

平成31年3月6日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所
東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)
東北大学多元物質科学研究所
高エネルギー加速器研究機構

新たなリチウム超イオン伝導材料を開発 - 全固体電池の高エネルギー密度化を一気に加速 -

【発表のポイント】

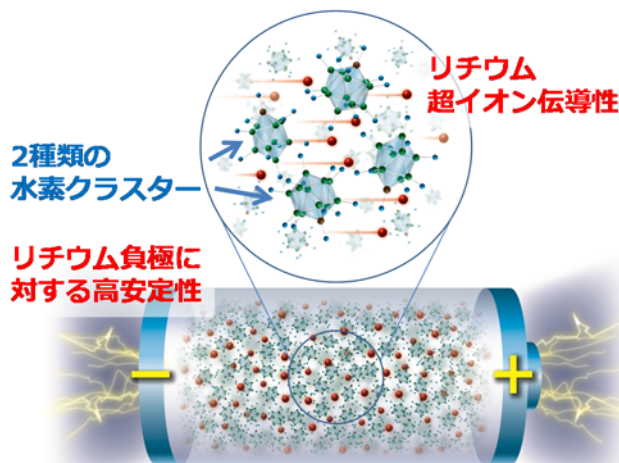
- 高エネルギー密度リチウム負極を用いる全固体電池に適用可能なリチウム超イオン伝導材料を開発。
- 全固体電池の性能として世界最高のエネルギー密度を達成。
- 水素クラスターのデザインにより、リチウムイオン伝導率をさらに高めることも可能。

【概要】

国立大学法人東北大学金属材料研究所の金相侖(キム サンユン)助教と同大学材料科学高等研究所折茂慎一副所長らの研究グループは、水素とホウ素から形成された水素クラスター(錯イオン)を含む材料のリチウムイオン伝導の研究を進めてきました。今回、その水素クラスターの分子構造のデザインにより、**リチウムイオンが高速で伝導する新たなリチウム超イオン伝導材料を開発**しました。また、この材料は**高エネルギー密度化が実現できるリチウム負極に対して高い安定性**を示すことも見出しました。開発したリチウム超イオン伝導材料を、リチウム負極を使用した全固体電池の固体電解質として用いることで、**電池の使用時間が大幅に向上することも実証**しました。

これらは、同大学多元物質科学研究所の Arunkumar Dorai 助教、桑田直明准教授、河村純一教授、および高エネルギー加速器研究機構の大友季哉教授との共同研究による成果です。

全固体電池のキーマテリアルとなる新たな固体電解質の開発指針の獲得につながる本研究成果は、2019年3月6日付で英国科学誌 Nature Communications のオンライン版に掲載されます。



【研究の背景】

電気自動車やスマートグリッドなどの大型エネルギーデバイスを社会普及させるための重要課題のひとつは、電気を蓄える蓄電池の高性能化です。その実現のためには、安全性・エネルギー密度^{〔用語1〕}・充放電速度などにおいて、現在のリチウムイオン電池を超える次世代電池の開発が必要となります。

全固体電池^{〔用語2〕}は固体状の電解質（固体電解質）を用いる次世代電池であり、液体状の電解質（液体電解質）を用いる現在のリチウムイオン電池と比較して安全性が大幅に向上します。さらに、液体電解質では使用が困難であったリチウムや硫黄などの高エネルギー密度電極への適用可能性が広がるため、蓄電池の高エネルギー密度化も期待されます。

全固体電池のキーマテリアルは固体電解質であり、その最も重要な特性はリチウムイオン伝導率^{〔用語3〕}です。十分に優れた電池作動のためには、室温(25℃)で 1 mS cm^{-1} 以上の、実用化されている液体電解質に匹敵するイオン伝導率が求められます。

研究グループは、錯体水素化物^{〔用語4〕}を中心にリチウム超イオン伝導材料^{〔用語5〕}の開発を進めてきました。代表的な材料である LiBH_4 は、ホウ素と水素が結合した水素クラスター（錯イオン^{〔用語6〕}）とリチウムイオンから構成されます。錯体水素化物の特徴は、錯イオンの不規則性を高めることでリチウム超イオン伝導を誘起できることです。しかし、不規則性を高めるためには、これまでは材料を 100°C 以上の高温にする必要がありました。温度を下げた室温付近では、錯イオンが規則正しく配列してしまうため、そのイオン伝導率が 0.01 mS cm^{-1} まで減少してしまいます。

