

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760529

研究課題名（和文） リチウムイオン電池用固体電解質としての錯体水素化物の機能化と新規電極材料の開発

研究課題名（英文） Functional advancement of complex hydrides as solid electrolyte and development of new electrode materials for lithium-ion batteries

研究代表者

松尾 元彰 (MATSUO MOTOAKI)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：20509038

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池用固体電解質としての錯体水素化物の機能化とそれに適した新規電極材料の開発に関する研究を実施した。 $\text{LiBH}_4$  の  $\text{Li}^+$  イオンおよび  $[\text{BH}_4]^-$  錯イオンへの陽・陰イオン置換がイオン伝導特性の向上に有効であることを見出し、高速イオン伝導を示す新規錯体水素化物として  $\text{Li}_3\text{N}_2\text{IH}_4$  や  $\text{Na}_2\text{BNH}_6$  の合成に成功した。また、新規電極材料として  $\text{Li}$  を含む硼炭化物  $\text{Li}_x\text{BC}$  に着目し、 $\text{Li}_{0.5}\text{BC}$  付近までリチウムデインターカレーションが可能であることを確認した。

研究成果の概要（英文）：We have worked on the functional advancement of complex hydrides as solid electrolyte and development of new electrode materials for lithium-ion batteries. It was found that the ion substitution for  $\text{Li}^+$  and  $[\text{BH}_4]^-$  complex anion is effective to improve the ionic conductivity of  $\text{LiBH}_4$ . As a result, we succeeded in synthesizing new complex hydrides such as  $\text{Li}_3\text{N}_2\text{IH}_4$  and  $\text{Na}_2\text{BNH}_6$  with fast ionic conductivities. We also confirmed the lithium deintercalation of  $\text{Li}_x\text{BC}$ , a potential candidate for high-capacity electrode materials, from  $x=1$  to  $x$  approximate to 0.5.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素、水素化物、エネルギー、リチウムイオン伝導、固体電解質

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化、および安全性・信頼性の向上のために、非溶媒系（固体）電解質の開発が強く望まれている。申請者らは、錯体水素化物における新たなエネルギー関連機能の研究に取り組む中で、2007年に  $\text{LiBH}_4$  での“リチウム超イオン伝導”を世界に先駆けて報告した。 $\text{LiBH}_4$  は近年燃料電池の水素貯蔵材料とし

ての研究開発が世界的に進められてきたが、申請者らの成果により、リチウムイオン電池の固体電解質としても利用できる可能性が見出された。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、錯体水素化物の固体電解質としてのエネルギー利用を目指して、(1)イオン置換によるイオン伝導特性の向上、

(2)高容量新規電極材料の開発、(3)全固体リチウムイオン電池の原理実証、に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

LiBH<sub>4</sub>やLiNH<sub>2</sub>、LiIなどを宿主材料としてボールミリングを用いて混合した後、熱処理を施して試料を合成した。得られた試料の構造、表面観察、熱的安定性、電気化学的安定性およびリチウムイオン伝導特性を粉末X線回折測定(XRD)、ラマン分光測定(Raman)、走査型/透過型電子顕微鏡観察(SEM/TEM)、熱重量・示差熱分析(TG-DTA)、質量分析、交流インピーダンス測定、核磁気共鳴(NMR)などの各種分析手法を用いて評価した。

### 4. 研究成果

(1)イオン置換によるイオン伝導特性の向上

(i) LiBH<sub>4</sub>-LiNH<sub>2</sub>系錯体水素化物

まず、LiBH<sub>4</sub>の[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>錯イオンの一部を[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯イオンで置換したLi<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)およびLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を合成し、熔融前後でのリチウムイオン伝導特性を詳細に評価した。

<sup>7</sup>Li NMR スペクトルの温度変化を図1に示す。Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)およびLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>のいずれにおいても室温から顕著な motional narrowing が観測され、Li<sup>+</sup>が高速拡散していることがわかる。また、[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>および[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の複数錯イオンが形成する局所構造を反映して(図2)、ガウス型とローレンツ型の2成分の重なりが観測されるが、Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の方がローレンツ型成分が顕著であり、Li<sup>+</sup>の移動度がより大きいことを示唆している。

