

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15304

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それに基づく水素吸放出特性の改善

研究課題名(英文) Improvement of hydrogen ab/desorption properties of complex hydride on the basis of lithium ion conduction mechanism

研究代表者

中川 祐貴 (Nakagawa, Yuki)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00787153

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)：錯体水素化物のリチウムアラネート(LiAlH<sub>4</sub>)について、ボールミリングによる粉碎処理や構造の異なる窒化ホウ素(六方晶(h-BN)、乱層構造(t-BN)、立方晶(c-BN))とのミリング複合化を行い、そのリチウムイオン伝導度を交流インピーダンス法により評価した。その結果、ミリング粉碎ではアラネート中のリチウムサイトの空孔濃度の増加による伝導度向上が示された。また、t-BNと複合化したLiAlH<sub>4</sub>は80℃で超イオン伝導特性を示し、リチウムボロハイドライド(LiBH<sub>4</sub>)種の生成が伝導度向上に寄与することが示唆された。また、t-BNとの複合化により、LiAlH<sub>4</sub>の水素放出速度を向上することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

錯体水素化物の1種であるリチウムアラネート(LiAlH<sub>4</sub>)に対して、ミリング粉碎処理や異なる構造の窒化ホウ素(BN)添加物により、リチウムイオン伝導度を大幅に向上できることを明らかにした。リチウムイオン伝導体としての錯体水素化物の研究の歴史はまだ浅く、水素化物系のリチウムイオン伝導体の伝導度向上機構についての学術的に重要な知見を得ることができた。また、BN添加物を加えることにより超イオン伝導特性を達成することができたため、更なる改良を行うことで、実社会への応用展開も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, lithium ion conductivity of lithium alanate (LiAlH<sub>4</sub>) was evaluated by alternating-current impedance analyzer. The effect of ball-milling treatment on LiAlH<sub>4</sub> powder was analyzed. Also, the effects of boron nitride (BN) additives with different structures (hexagonal(h-BN), turbostratic(t-BN), and cubic(c-BN)) was investigated. The milling treatment can increase the vacancy concentration at the Li-ion site of inner LiAlH<sub>4</sub> grains, which results in the enhancement of the conductivity. The t-BN composite showed a superionic conduction at 80 degree Celsius. The formation of lithium borohydride (LiBH<sub>4</sub>) species by t-BN addition was observed, which would correlate with the improvement of the conductivity. In addition, the hydrogen desorption kinetics of LiAlH<sub>4</sub> was improved by t-BN addition.

研究分野：水素化物エネルギー変換材料

キーワード：錯体水素化物 リチウムアラネート 窒化ホウ素 リチウムイオン伝導 超イオン伝導 水素貯蔵 メカニカルミリング 固体核磁気共鳴

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

錯体水素化物は、金属カチオン( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  etc.)と水素を含む錯イオン( $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$  etc.)から構成されている物質である。高いリチウムイオン伝導度を有し、軽量で変形しやすいことから、全固体電池の固体電解質への応用が期待されている。これまでに多くの水素化物系イオン伝導体が開発されてきたが、その伝導機構については未解明な点も多い。例えば、水素化物系伝導体はボールミリング粉碎により X 線回折では明らかな構造変化は見られないものの、そのイオン伝導度が数百倍程度向上することがある。例えば、クロソ系の  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  では、ミリング粉碎によりリチウムや水素の原子欠損が生成することで、未処理の物質と比べて 3 桁程度伝導度が向上するという報告がある[1]。しかし、他の錯体水素化物では、ミリングがイオン伝導度に及ぼす影響について精査されていない。

また、錯体水素化物は高密度の水素を含有しており車載用の水素貯蔵材料として魅力的であるが、吸蔵速度が遅いという問題点を抱えている。錯体水素化物は中間相の生成により多段階で水素を吸蔵・放出するが、先行研究ではこの中間相の生成が水素再吸蔵特性の劣化要因であることが示唆されている[2]。中間相は、初期の水素化物の組成と比べて Li や H の原子数が増加することが特徴的である。例えば、 $\text{LiAlH}_4$  は水素放出過程では  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  中間相を生成する。では、リチウムイオンのモビリティを向上させることで中間相の生成・分解速度を制御することは可能であろうか。リチウムイオンモビリティを向上させることで錯イオンが不安定化し、中間相分解速度が向上することが期待される。

