

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630271

研究課題名(和文) マクロテトラヘドラルクラスター骨格を利用した新奇なリチウムイオン伝導体

研究課題名(英文) Materials design for novel lithium ion conductor using macro-tetrahedron cluster

研究代表者

滝沢 博胤 (Hirotsugu, Takizawa)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90226960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超高压力反応場を用いてLi-B-S系、マイクロ波反応場を用いてLi-Sn-O系新規Liイオン伝導性化合物を探索した。高圧合成法により新規相Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の詳細な合成条件および結晶学的データの取得、およびマイクロ波合成法により新規相Li<sub>4</sub>xSn<sub>4</sub>-xO<sub>8</sub>の合成に成功した。Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は単斜晶系の骨格構造がBS<sub>4</sub>面体の連結によって構成されており、一次元チャンネル内にLiイオンが配置していることが明らかとなった。また、Li<sub>4</sub>xSn<sub>4</sub>-xO<sub>8</sub>はラムスデライト構造を有し、一次元チャンネル内にLiイオンが配置していた。

研究成果の概要(英文)：Novel lithium ion conductor of Li-B-S system and Li-Sn-O system were investigated using high-pressure synthesis and microwave synthesis method. New Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub> phase was obtained at 3 ~ 6 GPa and 600-1000 and their crystal structure was analyzed. Novel Li<sub>4</sub>xSn<sub>4</sub>-xO<sub>8</sub> was synthesized by microwave irradiation. Structural analysis and ion conductivity of Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and Li<sub>4</sub>xSn<sub>4</sub>-xO<sub>8</sub> strongly suggest that that are candidate materials for Li-ion conductor.

研究分野：材料科学

キーワード：固体電解質 高圧合成 共有結合性結晶 リチウムイオン伝導体 チャンネル構造

## 1. 研究開始当初の背景

電気自動車やプラグインハイブリッド自動車、スマートグリッドが社会に浸透するための鍵を握るデバイスが、電気を蓄える電池である。Li イオン二次電池はエネルギー密度が他の電池と比較して高く、注目を集めている。今後はその容量・コスト・安全性のいずれの面でも、現在の Li イオン電池を越える次世代の電池の開発が喫緊の課題となっている。

現在の Li イオン電池には電解質として可燃性有機電解液が用いられているため、短絡による発火等の危険性から安全装置が必須となる。この安全性の課題を解決する方法として、全固体 Li イオン電池が注目されている。しかし、固体中では液体中に比べてイオンが動きにくいいため、一般に固体電解質のイオン導電率は液体電解質に比べ著しく小さく、実用電池への応用は困難とされてきた。

無機結晶系固体材料においては、特性改善や物質探索の指針として構造的視点が最も重要である。イオン伝導性固体材料の多くが固体格子中に 1~3 次元の剛直な共有結合フレームワークを持ち、そのフレームワークが形成する空隙に易動性 Li イオンが配置した結晶構造を持つ。この空隙が Li イオンの伝導経路となる事でイオン伝導性が発現する。Li イオン伝導材料の設計指針として、分極率の高い元素で共有結合フレームワークを構成し、その空隙になるべく配位数の小さい Li が存在する結晶構造が理想である。

## 2. 研究の目的

固体結晶母格子中で高い Li イオン移動度を実現するためには、剛直な共有結合骨格からなる 3 次元チャンネル構造内の空隙に、可動性 Li イオンを配置した固体構造の実現が理想である。電気陰性度の小さなホウ素と硫黄の組み合わせは、共有結合によって BS<sub>4</sub> 四面体が多段連結した macro-tetrahedron クラスタを形成し、そのクラスタ連結によって剛直構造の中にイオン伝導パスとなる 3 次元チャンネルを形成する。また、新規骨格構造の創製により新たな Li イオン伝導体の創製も可能となる。

本研究では、超高压力反応場を用いて Li-B-S 系、マイクロ波反応場を用いて Li-Sn-O 系新規 Li イオン伝導性化合物を探索した。本研究の推進により、母格子空隙への Li 挿入によって剛直な 3 次元空洞内に可動性カチオンを配置した新しい電池材料機能設計の指針を与えることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、2 年計画にて、剛直な 3 次元結晶空洞内に可動性 Li イオンを配置した新しい電池材料機能設計の指針を与えることを目的として、超高压力場およびマイクロ波反応場を利用した、結晶格子内空隙利用による機能設計を検討した。超高压合成法による

