

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15379

研究課題名(和文) 高速ゲストLi+伝導体の開発と、全固体電池構築

研究課題名(英文) Synthesis of the fast Li⁺ conductors based on Na compounds and investigation of their ion conduction properties

研究代表者

宮崎 怜雄奈 (Miyazaki, Reona)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10756191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：NaI-NaBH₄-LiI系固溶体におけるLi⁺伝導度を向上させるため、不純物を含まない単相試料の合成、Ca²⁺ドーピングによるカチオン空孔導入を行った。この試料は合成時に副反応でLiBH₄が生成し、これがLi⁺伝導を阻害する。合成温度や圧力を変化させ、最適な合成条件を調べた結果、低温高圧下ではLiBH₄が減少することが分かった。Ca²⁺ドーピングは、Li⁺伝導度向上への影響が少なく、Ca²⁺ドーピング試料をLi金属で挟み数日間放置すると、電池が短絡することが分かった。従ってNaI-NaBH₄-LiI系固体電解質の伝導度向上は、ボールミリングのような化学修飾を行わない手法が効果的であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状はLi⁺伝導体はLi化合物、Na⁺伝導体はNa化合物から合成されている。これは2種類のアルカリイオンが同じ相に共存すると、イオン伝導度が低下するためである(混合アルカリ効果)。それ故Na化合物はLi⁺伝導のベース材料とは見なされていなかった。本研究では申請者が敢えてNa化合物を出発材料として開発したNaI-NaBH₄-LiI系固体電解質について、全固体Li電池の動作を実証しただけでなく、伝導度向上に有効な指針が従来のLi化合物ベースのイオン伝導体とは異なることを明らかにした、重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to enhance the Li⁺ conductivity in NaI-NaBH₄-LiI solid solutions, the present study was conducted with the following two purposes. 1 synthesis of NaI-NaBH₄-LiI solid solutions in a single phase and 2 the introduction of cation vacancies via doping of Ca²⁺ ions. During the synthesis of this solid solution, it has been known that LiBH₄ is included as the impurity, which results in the decrease in the conductivity. The synthesis condition was optimized by changing the fabrication temperature and pressure. It was confirmed that the formation of LiBH₄ is suppressed under low temperature and high pressure. Ca²⁺ doping was shown to have a little effect on the enhancement of Li⁺ conductivity. Moreover, the Li/Li symmetric cell using Ca²⁺ doped NaI-LiI as the solid electrolyte underwent the short-circuit. Hence, it was believed that the chemical modification is not favorable but the other technique such as ball-milling is the effective for the further enhancement of the conductivity.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：固体電解質 ナトリウム化合物 全固体リチウム電池 リチウムイオン伝導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車や定置電源に、高性能な Li 電池が求められている。しかし電解質が有機溶媒であるため、長期間の使用で破裂・発火の危険がある。電池の高性能化と安全性の両立に向け、不燃性の固体電解質を用いた全固体 Li 電池の開発が急務である。全固体電池の実現には、高 Li⁺伝導性セラミックスの開発が必須である。全固体電池の高性能化には、高 Li⁺伝導度に加え、焼結をせずにプレス成型のみで電極と緻密な界面を構築できる、良圧粉性の固体電解質が求められる。現状は Li⁺伝導体は Li 化合物、Na⁺伝導体は Na 化合物から合成されている。これは 2 種類のアルカリイオンが同じ相に共存すると、イオン伝導度が低下するためである(混合アルカリ効果)。それ故 Na 化合物は Li⁺伝導のベース材料とは見なされていない。研究代表者は NaI に固溶した Li⁺の高速伝導を見出した(宮崎ら 2016 年~2021 年)。10 mol% 程度固溶した少数キャリアである Li⁺が優先的に伝導する一方、母格子の Na⁺はほとんど伝導しないことも確認している(宮崎ら 2018、2021 年)。また、NaI 中の Li⁺伝導のエネルギー障壁は 0.3eV 程度であり、LiI(0.4eV)よりも障壁が低く、LiI より NaI 中の方が Li⁺伝導しやすいことを意味している。これらの成果は、Na 化合物では Li⁺伝導しないとされていた従来の常識と反しており、Na 化合物をベースとした Li⁺伝導体開発のきっかけとなる新現象であると捉えている。

