錯体水素化物の次世代全固体電池への実装:

高エネルギー密度化のための基礎的検討

宇根本 篤*

1. はじめに

リチウムイオン電池は、他の蓄電デバイスと比較して高い エネルギー密度を有しており、携帯用途や自動車など幅広い 分野において応用が展開されている.携帯機器の消費電力の 劇的な上昇、移動体航続距離の長距離化、再生可能エネルギ ーの有効利用などの要請を背景に、蓄電デバイス技術にかか る期待は高まる一方である.とりわけ、蓄電デバイスの重要 な技術課題が、そのエネルギー密度の向上である.これを達 成するためには、既存のデバイスコンセプトの延長線上にな い、新しい電池の開発が強く望まれている.この候補のひと つが全固体リチウム硫黄電池である⁽¹⁾⁻⁽³⁾.

硫黄とリチウムは、以下の電気化学反応により放充電が進行する.

$S + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xS$ (1)

右への反応は放電を, 左への反応は充電をそれぞれ表す.反応電位は 2.2 V(vs. Li/Li⁺)と,従来のリチウムイオン電池で使用されている LiCoO₂ (3.9 V vs. Li/Li⁺⁽⁴⁾)や LiFePO₄ (3.4 V vs. Li/Li⁺⁽⁵⁾)と比較すると低いものの, Li_xS₂のxが0から2まで変化した場合,比容量(硫黄重量あたりの容量)は1672 mAh g⁻¹と既存の正極の130-170 mAh g⁻¹と比較すると10倍程度高い.このため,エネルギー密度を飛躍的に向上できる可能性がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾.また,固体電解質を使用することにより,電池素子を電池パック内で多積層したバイポーラ構造化といった柔軟なデバイス設計が可能になる⁽⁶⁾.これによって,使用部材を減らすことができるため,結果としてエネルギー密度向上に寄与する.

硫黄とリチウムの反応生成物であるリチウム多硫化物(リ チウムポリスルフィド)は有機溶媒へ可溶である⁽⁷⁾⁽⁸⁾.した がって, 電解質として有機電解液を使用する既存の電池系に 適用した場合、このリチウムポリスルフィドが電解質へ溶出 する活物質の損失や負極の腐食などを引き起こし、電池の安 定動作を阻害する(7)(8). このため、繰り返し動作が可能な電 解質の探索⁽³⁾や,電極の表面修飾法の開発⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾がすすめら れている.これらの手法のうち、電解質を液体から固体に置 き換えることで硫黄正極の溶出を防ぐのもひとつの手段であ る(11)(12).高エネルギー密度化の観点から、硫黄正極と金属 リチウム負極の併用が望ましい.しかしながら、金属リチウ ム負極に対して安定であり、電池動作に必要な 10⁻³ S cm⁻¹ 以上の高いリチウムイオン伝導率を有する固体電解質はごく 一部である⁽¹³⁾.したがって,これまで広く検討がすすめら れてきた酸化物や硫化物とは異なるイオン伝導メカニズム, 電気化学的・熱力学的安定性を持ち、電池用固体電解質とし ての取り扱いが容易である,新しい固体電解質群の開拓が望 まれている.

筆者らのグループではこれまで、水素をその結晶構造内に 高濃度で含む材料である「錯体水素化物」がもつ、エネルギ ー材料としての高い機能性に先駆けて着目し、一連の材料の 基礎物性評価や新規材料の開発に取り組んできた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾. 錯体水素化物は一般に、 $M(M'H_n)$ で表すことができる。Mは Li⁺ や Na⁺, Mg²⁺ といった金属カチオンを、($M'H_n$)は [BH₄]⁻ や[NH₂]⁻、[AlH₄]⁻、[AlH₆]³⁻ といった錯イオン をそれぞれ表す。錯イオンでは、B や N, Al といった中心元 素と水素が強く共有結合しており、これと金属カチオンがイ オン結合して結晶を形成している。

* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR)(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1),(現)㈱日立製作所

Complex Hydride Electrolytes for All-solid-state Lithium Rechargeable Batteries; Atsushi Unemoto (WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai. *Current affiliation: Research and Development Group, Hitachi Ltd., Hitachi)

Keywords: complex hydride, solid-state electrolyte, lithium-sulfur battery, all-solid-state battery 2017年2月6日受理[doi:10.2320/materia.56.354]



図1 LiBH₄の結晶構造: (a)低温相(S.G.: Pnma)およ び(b)高温相(S.G.: P6₃mc)⁽¹⁸⁾. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaAより許可を得て転載 (2014)⁽¹⁵⁾.