成分元素の直接反応、母格子への原子挿入反応をおよびマイクロ波反応場を利用した新材料創製を行った。具体的には、macro-tetrahedron クラスタユニットの連結からなる新規な共有結合性化合物群の創製、および結晶格子内の孤立間隙を利用した Li イオン配置による機能設計を検討項目とした。

材料合成に関する研究設備としては、研究代表者の研究室に既設のベルト型超高压合成装置および電磁界集中型 2.45 GHz マイクロ波照射装置を主要設備として用い、合成試料のキャラクタリゼーションには、研究室既設の X 線回折装置、熱分析装置、各種分光分析機器および物性評価装置を用いた。

## 4. 研究成果

(1) Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の合成および評価

## ① 徐冷速度・圧力・温度条件の最適化

Fig. 3-3 に Li<sub>2</sub>S / B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 1 / 1、圧力 5 GPa、温度 600 °C、反応時間 30 min とし、反応時間終了後冷却速度を変化させた試料の XRD パターンを示す。

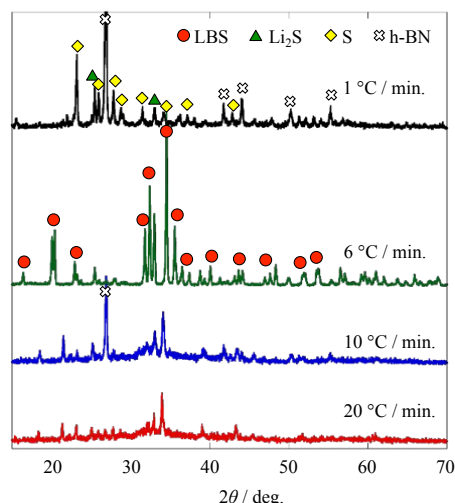


Fig. 1 各冷却速度で合成した試料の XRD 測定結果 (5 GPa, 600 °C, 30 min)

この結果、冷却速度 20 °C/min, 10 °C/min では、試料回収時に試料セルから混入した h-BN の有無を除いては同様の結晶性の悪いパターンを示した。またこれらのピークを詳細に帰属する事は困難であった。一方、冷却速度が 6 °C/min の試料では未知ピークパターンが得られた。このパターンには出発原料または酸化反応や加水分解によって生成すると考えられる H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> や LiBO<sub>2</sub> のピークが確認されず、また仕込み組成比 Li<sub>2</sub>S / B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 1 / 1 での Li-B-S 系化合物である LiBS<sub>2</sub> や LiBS<sub>2</sub>-II とは異なるパターンであることから新規化合物を合成できたものと判断した。以後この化合物を暫定的に LBS と呼称する。冷却速度が 1 °C/min の試料では試料セルから混入した h-BN、出発原料である Li<sub>2</sub>S、S のピークが見られた。これは冷却速度が極めて遅かったため、冷却過程で高压相が分解してしまった

ものだと考えられる。従って、冷却速度は早すぎても遅すぎても結晶性の良い新規物質 LBS を得る事は出来ない。圧力 5 GPa、温度 600 °C、反応時間 30 min の場合、冷却速度は 6 °C/min で最適であった。

次に、圧力変化、温度変化による XRD パターンの変化について検討した。Fig. 2 に圧力 3~5 GPa、温度 600 °C、Fig. 3 に圧力 3~6 GPa、温度 800 °C、Fig. 4 に圧力 3~6 GPa、温度 1000 °C で合成した試料の XRD パターンを示す。

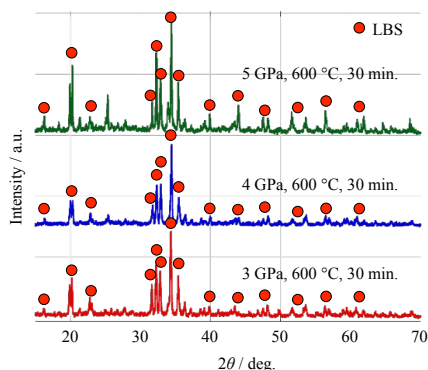


Fig. 2 各圧力で合成した試料の XRD 測定結果 (600 °C)