NaI は NaBH₄ と固溶体を形成し、Li⁺伝導度が変化する。しかしこの NaI-NaBH₄-LiI 擬三元系固溶体は、合成時に conversion 反応: NaBH₄ + LiI → NaI + LiBH₄ が生じ、第二相として LiBH₄ が生成する。そのため NaI-NaBH₄-LiI 固溶体単相の伝導度を正確に評価するのが難しく、Li⁺伝導度が最大になる BH₄ の最適組成は解明できていなかった。一般的に Li 化合物をベースとした Li⁺伝導体は、Ca²⁺等の多価カチオンのドーピングによるカチオン空孔の導入により、Li⁺伝導度が向上することが知られている[1]。しかし NaI ベースの Li⁺伝導体における Ca²⁺ドーピングの効果は不明である。また NaI-NaBH₄-LiI 固溶体は、ボールミリングにより伝導度が向上することが確認されている[2]。ボールミリングにより導入された格子ひずみ等が伝導度向上に関与していることは予想されていたが、どのような局所構造の変化により Li⁺伝導度が向上するのか、その詳細なメカニズムは不明であった。

2. 研究の目的

本研究では Conversion 反応のメカニズムの解明、Ca²⁺ドーピングによる Li⁺伝導特性の変化、ボールミリングによる局所構造変化の解明を目的として行った。

(1) Conversion 反応のメカニズム解明

NaI-NaBH₄-LiI 系は合成の際に Li⁺固溶と並行し、conversion 反応(NaBH₄ + LiI → LiBH₄ + NaI)が副反応で生じる。合成温度や圧力を変化させ、副反応を抑制し単相試料を合成できる条件を明らかにする。また副反応中に生じている、アニオンの物質移動機構を明らかにし、アニオン拡散抑制による副反応の低減を狙う。

(2) Ca²⁺ドーピングによる Li⁺伝導特性の変化

Ca²⁺をドーピングすると、構成カチオンが Na⁺、Li⁺、Ca²⁺の 3 種類になる。よりシンプルな系で評価するため、BH₄ を含まない NaI-LiI-CaI₂ 固溶体を合成し、Li⁺伝導特性を調べる。また Li 金属との安定性についても評価する。

(3) ボールミリングによる LiI の伝導度向上と局所構造解析

LiI に着目し、ボールミリングした際の Li⁺伝導度を調べ、局所構造の変化を X 線全散乱測定により解明する。LiI を固体電解質に用いて Li/Si セルを作製し、充放電特性から伝導イオンを明らかにする。

3. 研究の方法

Conversion 反応は、LiI と NaBH₄ の混合ペレットを作製し、結晶相や微細組織の変化を調べた。LiI と NaBH₄ はそれぞれボールミリング粉砕した。モル比 1:1 で秤量した後乳鉢・乳棒で混合し、一軸プレスすることで混合ペレットを作製した。LiI/NaBH₄ 混合ペレットを、温度、圧力などの条件を変えて所定時間放置し、XRD 測定、顕微ラマン測定により結晶相・微細構造の変化を調べた。またペレットの微細組織の経時変化や元素分布を、SEM-EDS および WDS 測定により解析した。NaI-LiI-CaI₂ 固溶体は、ボールミリングと 250°C におけるポストアニールにより合成した。まず CaI₂ を 10 mol% ドープした NaI を合成した後、LiI を 10 mol% ドープした。あいち SR において測定した放射光 X 線回折データの Rietveld 解析により、Ca²⁺の固溶量を調べた。イオン伝導度は、両極に SUS 基板をセットし、Sorlatron1260 を用いて交流インピーダンス法により測定した。また Li/Li 対称セルを作製し、室温におけるインピーダンスの経時変化を 5 日間調べ、Li 界面近傍のペレット断面の微細組織を SEM-EDS により調べた。LiI を PULVERISETTE7 (フリッチュ社製)を用いてボールミリングした。LiI を内径 2 mm の石英キャピラリーに封入し、SPRING8 の BL04B2 のビームラインにて X 線全散乱測定を行った。散乱データを組成と散乱因子で規格化し、逆フーリエ変換することで簡約二体分布関数 G(r)を得た。G(r)を用いて PDF-fit により、Li⁺周囲の局所構造を解析した。

4. 研究成果

(1) Conversion 反応のメカニズム解明[3]