代表的な錯体水素化物である水素化ホウ素リチウム LiBH₄は、室温では斜方晶(図1(a))をとるが、昇温に伴っ て390 K付近で六方晶(図1(b))へ構造相転移する⁽¹⁸⁾.2007 年に、Matsuoらによって、この高温相(六方晶)が10⁻³ S cm⁻¹を上回る高いリチウムイオン伝導率を有することを見 出して以来⁽¹⁹⁾、これまでにさまざまな組成の錯体水素化物 系リチウムイオン伝導体やナトリウムイオン伝導 体⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、マグネシウムイオン伝導体⁽²⁰⁾が開発されてき た、錯体水素化物固体電解質の電池応用には、以下の利点が ある⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾.

- 軽量である.構成元素に軽元素を選ぶことができる.
 このため、代表的な重量密度が1gcm⁻³と、従来の 酸化物や硫化物固体電解質と比較して小さい.
- (2) 金属電極が適用できる. 錯体水素化物固体電解質は還 元力が強いため、卑な酸化還元電位を有する高活性な 金属リチウム電極や金属ナトリウム電極に対して安定 である.
- (3) 高電位動作可能な電池が作製できる.適切な電極と電 解質界面を設計することにより、LiCoO₂などの4V 級正極が適用できる.
- (4) 熱的安定性に優れる.結晶構造中の水素は中心元素と の強い共有結合により安定化されており,例えば LiBH₄は150℃といった高温でも熱分解しない.
- (5) 加工性に優れる. 錯体水素化物は"ロウ"のように柔 らかいため,室温での一軸加圧のみで電池が作製でき る.

最近では、LiBH₄固体電解質,金属リチウム負極を使用 した全固体リチウムイオン電池への実装例⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁸⁾や,電 池の繰り返し動作を促す,電極と電解質の安定界面形成過程 についての報告がなされる⁽²⁵⁾など,錯体水素化物固体電解 質を利用した蓄電デバイスの研究開発が加速されており,注 目度が高まっている.

本稿では、これらの報告のうち、著者らのグループでの研 究開発の取り組みのひとつである、高エネルギー密度型全固 体リチウム硫黄電池に関する最近の研究開発の取り組みについて述べる.

2. 高エネルギー密度型全固体リチウム硫黄電池の開発

LiBH₄は種々の化学プロセスにおいて還元剤として用い られるように還元力が強い. このため, 最も卑な電位を有す る金属リチウムと安定な界面を形成することができる.一方, LiCoO₂といった4V級の高電位正極と組み合わせた電池構 成では,充電中にLiCoO₂とLiBH₄が反応して繰り返し電 池動作を阻害することが報告されている(21)(22).この課題に 対しては、例えば LiNbO3 といった固体電解質を nm オーダ ーでコーティングして直接接触を避けることにより、繰り返 し動作が可能となることが報告されている(21)(22).この知見 を手掛かりに、筆者らのグループでは、比較的反応電位の低 い TiS₂ 正極 (~2.5 V vs. Li/Li⁺⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾)の適用を着想した. LiBH₄固体電解質を併用する本電池構成では、TiS₂正極と LiBH₄固体電解質界面が安定化され,既報のような表面コ ーティングを施すことなく、少なくとも300回の繰り返し電 池動作が可能であることを報告した. この安定界面形成メカ ニズムについての検討は既報を参考にされたい⁽²⁵⁾.