【研究の内容】

本研究では、**錯体水素化物における室温でのリチウム超イオン伝導の実現**を目指しました。ポイントは、錯イオン自体の不規則性を高めることです。そこで、高い不規則性を付与した 2 種類の錯イオン（ $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ と $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ）を選定、さらにそれらを適切に混ぜ合わせることで不規則性をいっそう高めました。

開発した錯体水素化物リチウムイオン伝導材料 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ を詳しく調べた結果、室温付近でも錯イオンの不規則性が維持され、結果として 25°C で 6.7 mS cm^{-1} ものリチウムイオン伝導率が得られました（図 1）。これは、**これまで報告されてきた錯体水素化物のなかで最も高いリチウムイオン伝導率**であり、液体電解質の伝導率にも十分匹敵します。

また、開発した材料と、高エネルギー密度（リチウムイオン電池の負極材料であるカーボンに比べて 10 倍程度のエネルギー密度）を持つことで究極の負極材料として知られているリチウムとの界面におけるリチウムの動きやすさも評価しました。その結果、界面抵抗としてはこれまでで最も低い $0.78 \Omega \text{ cm}^2$ となる（即ち、界面でリチウムが極めて動きやすい）ことも見出しました（図 2）。この結果は、 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ が、**固体電解質として重要な性質となるリチウム負極に対する高い安定性**も示すことを意味します。

以上の特筆すべき性質（即ち、リチウム超イオン伝導性とリチウム負極に対する高安定性）を受け、全固体電池を製作して充放電特性を調べました。 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ とリチウムをそれぞれ固体電解質と負極に用いた全固体電池が、 25°C で安定に作動することを実証しました（図 3）。さらに、 50°C 、20 分で放電する条件での充放電試験によって、 2500 Wh kg^{-1} という、**リチウム負極が使用されているこれまでの全固体電池のなかで最も高いエネルギー密度**を持つ、すなわち**電池の使用時間が大幅に向上**することも実証しました。

【今後の展開】

水素クラスター(錯イオン)のデザインによりリチウムイオン伝導率をさらに高めることも可能であり、今後もリチウム超イオン伝導材料の開発を進めます。また、リチウムをはじめとする高エネルギー密度電極に対する高い安定性を活かした新しいエネルギーデバイスの設計も目指します。これらの研究を通じて、酸化物系・硫化物系・ポリマー系などの材料に加えて、錯体水素化物系においても、固体電解質に関わる学理探求やそれを用いた全固体電池の社会実装に向けた新たな潮流が生まれることを期待しています。

本研究の一部は、JSPS 科研費（研究活動スタート支援（17H06518、代表：金相侖）、新学術領域研究ハイドロジェノミクス（JP18H05513、JP18H05518、領域代表：折茂慎一））、東北大学金属材料研究所先端エネルギー材料理工共創研究センター（E-IMR）、同大学材料科学高等研究所（WPI-AIMR）アドバンスターゲットプロジェクトの支援を受けて実施しました。

【論文情報】

雑誌名：Nature Communications

タイトル：A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries

著者：Sangryun Kim, Hiroyuki Oguchi, Naoki Toyama, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Toshiya Otomo, Dorai Arunkumar, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, and Shin-ichi Orimo

DOI: 10.1038/s41467-019-09061-9

【用語解説】

〔用語1〕エネルギー密度：電池から取り出すことが可能なエネルギー量。エネルギー密度が高いほど電池の使用時間が長くなる。

〔用語2〕全固体電池：正極、電解質、負極を全て固体で構成した電池。

〔用語3〕イオン伝導率：イオンの動きやすさを表す指標。単位として mS cm^{-1} （1センチメートル当たり、ミリジーメンズ）が用いられる。ジーメンズは抵抗の単位 Ω の逆数。

