

# 水素化物を用いた新規固体電解質と 全固体二次電池の開発

吉田 浩 二<sup>1)</sup> 宇根本 篤<sup>1),\*\*</sup>  
大口 裕 之<sup>2)</sup> 折茂 慎 一<sup>2),\*\*</sup>

## 1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、近年、電気自動車やスマートグリッドなどの幅広い用途における電源としての応用が検討されており、高エネルギー密度化と安全性を両立した次世代型電池開発が日々進められている。そのような次世代型二次電池の一つが全固体リチウムイオン二次電池である<sup>(1)</sup>。

従来のリチウムイオン二次電池では正極、負極の間に Li 塩を溶解した有機電解液が充填されているのに対し、全固体電池では有機電解液の代わりに固体電解質が使用されている。可燃性有機電解液を使用しない全固体電池は、発火事故の危険性を低減することが可能である。加えて、電池全体での部材の削減や、有機電解液に対して可溶である高容量硫黄正極の適用などによる重量エネルギー密度の向上といった利点も有する<sup>(2)</sup>。そのため、全固体電池実現の鍵を握る固体電解質の開発が活発に行われており、これまでに酸化物系<sup>(3)</sup>、硫化物系<sup>(4)(5)</sup>などの無機材料の開発が多数報告されている。しかし、これらの固体電解質には一長一短がある。例えば、高い大気安定性を示す酸化物系材料は、変形性に乏しいため電池形成時の材料密着性が低く、粒界や界面での抵抗が高くなりがちである。また硫化物系材料は、高いイオン伝導性を有する一方で、大気に接触した際に有毒な硫化水素が発生するため、これを抑制する必要がある。これらは全固体電池の実用化に向けて解決すべき重要な課題であり、したがって既存の固体電解質の延長線上にない、新しい固体電解質群の開拓が求められている。

このような状況を受けて、著者らのグループでは、錯体水素化物系固体電解質の開発と、それらの全固体電池への応用について検討してきた。錯体水素化物は  $M(M'H_n)$  で表される材料であり、 $M$  は金属カチオンを、 $(M'H_n)$  は中心元素  $M'$  とそれを取り巻く水素が強く共有結合した錯イオンを表す<sup>(6)</sup>。錯イオンの中心元素としては、B や N などの非金属

元素以外に、Al や Ni, Fe などの金属元素が知られている。また、複数の金属カチオン、錯イオンを含有する結晶も存在するため、一連の材料群は、組成や構造の観点で多様性に富んでいる。

この錯体水素化物は、以前は主に水素貯蔵研究の対象であったが<sup>(6)</sup>、我々の研究グループが  $LiBH_4$  結晶中での高速リチウムイオン伝導を2007年に見出して以降<sup>(7)</sup>、固体電解質としての研究が盛んに行われるようになった。その結果、現在では、錯体水素化物系固体電解質は、硫化物系、酸化物系固体電解質に並ぶ有望な固体電解質材料として認識されつつある。

以下に、錯体水素化物の固体電解質としての優れた特徴を挙げる<sup>(8)(9)</sup>。

- 軽量である。代表的な錯体水素化物の重量密度は他の固体電解質と比較して1/2~1/5程度の  $1\text{ g cm}^{-3}$  である。
- 耐還元性に優れる。そのため活性が高く卑な電位を持つ Li や Na 金属電極に対して安定に存在し得る。
- 非常に変形しやすく加工性が高い。この材料特性により、密着性の高い活物質—固体電解質界面を形成して接触抵抗を低減することができる。

本稿では、我々が長年に渡って注力してきた  $LiBH_4$  と、近年開発を進めているクラスターアニオン型錯体水素化物それぞれについて、イオン伝導特性及び全固体電池への実装例を紹介する。

## 2. $LiBH_4$ のイオン伝導と全固体電池への実装

### (1) イオン伝導

代表的な錯体水素化物材料の一つである  $LiBH_4$  は、390 K 付近で構造相転移を示し、低温相である斜方晶構造から高温相である六方晶構造に変化する(図1)。この構造相転移に伴ってイオン伝導率は1000倍程度も増大し、393 Kで  $1 \times 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$  以上の高い伝導性を示す<sup>(7)</sup>。この伝導率増大メカニ

