

水素化物超リチウムイオン伝導材料の開発と次世代蓄電池への応用

金 相 侖*

1. はじめに

電気自動車やスマートグリッドなどの大型エネルギーデバイスを社会普及させるための重要課題のひとつは、電気を蓄える蓄電池の高性能化である。その実現のためには、安全性・エネルギー密度・充放電速度などにおいて、現在のリチウムイオン電池を超える次世代蓄電池の開発が必要となる。

全固体電池は固体状の電解質(固体電解質)を用いる次世代蓄電池であり、液体状の電解質(液体電解質)を用いる現在のリチウムイオン電池と比較して安全性が大幅に向上する。さらに、液体電解質では使用が困難であったリチウムや硫黄などの高エネルギー密度電極への適用可能性が広がるため、蓄電池の高エネルギー密度化も期待される。

全固体電池のキーマテリアルは固体電解質であり、そのデバイス特性を決定づけるのは固体電解質の伝導率と安定性である。固体電解質材料の選択肢が豊かになるほどエネルギーデバイスの用途に合わせた電池設計の自由度が高くなるため、様々な材料系に基づいた全固体電池の研究開発が活発に進められている。錯体水素化物は、温度上昇による相転移現象とそれに誘起される超イオン伝導特性に関する報告から、全固体電池の新しい固体電解質として注目されるようになった。著者は、この錯体水素化物について、錯イオンの構造の観点から新規物性を開拓し、伝導性と安定性の両側面の高機能性を兼ね備える錯体水素化物を創成する研究に取り組んでいる。本稿では、錯体水素化物の構造相転移に伴う超イオン伝導特性に加えて、リチウム負極に対する高い電気化学的安定性と錯体水素化物固体電解質を用いた高エネルギー密度型全固体電池に関する研究成果について紹介する。

2. 高温相への構造相転移と超リチウムイオン伝導特性

錯体水素化物は $M_x(M'_yH_z)$ (M は金属カチオン, M'_yH_z は中心元素 M' とそれを取り巻く水素が共有結合した錯イオンを表す) と表される材料であり、金属カチオンと錯イオンから構成されるイオン結晶である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。錯イオンの中心元素としては、B, C, N などの非金属元素のみでなく、Al や Ni, Fe などの金属元素まで数多く存在する。

代表的な錯体水素化物の一つである $Li(BH_4)$ は、120°C 付近で低温相(斜方晶, 空間群 $Pnma$) から高温相(六方晶, 空間群 $P6_3mc$) へと構造相転移する(図 1)⁽⁴⁾。この構造相転移に伴って電気伝導率は 3 桁も増大し、120°C で $10^{-3} S cm^{-1}$ 以上の伝導率を示す。120°C 付近で 7Li NMR スペクトルが先鋭化することおよびスピン-格子緩和時間(T_1) から見積もられるリチウムイオンの拡散係数を用いて計算した伝導率が上述の実測した電気伝導率とよく一致することがわかった。さらに、直流測定から電子伝導の寄与がほとんどないことが確認された。これらの結果から $Li(BH_4)$ はイオン輸率が 1 のリチウムイオン伝導体であり、高温相において $10^{-3} S cm^{-1}$ 以上の超リチウムイオン伝導率が得られることが明らかとなった。

第一原理分子動力学計算により、 $Li(BH_4)$ の高温相における超リチウムイオン伝導について以下のメカニズムが提案されている(図 2)⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

- (1) 錯イオン $[BH_4]^-$ が自由回転に近い再配向をすること(すなわち、錯イオンが動的に無秩序状態になること)により、リチウムイオンが $\pm c$ 軸方向に変移してダンベル型に分布する。

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

Next-generation Rechargeable Batteries Using Hydride Lithium Superionic Conductor; Sangryun Kim (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: complex hydride, phase transition, high-temperature phase, superionic conduction, solid electrolyte, lithium metal, all-solid-state battery

2020年3月2日受理[doi:10.2320/materia.59.429]