図1に室温・大気圧下で放置したLiI/NaBH₄混合ペレットの粉末XRDパターンを示す。NaIとLiIの回折ピークをそれぞれ☆と●で示している。1時間放置したペレットですでにNaIのピークが明確に観測されている。NaIはconversion反応の生成物であり、反応が進行していることがわかる。また時間と共にさらに反応が進行し、24時間後にはLiIとNaIの強度比が逆転していた。ここでは示していないが、NaIだけでなくLiBH₄も生成していることが、顕微ラマン測定により確認されている。-80°C、400MPaでも同様に混合ペレットにおける生成相の経時変化を調べたが、いずれの条件でもNaIは観測されていた。これらの結果から、LiIとNaBH₄は接触しているだけで反応が進行し、温度や圧力を変化させてもconversion反応を完全に抑制することは難しいことが示唆された。この反応はLiIとNaBH₄の界面で生じ、生成相が界面で成長していく様子を、SEM-EDSやWDS測定により捉えている。NaIとLiBH₄はそれぞれLiIとNaBH₄側の界面に生成していたことから、LiIとNaBH₄の反応界面は、LiI|NaI|LiBH₄|NaBH₄の4層からなっていることが考えられた。この界面構造と、NaIが継続的に成長していたことから、LiBH₄中のNa⁺拡散が生じていることが示唆された。

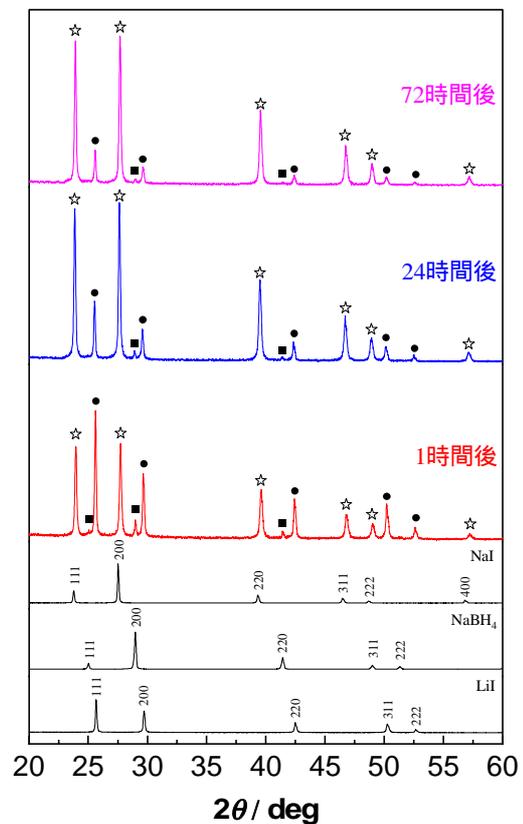


図1: LiI/NaBH₄混合粉末ペレットのXRDパターンの経時変化。混合ペレットを粉碎した後に測定している。

(2) Ca²⁺ドーピングによるLi⁺伝導特性の変化

NaI-LiI-Ca₂の放射光XRDのRietveld解析の結果から、Ca²⁺がNa⁺サイトに固溶し、カチオン空孔が生成していることが示唆された。したがってカチオン空孔を介したLi⁺伝導度が向上することが予想されたが、イオン伝導度は60°Cにおいて2×10⁻⁵ S/cmであり、Ca²⁺をドーピングしていない試料と比べて2倍程度の向上にとどまった。さらにイオン伝導の活性化エネルギーがCa²⁺ドーピングにより0.48 eVから0.63 eVまで上昇したことから、Ca²⁺ドーピングはNaI中のLi⁺伝導には好ましくないことが示唆された。またNaI-LiI-Ca₂を固体電解質に用いたLi/Li対称セルは3日後に短絡することが確認された。一方でCa²⁺を含まない試料では、同様な条件で3週間放置したセルでも、短絡は観測されなかった。図2に1週間グローブボックス中で放置したLi|9(NaI-Ca₂)-LiI|LiセルのLi金属近傍の断面SEMおよびEDSマッピング画像を示す。Liが剥離していることが観察され、更に固体電解質の一部がLiに付着していることが確認された。またEDSによる元素マッピング画像からは、固体電解質においてCaが検出されたがNaが見られない(図2(c)の赤色の領域)、あるいはNaが存在せずIが検出された(図2(d)の赤色)領域が観測され、明らかに相分離していることが示唆された。