\* 東北大学金属材料研究所; 1) 研究支援者 2) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

\*\* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構; 1) 講師 2) 准教授 3) 教授

\*\*\* 株式会社日立製作所 研究開発グループ材料イノベーションセンタ; 1) 研究員

Complex Hydride as a Novel Solid Electrolyte and Its Application to an All-solid-state Battery; Koji Yoshida\*, Atsushi Unemoto\*\*\*\*, Hiroyuki Oguchi\*\* and Shin-ichi Orimo\*\*\* (\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*WPI-AIMR, Tohoku University, Sendai. \*\*\*Hitachi, Ltd., Hitachi)

Keywords: complex hydride, solid electrolyte, all-solid-state battery, lithium-ion battery, solid-state ionics

2017年3月14日受理[doi:10.2320/materia.56.448]

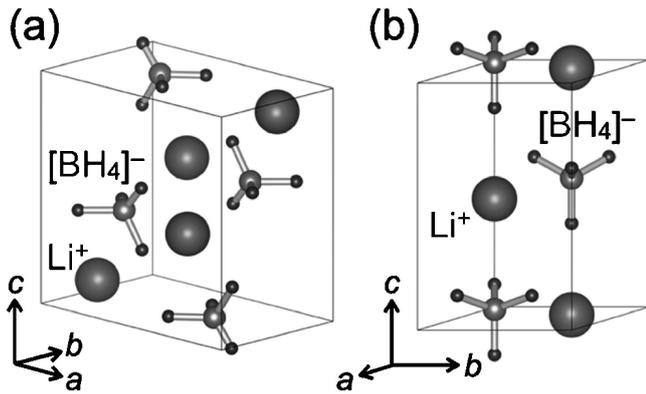


図1 LiBH<sub>4</sub>の結晶構造：(a)低温相(空間群：*Pnma*)および(b)高温相(空間群：*P6<sub>3</sub>mc*)。(John Wiley & Sons, Inc. より許可を得、文献(9)より転載)。

ズムを第一原理分子動力学計算によって検討したところ、高温相における[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>アニオンの高速自由回転に伴って準安定ナリチウムサイトが結晶中に導入され、これが新たなイオン伝導チャンネルを形成することで、伝導率が増大されることが明らかとなった<sup>(10)</sup>。加えてLiBH<sub>4</sub>は、価電子帯と伝導帯の間に7 eV以上の大きなバンドギャップを持つ絶縁体であることから、電子伝導性の寄与を無視できる。このため、リチウムイオンの輸率がほぼ1である、理想的なイオン伝導体であると言える。

さらに、ハロゲン化物や他の錯体水素化物などの固溶や複合化によって、LiBH<sub>4</sub>の伝導特性を向上させることが可能である。例えば、LiBH<sub>4</sub>にハロゲン化物であるLiIを添加すると、[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>アニオンの一部がヨウ化物イオンに置換され、高温相の安定温度領域が低温側に拡大する。その結果、LiIを25 mol%添加した3LiBH<sub>4</sub>-LiIでは、室温でも六方晶構造が安定化し、 $2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ という高いイオン伝導性を示す<sup>(8)</sup>。同様の伝導率増大はLiBH<sub>4</sub>-LiNH<sub>2</sub>-LiI擬三元系塩でも調査されており、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)、Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I等において、室温で $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の高い伝導率が発見されている<sup>(8)</sup>。また、錯体水素化物と硫化物系電解質とを組み合わせた固体電解質では、室温で $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の高い室温イオン伝導性が達成されている<sup>(11)</sup>。これらの研究成果を受けて、現在も、ハロゲン化物や錯体水素化物、および他の固体電解質材料との混合によるイオン伝導性制御を目指した研究が継続中である。

