m$ (#227) であった。原子散乱因子が小さい Li^+ のサイトに関しての情報は得られなかったが、 In^{3+} のサイトは決定できた。それによると In^{3+} がスピネル構造の八面体サイトの 1/2 を占有する $(\square)_{\text{T}}[\text{InLi}]_{\text{O}}\text{Br}_4$ または $(\text{Li})_{\text{T}}[\text{InY}]_{\text{O}}\text{Br}_4$ であることが明らかとなった。(Fig. 5)ここで、 $(\square)_{\text{T}}$ や $[\]_{\text{O}}$ は臭化物イオンによる四面体間隙と八面体間隙を表している。

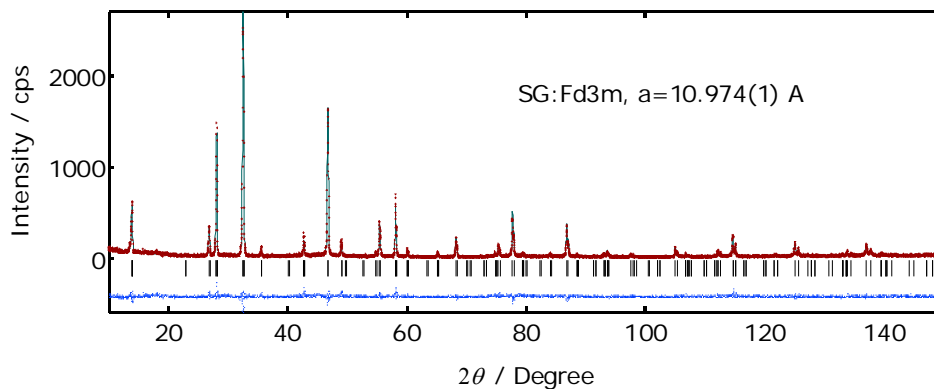


Fig. 4 Rietveld analysis on LiInBr_4 at the superionic phase.

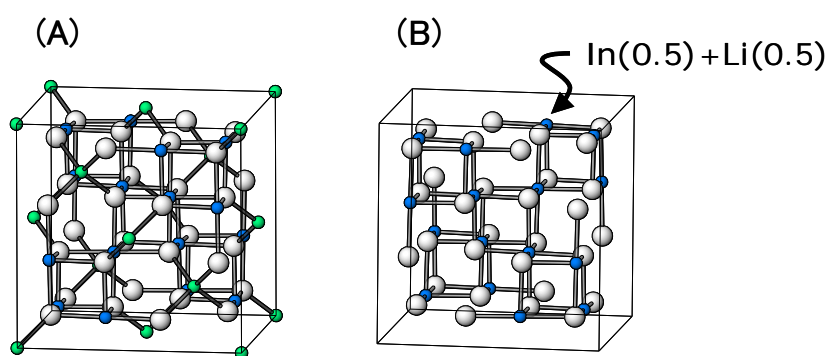


Fig. 5 Two possible spinel structures for LiInBr_4 .
(A) $(\text{Li})_{\text{T}}[\text{In} \square]_{\text{O}}\text{Br}_4$ and (B) $(\square)_{\text{T}}[\text{In Li}]_{\text{O}}\text{Br}_4$.

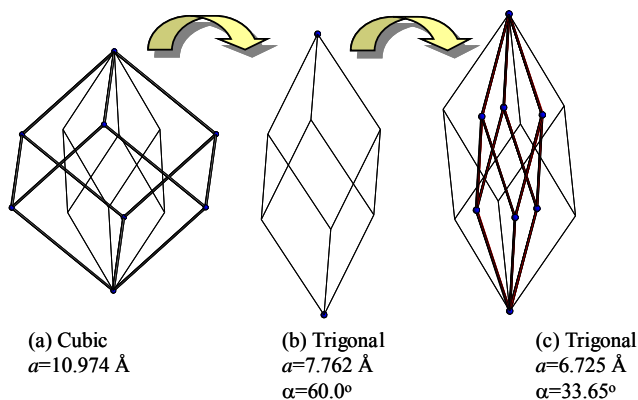


Fig. 6 Lattice transformation from a cubic to a trigonal system.