研究代表者はこれまでの研究で、 $\text{LiAlH}_4$  と六方晶窒化ホウ素(h-BN)粉末の複合物質をボールミリングにより作製し、そのリチウムイオン伝導度と水素放出特性[3]について調査してきた。h-BN と複合化することで、イオン伝導度が向上する結果が得られ、水素放出特性も特異な変化を示した。しかし、イオン伝導度の向上や水素放出特性の変化のメカニズムについては解明されておらず、更なる検討が必要であった。

## 2. 研究の目的

水素化物系固体電解質の開発や実用化のためには、錯体水素化物のリチウムイオン伝導機構を学術的に明らかにすることが重要である。また、イオン伝導度と水素吸放出特性の関連性を明らかにすることで水素貯蔵の学術領域にも新たな指針を与えることが可能となる。よって、本研究では、錯体水素化物  $\text{LiAlH}_4$  のミリング粉碎および h-BN 複合化によるイオン伝導度向上機構の解明、そしてリチウムイオン伝導度が錯体水素化物の水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響の解明を目的とする。

## 3. 研究の方法

ボールミリング装置(Fritsch, Pulverisette 7)を用いて、 $\text{LiAlH}_4$  のミリング粉碎処理を行った。ミリングの回転数は 400rpm とし、粉碎時間は、0.1h, 2h, 5h と異なる時間での処理を行った。また、比較用にアルゴン雰囲気グローブボックスの乳鉢ですり潰した試料(Hand-milled 試料)も準備した。添加物の窒化ホウ素については、構造の異なる 3 種の BN(六方晶(h-BN), 乱層構造(t-BN), 立方晶(c-BN))を準備した。h-BN, c-BN については市販の粉末試薬を使用し、また h-BN を予めアルゴン雰囲気で 400rpm, 2h ミリング粉碎処理することで、t-BN を準備した。これらの BN と  $\text{LiAlH}_4$  粉末をアルゴン雰囲気で 400rpm, 2h のミリングにより複合化した。試料のリチウムイオン伝導度は交流インピーダンス装置(HIOKI, IM3536)により評価した。作製した試料の構造や化学結合状態について、X 線回折(XRD)、固体核磁気共鳴(NMR)、フーリエ変換型赤外分光(FT-IR)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、収差補正走査透過電子顕微鏡(STEM)等により、評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{LiAlH}_4$ のミリング粉碎によるリチウムイオン伝導度向上

図 1 に交流インピーダンス法より導出したミリング粉碎した  $\text{LiAlH}_4$  のリチウムイオン伝導度を示す。未処理の Pristine  $\text{LiAlH}_4$  は結晶性が高くそのイオン伝導度は低いが、0.1-2h の短時間のミリングで伝導度が大幅に向上した。また、2h 以上ミリングを行っても、それ以上伝導度は向上しないことが分かる。FE-SEM 観察より、Pristine  $\text{LiAlH}_4$  ではミクロンオーダーの柱状粒子、2h ミリング試料ではサブミクロン粒子、5h ミリング試料ではナノ粒子の  $\text{LiAlH}_4$  が観察された。図 1 の各試料の直線の傾きから、アレニウスの式を用いてリチウムイオン伝導の活性化エネルギー( $E_a$ )を算出したところ、ミリングした試料はどれも約 0.70 eV の  $E_a$  を示した。先行研究の密度汎関数(DFT)法のシミュレーションによると、 $\text{LiAlH}_4$  ではリチウムイオンサイトの空孔を介したリチウムイオン伝導が最も生じやすいことが示されており、空孔を介した拡散機構の  $E_a$  は 0.72eV であった[4]。つまり、ミリング試料の実験値はシミュレーションで導出した値と類似しており、ミリング時間の違いによる活性化エネルギーの値の変化がほぼないことから、頻度因子(キャリア濃度)の増加によりイオン伝導度が向上したと考えられる。また、