## (2) 全固体リチウムイオン二次電池への実装

LiBH<sub>4</sub>を中心とした錯体水素化物において優れたリチウムイオン伝導性を示す固体電解質が得られたことから、我々の研究グループでは、これらの固体電解質のバルク型全固体電池への実装をすすめている。バルク型電池では、正極活物質と固体電解質および導電助剤を混合することで、三次元的な活物質-電解質界面を形成することが可能であり、界面が平坦な薄膜型に比べてより多くの活物質を使用できるため、デバイスの高エネルギー密度化が期待できる。

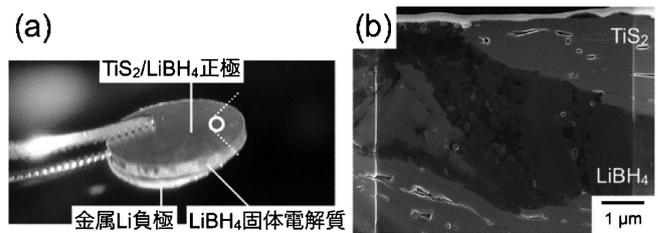
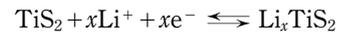


図2 (a)作製したバルク型全固体TiS<sub>2</sub>|LiBH<sub>4</sub>|Li電池の写真。セル構成を明確にするため、リチウム負極の一部を意図的に剥離。(b)正極層断面のFE-SEM像。(The American Chemical Societyより許可を得、文献(13)より転載)。

以下では、正極活物質としてTiS<sub>2</sub>を使用したバルク型全固体電池について紹介する。TiS<sub>2</sub>は、リチウム電池用正極活物質として広く検討されてきた層状化合物であり、その層間にリチウムを出し入れすることができる。このときの電池反応は、以下のよう表される<sup>(12)</sup>。



矢印の左方向が充電、右方向が放電反応に対応している。反応電位は2.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>であり、*x*が0から1まで変化するときの容量(理論容量)は239 mAhg<sup>-1</sup>と計算される。

我々が作製した、TiS<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub>複合正極、LiBH<sub>4</sub>固体電解質、Li負極からなる全固体電池の写真を図2(a)に示す。作製にあたっては、初めにTiS<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>の粉末を乳鉢で混合して複合正極粉末を作製し、次に、この複合正極粉末とLiBH<sub>4</sub>粉末を一軸加圧することにより、複合正極層とLiBH<sub>4</sub>層の2層からなる一体型ペレットを得た。最後に、LiBH<sub>4</sub>層の上に負極として金属リチウム箔を置くことで全固体電池を作製した<sup>(13)</sup>。

得られた全固体電池内部の微細構造を評価するために、一軸加圧後の正極層の断面を、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察した(図2(b))。試料の加工は収束イオンビームにて行った。正極層全体で空隙や剥離は観察されないことから、界面抵抗の低減に有効な、密に結着した電極-電解質界面の形成が示唆される。

120°C、充放電レート0.2C(5時間で充電が完了する速度：230 μAcm<sup>-2</sup>)で全固体電池の充放電測定を行ったところ<sup>(13)</sup>、300回以上の安定した充放電動作が達成された(図3)。2サイクル目の放電容量はTiS<sub>2</sub>理論容量の85%に相当する205 mAhg<sup>-1</sup>であり、300回サイクル後でもその88%の容量を維持していた。また、各サイクルの放電容量に対する充電容量の比であるクーロン効率は、2サイクル目以降ほぼ100%であった。このことから、サイクル動作中に顕著な副反応が起こっていないことがわかった。

この測定において、1サイクル目の放電容量はおおよそ80 mAhg<sup>-1</sup>と小さく、放電開始直後の電圧も2.1 Vと、TiS<sub>2</sub>活物質から想定される起電力2.5 Vよりも低い値を取るが、これは、TiS<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub>界面での固相反応の進行に起因すると考えられる。例えば、非水溶媒中のTiS<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>間