岩塩型の LiBr では Li^+ は臭化物イオンによる八面体間隙を占めていることから、四面体間隙が空の前者の構造であると考えられる。一般に面心格子は複合格子であるため体積が $1/4$ に相当する格子でも表現できる。Fig. 6 にそれらの関係を示す。(b) は体積 $1/4$ の格子であり、(c) はさらに体積が $1/4$ の単純格子であり、観測された回折ピークは

この格子で指数付けできることが明らかとなった。この格子でリートベルド解析した結果を Fig. 7 に示す。 $a = 6.725(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 33.56(1)^\circ$ で空間群 $R3m$ (#166) の菱面体晶系で記述できることが明らかとなった。実測回折パターンと構造モデルとの一致の程度を示す R_f パラメータは空間群 $Fd3m$ より $R3m$ でより改善している。

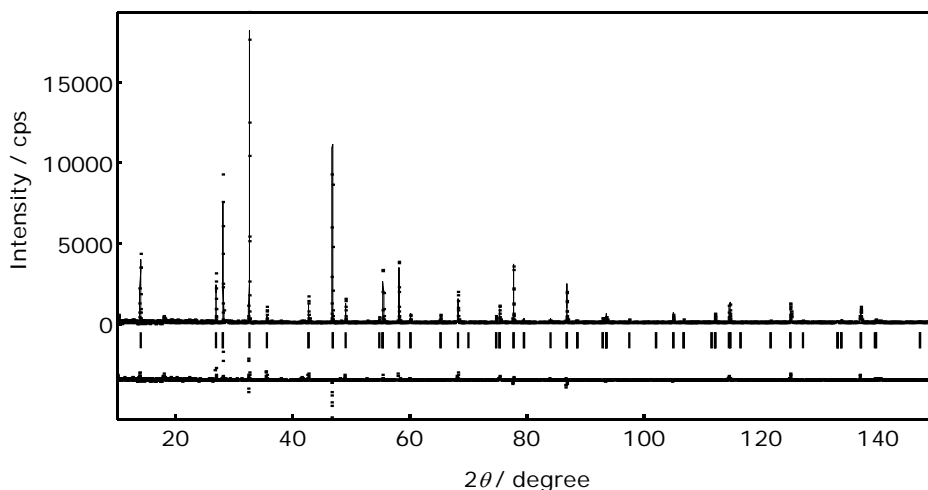


Fig. 7 Rietveld analysis of LiInBr₄ using *R-3m* model.

Fig. 8 に空間群 *Fd3m* と *R-3m* における構造の違いを示す。スピネル構造においても空間群 *R-3m* の構造においても、3 回軸に垂直に InBr₆ 八面体で形成された層が存在するが、空間群 *R-3m* の構造では臭化物イオンの八面体間隙に In³⁺ が全く存在しない層が見られる。どちらのモデルも In³⁺ と Li⁺ が結晶学的に同じサイトを 50% 占有する乱れた構造である。

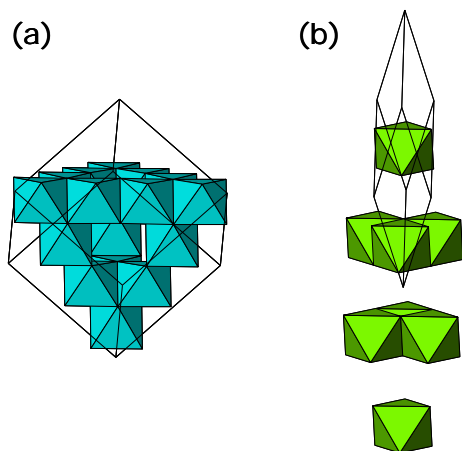


Fig. 8 Structure models of LiInBr₄. (a) *Fd3m* and (b) *R-3m* model.

