

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06519

研究課題名(和文) 錯体水素化物のリチウムイオン伝導機構解明と材料開拓

研究課題名(英文) Materials development of complex hydride solid electrolyte based on clarification of lithium ion conduction mechanism

研究代表者

金 相倫 (Kim, Sangryun)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20801442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規イオン伝導物性を有する錯体水素化物の創出を目指して、複数の錯イオンの固溶、錯イオン内の水素欠損といった錯体水素化物の新しい結晶構造制御指針の確立と構造無秩序高温相の室温安定化を行なった。類似の構造と同じ価数を有する[CB9H10]-と[CB11H12]-を分子レベルで共存化し意図的に構造を無秩序化することで、構造無秩序高温相の室温合成が可能となり、これまでの錯体水素化物固体電解質の中で最も高い $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の室温伝導率を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

以下の特徴を持つ本研究は、錯体水素化物の特性改善だけでなく、新しい材料設計指針と新しい研究領域の開拓、という観点でも極めて将来性に溢れた研究として位置付けられる。これまで錯体水素化物において全く報告例のない“錯イオンの分子レベルでの共存化”による新規材料物性の創出という、固体電解質材料の新たな指導原理を提案している。また、固体電解質研究の主流となっている酸化物や硫化物とは異なる物性を実現し、高い潜在性を持ちながらも蓄電池材料としての認識が限定的であった錯体水素化物の学術的・社会的価値を格段に高めるとともに、固体電解質としての材料科学・材料学問において新たな研究領域を切り拓くものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Complex hydrides have received particular attention as a new class of solid electrolytes owing to their high deformability and outstanding chemical/electrochemical stability against the lithium metal anode. However, the major drawback of complex hydrides is their low ionic conductivity ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature), thus requiring high-temperature ($\sim 100^\circ \text{C}$) operation for stable battery performance. Therefore, the development of complex hydride solid electrolytes that exhibit high ionic conductivity at room temperature will be a revolutionary breakthrough for all-solid-state batteries. In this work, we develop a complex hydride lithium superionic conductor from a solid solution of two complex hydrides, namely Li(CB9H10) and Li(CB11H12). The partial replacement of (CB9H10)- with (CB11H12)- stabilizes the disordered high temperature (high-T) phase of Li(CB9H10) at lower temperatures, leading to a lithium superionic conductivity of $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C .

研究分野：固体化学、固体イオニクス、電気化学、

キーワード：全固体電池 固体電解質 超イオン伝導体 錯体水素化物 固体電解質/電極界面

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

錯体水素化物は水素貯蔵材料として多くの研究が進められてきた材料であるが、新たな応用領域としてイオン伝導性固体電解質材料としての利用が注目されている (R. Mohtadi, S. Orimo, *Nat. Rev. Mater.*, **2** (2016) 16091)。特にホウ素と水素が籠状に結合した錯イオン ($[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ など) とリチウムなどの陽イオン間のイオン結合によって形成されるクロソ系錯体水素化物は、錯イオンの高速回転による構造無秩序相内の新しい伝導パスの形成 (D. Blanchard *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **25** (2015) 184) という独特な伝導機構を示すため、新規伝導物性に基づく固体電解質材料を生み出すポテンシャルを備えている。

本研究課題で注目しているクロソ型錯体水素化物は、温度上昇に従い構造無秩序相への相転移が進行すると共に、リチウムイオン伝導率が急増し 100 °C 以上では $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 級 (実用化されている液体電解質と同等以上の値) の超イオン伝導率を示す。しかし、構造相転移・伝導率上昇機構は明らかにされておらず、これらを解明し高速イオン伝導相の室温安定化を達成することで、錯体水素化物イオン伝導体の飛躍的な特性向上が見込まれる。