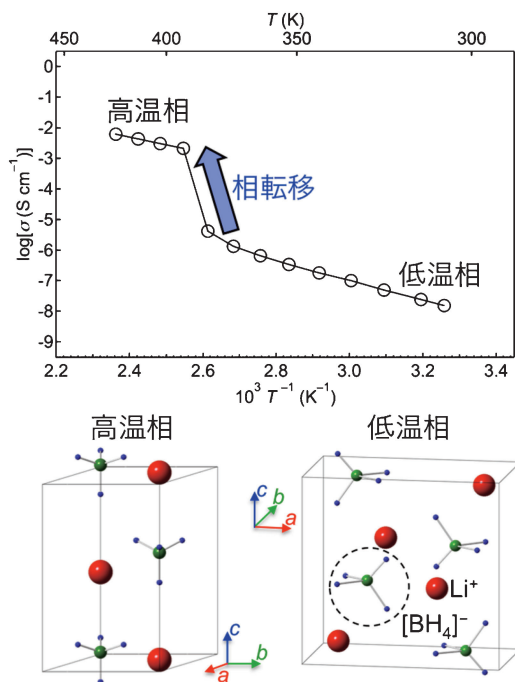


図1 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットと相転移前後の低温相と高温相の結晶構造．（オンラインカラー）

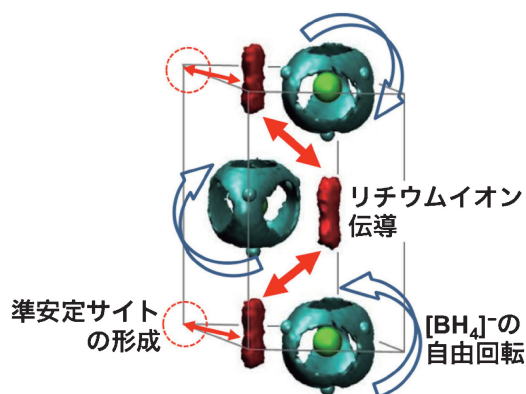


図2 第一原理分子動力学計算から求めた $\text{Li}(\text{BH}_4)$ の高温相での熱振動による原子分布．（オンラインカラー）

- (2) ダンベル型分布中心と同一 ab 面内に準安定サイトが形成される．
- (3) 準安定サイトにリチウムイオンが移動することで空孔が導入される．
- (4) リチウムサイトと空孔を繋げるイオン伝導チャンネルが形成され、リチウムイオンが拡散する．

3. クロソ系錯体水素化物

(1) イオン伝導特性

クロソ系錯体水素化物は、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ 、 $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^{-}$ などの大きな籠状のクロソ系錯イオンを有する

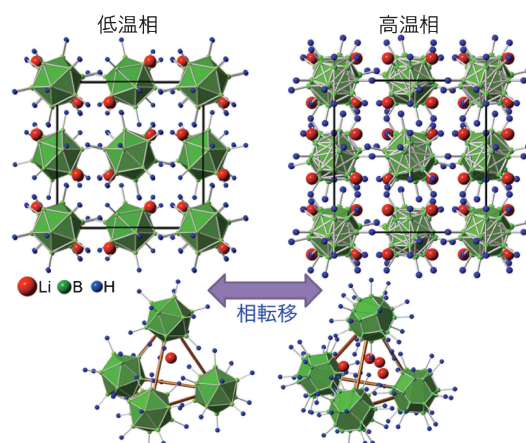


図3 $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ の相転移による結晶構造の変化．（オンラインカラー）

材料である⁽³⁾⁽⁷⁾．‘クロソ’とはケージという語源のラテン語であり、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ 系錯体水素化物と異なるクロソ系錯体水素化物の最も重要な特徴は、錯イオンが複数の中心原子により構成されることである(図3)⁽⁸⁾．この特殊な構造により、優れたイオン伝導特性が発現されるとともに、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ 系材料では困難であった新しい材料設計が可能となる．クロソ系錯体水素化物の構造とイオン伝導特性の特徴を以下に纏める．

- (a) フラーレン類似の閉じた多面体型の分子構造を取り、またイオン半径が $[\text{BH}_4]^{-}$ の3倍程度になる($[\text{BH}_4]^{-}$: $2.0 \text{ \AA}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$: $5.8 \text{ \AA}$)．
- (b) $\text{Li}(\text{BH}_4)$ と同様に、温度上昇に伴い高温相への相転移を示す．
- (c) $\text{Li}(\text{BH}_4)$ 系材料と比べて、イオン伝導チャンネルが遥かに大きくなり、さらにはリチウムイオンと錯イオン間のクーロン力も低下するため、優れたイオン伝導特性が期待できる．実際に、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ は構造相転移後の伝導率が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であることにに対し、クロソ系の材料では2桁も高い $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ に近い伝導率が得られる．
- (d) 多数の共有結合(B-B, C-B, B-H, C-H)の混成に起因する錯イオンの優れた化学的構造安定性により、原子置換や原子欠損のような結晶構造制御も可能となる．