硫黄正極の平均放電電位は 2.2 V (vs. Li/Li⁺⁽¹⁾⁻⁽³⁾)と低い ため、LiBH4 固体電解質と金属リチウム負極を組み合わせ ることにより、電池の高エネルギー密度化が達成可能である と考えた. 硫黄は絶縁体であるため, 電極活性が極めて低 い. この課題を解決するためには、不足している電子導電率 を補うための適切な炭素材料の選定、およびこの導電助剤と 硫黄を均一に複合化する手法が必要である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.これを実 現する方法として、メカニカルミリングによる硫黄と炭素複 合体の作製を試みた.ボールと容器との高速回転による衝突 で資料の粉砕を繰り返して微粒子化する一方、硫黄と炭素が 均一に混合されることにより、両者が相互に高分散されるこ とで, 硫黄と炭素の高密度界面が導入された複合体が得られ ると期待した. 導電助剤にはケッチェンブラックと活性炭 (Maxsorb®)を利用した. 前者は電子導電率が高く,後者は 比表面積が大きな材料である. これらの混合導電助剤と硫黄 をメカニカルミリング処理することにより、効率的に硫黄と 導電助剤の界面量を増やし、電子導電率が補えると考えた.

作製した全固体リチウム硫黄電池の写真を図2に示した. 硫黄を含み、厚みのある正極層であっても、硫黄正極との電 池反応を促して高容量化するため、硫黄と炭素の複合体と固 体電解質LiBH4の粉末を混合して接触面積を増やしてい る.このような正極層と固体電解質LiBH4の粉末を、室温 で一軸加圧して二層からなるディスクを得たのち、正極層の 反対側に金属リチウム負極を配置することで単セルとした.

正極層断面の電解放射型走査電子顕微鏡像と,硫黄と炭素 の分布をそれぞれ図3に示した.メカニカルミリング処理し た硫黄と炭素の複合体では,単一の硫黄--炭素複合粒子内部 で両者のシグナルが均一に得られた.このことは,メカニカ ルミリング処理によって得られた複合体が,硫黄と炭素それ ぞれが数10から数100マイクロメートルオーダーの粒子から なる出発原料の単純な混合物になっているのではなく,両成 分がナノメートルスケールで均一に高分散しており,これに よって接触界面が高密度で導入されていることを示してい る.このような高密度接触界面が複合体粉末表面へ露出して おり,後に変形しやすい LiBH₄ と混合,加圧することによ



 図2 作製したバルク型全固体リチウム硫黄電池の写 真. セル構成を明確にするため、リチウム負極 の一部を意図的にはく離している. AIP Publishing LLCより、許可を得て転載(2014)⁽²⁶⁾.



図3 正極層断面の(a)電解放射型走査電子顕微鏡像 と、(b)硫黄および(c)炭素の元素分布.(b)およ び(c)からは、単一の硫黄一炭素複合粒子内部で 両者のシグナルが均一に得られた.このこと は、硫黄と炭素の両成分が均一に高分散してお り、これによって接触界面が高密度で導入され ていることを示唆している.AIP Publishing LLCより、許可を得て転載(2014)⁽²⁶⁾. り強固に密着した,電荷移動を促す界面が形成されているこ とがわかった.このような界面が,厚みのある正極層内部で 三次元的に拡がっており,この結果として,電池反応のスム ーズな進行を促すものと期待される.

全固体リチウム硫黄電池の放充電プロファイルを図4(a) に示した.硫黄正極あたりの初回放電容量は1140 mAh g⁻¹ と,およそ70%の高い硫黄利用率が実現できた.また,20 回目の放電容量も800 mAh g⁻¹を超えており,繰り返し放 充電に対して安定に動作することがわかった.45回目の放 電時,放電プロファイルから見積もったエネルギー密度は, 硫黄正極あたり1400 Wh kg⁻¹を超えていた.この値は,従 来の電池で使用されている正極活物質と比較すると2~3 倍 程度の高い値である.