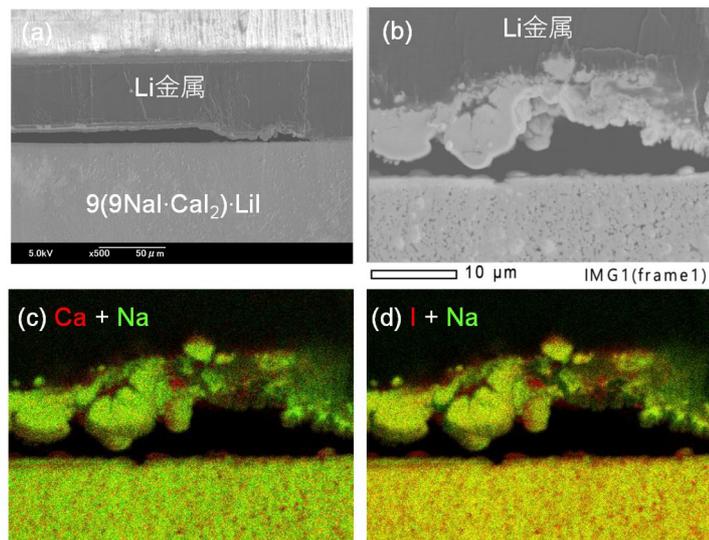


図2: Li金属とNaI-LiI-Ca₂固体電解質ペレット界面の断面SEM像とEDSによるCa, Na, Iのマッピング画像

合成直後は、NaIにLiIとCa₂が固溶した均一な固溶体であることがRietveld解析から確認されており、EDSのマッピング画像で観測された相分離は、Li金属と接触したことが原因であると考えられる。Ca₂はLiにより還元され、Li+Ca₂→Ca+2LiIあるいは4Li+Ca₂→Li₂Ca+2LiIにより、LiIとCa金属もしくはLiCa合金に分解することが考えられる。NaI-LiI-Ca₂がLi金属と接触することで、固溶したCa₂がLiIとLiCa合金に還元分解したと考え、図2の結果を説明できる。

CaLi 合金中は電子および Li⁺が容易に移動できることから還元生成物が不動態にならないと考えられる。そのため還元分解が Li 金属界面だけにとどまらず、固体電解質内部まで進行する可能性が考えられる。電解質の還元分解が進行し LiCa 合金が対極の Li 金属まで到達したことが、Li/Liセルが短絡した原因の一つであると考えられた。

(3) ボールミリングによる LiI の伝導度向上と局所構造解析[4]

ボールミリングした LiI は、伝導度が2桁程度向上し、室温における伝導度は 10⁻⁵ S/cm であった。またボールミリングした LiI を固体電解質に用いた Li/Si セルは、クーロン効率が 99% 以上となっており、安定に充放電サイクルすることが確認された。図3にX線全散乱測定から求めた簡約二体分布関数を示す。比較のため同様な条件でミリングした NaI の結果も示している。挿入図では低 r 側のピークを拡大している。これは最近接カチオンとヨウ素との相関を表している。NaI では測定データを良く再現している一方で LiI では Fitting 出来なかった。この結果はミリングした LiI では、平均構造からのずれをベースとした PDFfit では記述できないほど、大きく乱れていることを示唆している。計算値よりも測定値のピークが

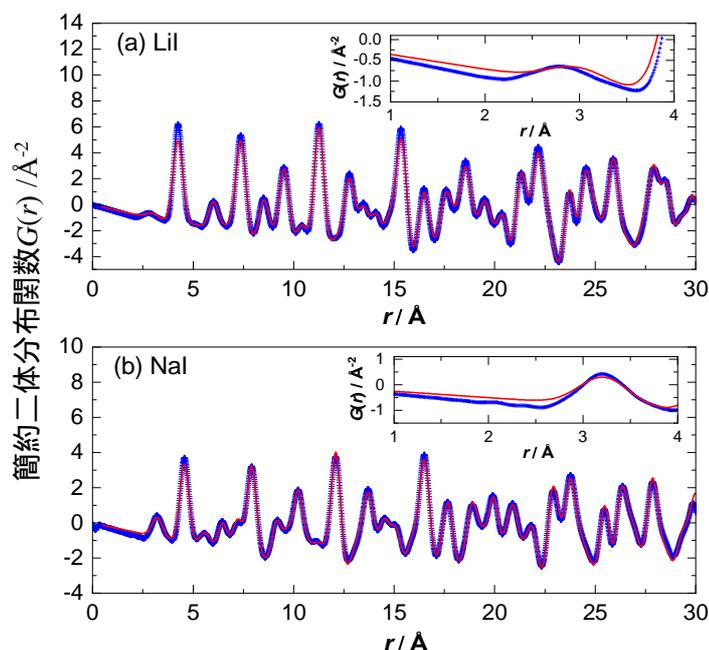


図3: X線全散乱測定により求めたミリングした LiI, NaI の簡約二体分布関数。挿入図に低 r 側を拡大している。

低 r 側になっていることから、Li がヨウ素の近傍に分布していることがわかる。LiI は岩塩型構造をとり、Li⁺には 6 個のヨウ素イオンが配位している。この結果は、LiI₆ 配位多面体中の Li⁺が中心からずれていることを示唆している。Li⁺が完全にカチオンサイトの中心を占めている場合と比べ、Li-I間の距離が近くなることで LiI₆ 多面体中の自由体積が増加し、より Li⁺が移動しやすい局所環境になっていることが考えられた。