〔用語4〕錯体水素化物：錯イオン（用語6）を有する水素化物。

〔用語5〕リチウム超イオン伝導材料：リチウムイオンがあたかも液体のように高速で動き回る固体材料。一般的に、 1 mS cm^{-1} 以上のリチウムイオン伝導率を示す材料を指す。

〔用語6〕錯イオン：中心原子に複数の原子が結合した分子構造を持つイオン。 $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ の場合、1 個の C と 9 個の B が中心原子、10 個の H が複数の原子に相当。

【図表】

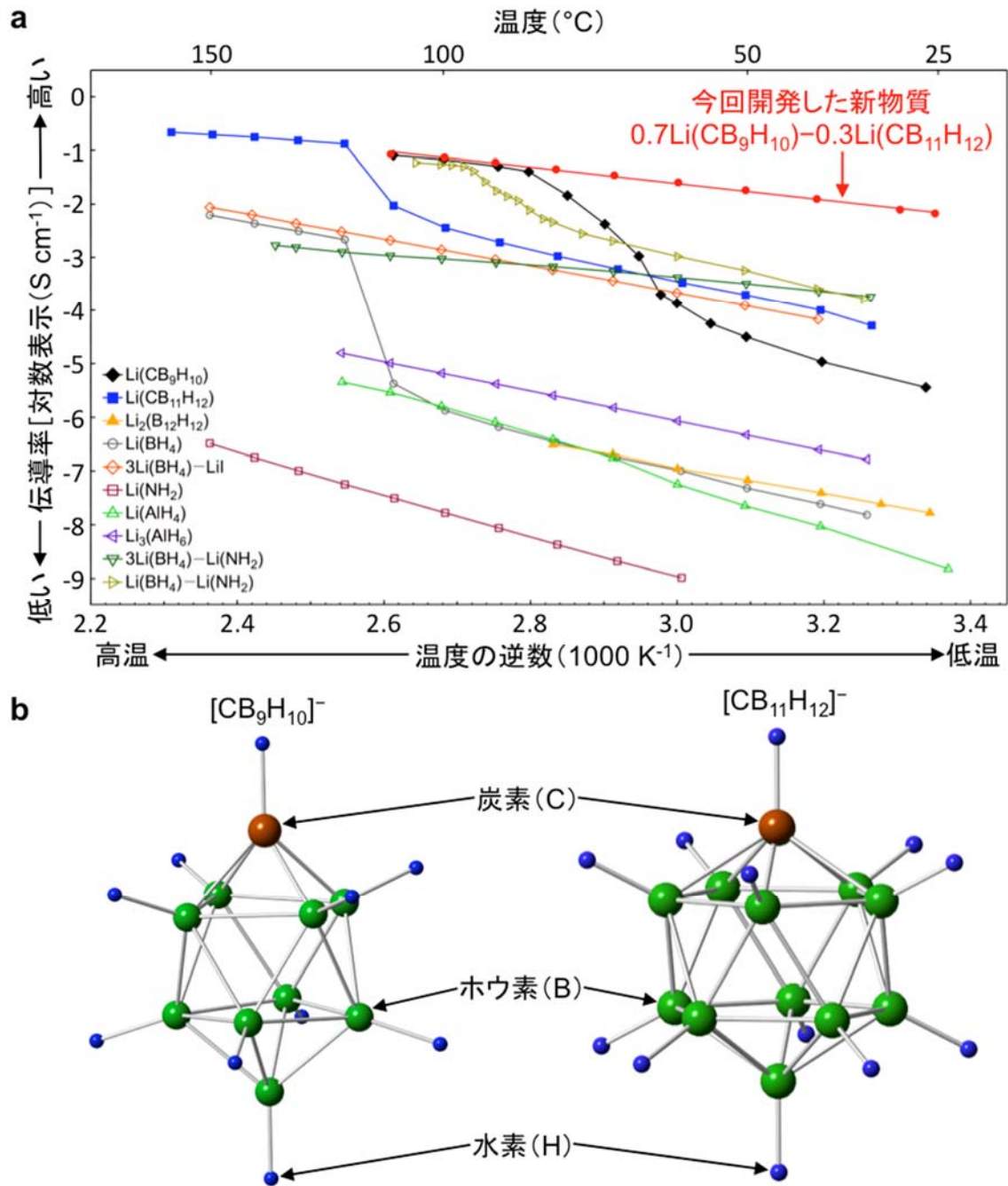


図 1. **a** 様々な錯体水素化物でのリチウムイオン伝導率の温度依存性。開発した $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ は、これまで報告されてきた錯体水素化物のなかで最も高いリチウムイオン伝導率を示す。

b 高い不規則性を付与した 2 種類の錯イオン ($[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ と $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$)。