0.5C (~2.5 mA cm⁻²)で高速放電を行っても,放電容量 とエネルギー密度はそれぞれ 630 mAh g⁻¹ と 1110 Wh kg⁻¹ と依然,高い値であった(図 4(b)).このような高い値が達 成できたのは,正極層内部において,硫黄と炭素の複合体粒 子と LiBH₄ 固体電解質の間で良好な電荷移動界面が形成で きたこと,金属リチウム負極が使用できたことが要因である.

Maekawa らは、LiBH₄ とハロゲン化リチウム(LiI, LiBr および LiCl)からなる固溶体では、LiBH₄ 高温相が低温領域 でも安定化されることを報告している⁽³¹⁾.なかでも、比較 的酸化安定性に優れることが期待される LiBH₄-LiCl 系固体 電解質では、相転移温度が 373 K 付近まで低下して5× 10^{-4} S cm⁻¹程度のリチウムイオン伝導率を示す⁽³¹⁾⁽³²⁾.こ の固体電解質を使用することにより、373 K, 0.03C におい て、硫黄あたりの放電容量 1377 mAh g⁻¹ と高容量(エネル ギー密度は 2650 Wh kg⁻¹)を達成することができた⁽²⁷⁾.

以上のように,高いリチウムイオン伝導率を有し,金属リ チウム負極や硫黄--炭素複合体正極と電気化学的に安定な界 面を形成し,また,室温での加圧だけで電解質の緻密体や硫 黄--炭素複合体と密着した界面が導入可能なほどに塑性変形 性に優れる錯体水素化物固体電解質を使用することにより, 既存の材料系では実現しにくかった構成での電池が開発でき た.



 図4 バルク型全固体リチウム硫黄電池の放充電プロファイル. (a) 393 K にて 0.05 C (理論容量 1672 mAh g⁻¹を 基準とし,満充電に20時間要する電流値に相当)にて評価した.本電池構成での 0.05 C は電流密度 250 µA cm⁻² である. (b) 393 K にて 0.05-0.1 C で放電した.充電は常に 0.05 C で行った. AIP Publishing LLC よ り,許可を得て転載(2014)²⁶⁾.

筆者らのグループでは最近, closo-borane($[B_nH_n]^{2-}$, n = 6~12)や closo-carborane($[CB_{n-1}H_n]^{-}$)といったクラスタ ー型アニオンからなる錯体水素化物を第二世代の錯体水素化 物固体電解質として位置付け,探索をすすめている. この一 連の材料は, LiBH₄よりもイオン伝導率が高く, 相転移温 度が室温以下のものもある. 例えば, NaCB₉H₁₀は室温にお いて 3×10^{-2} S cm⁻¹と液体並みの高いイオン伝導率を有す ることを見出している⁽³³⁾. 錯体水素化物固体電解質の更な る探索に加え, この固体電解質群を使用することで, 高容量 かつ高入出力が可能な有機結晶系負極材料が見つかるな ど⁽³⁴⁾, 錯体水素化物を中心にその研究開発の裾野が拡がっ ている.

4. ま と め

本稿では、LiBH₄ 系固体電解質を使用した高エネルギー 密度型全固体リチウム硫黄電池について、筆者らの最近の報 告について述べた.全固体電池用電解質としての錯体水素化 物に対する期待は増す一方であり、今後のより一層の研究開 発が強く望まれる.

本研究は東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR)および東北大学金属材料研究所折茂研究室にて実施 された.本研究を遂行するにあたり,国内外の共同研究者各 位に感謝の意を表する.本研究は,日本学術振興会科学研究 費補助金・基盤研究(S)(課題番号:25220911),東北大学原 子分子材料科学高等研究機構・ターゲットプロジェクト4, 同金属材料研究所先端エネルギー材料理工共創研究センタ ー,および科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA)の支援を受けて実施した.ここに記して関係 各位に感謝の意を表する.