クロソ系錯体水素化物の体表的な材料の1つである $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ は、 355°C 付近で低温相(立方晶、空間群 $Pa\bar{3}$)から高温相(立方晶、空間群 $Pa\bar{3}$)へと構造相転移する(図3)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾．高温相では、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ が高速再配向する結果、4つの $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ で形成される四面体サイト内でリチウムイオンが無秩序化し、三次元のイオン伝導チャンネルが形成される．交流インピーダンス法を用いて $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ のリチウムイオン伝導率の温度変化を測定した結果、室温付近では $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の低い値を示すが、昇温すると 355°C でイオン伝導率は急激に $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上まで増大する．

(2) クロソ系錯体水素化物の高温相の室温安定化

全固体電池の実用的な電池作動のためには、室温(25°C)

で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上(実用化されている液体電解質)の超リチウムイオン伝導率が求められる。Li(BH₄)系の材料において、高温相の室温安定化や複数の錯イオンを用いる構造制御などにより室温伝導率を向上させる試みがなされているものの、その伝導率は最大で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。一方で、近年クロソ系錯体水素化物の高温相の室温安定化により、錯体水素化物における室温での超リチウムイオン伝導率が初めて達成された⁽³⁾。そのアプローチ法を以下に纏める。

- 低い構造相転移温度(90℃)と高温相での高い伝導率(110°C で $8.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)から、ターゲット材料としてLi(CB₉H₁₀)を用いる。
- 高温相の室温安定化のために、[CB₉H₁₀]⁻の一部をほかのクロソ系錯イオンに置換する。錯イオンとしては、[CB₉H₁₀]⁻と類似の構造および同じ価数を有する[CB₁₁H₁₂]⁻を用いる。
- [CB₉H₁₀]⁻を[CB₁₁H₁₂]⁻で部分置換することにより結晶構造を意図的に無秩序化し、高温相を室温で安定化させる。

Li(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)を用いて、固溶の効果を調べた結果、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)において構造無秩序高温相の室温合成が可能であることが明らかになった。0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のX線回折測定結果はLi(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)の低温相とは異なる新しいプロファイルを示した。このプロファイルはLi(CB₉H₁₀)の高温相と同様の空間群(六方晶, $P3_1c$)で指数付けされた。0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)の化学式当たりの体積($V/Z = 219 \text{ \AA}^3$)はLi(CB₉H₁₀)($V/Z = 205 \text{ \AA}^3$)より大きい値を示した。[CB₁₁H₁₂]⁻は[CB₉H₁₀]⁻より大きなイオン半径を示すことから、Li(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)の固溶体の形成が示唆

される。

図4にLi(CB₉H₁₀)と0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットと、[CB₉H₁₀]⁻と[CB₁₁H₁₂]⁻の構造を示す。90℃以上の温度で、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)の伝導率はLi(CB₉H₁₀)の高温相の伝導率とよく一致することが確認された。さらに、Li(CB₉H₁₀)の高温相の伝導率が室温まで維持され、25℃において $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超リチウムイオン伝導率が得ら

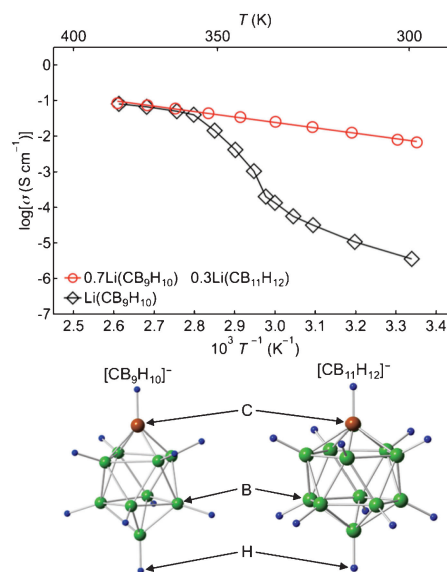


図4 Li(CB₉H₁₀)と0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットおよびクロソ系錯イオン[CB₉H₁₀]⁻と[CB₁₁H₁₂]⁻の構造。(オンラインカラー)