Pristine  $\text{LiAlH}_4$  の  $E_a$  は 0.84 eV であり、ミリング試料よりも高い  $E_a$  を示した。 $^7\text{Li}$  や  $^6\text{Li}$  の MAS NMR 測定より、Pristine  $\text{LiAlH}_4$  では、 $\text{LiAlH}_4$  以外に  $\text{LiOH}$  種と推測されるピークが含まれていることが明らかとなり、ミリング処理を行うことでこの  $\text{LiOH}$  種由来のピーク成分が占める割合は減少した。また、MAS を使わない static な条件での  $^7\text{Li}$  の NMR 測定では、pristine の試料でのみシャープなピークとブロードなピークの 2 成分が観測された。シャープなピークは、粒子表面や異相界面での高速リチウムイオン伝導が生じる際に見られるピークである[5]。よって、Pristine の  $\text{LiAlH}_4$  では、粒子表面の  $\text{LiOH}$  種の粒界伝導の寄与により高い  $E_a$  を示したことが示唆された。以上より、ミリング処理により粒子表面の  $\text{LiOH}$  種の影響が低減され、 $\text{LiAlH}_4$  のリチウムサイトの点欠陥濃度が増加することで  $\text{LiAlH}_4$  本来のリチウムイオン伝導が発現するものと結論づけた。

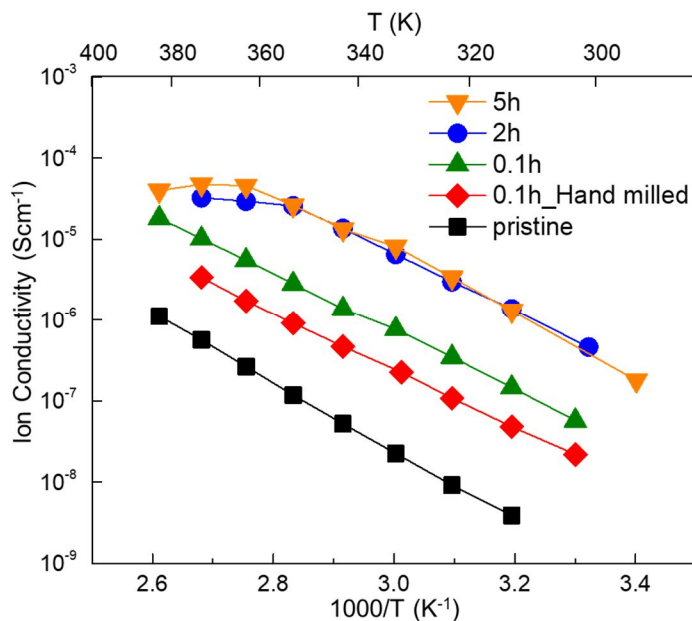


図 1. ミリング粉碎した  $\text{LiAlH}_4$  のリチウムイオン伝導度. 電極には Li 箔を使用した.

## (2) BN 添加物によるリチウムイオン伝導度と水素放出速度の向上

リチウムイオン伝導体を固体電解質として実用化するためには、 $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  以上の超イオン伝導特性が求められる。ミリング処理のみでは超イオン伝導特性を達成することはできなかったため、BN 添加物と  $\text{LiAlH}_4$  をミリングにより複合化した。図 2(a)は、本研究で作製した t-BN 粉末の高分解能 TEM(HRTEM)像と電子回折図形である。電子回折図形ではハローリング、また HRTEM から褶曲した層構造が観察され、ナノ結晶とアモルファスが共存した構造になっていると考えられる。図 2(b)に h-BN や t-BN と複合化した試料のリチウムイオン伝導度を示す。なお、c-BN と複合化した試料では、ステンレス鋼製のミリング容器やボール由来の多量の Fe, Cr, Ni 成分が検出され、電子伝導の寄与が大きい可能性があるため、イオン伝導度評価の対象外とした。同じミリング条件でも、c-BN 複合物質で不純物成分が多く検出されたのは、c-BN が