3. 2 LiInBr₄ における ⁷Li と ¹¹⁵In NMR

単結晶が得られたため、単結晶を用いて ⁷Li と ¹¹⁵In NMR スペクトル測定を試みた。残念ながら単結晶特有の角度依存性のある鋭いスペクトルは観測できなかった。これはリードベルド解析で述べたように、In³⁺ と Li⁺ が同じサイトをランダムに占有する構造のため、電場勾配やその主軸方向に乱れが存在し、スペクトルが観測できなかった

めと考えられる。しかし、ある試料ではカチオンの占有サイトに秩序が発達したためか、二次の核四極効果による単結晶スペクトルが観測できその角度依存性を測定できた。この単結晶を用いた ¹¹⁵In NMR スペクトルから ¹¹⁵In の *e*²*Qq/h* とその主軸方向が決定した。さらにそのスペクトルの特徴からこの結晶が立方晶系ではなく菱面体晶系であることを示唆し、リードベルド解析からの空間群 *R-3m* を支持した。現在のところどのような条件でカチオンの占有サイトに秩序が発達したのかは不明である。

一方、この単結晶を粉末にして ¹¹⁵In NMR を測定すると、スペクトルが幅広く分布するため感度が低下し観測できなかったが、Fig. 9 に示すように超イオン伝導相に転移した 330K 以上では新たな位置に ¹¹⁵In NMR が観測でき、そ

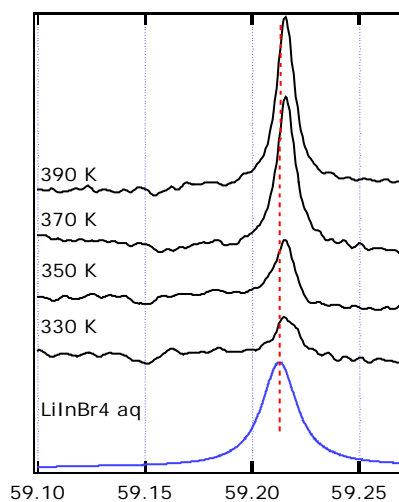


Fig. 9 ¹¹⁵In NMR for LiInBr₄ as a function of temperature together with that of the aqueous solution.

の強度は温度の上昇と共に増加した。粉末でも観測できることから、核四極効果のない対称性の高い位置に存在する In^{3+} と考えられる。新たに出てきたスペクトルは本来空であった臭化物イオンによる八面体間隙の In^{3+} と考えている。このサイトは間隙が広く本来のコンパクトな八面体間隙サイトの信号に比べ高周波側にシフトしているものと考えられる。また超イオン伝導相では周辺に存在する Li^+ の活発な拡散により核四極効果が消失しシャープな信号が観測できたものと考えている。この ^{115}In NMR の化学シフトは後で述べる LiBr に InBr_3 を固溶させた ^{115}In NMR のスペクトルとよく一致しており、共に臭化物イオンの八面体間隙に存在する In^{3+} のスペクトルであると帰属した。

一方 ^7Li NMR では Fig. 10 に示すように超イオン伝導相への相転移温度で急激な線形の変化はなく、中央に僅かに尖鋭化した成分が現れる程度であった。温度上昇に伴いブロードな成分とシャープな成分が融合し、390K では完全に尖鋭化している。リチウムサイト間の化学交換が示唆された。これらのスペクトルの温度変化は、転移直後では全ての Li^+ がイオン伝導に寄与するのではなく、一部の Li^+ のみがイオン伝導に適した層に存在するものと考えられる。Fig. 8 に示したように LiInBr_4 の構造には In^{3+} で占有されたコンパクトな層と比較的広がった空の八面体間隙で形成された層が交互に存在するため、後者の層にある Li^+ のみがイオン伝導に寄与するものと考えられる。