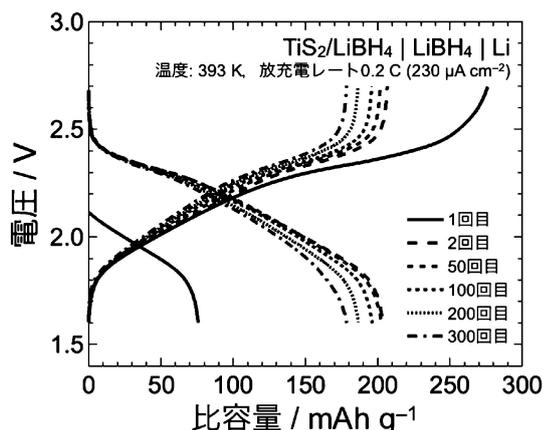
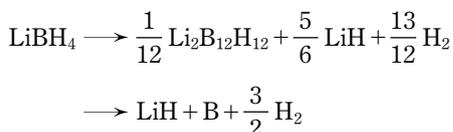


図3 LiBH<sub>4</sub>を用いて作製したバルク型全固体TiS<sub>2</sub>|LiBH<sub>4</sub>|Li電池の放電プロファイル。393 K, 0.2C (230 μAcm<sup>-2</sup>)にて評価。(The American Chemical Societyより許可を得、文献(13)より転載)。

では以下の反応の進行が報告されており<sup>(14)</sup>、本実験におけるTiS<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub>複合正極層内部でも、類似の反応によりLi<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>を形成(自己放電)していると推察される。



一方、この固相反応において、LiBH<sub>4</sub>側界面では以下に示すLiBH<sub>4</sub>の熱分解反応<sup>(6)</sup>と類似の反応が進行し、界面にLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を形成したと予想される。



第一原理分子動力学計算によると、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>はTiS<sub>2</sub>より高い平衡電位を持つことから(Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>: 4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, TiS<sub>2</sub>: 2.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、両者の間で固相反応は進行せず、ひとたび形成されたLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>は安定に存在し得る。加えて、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>は393 Kにおいて4 × 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>程度のイオン伝導率を示すことから、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>層の形成が安定した電荷移動を促し、電池の繰り返し動作を可能にした要因である可能性が高い<sup>(13)</sup>。

### 3. クラスタアニオン型錯体水素化物の開発

#### (1) イオン伝導

これまでに述べたLiBH<sub>4</sub>およびその固溶体に加えて、近年、[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>などのクラスタアニオンと呼ばれる錯イオンを有する錯体水素化物の高いイオン伝導特性と酸化耐性が明らかになっている。我々の研究グループではクラスタアニオンを有する錯体水素化物材料を第2世代固体電解質と位置づけて、材料探索と電池への実装を進めている。錯体水素化物を形成可能なクラスタアニオンの代表として、クロソボラン([B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>)<sup>(15)(16)</sup>やカルボラン([CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub>]<sup>-</sup>)<sup>(17)(18)</sup>がある(図4)。

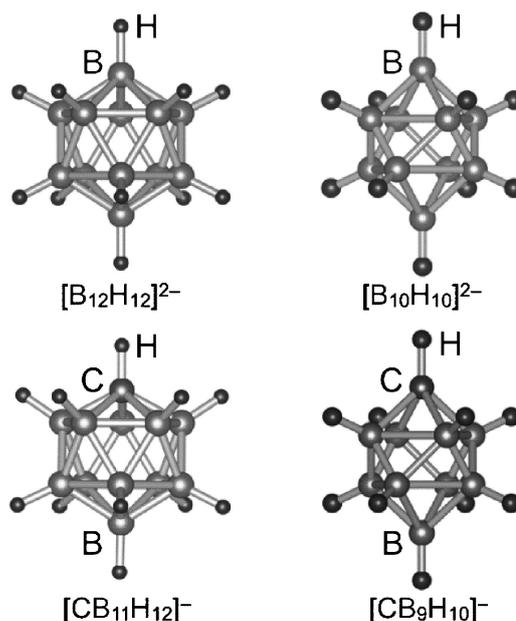


図4 さまざまなクラスタアニオンの組成と構造。イオン構造はVESTA<sup>(19)</sup>にて描いた。

クラスタアニオン型錯体水素化物の一つであるNa<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>では、550 Kを境として低温相である単斜晶から高温相である正方晶へと構造相転移する<sup>(15)</sup>。高温相では[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>が高速再配向する結果、[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>近傍に新たなナトリウムサイトが形成され、これが結晶中に三次元的なイオン輸送チャンネルを形成することで、Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub><sup>(4)</sup>やLi<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub><sup>(5)</sup>などの硫化物系固体電解質に匹敵する高いイオン伝導性を示す(図5, 6)。