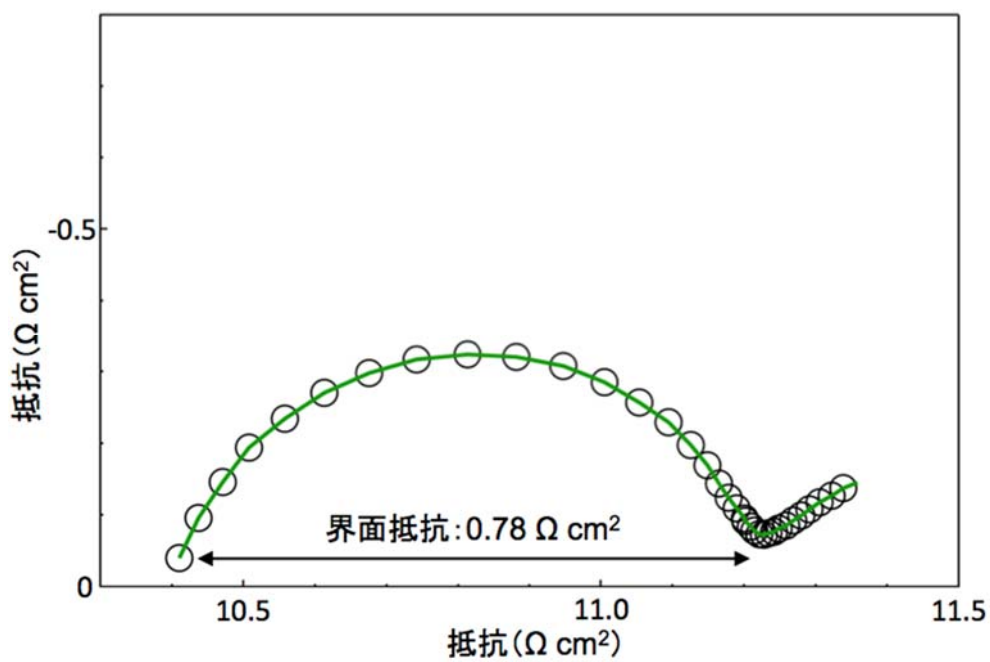


図 2. 開発した $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ とリチウムとの界面抵抗の測定結果。横軸が実数軸、縦軸が虚数軸に対応する。界面抵抗は、半円の幅から $0.78 \Omega \text{ cm}^2$ と算出。