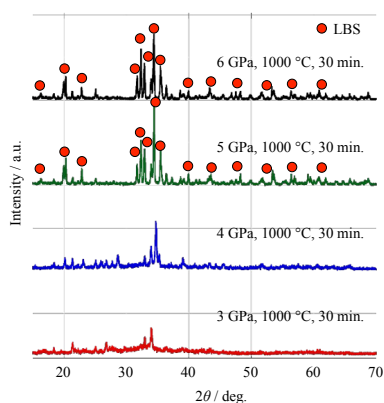


Fig. 3 各圧力で合成した試料の XRD 測定結果 (800 °C)

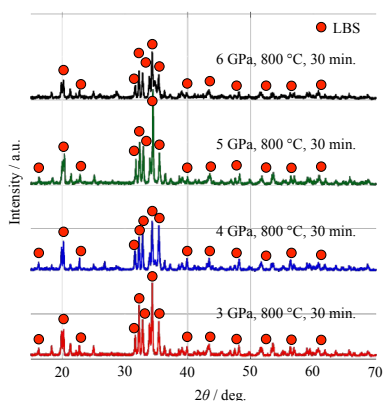


Fig. 4 各圧力で合成した試料の XRD 測定結果 (1000 °C)

この結果、1000 °C、3 GPa および 4 GPa では LBS のピークは見られず、その他の条件においては全て LBS 相が得られた。Fig. 3-10 から、1000 °C において圧力の減少に伴い結晶性が低下していることがわかる。これは、圧

力減少により反応系で液相となっている硫黄の熱対流および乱雑な熱運動が促進され結晶成長が阻害されたためだと考えられる。以上の結果から、反応温度 600~800 °C では少なくとも 3 GPa 以上の圧力で高压相である LBS の合成が可能であり、また反応温度の増加に伴い、LBS 合成に必要な圧力も増加する事がわかった。また、1200 °C においては非常に強い NaCl のピークが見られ、生成物ピークが認められなかった。これは 1200 °C では高压セルの NaCl が融解し、試料部に混入したものであると考えられる。以上の合成条件による LBS 相の P-T 生成ダイアグラムを Fig. 5 に示す。

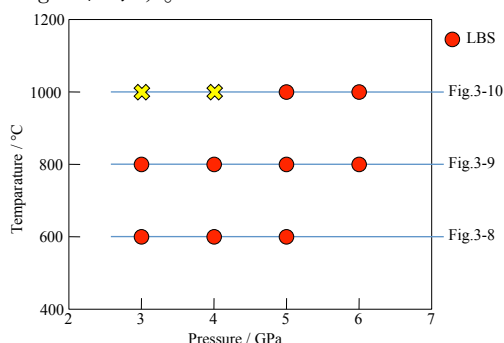


Fig. 5 本実験系の圧力-温度相図

## ②結晶構造解析

得られた XRD パターンに基づいて、類似する結晶構造を持つ化合物を探索したところ、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  が LBS と同型構造を有する可能性が高い事が示唆された。そこで、LBS が  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  と同様の空間群、原子座標を持つと仮定し、格子定数を算出したのちに XRD パターンのシミュレーションを行った。Fig. 6 に合成により得られた LBS の XRD パターンと  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の結晶構造データからシミュレーションを行った XRD パターンの比較を示す。

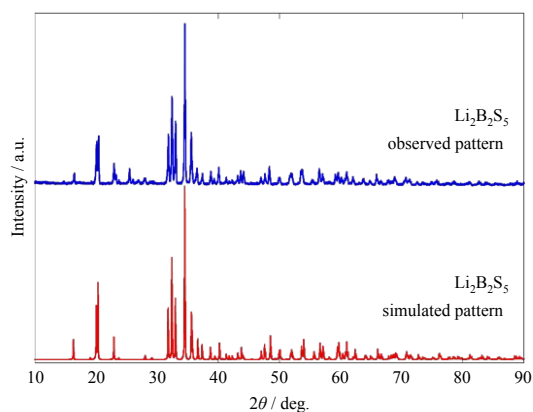


Fig. 6 測定した  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の XRD パターンと、シミュレーションによる  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の XRD パターン

この結果から、得られた LBS の XRD パターンと  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の結晶構造データからシミュレーションを行った XRD パターンが一致している事がわかる。したがって LBS は  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  と同型構造であると考えられる。したがって、