クラスタアニオン型錯体水素化物の固体電解質応用を目指して、近年、高温相を室温付近で保持する研究が行われており、これまでに、①固体電解質粒子のナノ粒子化<sup>(21)</sup>および、②複数のクラスタアニオンの混在化<sup>(22)</sup>による高温相(高速イオン伝導相)の安定化が報告されている。松尾らは、長時間のメカニカルミリング処理によりナノ粒子化したNa<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>において、高温相構造が室温でも保持されることを見出した<sup>(21)</sup>。これにより、Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>低温相と比較して室温で1000倍程度高い2 × 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>という伝導率を得ることに成功している。またTangらは、結晶中に[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>と[CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>の2種類のカルボランが共存する錯体水素化物における高速イオン伝導相の安定化について報告しており、243 Kという低温で4 × 10<sup>-6</sup> Scm<sup>-1</sup>(Li)、5 × 10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>(Na)程度の高い伝導率を実現している<sup>(22)</sup>。

またHeらは、クロソボラン型錯体水素化物の新たな合成法としてメカニカルミリングを用いた固相合成法を提案しており<sup>(23)</sup>、合成したLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>について、298 Kにおいて、液相法により合成した試料と比較して2桁程度高い1 × 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>程度のイオン伝導率を報告している。この試料のNMR測定結果を見ると、[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>に加えて[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>が確認されることから、クラスタアニオンの混在化が伝導

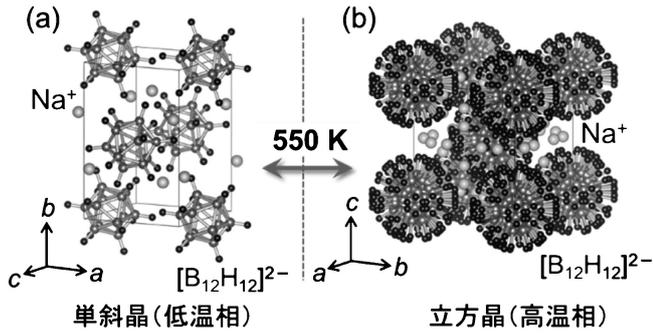


図5  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  の結晶構造: (a)低温相(空間群:  $P2_1/n$ )および(b)高温相(空間群:  $Im-3m$ )<sup>(20)</sup>. 結晶構造はVESTA<sup>(19)</sup>にて描いた. (b)では, サイト占有率が1以下のサイトも示した.

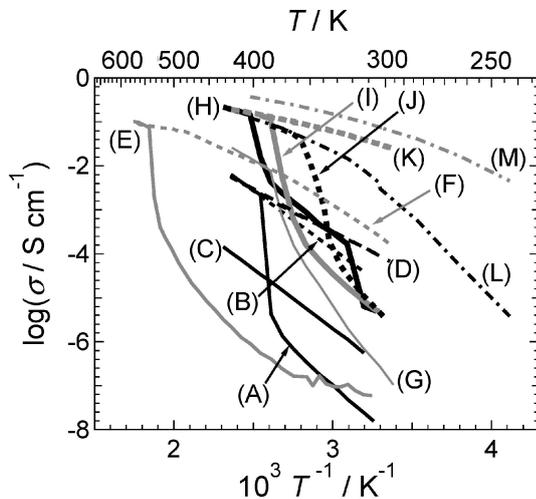


図6 クラスタアニオンを有する錯体水素化物系固体電解質のリチウムおよびナトリウムイオン伝導率:  
 (A)  $\text{LiBH}_4$ <sup>(7)</sup>, (B)  $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ <sup>(8)</sup>,  
 (C)  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ <sup>(24)</sup>, (D) 固相合成  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ <sup>(23)</sup>,  
 (E)  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ <sup>(15)</sup>,  
 (F) ナノ粒子化  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ <sup>(21)</sup>,  
 (G)  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ <sup>(16)</sup>, (H)  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ <sup>(17)</sup>,  
 (I)  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ <sup>(17)</sup>, (J)  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ <sup>(18)</sup>,  
 (K)  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ <sup>(18)</sup>,  
 (L)  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ <sup>(22)</sup>,  
 (M)  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ <sup>(22)</sup>.