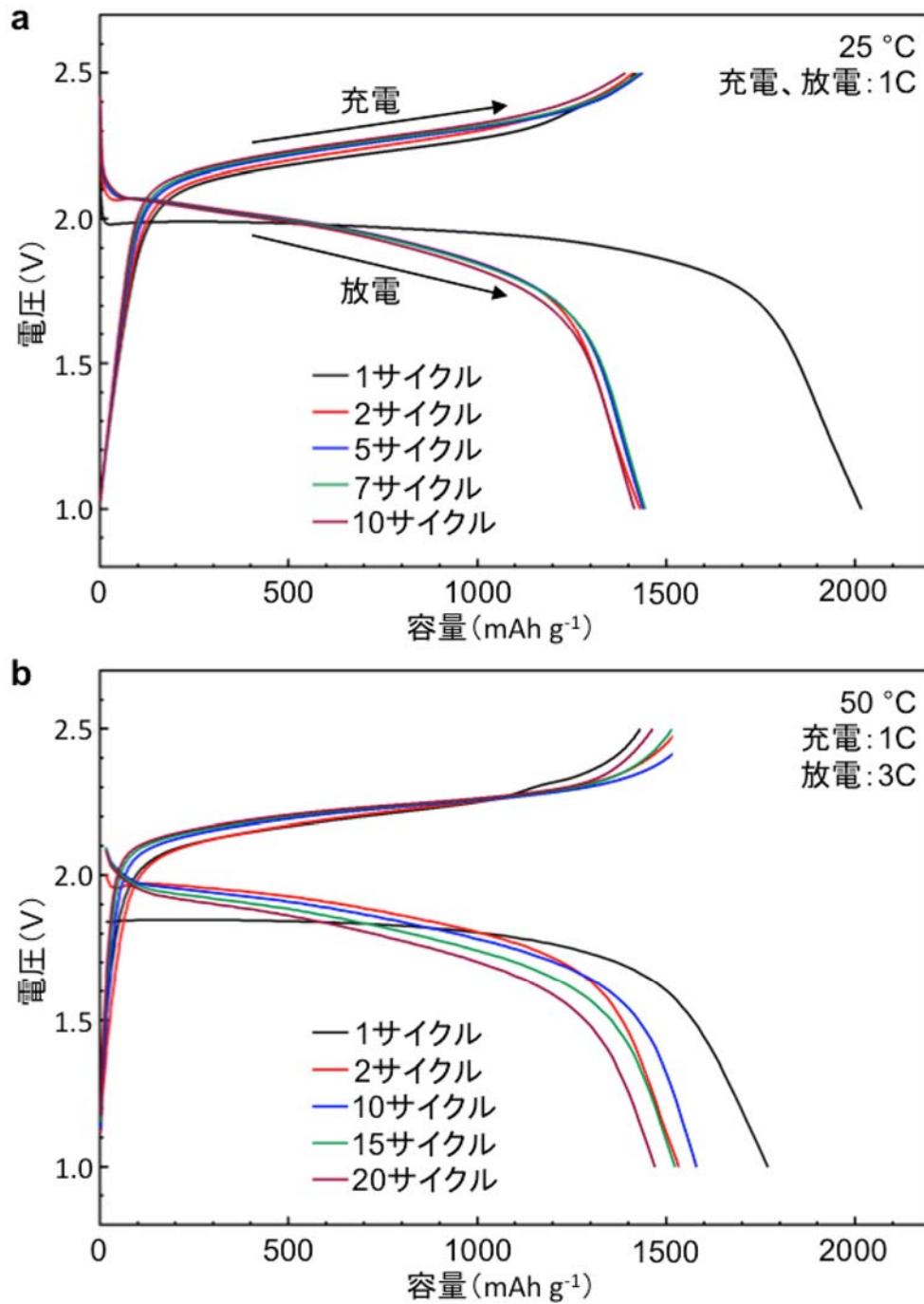


図 3. 全固体電池の充放電特性。

a 25 °C、1C での特性。

b 50 °C、1C の充電、3C の放電での特性。

(1C は、1 時間で充電または放電が可能な条件を表す。25 °C では 1 時間で充電と放電、50 °C では 1 時間で充電、20 分で放電が可能であることを示す。エネルギー密度は、放電曲線の下部の面積から算出。)

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容)

東北大学 金属材料研究所 助教

金相侖(キム サンユン) TEL:022-215-2094 FAX:022-215-2091

E-mail:sangryun@imr.tohoku.ac.jp

東北大学 材料科学高等研究所(WPI-AIMR) 副所長・教授

東北大学 金属材料研究所

先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR) センター長・教授

高エネルギー加速器研究機構(KEK) 物質構造科学研究所 客員教授

折茂慎一(オリモ シンイチ) TEL:022-215-2093 FAX:022-215-2091

E-mail:orimo@imr.tohoku.ac.jp

(報道担当)

東北大学 金属材料研究所

情報企画室広報班(富松) TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

E-mail:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp

東北大学 材料科学高等研究所(WPI-AIMR)

広報・アウトリーチオフィス(西山、萩田) TEL:022-217-6146

E-mail:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

東北大学 多元物質科学研究所

広報情報室(伊藤) TEL:022-217-5198

E-mail:press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構(KEK)

社会連携部広報室(引野) TEL:029-879-6047 FAX:029-879-6049

E-mail:press@kek.jp