LBS の化学式は  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  と記述できる。また、その他の結晶構造データを Table 1 に、結晶構造を Fig. 7 に示す。

Table 1  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の結晶構造データ

Chemical formula	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$
Crystal System	monoclinic
Space Group	$C2/c$ (No.15)
$a$ (nm)	0.993
$b$ (nm)	0.503
$c$ (nm)	1.159
$\alpha$ (°)	90.0
$\beta$ (°)	110.5
$\gamma$ (°)	90.0
Formula Weight	195.8
Z	4
$V$ (Å <sup>3</sup> )	542.46
$D_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.398

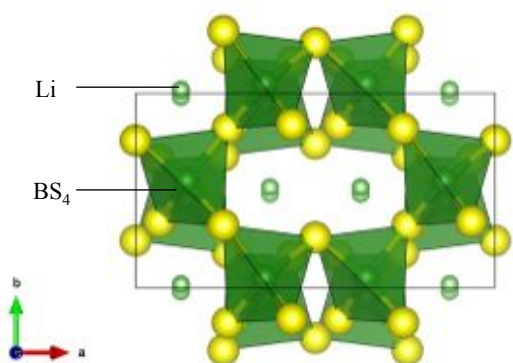


Fig. 7  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の結晶構造 ( $c$  軸方向)

なお、これらのデータの精密化を行う為に Rietveld 解析を試みたが、Fig. 5 でのシミュレーション結果と差異が認められるピーク ( $2\theta = 26^\circ$  付近のピーク)を除いて解析を行った場合でも十分な信頼値が得られる解析結果にならなかった。これは 3-1-4 で述べた通り、合成した試料が大気中で容易に分解する試料である為に、長時間を要する XRD 精密測定中に試料の分解が進み高角度側でのみ微弱な分解生成物のピークが現れてしまった事が要因として考えられる。

## (2) マイクロ波反応場を用いた Li-Sn-O 系新規 Li イオン伝導体の探索

### ① 合成条件の検討

仕込み組成を  $\text{Li} / \text{Sn} = 4 / 3$  とし、Li 源は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を用いた。この組成にて保持温度、保持時間を変化させ合成を行った。温度プロファイルは PID 制御により自動制御した。保持温度  $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  としたときは保持時間 5 min でのみ既知の物質に帰属できない未知ピークパターンの出現を確認した。これらを比較すると  $800^\circ\text{C}$  で保持を行った生成相よりも  $1000^\circ\text{C}$  で保持を行った生成相のほうが未知ピークの強度が強い事が確認できた。また、 $1200^\circ\text{C}$  で保持を行ったものは全ての保持時間で未知ピークが出現し、保持時間の増加に伴い未知ピークの強度が減少した。1 min としたものが最も未知ピークの強度が強いという結果となった。この未知ピークは

Li-Sn-O 系新規化合物相である可能性があるため、以後この相の単相生成を目指し合成条件の検討を行った。この Li-Sn-O 系新規化合物相と考えられる相を以後 LSO と記載する。

保持温度・保持時間を変化させた際、保持温度が高いほど LSO ピーク強度の増加が見られたため、LSO を高温域で生成する高温相であると考えた。保持時間の変化による生成相の差異は、LSO 生成反応が完了する時間と、冷却速度が関係している。保持時間が短いと LSO 生成反応が完了せず、安定に生成しやすい  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  と残存した原料  $\text{SnO}_2$  が得られる。また、保持時間が長いと加熱された試料からの伝熱によりアプリケーション内全体が昇温し、マイクロ波照射停止後も試料が冷却されにくく、高温相である LSO が分解し  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  になったと考えられる。そこで  $1300^\circ\text{C}$  で 10 min 保持を行い、マイクロ波照射停止後速やかに試料をアプリケーションから取り出し、水中に入れることで急冷を行った。

Li 源として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を使い、仕込み組成は  $\text{Li} / \text{Sn} = 4 / 3$  とし、反応終了後 XRD により相同定を行い、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  と  $\text{SnO}_2$  がどちらも存在する場合は粉碎・再成型し再度マイクロ波照射を行う事で多回合成を行った。 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  と  $\text{SnO}_2$  のどちらかの相が消失するまで多回合成を行い、最終的に  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  が残存した場合  $\text{SnO}_2$  を加え、 $\text{SnO}_2$  が残存した場合  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を加え多回合成を行った。これら添加量は反応時の Li 揮散量を考慮し追加したが、定量的な条件決定は困難であった。この作成方法にて LSO 単相の合成に成功した。この XRD パターンを Fig. 8 に示す。