2. 研究の目的

高速イオン伝導相の形成機構を解明するためにはこれを支配する結晶構造の制御が最も重要な要素となる。研究代表者は固体電解質材料の伝導率向上に向けて、異種原子置換 (S. Kim *et al.*, *Dalton Trans.*, **24** (2013) 13112)・イオン欠陥導入 (S. Kim *et al.*, *CrystEngComm*, **16** (2014) 1044)・ナノサイズ化 (S. Kim *et al.*, *Solid State Ionics*, **262** (2014) (578)) による構造変化と伝導機構の相関を明らかにしてきた。上記知見を基に本研究では、新規イオン伝導物性を有する錯体水素化物の創出を目指して、複数の錯イオンの固溶、錯イオン内の水素欠損といった錯体水素化物の新しい結晶構造制御指針の確立と構造無秩序高温相の室温安定化に取り組む。

3. 研究の方法

本研究では、以下に示す複数の錯イオンの固溶法および錯イオン内の水素欠陥導入法の確立を行う。

- (1) メカニカルミリングによる錯イオンの固溶: $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ と $\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ を用いたメカニカルミリングによる錯イオン $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]$ と $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ の固溶 (主な発表論文 1)。
- (2) 出発原料の組成比制御による錯イオンの固溶: LiBH_4 と $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ の組成比を制御した熱処理による錯イオン $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ 、 $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]$ 、 $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ の合成と固溶 (主な発表論文 2)。
- (3) 実験と計算化学による水素欠陥導入法の検討: 第一原理分子動力学計算を用いて錯イオン内の水素欠陥導入に必要なエネルギーを予測し、その効果を実験で検証する (主な発表論文 3)。

(1)~(3)の中でも効果が最も顕著であった「(1) メカニカルミリングによる錯イオンの固溶」により、構造無秩序高温相の室温安定化を行う。また、得られた材料の固体電解質としての適用可能性を検討するために、リチウム負極との化学/電気化学安定性および全固体電池の電気化学特を評価した。以下に測定・評価方法を纏める。

(1) メカニカルミリングによる錯イオンの固溶

$\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ (Katchem Ltd.) と $\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ (Katchem Ltd.) を任意のモル比で秤量、混合した後、400 rpm にて 20 h ボールミリングを行うことにより目的の試料 ($0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$) を合成した。合成前後の構造変化を X 線回折法で評価した。リチウムイオン伝導率は金電極を使用した交流インピーダンス法により測定した。

(2) 出発原料の組成比制御による錯イオンの固溶

Li(BH₄)とB₁₀H₁₄のモル比を1:1~4:1で調整し、400 rpmにて5 h ボールミリングを行い、200 °Cにて15 h、0.2 MPaのAr雰囲気中で熱処理することにより目的の試料を得た。リチウムイオン伝導率は、金属リチウム電極を使用した交流インピーダンス法により測定した。合成した試料の同定には、¹¹B 固体 NMR 装置および粉末 X 線回折を用いた。

(3) 実験と計算化学による水素欠損導入法の検討

計算ソフト Vienna *ab initio* simulation package(VASP)を用いて分子動力学(MD)法による原子欠損の形成エネルギーの計算を行った。Li₂(B₁₂H₁₂)を用いてボールミリング(400 rpm、5 h)を行うことで ball-milled 相を合成した。処理前後の構造変化を X 線回折法とラマン分光法で評価した。誘導結合プラズマ分析法と水素分析法により組成を調べた。熱安定性を示差熱天秤-質量分析法で解析した。金属リチウム電極を使用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評価した。

(4) リチウム負極との化学/電気化学安定性と全固体電池の電気化学特性の評価

(1)により合成した 0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)を用いて固体電解質/リチウム負極の界面抵抗を交流インピーダンス法により評価した。リチウム溶解析出反応の安定性を定電流測定により調べた。電気特性の評価は、正極に S、固体電解質に 0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)、負極に金属リチウムを用いたセルで行った。

4. 研究成果

(1) メカニカルミリングによる錯イオンの固溶

X 線回折測定結果から、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)は、出発原料の 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, P3₁c)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)⁻より大きい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 1 に Li(CB₉H₁₀)、Li(CB₁₁H₁₂)、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を示す。90 °C 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 °C において $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高いリチウムイオン伝導率が得られた。以上の結果から、Li(CB₉H₁₀)と Li(CB₁₁H₁₂)の固溶により、Li(CB₉H₁₀)の高温相が低温領域で安定化されたことが明らかになった。

