

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400382

研究課題名(和文) リチウム硼炭化物における物性探索と応用

研究課題名(英文) Physical Properties and Applications of  $\text{Li}_x\text{BC}$ 

研究代表者

高野 良紀 (TAKANO, Yoshiki)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：30171466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、リチウム硼炭化物 $\text{LiBC}$ における超伝導探索と軽元素からなる $\text{Li}_2$ 次電池の負極材料としての可能性の探索を目標とした。 $\text{LiBC}$ において $\text{Li}$ を制御した $\text{Li}_x\text{BC}$ (約 $x=0.8$ )において約15Kにおいて電気抵抗の急落と反磁性を観測した。しかし、試料依存性も完全には除去できていない。負極材料としては、 $\text{Si}$ とのコンポジット化を行い、メカニカルミリング法で作製した $\text{Si}30\%\text{LiBC}$ の試料において、サイクル特性が向上し、高い容量維持率やクーロン効率が得られた。しかし、他のコンポジット電極でも見られるひずみによる劣化問題も残っている。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the possibility of superconductivity in  $\text{Li}_x\text{BC}$  and also the potentiality of  $\text{LiBC}$  as a negative electrode in  $\text{Li}$  secondary battery. We have observed the drastic resistivity drop and diamagnetism at about 15 K in  $\text{Li}_x\text{BC}$  with  $x=0.8$ . The magnetic field dependence of the resistivity drop was quite similar to superconductivity. The magnetic field dependence was also similar to the type II superconductor. However, the sample dependence remained. We have prepared  $\text{Si}$  composited  $\text{LiBC}$  electrode by the mechanical milling method. The  $\text{Si}30\%\text{LiBC}$  showed good cycle characteristics, and high capacity maintenance rate and Coulomb efficiency were obtained. In this case, the sample dependence also remained. The strain induced deterioration was observed in our electrodes, similar to other composited electrodes.

研究分野：固体物理学実験

キーワード：リチウム硼炭化物 超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

2001年に金属系超伝導体としては最も高い超伝導転移温度 39K を持つ  $MgB_2$  が発見された。また、2008年には鉄系超伝導体が発見された。鉄系超伝導体では主に鉄砒素四面体を構成要素とする鉄の2次元正方格子が超伝導を担っているといわれており、この鉄の2次元正方格子を持つ様々な超伝導体が発見された。これは1990年代の銅酸化物系超伝導体による超伝導フィーバーを思い起こさせたが、これらの超伝導転移温度は60K程度であり、銅酸化物を超えることができなかった。そのため、高い超伝導転移温度を持つ物質探索は継続されていた。その中で、軽元素からなる物質が着目され、硼炭化物の1つである LiBC で高温超伝導の可能性が予測された。LiBC は六方晶系空間群  $P6_3/mmc$  に属し、 $MgB_2$  との Mg を Li に、 $B_2$  を B と C で規則的に置き換えた構造を持つ。LiBC ではこの規則的な置換によりエネルギーギャップが形成され、半導体になっているが、Li の占有率を変えることによりホールドープを行え、エネルギーバンド計算によると、Li 量を減少させるとバンドにホールがドープされ、Fermi 準位に状態が現れ金属的になり、さらに、電子格子相互作用が強くなると超伝導体になると予測されている。特に、 $x=0.5$  の試料において超伝導転移温度が約 65~105K になると予測されている。

一方、Li イオン二次電池は、スマートフォンやパソコンなどのさまざまな小型電子機器に利用されているだけでなく、ハイブリット自動車などの車載用の蓄電池としても注目されており、さらに高効率化、大容量化が期待されている。しかし、現在使用されている負極材料  $LiC_6$  の理論限界容量は 372mA h/g であり、さらに大容量の電極材料の開発が必要不可欠となっている。

### 2. 研究の目的

上記のような背景の中で、我々はゲッターリング法を用いることにより LiBC から Li をデインターカレーションする方法を確立し、これに関しては本研究開始以前に特許出願を行っている(特願 2007-226541号「ホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法」)。そして、世界で始めて金属的な電気抵抗の温度依存性を示すものや、約 20K で電気抵抗率の著しい減少を示すものを見出した。ゼロ抵抗の状態は実現できていないものの、この電気抵抗の減少の磁場依存性は超伝導にきわめて類似していた。また、磁化の温度依存性においても反磁性が観測される試料も見出されたが、それを超伝導とみなすと約 4%程度であった。このような状況下での最大の課題点は同一試料での電気抵抗の急落と反磁性が観測されていないことであった。そこで、本研究の目的の1つとしては、観測した現象が超伝

導由来とするならば、試料作成方法の再検討により再現性の高い手法を確立することが必要であり、それを目指すこととした。

一方、電気化学的な方法により Li の放出・吸収が可能であれば、LiBC はこれまで広く調べられているチタン酸リチウムやコバルト酸リチウムと比較して、 $LiC_6$  と同様に軽元素からなるため軽量の2次電池の電極材料としての応用の可能性も考えられる。サイクリックボルタメトリーにより LiBC が負極として使用できる可能性が分かり、従来の Li 化合物と同様に Si とのコンポジット化を行い、予備的な結果が得られているので、最適な作成条件を求める。