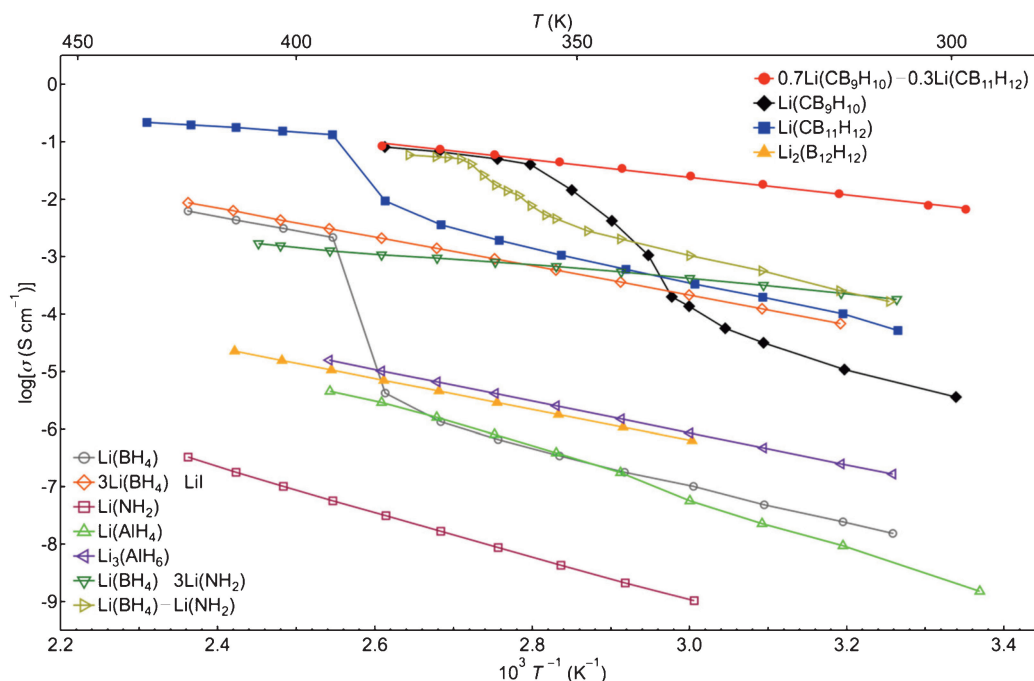


図5 様々な錯体水素化物でのリチウムイオン伝導率のアレニウスプロット。(オンラインカラー)

れた。以上の結果から、 $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ と $\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の固溶により、 $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ の高温相が室温付近で安定化されたことが明らかになった。 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の室温伝導率は、これまで報告されてきた錯体水素化物のなかで最も高い値であり(図5)、液体電解質の伝導率にも匹敵する。

4. 錯体水素化物の低電位電気化学安定性

錯体水素化物において優れたリチウムイオン伝導特性が示されたことを契機に、これらを固体電解質として適用した全固体電池への実装が進められるようになった。錯体水素化物は固体電解質としての電池応用において以下の特徴を有する。

- (1) リチウム金属負極に対して安定である。
- (2) 低密度で軽量である($\text{Li}(\text{BH}_4)$: 0.7 g cm^{-3})。
- (3) 成形性に優れ、室温での一軸成形のみで容易に緻密体が作製可能である。
- (4) 熱安定に優れる($\text{Li}(\text{BH}_4)$ の分解温度: 350°C 以上)。
- (5) 硫化水素などの有毒ガスを発生しない。

リチウム金属は、最も高い容量(3860 mAh g^{-1})と最も低い反応電位(水素標準電極に対して -3.04 V)から究極の高エネルギー密度負極材料として知られている⁽¹¹⁾。しかしその高い還元性/反応性によって、様々な固体電解質や電解液に

対して容易に化学・電気化学反応を起こし、電解質の分解を促す。そのため、多くの硫化物系や酸化物系固体電解質はリチウム金属に対する低い安定性によって、高いイオン伝導率を有していながらも、リチウム金属を用いた全固体電池用の固体電解質としては適用できない課題を抱えている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。一方で、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ 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く⁽¹⁾、最も低い反応電位を有するリチウム金属と安定な界面を形成することができる。

錯体水素化物固体電解質のリチウム負極に対する安定性について、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ を固体電解質として用い、両極にリチウム金属を用いた対称セルを作製し、電流密度 0.2 mA cm^{-2} を正と負それぞれの方向で30分ずつ印加させたサイクル試験によってリチウムの溶解/析出の可逆性を調べた。図6に示すように、サイクルを重ねても一定のセル電圧を示しており、可逆的にリチウムの溶解/析出が起きていることが確認された。同様に $3\text{Li}(\text{BH}_4)-\text{LiI}$ および $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ を固体電解質として用い、低温環境下における測定を行なった場合においても、セル電圧が一定の値を示すことがわかった。