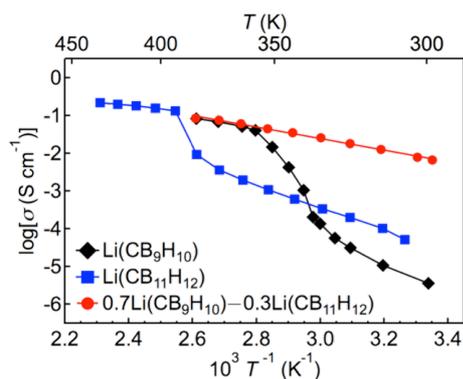


図 1. Li(CB₉H₁₀)、Li(CB₁₁H₁₂)、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロット。

(2) 出発原料の組成比制御による錯イオンの固溶

Li(BH₄)とB₁₀H₁₄を出発物質とし、1~4:1の割合でミリング処理を行い、その後熱処理することで合成した試料は、Li₂(B₁₂H₁₂)と似た高結晶性相と主に[B₁₁H₁₁]²⁻および[B₁₀H₁₀]²⁻を含む低結晶性相から構成されていることがわかった。特に、3:1で合成した試料の室温でのイオン伝導率(30°Cで $1.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)は、不純物を含まない Li₂(B₁₂H₁₂) (30°Cで 2.4

$\times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) と比較して大幅に増大することが確認できた。さらに、合成時の $\text{Li}(\text{BH}_4)$ モル比の増大に伴い、 $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ および $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ の割合が増大した (図 2)。この結果から、低結晶性相の割合が増大したことが示唆された。室温でのイオン伝導率は $\text{Li}(\text{BH}_4)$ モル比の増大に伴い増大した。以上のことから、低結晶性相は高結晶性相よりも速いイオン伝導率を示すことが考えられる。

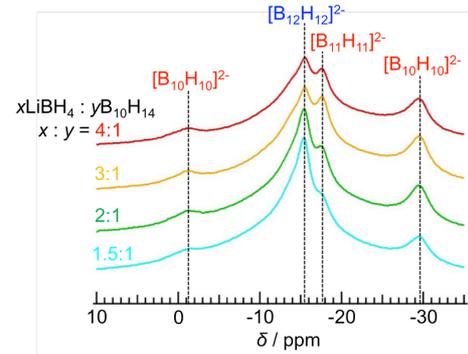


図 2. 様々な組成比の $\text{Li}(\text{BH}_4)$ と $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ を用いて合成したクロソ系錯体水素化物の ^{11}B NMR の測定結果。

(3) 実験と計算化学による水素欠損導入法の検討

分子動力学計算を用いてクロソ系錯体水素化物の原子欠損を熱力学的に評価した結果、水素とリチウムの原子欠損は数百 K の外部エネルギーにより実現できることが示唆された。 $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ を対象にメカニカルボールミリングによる原子欠損導入を試みた結果、処理時間の増加によりリチウムと水素の欠損量が増加することが明らかになった。インピーダンス測定により、処理前後のイオン伝導率を測定した。原子欠損型 $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ は未処理の材料より 3 桁以上高いリチウムイオン伝導率を示した (図 3)。また、処理前後に活性化エネルギーの変化がないことから、イオン伝導率の増加は原子欠損によるキャリア濃度の増加に起因していることが示唆された。

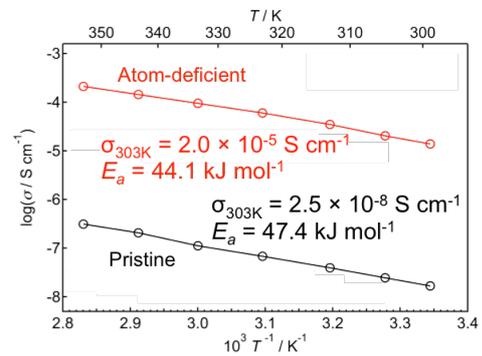


図 3. $\text{Li}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ の原子欠損前後のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロット。