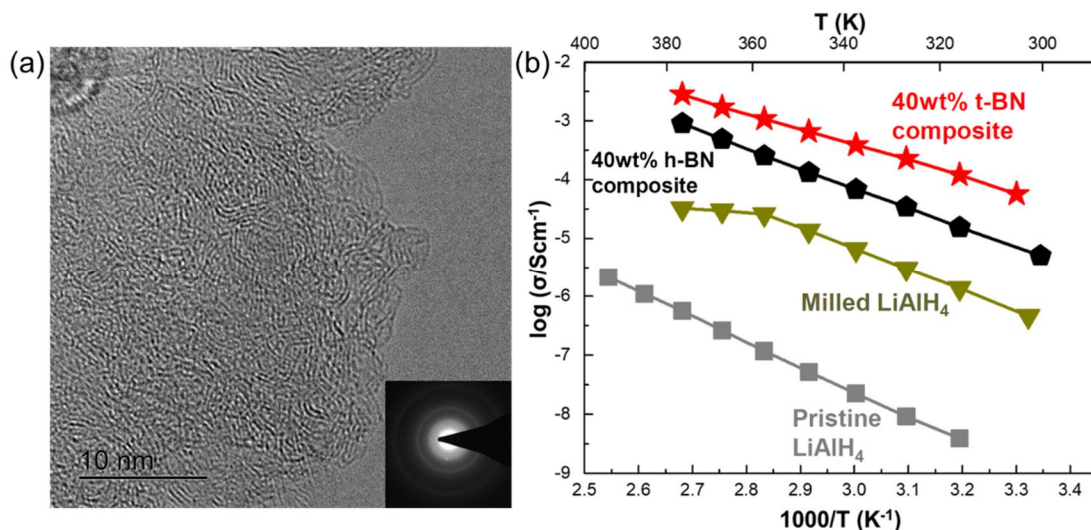


図 2. (a)本研究で作製した t-BN の高分解能 TEM 像と電子回折図形。  
(b) $\text{LiAlH}_4$  と BN 複合物質のリチウムイオン伝導度. 電極には Li 箔を使用した.

等方的に硬い物質であるためと推察する。図 2(b)より、h-BN や t-BN と複合化することで、イオン伝導度が向上していることが分かる。特に、t-BN 複合物質では、80 で超イオン伝導特性を達成し、またイオン伝導の  $E_a$  も 0.52eV と最も低い値を示した。図 3 に示すように、 $^{11}\text{B}$  の MAS NMR スペクトルを測定したところ、h-BN や t-BN 複合物質では  $\text{LiBH}_4$  の生成が観測され、その量は t-BN 複合物質の方が多かった。つまり、 $\text{LiAlH}_4$  と BN をミリングすると、Al が B に置換されて、 $\text{LiBH}_4$  が生成すると考えられる。この  $\text{LiBH}_4$  の生成がイオン伝導度の向上や  $E_a$  の低下に寄与していることが示唆された。交流インピーダンス測定での Cole-Cole プロットからも、t-BN 複合物質では異相界面由来と推察されるインピーダンス成分が観測され、これにより  $E_a$  の低下を説明することができた。

また、t-BN 複合物質では、 $\text{LiAlH}_4$  の融解温度や水素放出温度が低温化し、融解温度の低下は、 $\text{LiBH}_4$  との固溶体形成による影響であると推察される。水素放出速度については、 $\text{LiAlH}_4$  の融解後に水素放出反応を生じるため、固相中のリチウムイオン伝導度と水素放出速度の相関関係は明らかにできなかったが、h-BN 複合物質よりも大きな温度変化があった。よって、t-BN のような欠陥を多く含む BN には、水素放出速度を向上させる触媒作用があることが示唆された。