5. 高エネルギー密度型全固体電池への応用

上述した超リチウムイオン伝導率とリチウム負極に対する高い安定性により、リチウム負極を用いる様々な全固体電池への錯体水素化物固体電解質の適用可能性が期待される⁽³⁾⁽¹⁵⁾。高いエネルギー密度化を実現可能な正極材料である硫黄(理論容量: 1672 mAh g^{-1} , 反応電位: $2.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)に着目し、リチウム金属負極および $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ 固体電解質を用いた全固体電池が $25\sim 60^\circ\text{C}$ の室温付近で優れた充放電特性を示すことが明らかとなった。 25°C , 0.03C (1C は、1時間で充電または放電が可能な条件を表す)のレートで充放電試験を行ったところ、2サイクル目の放電容量はS正極の理論容量の96.8%に相当する 1618 mAh g^{-1} であった(図7(a))。レートを 1C まで上げてても 0.03C の73.4%もの放電容量が得られた(図7(b))。また、温度を 60°C に上げて、 5C の放電、 1C の充電の条件下で充放

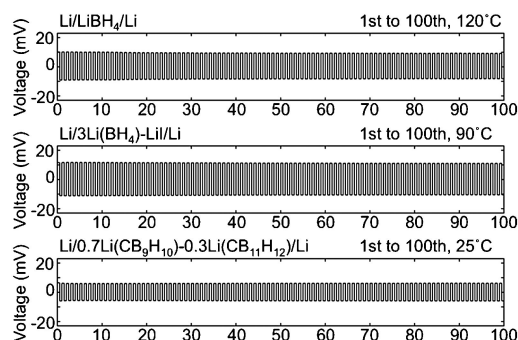


図6 $\text{Li}/\text{錯体水素化物固体電解質}(\text{Li}(\text{BH}_4), 3\text{Li}(\text{BH}_4)-\text{LiI}, 0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12}))/\text{Li}$ の 0.2 mA cm^{-2} の電流密度下でのリチウム溶解析出試験の測定結果。

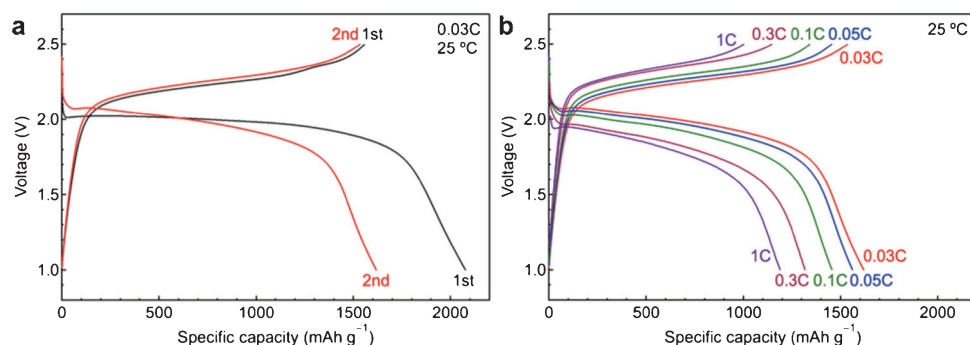


図7 全固体電池 $\text{S}/0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})/\text{Li}$ の(a) 25°C , 0.03C での充放電曲線と(b) 25°C でのレート特性。(オンラインカラー)

電試験を行った結果、100サイクル後でも 1000 mAh g⁻¹ 以上の放電容量が維持され、全固体 Li-S 電池として最高レベルのサイクル安定性が得られた⁽¹⁶⁾。正極と固体電解質間の界面設計によっては、更なるサイクル安定性の向上も期待できる⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。