(4) リチウム負極との化学/電気化学安定性と全固体電池の電気化学特性の評価

Mo とリチウムを電極に用いたサイクリックボルタンメトリー測定では、0 V 付近で極めてシャープかつ可逆的なリチウムの酸化還元電流が見られた。また、リチウム負極を用いた対称セルのインピーダンス測定によりリチウム負極との界面抵抗を調べた結果、これまでの固体電解質とリチウム負極間の界面抵抗として最も低い $0.78 \Omega \text{ cm}^2$ となることを見出された (図 4)。さらに、 0.2 mA cm^{-2} の電流密度を正と負の方向で 30 分ずつ印加するリチウム溶解析出試験では、6 mV の低い分極電圧が 300 サイクル後も維持されることが確認された。以上の結果は、 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ がリチウム負極に対する高い化学的/電気化学的安定性を示すことを意味する。

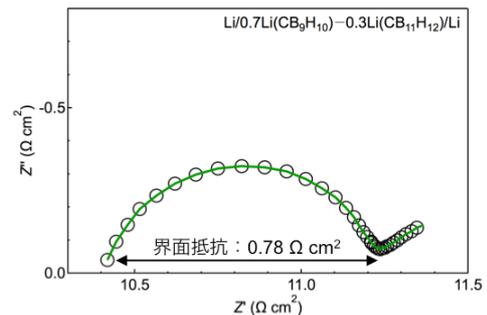


図 4. $\text{Li}/0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})/\text{Li}$ のインピーダンス測定結果。

$0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の高い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 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の適用可能性が期待される。高エネルギー密度電極の一つである S (作動電位 = 2.1 V vs. Li^+/Li 、容量 = 1672 mAh g^{-1}) を正極に用いる全固体電池が 25~60 °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。電池作製にあたっては、 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ 固体電解質層のみを一軸成形した後、正極複合体とリチウム負極を加えて一軸成形することにより、

S/0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)/Li 全固体電池を作製した (図 5a)。

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 5b)。50 °C、3C の放電、1C の充電の条件下で、20 サイクルまで 1400 mAh g⁻¹ 以上の放電容量が維持された (図 5c)。放電曲線の積分から S 正極基準のエネルギー密度を算出した結果、2500 Wh

kg⁻¹ 以上の高いエネルギー密度が得られた。温度をさらに 60 °C に上げて、5C の放電、1C の充電の条件下で充放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た (図 5d)。全ての電池試験におけるクーロン効率は、2 サイクル目以後はほぼ 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示唆される。