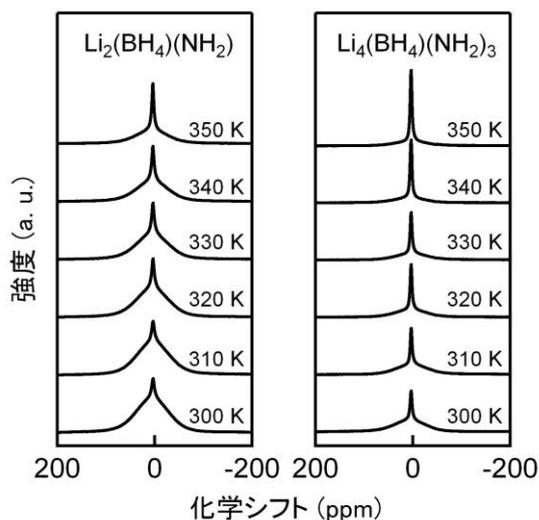


図1. Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)およびLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の<sup>7</sup>Li NMR スペクトルの温度変化。いずれの試料においても、300 K から顕著な motional narrowing が観測される。

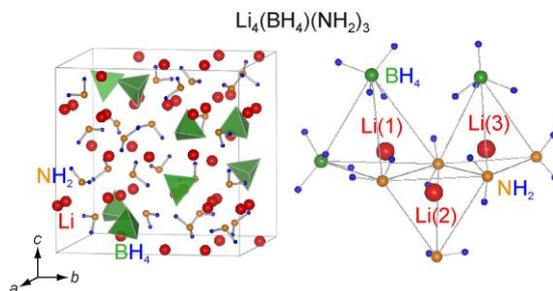


図2. Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の(左)結晶構造と(右)[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>および[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯イオンが形成する局所構造。錯イオンの組合せにより3つのLi<sup>+</sup>サイトが存在する。

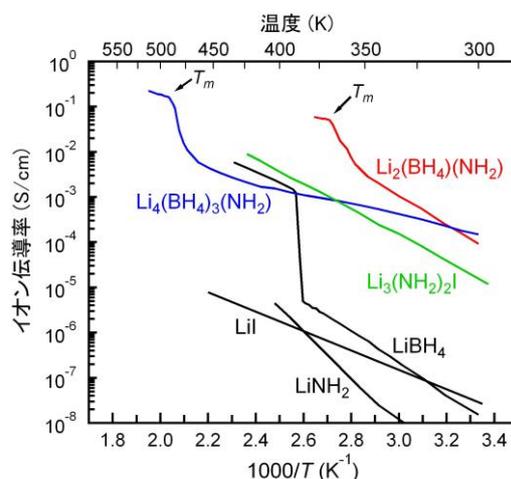


図3. Liを含む錯体水素化物のリチウムイオン伝導率の温度変化。

図3に交流インピーダンス測定により求めたリチウムイオン伝導率の温度変化を示す。宿主材料であるLiBH<sub>4</sub>とLiNH<sub>2</sub>はいずれも室温で10<sup>-8</sup> S/cm以下のイオン伝導率しか示さないのに対して、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)およびLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>はいずれも室温で2×10<sup>-4</sup> S/cmの高速リチウムイオン伝導を示すことがわかる。活性化エネルギーを比較すると、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>): 0.56 eV (303~348 K)に対してLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: 0.26 eV (303~485 K)であり、上記のNMRスペクトルから示唆されたように後者の方がLi<sup>+</sup>の移動度が高いことを確認した。Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)を融点(T<sub>m</sub>: 368 K)以上に加熱すると、イオン伝導率は6×10<sup>-2</sup> S/cmにまで上昇し、活性化エネルギーは0.24 eVに著しく減少した。Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の場合、熔融後(T<sub>m</sub>: 490 K)に活性化エネルギーはほとんど変化しないものの、イオン伝導率はLi<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)より高く2×10<sup>-1</sup> S/cmにまで到達した。この結果から、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)およびLi<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