6. お わ り に

本稿では、錯体水素化物の固体電解質としての研究動向について紹介した。錯体水素化物は、高温相での高いイオン伝導率、リチウム金属電極に対する高安定性、優れた成形性などの特有の材料特性により、今後の電池応用において高い優位性が期待される。全固体電池の充放電速度のみでなく、エネルギー密度や寿命などの電池特性の飛躍的な向上を図るためには、超リチウムイオン伝導率および高い電気化学安定性を兼ね備える固体電解質材料の創出が必要である。一方で、錯体水素化物の室温超リチウムイオン伝導率は最近発見されたばかりであり、基礎・応用の両面の研究において検討必要な課題が山積している。イオン伝導率の向上に向けては、複数の錯イオンの共存、他の陰イオンによる置換、錯イオン内の原子置換・原始欠陥などの錯イオンの構造制御が効果的であることが見だされており、全く新しい錯イオンによる新たな伝導特性の開拓も期待される。リチウムをはじめとする高エネルギー密度電極に対する反応性に関しては、固体電解質の電気化学安定性の向上と電極/固体電解質界面での反応性制御の両面からの体系的な研究開発が求められる。実用電池に向けては、材料の大量合成や大気安定性、電池のスケールアップなど課題も残されており、今後のより一層の研究開発が望まれる。

昨年日本金属学会奨励賞を戴き、またこの度研究紹介の機会を戴きましたこと、改めて関係者の皆様に深く御礼申し上げます。本稿で紹介した研究内容は、東北大学・折茂慎一先生、高木成幸先生、大口裕之先生、木須一彰先生、池庄司民夫先生、河村純一先生、桑田直明先生、Dorai Arunkumar 先生、原田健太郎氏、高エネルギー加速器研究機構・大友季哉先生、東京工業大学・菅野了次先生、平山雅章先生、鈴木耕太先生、三菱ガス化学株式会社・野口敬太氏、島田昌宏氏、田沢 勝氏、野上玄器氏の協力を受けて遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は科学研究費補助金研究活動スタート支援(17H06519)、若手研究(19H15666)の支援を受けて行われた成果の一部である。

文 献

- (1) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107**(2007), 4111–4132.
- (2) R. Mohtadi and S. Orimo: Nat. Rev. Mater., **2**(2017), 16091.
- (3) S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura and S. Orimo: Nat. Commun., **10**(2019), 1081.
- (4) M. Matsuo, S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 224103.
- (5) T. Ikeshoji, E. Tsuchida, K. Ikeda, M. Matsuo, H. Li, Y. Kawazoe and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 221901.
- (6) T. Ikeshoji, E. Tsuchida, T. Morishita, K. Ikeda, M. Matsuo, Y. Kawazoe and S. Orimo: Phys. Rev. B, **83**(2011), 144301.
- (7) S. Kim, N. Toyama, H. Oguchi, T. Sato, S. Takagi, T. Ikeshoji and S. Orimo: Chem. Mater., **30**(2018), 386–391.
- (8) M. Latroche, D. Blanchard, F. Cuevas, A. El Kharbachi, B. C. Hauback, T. R. Jensen, P. E. de Jongh, S. Kim, N. S. Nazer, P. Ngene, S. Orimo, D. B. Ravnsbak and V. A. Yartys: Int. J. Hydrogen Energy, **44**(2019), 7875.
- (9) M. Paskevicius, M. P. Pitt, D. H. Brown, D. A. Sheppard, S. Chumphongphan and C. E. Buckley: Phys. Chem. Chem. Phys., **15**(2013), 15825–15828.
- (10) W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, H. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo and T. J. Udovic: Energy Storage Materials, **4**(2016), 79–83.
- (11) D. Lin, Y. Liu and Y. Cui: Nat. Nanotechnol., **12**(2017), 194–206.
- (12) Y. Mo, S.P. Ong and G. Ceder: Chem. Mater., **24**(2012), 15–17.
- (13) L. Cheng, E. J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. Franz Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Chen and M. Döeff: Phys. Chem. Chem. Phys., **16**(2014), 18294–18300.
- (14) Y. Zhu, X. He and Y. Mo: ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**(2015), 23685–23693.
- (15) S. Kim, K. Harada, N. Toyama, H. Oguchi, K. Kisu and S. Orimo: J. Energy Chem., **43**(2020), 47–51.
- (16) X. Yang, J. Luo and X. Sun: Chem. Soc. Rev., **49**(2020), 2140–2195.
- (17) K. Kisu, S. Kim, R. Yoshida, H. Oguchi, N. Toyama and S. Orimo: J. Energy Chem., **50**(2020), 424–429.



金 相倫

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2013年12月 東京工業大学大学院総合理工学研究科
博士課程修了
2014年3月 韓国科学技術院(KAIST), 博士研究員
2016年6月 東京工業大学物質理工学院, 客員研究員
2017年3月- 現職
専門分野: イオン伝導, 固固界面, 二次電池
◎二次電池材料の新規物性開拓に関する研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★