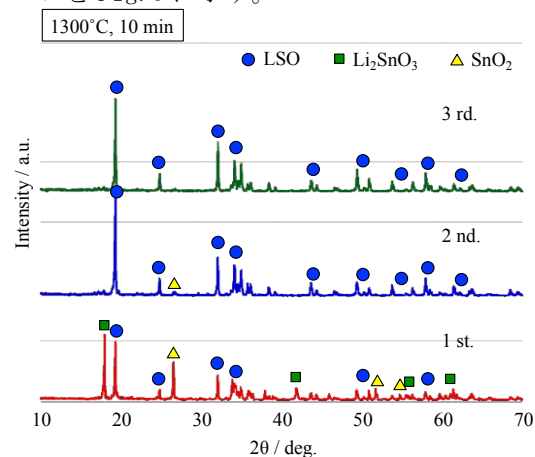


Fig. 8 多回合成試料の XRD パターン

### ② 結晶構造解析

得られた LSO 単相 XRD パターンに基づいて、類似する結晶構造を持つ化合物を探索したところ、 $\gamma\text{-MnO}_2$  (ramsdellite) が LSO と同型構造を有する可能性が高い事が示唆された。LSO が  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  と同様の空間群、原子座標を持つと仮定し、格子定数を算出した後に XRD パターンのシミュレーションを行った。Fig. 9 に合成により得られた LSO の XRD パターンと  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の結晶構造データからシミュレーションを行った XRD パターンの比較を示

す。

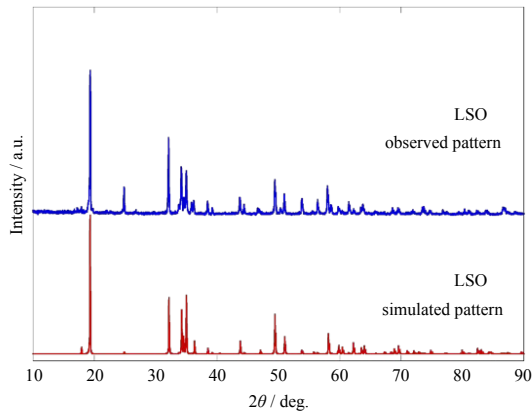


Fig. 9 測定した LSO の XRD パターンと、シミュレーションによる LSO の XRD パターン

この結果から、得られた LSO の XRD パターンと  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の結晶構造データからシミュレーションを行った XRD パターンが一致している事がわかる。したがって LSO は  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  と同様ラムスデライト型構造を持ち、 $b$  軸方向にイオン伝導経路となるトンネル骨格を形成することが考えられる。一方、本研究では Li の揮散により生成相を仕込み組成比どおりに制御することが困難であったため、詳細な組成決定を行う事ができなかった。LSO が以上の構造、組成をとると仮定した。以降、LSO を  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  と記述する。その結晶構造データを Table 2 に、結晶構造を Fig. 10 に示す。

Table 2  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  の結晶構造データ

Chemical formula	$\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$
Crystal System	orthorhombic
Space Group	$Pnma$ (No. 62)
$a$ (nm)	0.9865
$b$ (nm)	0.3092
$c$ (nm)	0.5150
$\alpha$ (°)	90.0
$\beta$ (°)	90.0
$\gamma$ (°)	90.0
$Z$	1
$V$ (Å <sup>3</sup> )	157.09