は、固体電解質としてだけでなくイオン液体としても応用可能であることが明らかとなった。

熔融後のイオン伝導率に対する各イオン種 ( $\text{Li}^+$ 、 $[\text{BH}_4]^-$ 、 $[\text{NH}_2]^-$ ) の輸率を今後明らかにすることにより、錯体水素化物に特徴的なイオニクス現象が解明されるものと予測する。

### (ii) $\text{LiNH}_2$ - $\text{LiI}$ 系錯体水素化物

上記の結果から  $\text{LiNH}_2$  もリチウムイオン伝導体であることがわかったが、それ自体のイオン伝導率は室温で  $10^{-9}$  S/cm 以下と非常に低い。そこで次に、 $\text{LiBH}_4$  以外の錯体水素化物にもイオン置換が有効であるかを確認するために、 $\text{LiNH}_2$  の  $[\text{NH}_2]^-$  錯イオンの一部を  $\text{I}^-$  で置換し、その構造変化とリチウムイオン伝導特性を評価した。

$\text{LiNH}_2$  と  $\text{LiI}$  をモル比 2 : 1 で反応させることにより新規錯体水素化物  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  が生成した。高輝度粉末 X 線回折により  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  の結晶構造を解明した結果、ホスト材料とは大きく異なる特徴的な層状構造 ( $P6_3mc$ ,  $a = 7.09109(5)$  Å,  $c = 11.50958(10)$  Å,  $Z = 4$ , (図 4)) を有することが判明した。

交流インピーダンス測定によりリチウムイオン伝導率を測定した結果、 $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  は室温で  $10^{-5}$  S/cm の高速イオン伝導を示すことがわかる (図 3)。イオン伝導率が低い材料同士を組み合わせただけに関わらず、約 1 万倍も高いイオン伝導率を示す現象は、今後の材料設計に重要な指針を与えるものと期待される。

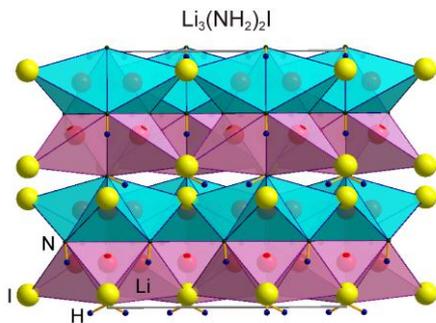


図 4.  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  の結晶構造。 $\text{Li}^+$  は 3 つの  $[\text{NH}_2]^-$  錯イオンと 1 つの  $\text{I}^-$  で構成される四面体サイトを占有する。

### (iii) $\text{NaBH}_4$ - $\text{NaNH}_2$ 系錯体水素化物

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度などの観点で非常に魅力的であるが、一方で基本構成要素であるリチウムがいわゆるレアメタルであり、将来的にはコスト的にも資源的にも制約を受ける可能性が懸念される。そこで、リチウムの代替材料として資源性に優れ安価な「ナトリウム」を用いたナトリウ

ムイオン二次電池に関する基盤研究にも取り組んだ。

まず、ナトリウムを含む代表的な錯体水素化物として  $\text{NaBH}_4$  と  $\text{NaNH}_2$  のイオン伝導性を評価した結果、室温付近ではどちらも  $1 \times 10^{-10}$  S/cm 以下の低い値を示した (図 5)。そこで、(ii) で得られた知見を応用し、複数錯イオン化によりイオン伝導特性の向上が期待できるのではないかと予測した。

$\text{NaBH}_4$  と  $\text{NaNH}_2$  を 1 : 1 のモル比で反応させることにより複数錯イオン化に成功した。その結果得られた新規錯体水素化物  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  のナトリウムイオン伝導率は、 $\text{NaBH}_4$  と  $\text{NaNH}_2$  に比べて室温で約 2 万倍も高いイオン伝導率 ( $2 \times 10^{-6}$  S/cm) を示すことを確認した (図 5)。