3.3 LiBr 、 Li_3InBr_6 、 LiInBr_4 の構造の類似性

これらの構造はそれらの組成が大きく変化しているにもかかわらず臭化物イオンによる立方最密充填が基本となっている。最大の違いはカチオンの占有するサイトの規則性

や空孔の割合である。これらの構造の類似性は岩塩型構造の LiBr に電気的中性の条件 $3\text{Li}^+ = \text{In}^{3+} + 2\text{□}$ を満たし In^{3+} が固溶する可能性を示唆している。

3.4 固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x/3\text{Br}$ の合成と評価

そこで固溶体が $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x/3\text{Br}$ で表現できるものと仮定して、 LiBr への InBr_3 の固溶を試みた。 $x = 0.1$ と 0.25 の試料を調製し X 線回折パターンを LiBr やスピネル型 LiInBr_4 と比較した。固溶体試料は LiInBr_4 などと同様、310K 付近に熱異常が観測されたため、粉末 X 線回折は試料を一旦 330K に過熱し冷却後室温で測定した。 $x = 0.1$ の試料ではそのパターンは LiBr とほとんど変化がなく、格子定数がわずかに減少するのみであった。この減少傾向はスピネルの格子定数から予想される方向と矛盾しない。しかしながら、 In^{3+} が Li^+ のサイトを置換しているかどうかの判断は X 線回折現象では確実ではなかった。一方、これら固溶体に対する ^{115}In NMR の測定は In^{3+} が LiBr の格子に取り込まれていることを示唆するスペクトルを与えた。このスペクトルの化学シフトは試料が融解した状態や試料の水溶液のスペクトルとは異なっていた。 LiInBr_4 と同様、室温では ^{115}In NMR は観測できなかった。これは周辺に不規則に存在する空孔のため In^{3+} 周辺の球対称が低下しているためである。乱れによる四極子効果でスペクトルは観測できないが、 Li^+ の拡散が活発な高温相では、時間平均として In^{3+} の環境が球対称となり、シャープな信号が検出できたと考えている。予備的な導電率測定によると LiInBr_4 等と同様に 310K 付近で超イオン伝導相に転移する傾向を示したが、今後より完全な試料と測定環境で再確認する予定である。

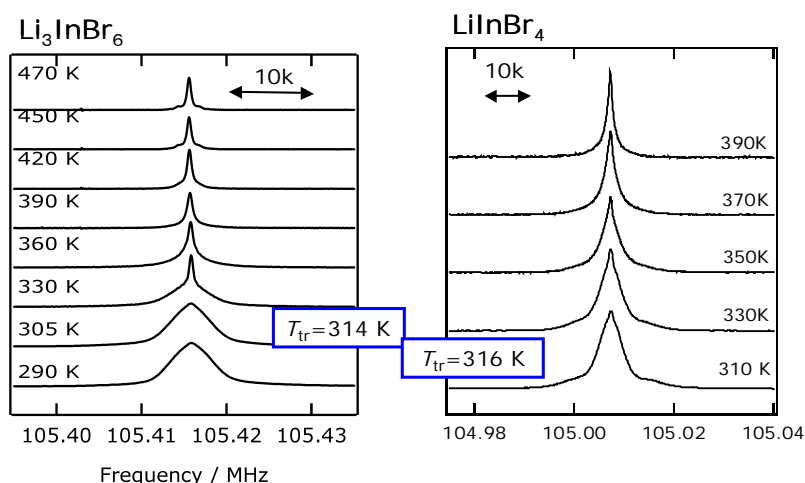


Fig. 10 ^7Li NMR for LiInBr_4 as a function of temperature together with Li_3InBr_6 .