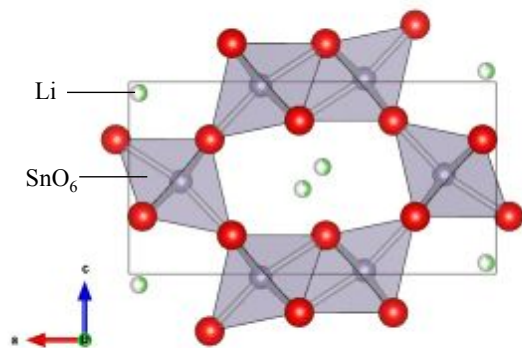


Fig. 10  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  の結晶構造 ( $b$  軸方向)  
なお、これらのデータの精密化を行うために Rietveld 解析を試みたが、微量に残存する  $\text{SnO}_2$  との多相解析を行った場合でも十分な信頼値が得られる解析結果にならなかった ( $S = 2.8$ )。これは、Li が軽元素である事に加え、

vacancy 量が多い事や、マイクロ波照射により試料が配向している可能性があることが考えられる。

## ②イオン伝導度測定

マイクロ波焼結および電気炉焼結を行った試料に対してイオン伝導度測定を行った。Fig. 11 にマイクロ波焼結試料と電気炉焼結試料のイオン伝導度のアレニウスプロットをそれぞれ示す。

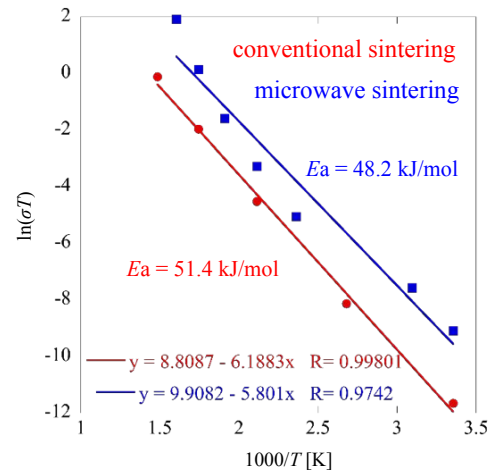


Fig. 11 焼結後  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  試料におけるリチウムイオン伝導度のアレニウスプロット

この結果から、活性化エネルギーがほぼ同等であることから、イオン伝導に寄与している物質はどちらも  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  であると言える。室温でのイオン伝導度はマイクロ波焼結試料で  $3.75 \times 10^{-7}$  S/cm、電気炉焼結試料で  $2.90 \times 10^{-8}$  S/cm となり、 $300^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度はマイクロ波焼結試料で  $2.00 \times 10^{-3}$  S/cm、電気炉焼結試料で  $2.42 \times 10^{-4}$  S/cm となった。4-3-2 で示したようにマイクロ波焼結試料では  $\text{SnO}_2$  の混在により  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  純度が低いながらも 10 倍高いイオン伝導度を示した。これはマイクロ波焼結の固相拡散促進効果が顕著に現れたものだと考えられる。特に  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  構造中で Sn-O 骨格よりも可動性 Li のほうがマイクロ波と強く相互作用し、その結果骨格内 Li の拡散方向、すなわちイオン伝導経路に沿って結晶成長が促進し、良好なイオン伝導パスが形成された可能性が考えられる。

## (3)まとめ

本研究では、新規なりチウムイオン伝導体の合成において、高圧合成法における新規相  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  の詳細な合成条件および結晶学的データの取得を、およびマイクロ波合成法により新規相  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  の合成に成功した。 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  は単斜晶系の骨格構造が BS4 面体の連結によって構成されており、一次元チャンネル内に Li イオンが配置していることが明らかとなった。また、 $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{4-x}\text{O}_8$  はラムスデライト構造を有し、一次元チャンネル内に Li イオンが配置していた。

以上より、Li-B-S 系の高压合成および Li-Sn-O 系のマイクロ波合成により、剛直な 3 次元空洞内に可動性 Li イオンを配置した新しい電池材料設計の指針を見いだすことができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

①浅利祐介、川治純、藤枝正、林大和、滝澤博胤、第一原理計算による固体電解質  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$  におけるナトリウムイオン拡散解析、電気化学会、2014 年 9 月 27 日、北海道大学、札幌市

②浅利祐介、川治純、藤枝正、林大和、滝澤博胤、固体電解質  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$  におけるイオン拡散の第一原理計算、応用物理学会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学、札幌市

③Y. Nakatani, Y. Hayashi, J. Fukushima, H. Takizawa, Synthesis and characterization of new Li ion conductive Li-Sn-O compounds, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013 年 9 月 28 日～2013 年 9 月 30 日、東北大学、仙台市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

滝澤 博胤 (TAKIZAWA, HIROTSUGU)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90226960

##### (2) 研究分担者

なし

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

なし

研究者番号：