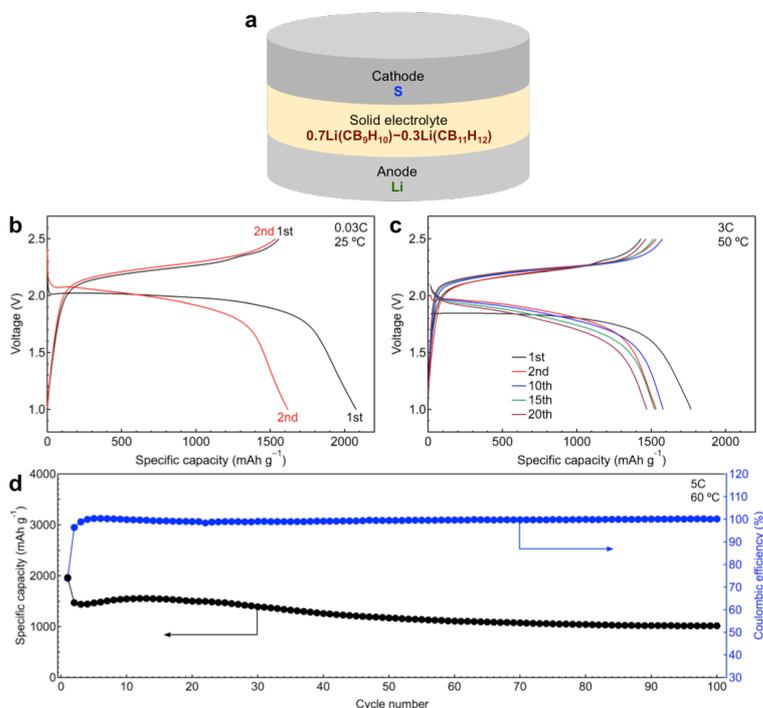


図 5. a. 全固体電池 S/0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)/Li の概略図。b. 25 °C、1C での充放電曲線。c. 50 °C、1C の充電、3C の放電での充放電曲線。d. 60 °C、1C の充電、5C の放電での放電容量とクーロン効率のサイクル特性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① **Sangryun Kim**^{*}, Hiroyuki Oguchi, Naoki Toyama, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Toshiya Otomo, Dorai Arunkumar, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Shin-ichi Orimo, A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries, *Nature Communications* (査読あり), 10 (2019) 1081. ^{*}: 責任著者
DOI: 10.1038/s41467-019-09061-9 S
- ② Naoki Toyama, **Sangryun Kim**^{*}, Hiroyuki Oguchi, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Masaru Tazawa, Genki Nogami, Shin-ichi Orimo, Lithium ion conductivity of complex hydrides incorporating multiple *closo*-type complex anions, *Journal of Energy Chemistry* (査読あり), 38, (2019) 84. ^{*}: 責任著者
DOI: 10.1016/j.jechem.2019.01.009
- ③ **Sangryun Kim**^{*}, Naoki Toyama, Hiroyuki Oguchi, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, Fast lithium-ion conduction in atom-deficient *closo*-type complex hydride solid electrolytes, *Chemistry of Materials* (査読あり), 30 (2018) 386. ^{*}: 責任著者
DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03986

[学会発表] (計 8 件)

- ① **金相倫**, 大口裕之, 外山直樹, 野口敬太, 野上玄器, 折茂慎一, 錯体水素化物超リチウムイオン伝導体の合成と電気化学特性, 電気化学会第 86 回大会, 3P16, 2019. 3. 29.

- ② **金相倫**, 大口裕之, 外山直樹, 野上玄器, 折茂慎一,
クロソ系錯体水素化物を用いた超リチウムイオン伝導体の開発,
第 59 回電池討論会, 3B05, 2018. 11. 29.
- ③ **金相倫**, 大口裕之, 外山直樹, 折茂慎一, 錯体水素化物超リチウムイオン伝導体の開発,
日本金属学会 2018 年秋季 (第 163 回) 講演大会, 20A. 17, 2018. 9. 20.
- ④ **Sangryun Kim**, Complex hydride solid electrolytes for all solid-state batteries, LiMBAT workshop
on Metal hydrides - energy carriers in modern all-solid-state Li-ion batteries (invited), 2018. 8. 28.
- ⑤ **Sangryun Kim**, Naoki Toyama, Hiroyuki Oguchi, Masahiro Shimad, Masaru Tazawa, Genki
Nogami, Shin-ichi Orimo,
Closo-type complex hydrides with cage-type complex anions for all solid-state battery electrolytes,
The 19th International Meeting on Lithium Batteries, P665TUE, 2019. 6. 19.
- ⑥ **金相倫**, 外山直樹, 大口裕之, 原田健太郎, 島田昌宏, 野上玄器, 折茂慎一,
水素化物系固体電解質を用いた 全固体リチウムイオン電池の研究開発 - クロソ系錯体水
素化物の B-H クラスターの物質設計 -,
電気化学会第 85 回大会, 1D24, 2018. 3. 9.
- ⑦ **金相倫**, 外山直樹, 大口裕之, 佐藤豊人, 高木成幸, 池庄司民夫, 折茂慎一,
クラスターアニオン型錯体水素化物のリチウム欠損とイオン伝導特性,
第 58 回電池討論会, 3C23, 2017. 11. 16.
- ⑧ **金相倫**, 外山直樹, 大口裕之, 佐藤豊人, 高木成幸, 池庄司民夫, 折茂慎一,
クラスターアニオン型錯体水素化物の結晶構造とリチウムイオン伝導特性,
日本金属学会 2017 年秋季 (第 161 回) 講演大会, S8. 10, 2017. 9. 6.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

該当なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。