文 献

- (1) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwich and J.-M. Tarascon: Nat. Mater., 11(2012), 19–29.
- (2) Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo and L.-J. Wang: Angew. Chem. Int. Ed., 52(2013), 13186–13200.
- (3) S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe: Adv. Energ. Mater., 5(2015), 1500117.
- (4) T. Ohzuku and A. Ueda: J. Electrochem. Soc., **141**(1994), 2972–2977.
- (5) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough: J. Electrochem. Soc., 144(1997), 1188–1194.
- (6) Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno and M. Hirayama: Electrochemistry, 80(2012), 749–751.
- (7) S. S. Zhang: J. Power Sources, **231**(2013), 153–162.
- (8) Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge: J. Electrochem. Soc., 151 (2004), A1969–A1976.
- (9) X. Ji, K. T. Lee and L. F. Nazar: Nat. Mater., 8(2009), 500– 506.
- (10) X. Ji and L. F. Nazar: J. Mater. Chem., **20**(2010), 9821–9826.
- (11) M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Electrochem.

Commun., **22**(2012), 177–180.

- (12) M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi and R. Kanno: J. Power Sources, 222 (2013), 237–242.
- (13) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nat. Energy, 1(2016), 16030.
- (14) M. Matsuo and S. Orimo: Adv. Energy Mater., 1(2011), 161– 172.
- (15) A. Unemoto, M. Matsuo and S. Orimo: Adv. Funct. Mater., 24 (2014), 2267–2279.
- (16) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107** (2007), 4111–4132.
- (17) R. Mortadi and S. Orimo: Nat. Rev. Mater., 2(2016), 16091.
- (18) J.-P. Soulie, G. Genaudin, R. Cerny and K. Yvon: J. Alloy Compd., 346(2002), 200–205.
- (19) M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 224103.
- (20) S. Higashi, K. Miwa, M. Aoki and K. Takechi: Chem. Commun., 50(2014), 1320–1322.
- (21) K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa and J. Takamura: J. Power Sources, 226 (2013), 61–64.
- (22) K. Takahashi, H. Maekawa and H. Takamura: Solid State Ionics, **262**(2014), 179–182.
- (23) 宇根本 篤, 野上玄器, 田沢 勝, 谷口 貢, 折茂慎一:日本 金属学会誌, 80(2016), 720-725.
- (24) 鈴木渉平,吉田浩二,川治純,宇根本篤,折茂慎一:まて りあ,56(2017),76-78.
- (25) A. Unemoto, T. Ikeshoji, S. Yasaku, M. Matsuo, V. Stavila, T. J. Udovic and S. Orimo: Chem. Mater., 27 (2015), 5407–5416.
- (26) A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., 105 (2014), 083901.
- (27) A. Unemoto, C. Chen, Z. Wang, M. Matsuo, T. Ikeshoji and S. Orimo: Nanotechnology, 26 (2015), 254001.
- (28) A. Unemoto, K. Yoshida, T. Ikeshoji and S. Orimo: Mater. Trans., 57 (2016), 1639–1644.
- (29) M. S. Whittingham: Science, 192(1976), 1126-1127.
- (30) M. S. Whittingham: Prog. Solid State Chem., 12(1978), 41– 99.
- (31) H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi and S. Orimo: J. Am. Chem. Soc., 131 (2009), 894–895.
- (32) M. Matsuo, H. Takamura, H. Maekawa, H.-W. Li and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 084103.
- (33) W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A. A. Talin, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo and T. J. Udovic: Adv. Energy Mater., 6(2016), 1502237.
- (34) S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo and H. Isobe: Small, 12(2016), 3381–3387.



******* 東北大学大学院環境科学研究科 博士 2009年3月 後期3年の課程修了 博士(環境科学)学位 取得 2009年4月 東北大学大学院工学研究科 助教 2010年4月 東北大学多元物質科学研究所 助教 2013年4月 東北大学原子分子材料科学高等研究機 構(AIMR) 講師 2016年4月 ㈱日立製作所 研究員 専門分野:固体電気化学,エネルギーデバイス ◎錯体水素化物系超イオン伝導体をはじめとしたエネ ルギー貯蔵/変換デバイス用要素材料についての研 究開発に従事.現在では、産業界で電池材料/デバ イスの社会実装をめざして活動中. ****************