参考文献

- [1] B. Jackson and D. Young, *J. Physical Chemistry Solids*, **30** (1969) 1973-1976
- [2] R. Miyazaki and T. Hihara, *J. Solid State Electrochem.*, **24** (2020) 1687-1693
- [3] R. Miyazaki, K. Onishi, R. Miyagawa and T. Hihara, *J. Solid State Chem.*, **303** (2021) 122496
- [4] R. Miyazaki, S. Hiroi, H. Miyazaki and T. Hihara, *J. Solid State Electrochem.* (2022), *accepted*

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Reona Miyazaki	4. 巻 8
2. 論文標題 High capacity anode materials for all-solid-state lithium batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fenrg.2020.00171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Reona Miyazaki, Isao Sakaguchi, Takehiko Hihara	4. 巻 -
2. 論文標題 Dominant Li ⁺ ion conduction in Li ⁺ /Na ⁺ mixed crystal, 15NaLiBH ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10008-021-04966-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Reona Miyazaki, Takehiko Hihara	4. 巻 24
2. 論文標題 All-solid-state half-cell of Li/a-Si film using guest Li ⁺ conductor 15NaLiBH ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 1687-1693
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10008-020-04662-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Reona Miyazaki, Keita Onishi, Reina Miyagawa, Takehiko Hihara	4. 巻 303
2. 論文標題 Static observation of the interphase between NaBH ₄ and LiI during the conversion reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122496
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2021.122496	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Reona Miyazaki, Takehiko Hihara	4. 巻 312
2. 論文標題 All-solid-state lithium battery using a NaI-based Li ⁺ conductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 131646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.131646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Reona Miyazaki, Satoshi Hiroi, Hidetoshi Miyazaki, Takehiko Hihara	4. 巻 -
2. 論文標題 Improvement of Li ⁺ conductivity in ball-milled LiI and the local structure analysis by pair distribution function	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-022-05199-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 宮崎怜雄奈、坂口勲、日原岳彦
2. 発表標題 NaIを用いたゲストLi ⁺ 伝導体の合成とイオン伝導特性
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 クライオミリング法を用いた LiI-LiBH ₄ 系固溶体の作製
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 峻涼、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFeCoPt複合ナノ粒子の磁気特性評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野村晋矢、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマガス凝縮法で作製したPt-Hf合金のPEFC電極触媒性能評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田川 亮輔、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFe-Pt/Fe-B複合ナノ粒子の磁気特性評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 卓実、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 B2型CoAl粉末のケミカルリーチングによるbcc-Coの作製と磁氣的性質
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大西啓太、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 NaI-NaBH ₄ -LiI系ゲストLi+伝導体の合成における副反応の解析
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡島駿斗、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 気相合成法で作製したPt-Ceカソード触媒を用いたPEFCの性能評価
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 落合将基、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 L10-FePt / Fe-Al ナノコンポジット薄膜の磁気特性
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎怜雄奈、坂口勲、日原岳彦
2. 発表標題 Li+/Na+混合系固溶体15Na ₁ LiBH ₄ における優先的なLi+伝導
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西啓太、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 NaBH ₄ /LiI間のConversion反応の解析
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田悠乃、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 Li ₁₀ -FePt/Fe-Al ナノコンポジット 薄膜の磁気特性
3. 学会等名 第 31 回 材料フォーラム TOKAI
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 怜雄奈、池田 一貴、北村 尚斗、木村 耕治、高林 康裕、林 好一、日原 岳彦
2. 発表標題 中性子全散乱測定によるNaI-NaBH ₄ -LiI系固溶体の局所構造解析
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 怜雄奈、池田 一貴、北村 尚斗、木村 耕治、高林 康裕、林 好一、日原 岳彦
2. 発表標題 逆モンテカルロ(RMC)法による NaI-LiI系固溶体の局所構造解析
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ミリングボット冷却容器、それをを用いた遊星型ボールミル装置及びクライオミリング方法	発明者 宮崎秀俊, 宮崎怜雄 奈, 日原岳彦, 西野 洋一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-073764	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------