### 3. 研究の方法

LiBC 作成方法は基本的に確立されているので、熱処理条件を厳密に行うことにより、従来よりも精度よく Li 量  $x$  を制御し、金属相および電気抵抗の異常な減少の再現性を高める。物質探索においては、その試料作成方法に代表者が行っている  $MgB_2$  やその他の超伝導体、超伝導関連物質と類似する点もあるので、それらと関連させて研究を行う。

電極応用については、コンポジット材料の調合方法、調合組成を検討し、評価項目を増やして特性評価を行う。

### 4. 研究成果

前述のように LiBC 母体試料の作成については確立しているので、熱処理条件を変えることにより、Li を欠損させた  $Li_xBC$  を作成した。図1に示すような4つの熱処理を行った。熱処理温度は全て 900 に統一し、熱処理時間と中間の粉碎・混合・加圧成型の有無で比較を行った。試料 A-75 h、試料 C-75 h においてほぼ単相の試料が得られたが、全てのプロセスにおいて熱処理時間が長くなると LiBC の結晶構造を維持しているものと維持できなくなるものがあった。試料 A-112 h と試料 C-112 h において結晶構造を維持しているか否かの違いは、最初の熱処理前に混合・加圧

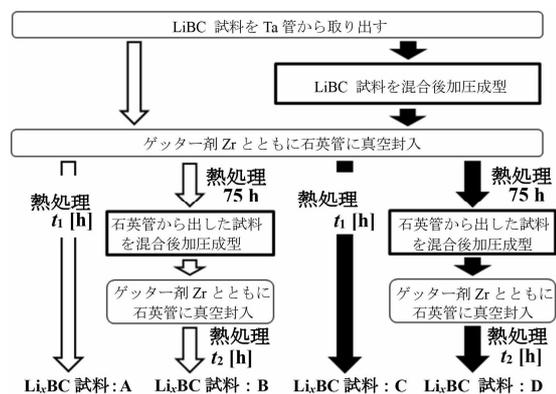


図1  $Li_xBC$  の作成プロセス

成型しているか否かであると考えられる。試料 C-112 h と試料 D-112 h において結晶構造を維持しているか否かの違いは、75 h 熱処理を行った後に混合・加圧成型しているか否かであると考えられる。これらの結果より、最初の熱処理前に混合・加圧成型することで試料依存性を抑制し、熱処理途中で混合・加圧成型することで Li をより多く抜くことができると考えられる。また、ほぼ全ての試料において、結晶構造を維持していた試料に比べ、結晶構造を維持できなかった試料の方が電気抵抗率が低く、低温で電気抵抗率の急落がみられた。また、それらの試料において、電気抵抗率の磁場依存性もみられた。作製した試料で最も電気抵抗率の急落が顕著であった試料 B-150 h では、磁化の温度依存性においても低温で磁化の急落がみられた。また、4.2 K における磁化の磁場依存性では磁場を印加していくと反磁性が現れるという振舞いがみられ、電気抵抗率の急落と合わせて、部分的な超伝導発現の可能性が考えられる(図2)。試料 B において電気抵抗の急落と反磁性を同一の試料で初めて観測したが、同条件で作製した異なる試料では確認できない場合もあり、完全な再現性が得られていない。混合・加圧成型処理により試料依存性の抑制や Li を多く抜くことができると考えられるが、今後は最適な処理回数や熱処理時間の決定が必要である。

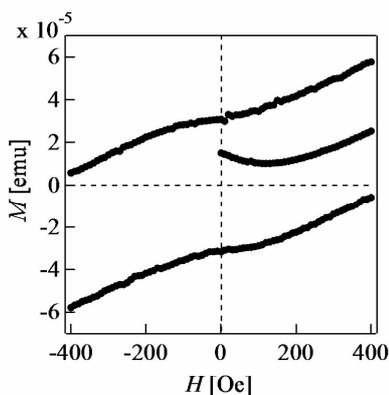


図2 試料 B-150 h の磁化の磁場依存性

電極特性に関してこれまでに得られている結果をまとめる。LiBC と Si とのコンポジット電極では LiBC 量と混合方法により放電容量やサイクル特性などに違いが生じた。一般に Si 量の増加に伴い放電容量は減少するが、これは Si の大きな放電容量と、充放電時における、大きな膨張収縮による試料の剥離が原因であると考えられる。同じ Si 量である Si30% の電極においては乳鉢で混合したものとメカニカルミリング法で作成したものを比較すると、後者の方がサイクル安定性やクーロン効率などが優れていた。今後は、メカニカルミリング法を

用いた Si30% 付近での試料作製と評価が必要である。

研究申請の当初問題になっていたことで明らかになったこともあり、進捗状況によっては出願も視野に入れていたが、いずれの場合も再現性の問題を完全には克服することができなかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Minoru Maeda, Kouichi Takase, Yoshiki Takano 他 5 名(8 番目)、Enhancing the superconducting properties of magnesium diboride without doping、Journal of the American Ceramic Society、査読あり、96、2013、2893-2897  
DOI: 10.1111/jace.12419