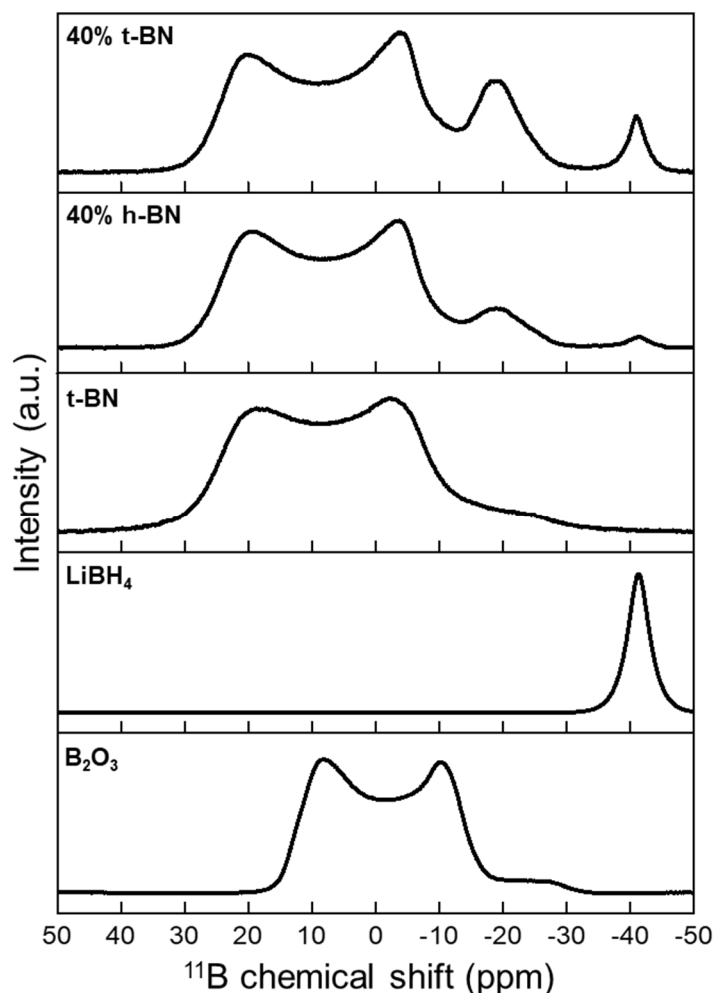


図 3. t-BN、h-BN 複合物質の室温で測定した  $^{11}\text{B}$  MAS NMR スペクトル。  
t-BN、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  のスペクトルは、参照試料として測定した。

#### 参考文献

- [1] S. Kim, N. Toyama, H. Oguchi, T. Sato, S. Takagi, T. Ikeshoji, S. Orimo. *Chem. Mater.* 2018, 30, 386-391.
- [2] 李海文. 科研費 研究課題番号 : 23760658.
- [3] Y. Nakagawa, S. Isobe, T. Ohki, N. Hashimoto. *Inorganics* 2017, 5, 71.
- [4] K. Hoang, A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 2840-2848.
- [5] S. Breuer, V. Pregartner, S. Lunghammer, H.M.R. Wilkening. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 5222-5230.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakagawa Yuki, Kimura Tomoharu, Isobe Shigehito, Shibayama Tamaki	4. 巻 124
2. 論文標題 Effects of Defective Boron Nitride Additives on Lithium-Ion Conductivity and Hydrogen-Desorption Properties of LiAlH <sub>4</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10398 ~ 10407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02312	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 Nakagawa Yuki, Kimura Tomoharu, Ohki Takao, Isobe Shigehito, Shibayama Tamaki	4. 巻 365
2. 論文標題 Effect of mechanical milling on lithium-ion conductivity of LiAlH <sub>4</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115656	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7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中川 祐貴, 磯部 繁人, 柴山 環樹
2. 発表標題 錯体水素化物/窒化ホウ素複合物質のSTEM-EDS, EELS解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 祐貴
2. 発表標題 アルミニウム系水素貯蔵材料のTEM/STEMによる顕微解析
3. 学会等名 第14回水素若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 祐貴, 磯部 繁人, 柴山 環樹
2. 発表標題 LiAlH <sub>4</sub> /BN複合物質のリチウムイオン伝導度と水素放出特性
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 智遥, 中川 祐貴, 柴山 環樹
2. 発表標題 ボールミル処理を行った錯体水素化物LiAlH <sub>4</sub> のリチウムイオン伝導機構の検討
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 令和元年度北海道支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nakagawa, Tomoharu Kimura, Shigehito Isobe, Tamaki Shibayama
2. 発表標題 Enhancement of Lithium Ion Conductivity of Complex Hydrides by Boron Nitride Additives
3. 学会等名 1st International Symposium "Hydrogenomics" combined with 14th International Symposium Hydrogen & Energy (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川 祐貴, 木村 智遥, 磯部 繁人, 柴山 環樹
2. 発表標題 錯体水素化物・窒化ホウ素複合物質のリチウムイオン伝導度の評価
3. 学会等名 日本原子力学会北海道支部 第37回研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村 智遥, 澁屋大地, 中川 祐貴, 柴山 環樹
2. 発表標題 錯体水素化物のボールミル粉碎によるリチウムイオン伝導向上機構とBN添加物効果の検討
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究協力者	磯部 繁人  (Isobe Shigehito)	北海道大学・工学研究院  (10101)	
研究協力者	柴山 環樹  (Shibayama Tamaki)	北海道大学・工学研究院  (10101)	

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
---------	---------