イオン伝導率の増大につながった要因として、結晶構造の特異性が考えられる。図 6 に示すように  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  はアンチペロブスカイト型構造を示す。アンチペロブスカイト型構造は一般的に  $\text{ABX}_3$  で表され ( $A$  および  $B$  サイトに陰イオン、 $X$  サイトに陽イオンが存在する)、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  の場合は  $A = [\text{BH}_4]^-$  錯イオン、 $B = [\text{NH}_2]^-$  錯イオン、 $X = \text{Na}^+$  に対応する。しかしながら電気的中性条件から  $\text{ABX}_3$  ではなく  $\text{ABX}_2$  となるため、 $\text{Na}^+$  サイトは完全に占有されず空孔が内在することになる。この空孔を利用して  $\text{Na}^+$  が高速移動しているのではないかと推測している。

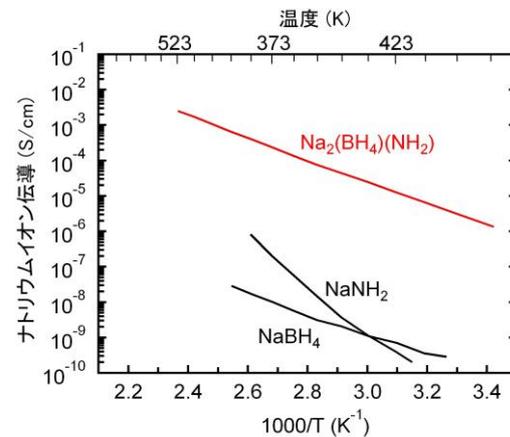


図 5.  $\text{Na}$  を含む錯体水素化物のナトリウムイオン伝導率の温度変化。

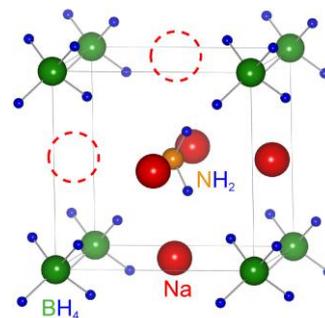
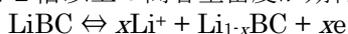


図 6.  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  の結晶構造。 $\text{Na}^+$  サイトに空孔 (赤点線で囲まれた部分) が内在する。

$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ の電気化学的安定性を評価した結果、少なくとも6Vまでは安定であることを確認した。すなわち、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ は固体電解質への応用に要求される高いナトリウムイオン伝導性と電気化学的安定性とを兼ね備えていることを実証した。

### (2) 高容量新規電極材料の開発

Liを含む硼炭化物LiBCは、下式に従って電極反応が進行する場合の重量容量密度と体積容量密度は、最大( $x=1$ )でそれぞれおよそ900mAh/g、1920mAh/cm<sup>3</sup>となり、従来の電極材料であるLiCoO<sub>2</sub>やLiC<sub>6</sub>と比較して2倍以上の高容量密度が期待される。



そこで、LiHとB、Cを1.1:1:1のモル比で混合した後、熱処理(1050°C、1h、Ar 1atm)を施すことによりLiBCを合成し、その構造と充放電特性を評価した。

XRD測定の結果、MgB<sub>2</sub>と同様の層状構造を保った状態で少なくともLi<sub>0.5</sub>BC付近までリチウムデインターカレーションが可能であることを確認した(図7)。