率を増大させた要因であると推察される<sup>(23)</sup>.

## (2) 全固体電池への実装

我々の研究グループでは, クラスタアニオン型錯体水素化物固体電解質の全固体電池への実装も進めており,  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ <sup>(17)</sup>および固相合成  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  を用いたバルク型全固体電池について報告している<sup>(24)</sup>. すでに述べた通り, 固相合成により得られた  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  は低温領域でも高いイオン伝導率を示すことから, これを用いたバルク型全固体  $\text{TiS}_2|\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Li}$  電池では, 比較的室温に近い 333 K でも

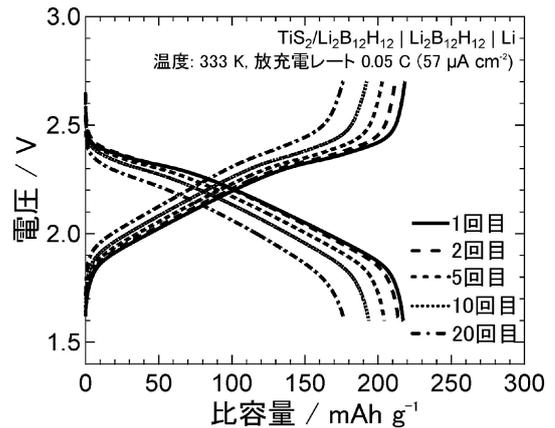


図7 固相法により合成した  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  を用いて作製したバルク型全固体  $\text{TiS}_2|\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Li}$  電池の放電プロファイル. 333 K, 0.05C ( $57 \mu\text{Acm}^{-2}$ )にて評価した. (公益社団法人日本金属学会より許可を得, 文献(24)より転載).

安定した電池動作が実現されている(図7). 初回放電容量は  $\text{TiS}_2$  正極理論容量の91%に相当する  $217 \text{mAhg}^{-1}$  であり, またクーロン効率も99%と高いことから,  $\text{LiBH}_4$  を用いた電池系と同様に, 顕著な副反応のない理想的な電池動作が進行したと推察される. また, 繰り返し動作にも優れており, 20サイクルでの容量維持率は81%であった.

最近では,  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-3\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  擬二元系錯体水素化物を用いたバルク型全固体  $\text{TiS}_2|\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-3\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}|\text{Na}$  電池の室温動作にも成功している<sup>(25)</sup>. この全固体電池では, 少なくとも11サイクル以上の充放電動作が確認されており, 11サイクル目でも  $\text{TiS}_2$  の理論容量の90%に相当する  $216 \text{mAhg}^{-1}$  の放電容量が得られている.

## 4. おわりに

本稿では,  $\text{LiBH}_4$  に代表される錯体水素化物系固体電解質および, 近年開発が進められているクラスタアニオンを有する第二世代錯体水素化物固体電解質について, そのイオン伝導特性と全固体電池への実装の状況をまとめた. これらの固体電解質材料開発及び全固体電池開発については, 三菱ガス化学株式会社および株式会社日立製作所などとの産学連携研究により, 実用化に向けた開発を進めている. そしてこれまでに,  $\text{LiBH}_4$  をベースとした錯体水素化物材料の大量合成手法<sup>(26)</sup>ならびに, 室温から 423 K の広い温度範囲で動作可能な高耐熱型全固体電池の開発について成果を報告している<sup>(27)</sup>.

錯体水素化物には, 今回報告した  $[\text{BH}_4]^-$  やクラスタアニオン型以外にも, 遷移金属系などの多様な錯イオンから成る材料が存在する. また対となるカチオンに関しても, リチウム, ナトリウム以外にマグネシウム, カリウムなどが知られている. これらのカチオンの伝導特性や, イオン伝導に対する複数カチオンの共存効果など, 未解明な研究領域が多く