4. 結論と今後の課題

固体のもつ機能の一つとしてイオン伝導性があり、燃料電池やリチウム二次電池の固体電解質としてその開発が注目されている。岩塩型構造をもつLiBrをInBr₃で複塩化し、315K程度の低温で超イオン伝導相に転移するLi₃InBr₆とLiInBr₄を見出した。リードベンド解析の結果、これらは岩塩型構造におけるカチオンサイトを三価のIn³⁺と空孔で置換した欠陥型の岩塩型構造であることが明らかとなった。この構造上の特徴は連続固溶体Li_{1-x}In_{x/3}Brの可能性を示唆し、より低温での超イオン伝導性の発現が期待される。今後は関連化合物の合成およびより信頼性の高い導電率測定から新規イオン伝導体の開発をめざす。

参考文献

- [1] H.D. Lutz, W. Schmidt and H.J. Steiner, *Z. anorg. allg. Chem.*, **604**, 39 (1991).
- [2] R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, C. Cros, W. Gang, and P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1052 (1986).
- [3] Y. Tomita, A. Fujii, H. Ohki, K. Yamada, and T. Okuda, *Chem. Lett.*, **1998**, 223.
- [4] K. Yamada, K. Iwaki, T. Okuda, and Y. Tomita, in "Solid State Ionics: Trends in the new millennium", ed. by B.V.R. Chowdari, S.R.S. Prabaharan, M. Yahaya, and I.A. Talib, World Scientific, Singapore (2002), pp. 621.
- [5] K. Yamada, K. Kumano and T. Okuda, *Solid State Ionics*, **177**, 1691 (2006).
- [6] K. Yamada, *J. Soc. Inorg. Materilas, Japan*, **14**, 171 (2007).

No. 0620

Explore of the Lithium Ion Conductor Having Spinel Structure

Koji Yamada

Applied Molecular Chemistry
College of Industrial Technology, Nihon University
Izumi-cho 1-2-1, Narashino, Chiba 275-8575, JAPAN

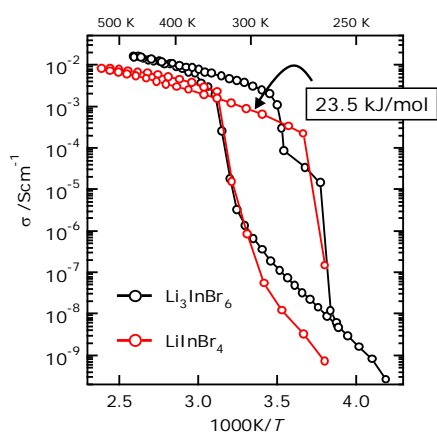
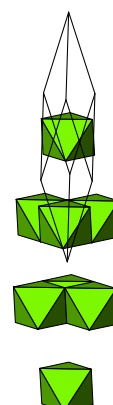
Summary

Ionic conductivity of solid is one of the most promising subject for the development of fuel cell and lithium-ion secondary batteries. Although ionic conductivity of solid is lower than the liquid state, solid electrolytes are expected to be advance materials for these electrochemical devices.

We have reported superionic phase transition for Li_3InBr_6 . A quite similar superionic phase transition was observed for LiInBr_4 . (Fig. 1) The Rietveld analysis on LiInBr_4 suggested that the crystal belong to a cubic spinel structure with a space group $Fd\bar{3}m$ or a trigonal structure with space group $R\bar{3}m$. Fig. 2 shows structural model with a space group $R\bar{3}m$. The octahedron corresponds to an InBr_6 unit in which In^{3+} occupies one half. This structure could be also described as a defect NaCl structure, because bromide ions keep a cubic closest packing similar to LiBr. Therefore, we have planed to synthesize a solid-solution between LiBr and InBr_3 according to the following equation,



The synthesized $\text{Li}_{1-x}\text{In}_{x/3}\text{Br}$ ($x = 0.1$) showed a quite similar X-ray powder pattern above 330 K to that of LiBr, suggesting a formation of the homogenous solid-solution. Preliminary conductivity measurement supported a superionic character of this material above 330 K. ^{115}In NMR supported the incorporation of In^{3+} into a rock salt structure.

Fig.1 Conductivity of LiInBr_4 together with Li_3InBr_6 .Fig. 2 Crystal structure of LiInBr_4 .