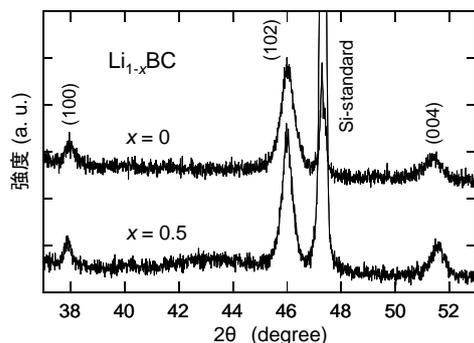


図7. リチウムデインターカレーション前後でのLi<sub>1-x</sub>BCのXRDプロファイル。

### (3) 全固体リチウムイオン電池の原理実証

パルスレーザー堆積法を用いて薄膜電池(Li/LiBH<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub>)を作製し、充放電特性を評価した。LiCoO<sub>2</sub>に緩衝層としてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を被覆することにより、理論値に近い120mAh/gの充放電容量が得られた。

## 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12件)

① M. Matsuo, S. Kuromoto, T. Sato, H.

Oguchi, H. Takamura, S. Orimo, "Sodium ionic conduction in complex hydrides with [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anions", Applied Physics Letters, 100 (2012) 203904(1)-(4). 査読有 10.1063/1.4716021

② M. Matsuo, S. Orimo, "Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: Review and prospects", Advanced Energy Materials, 1 (2011) 161-172. 査読有 10.1002/aenm.201000012

③ M. Matsuo, T. Sato, Y. Miura, H. Oguchi, Y. Zhou, H. Maekawa, H. Takamura, S. Orimo, "Synthesis and lithium fast-ion conductivity of a new complex hydride Li<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I with double-layered structure", Chemistry of Materials, 22 (2010) 2702-2704. 査読有 10.1021/cm1006857

[学会発表] (計22件)

① M. Matsuo, S. Orimo, "Fast ionic conduction in complex hydrides", EMPA 6th Symposium Hydrogen and Energy, January 26 (2012), St. Gallen, Switzerland.

② M. Matsuo, S. Orimo, "Microwave absorption and lithium super-ionic conduction in lithium borohydride LiBH<sub>4</sub> (invited)", CIMTEC2010 5th Forum on New Materials, June 15 (2010), Montecatini Terme, Italy.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

①  
名称: ナトリウムイオン伝導体  
発明者: 折茂慎一、松尾元彰、黒本晋吾、佐藤豊人、大口弘之、前川英己、高村仁  
権利者: 東北大学

種類: 特許  
番号: 特願2012-032575  
出願年月日: 2012年2月17日  
国内外の別: 国内

②  
名称: 固体電解質、その製造方法、および固体電解質を備える二次電池  
発明者: 前川英己、高村仁、折茂慎一、松尾元彰、中森裕子、安東真理子、野田泰斗、唐橋大樹  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願2010-511984  
出願年月日: 2010年10月28日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

報道関連情報

- ①「室温で高速ナトリウムイオン電導」  
化学工業日報（2012年5月17日）
- ②「全固体電池材料を開発」  
日経産業新聞（2012年5月25日）  
など

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松尾 元彰 (MATSUO MOTOAKI)  
東北大学・金属材料研究所・講師  
研究者番号：20509038

### (2)研究協力者

大口 裕之 (OGUCHI HIROYUKI)  
東北大学・大学院工学研究科・特任助教  
研究者番号：40570908

佐藤 豊人 (SATO TOYOTO)  
東北大学・金属材料研究所・博士研究員  
研究者番号：20455851

千星 聡 (SEMBOSHI SATOSHI)  
東北大学・金属材料研究所・講師  
研究者番号：00364026

池庄司 民夫 (IKESHOJI TAMIO)  
東北大学・金属材料研究所・客員研究員  
研究者番号：10356420

前川 英己 (MAEKAWA HIDEKI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60238847

高村 仁 (TAKAMURA HITOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30250715

折茂 慎一 (ORIMO SHIN-ICHI)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：40284129

池田 一貴 (IKEDA KAZUTAKA)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速

器研究機構・物質構造科学研究所・特任  
准教授

研究者番号：80451615

大友 季哉 (OHTOMO TOSHIYA)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速  
器研究機構・物質構造科学研究所・教授  
研究者番号：90270397

李 海文 (LI HAI-WEN)

九州大学・水素エネルギー国際研究セン  
ター・准教授

研究者番号：20505771