〔学会発表〕(計52件)

藤沢孝、高野良紀 他 3 名(5 番目)、 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAsF}_{1-y}$  の物性評価(R=希土類)、第33回希土類討論会(2017年5月15日~5月16日)、とりぎん会館(鳥取県、鳥取市)

下村大河、高野良紀 他 3 名(4 番目)、希土類層状オキシブニクタイド(LaO)Zn<sub>1-x</sub>P のホールドープ効果、日本物理学会2016年秋季大会(2016年9月13日~9月16日)、金沢大学(石川県、金沢市)

小山翔太、高野良紀 他 3 名(4 番目)、室温反強磁性絶縁体(LaO)MnPn の磁性の起源、日本物理学会2016年秋季大会(2016年9月13日~9月16日)、金沢大学(石川県、金沢市)

K. Takase, Y. Takano 他 1 名(3 番目)、Electrical and magnetic properties of the layered oxypnictide natural superlattice、Rare Earth 2016 in Sapporo, Japan(2016年6月5日~6月10日)、北海道大学(北海道、札幌市)

S. Koyama, Y. Takano 他 3 名(4 番目)、Carrier doping effects of the layered rare earth oxypnictides (LaO)CuPn、Rare Earth 2016 in Sapporo, Japan(2016年6月5日~6月10日)、北海道大学(北海道、札幌市)

S. Takahara, Y. Takano 他 2 名(3 番目)、Magnetic properties of layered rare earth oxypnictide (CeO)MnPn、Rare Earth 2016 in Sapporo, Japan(2016年6月5日~6月10日)、北海道大学(北海道、札幌市)

T. Shimomura, Y. Takano 他 2 名(3 番目)、Hole doping in (LaO)Zn<sub>1-x</sub>P、Rare Earth 2016 in Sapporo, Japan(2016年6月5日~6月10日)、北海道大学(北海道、札幌市)

高原祥真、高野良紀 他 2 名(3 番目)、  
層状オキシニクタイト(CeO)MnPn  
の磁性、日本物理学会第 71 回年次大会  
(2016 年 3 月 19 日~22 日)、東北学院  
大学(宮城県、仙台市)

下村大河、高野良紀 他 2 名(3 番目)、  
(LaO)Zn<sub>1-x</sub>P へのホールドープ効果、日  
本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3  
月 19 日~22 日)、東北学院大学(宮城  
県、仙台市)

小山翔太、高野良紀 他 2 名(3 番目)、  
層状物質(LaO)MNPn へのキャリアド  
ープ効果、日本物理学会第 71 回年次大  
会(2016 年 3 月 19 日~22 日)、東北学  
院大学(宮城県、仙台市)

小山翔太、高野良紀 他 3 名(4 番目)、  
層状オキシニクタイト(LaO)ZnAs へ  
のホールドープとその物性、日本物理  
学会 2015 年秋季大会(2015 年 9 月 16  
日~19 日)、関西大学(大阪府、吹田市)

菅野聖人、高野良紀 他 3 名(4 番目)、  
希土類層状オキシニクタイト  
(LaO)<sub>1-x</sub>MnSb の物性評価、日本物理学  
会第 70 回年次大会(2015 年 3 月 21 日  
~24 日)、早稲田大学(東京都、新宿区)

内海百葉、高野良紀 他 2 名(4 番目)、  
Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeAsF(R=rare earth)の超伝導  
特性、日本物理学会 2014 年秋季大会  
(2014 年 9 月 18 日~21 日)、中部大学  
(愛知県、春日井市)

内藤彰人、高野良紀 他 2 名(3 番目)、  
室温反強磁性絶縁体(LaO<sub>1-x</sub>)MnPn の  
電気抵抗と磁化、日本物理学会 2014  
年秋季大会(2014 年 9 月 18 日~21 日)、  
中部大学(愛知県、春日井市)

内海百葉、高野良紀 他 2 名(4 番目)、  
Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeAsF の超伝導特性、日本物  
理学会第 69 回年次大会(2014 年 3 月 27  
日~30 日)、東海大学(神奈川県、平塚  
市)

高瀬浩一、高野良紀 他 3 名(5 番目)、  
層状オキシニクタイトに基礎物性  
(モット絶縁体のエレクトロニクスへ  
の応用を目指して)、第 61 回応用物理  
学会春季学術講演会(2014 年 3 月 17 日  
~20 日)、青山学院大学(神奈川県、相  
模原市)

内藤彰人、高野良紀 他 3 名(4 番目)、  
反強磁性絶縁体(LaO<sub>1-x</sub>)MnPn のキャ  
リア制御、日本物理学会 2013 年秋季大  
会(2013 年 9 月 18 日~21 日)、中部大  
学(愛知県、春日井市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高野 良紀 (TAKANO, Yoshiki)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号: 30171466

### (2) 研究協力者