

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
分科会名「逢坂分科会」
課題名「錯体水素化物系高速イオン伝導体の全固
体蓄電デバイスへの実装」

終了報告書

研究開発期間 平成25年10月～平成28年3月

研究開発代表者: 宇根本 篤
(東北大学原子分子材料科学高等研究機構、講師)

§ 1 実施の概要

(1) 実施概要

本研究開発課題では、錯体水素化物固体電解質を、従来の酸化物や硫化物固体電解質とは異なる「第3の固体電解質群」として位置付け、これを用いる全固体電池の開発を“ゲームチェンジテクノロジー”として位置付けた。錯体水素化物は一般に $M(M'H_n)$ で表される。ここで、 M はリチウムやナトリウムといった金属カチオンを、 $(M'H_n)$ は $[BH_4]^-$ や $[NH_2]^-$ といった錯アニオンを表す。代表的な錯体水素化物固体電解質である、 $LiBH_4$ における高速イオン伝導は、2007年と比較的最近になって見出された。しかし、還元剤として利用されるように還元力の強い錯体水素化物固体電解質では、繰り返し動作が可能な固体電池の開発は困難であると見なされていた。これらの理由から、研究開発開始当初は、錯体水素化物固体電解質のイオン伝導速度や界面安定性について十分には検討されておらず、全固体電池用電解質としての可能性は未知であった。そこで、錯体水素化物の固体電解質としての研究開発を未開拓領域であると捉え、これを備える全固体電池の繰り返し動作を実証することで従来の研究開発のゲームチェンジに挑戦した。

「宇根本グループ」の研究成果

1) 界面安定性評価

主に電極と電解質間の界面安定性の観点で、他の固体電解質と差別化することを念頭に、代表的な錯体水素化物固体電解質である $LiBH_4$ を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池を作製して繰り返し動作を実証した。電池の動作温度 393 K において、正極層内部で TiS_2 と $LiBH_4$ の固相反応により脱水素(脱ジボラン)を伴う自己放電反応が起こるが、この反応によって界面が安定化されることがわかった。このことは、三元系 $Li-B-H$ 錯体水素化物が多様な化合物を形成するのが要因であり、他の固体電解質系では見られない固有の界面安定化メカニズムであることがわかった。これにより、以下の指針が得られた。i) 金属リチウム負極と安定な界面を形成する錯体水素化物固体電解質は、反応電位の低い正極と組み合わせで電池作製するのが望ましい。このことが、後述する高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池の開発ならびにその動作実証につながった。ii) $LiBH_4$ からの脱水素により析出する、クロソボランなどのクラスターアニオンを含有する錯体水素化物は高い酸化安定性を有する。したがって、“固体電池への実装が可能な”錯体水素化物として、このような材料を探索するのが適切である。

2) 高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池の開発

反応電位が 2.2 V (vs. Li/Li^+) と低い一方、理論容量が 1672 mAh g^{-1} と高い硫黄正極、 $LiBH_4$ 固体電解質および金属リチウム負極を備える高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池を開発し、その繰り返し動作を実証した。ここでは、反応電位が低い硫黄であれば、還元力の強い錯体水素化物固体電解質と組み合わせでも繰り返し動作が可能な電池となり得ると期待した。絶縁体である硫黄と複合化する導電助剤の組成や複合化手法を最適化することにより、硫黄あたりのエネルギー密度 1400 Wh kg^{-1} 以上で少なくとも 45 回の繰り返し電池動作を確認した。

3) クロソボラン系クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を備えるバルク型全固体リチウムイオン二次電池の開発

$LiBH_4$ よりも耐酸化性に優れると期待していた $Li_2B_{12}H_{12}$ および $LiCB_{11}H_{12}$ をバルク型全固体 TiS_2/Li 電池へ実装してこれらの動作を実証した。 $Li_2B_{12}H_{12}$ 固体電解質を備える電池では、 $LiBH_4$ を使用する電池の動作温度 393 K よりも低い 333 K に置いて繰り返し動作が可能であった。このとき、初回放充電におけるクーロン効率は 99 % と高かったことを特筆する。 $LiCB_{11}H_{12}$ についても、高

速リチウムイオン伝導相へ相転移する 403 K において、 TiS_2 と固相反応することなく電池が繰り返し動作することを確認した。以上の結果より、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を探索するということが、“電池への実装が可能な”材料探索の方針として妥当であることが証明された。本研究開発課題で探索した、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質の多くは、室温以上で配向融解して高速イオン伝導体となる。このため、室温を含む幅広い温度での電池動作を可能にする材料開発の指針として、以下の 2 つを採用した。

- 方針 A: 結晶構造の多様化; クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質の探索と、
高温相 (高速イオン伝導相) 安定化法の開発
方針 B: 元素選択の多様化; 錯体水素化物と硫化物を組み合わせた新規固体電解質の探索

4) 錯体水素化物と硫化物の複合化による新規結晶性固体電解質の開発

方針 B に則り、錯体水素化物と硫化物からなる新規相を探索した。具体的には、擬三元系 $\text{LiBH}_4\text{-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ に着目した。この結果、仕込み組成で $90\text{LiBH}_4\cdot 10\text{P}_2\text{S}_5$ において、新規結晶相が析出した。この固体電解質は 300 K において、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いリチウムイオン伝導率を有していた。この固体電解質を備えるバルク型 TiS_2/InLi 電池は 300 K おいて繰り返し動作した。これらの結果から、構成元素多様化 (方針 B) は、固体電池用電解質探索の方針として妥当であることがわかった。

5) 電池作製プロセスで混在する雰囲気酸素が電池特性に及ぼす影響の評価

これまでに、繰り返し動作が可能であることがわかっている、 LiBH_4 固体電解質を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池について、電池作製プロセスで混在する雰囲気酸素が電池特性に及ぼす影響について調査した。使用する材料粉末を、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に設置されているスーパードライルームに持ち込んでバルク型全固体 TiS_2/Li 電池を作製し、水分の影響を排除した状態で、純粋に酸素の影響を調べた。この電池は、少なくとも 50 回のくり返し動作が可能であり、試料粉末の酸素への暴露は電池性能に影響を及ぼさないことがわかった。

「松尾グループ」の研究成果

1) Na 系クロソボラン錯体水素化物 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の探索

$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ はいずれ、室温では斜方晶をとるが、昇温に伴って正方晶に構造相転移する。相転移温度はそれぞれ 543 K と 383 K 付近であり、高温相では配向融解してアニオンが高速で再配向し、イオンキャリアの導入とイオンパスの形成に寄与することがわかった。 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 高温相は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導率を有し、活性化エネルギーは 0.21 eV であった。 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 高温相のイオン伝導率は $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上で、活性化エネルギーは 0.47 eV であった。

2) クロソモノカルバボラン錯体水素化物 $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ および $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ の探索 ($M = \text{Li, Na}$)

より幅広い温度、とりわけ室温以下の低温領域で高速イオン伝導を実現するためには、イオン伝導の活性化エネルギーが低い固体電解質を見出す必要がある。ここでは $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ と $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ に注目した。これらは、昇温過程においてそれぞれ 403 K および 383 K で配向融解した高速イオン伝導相へ構造相転移する。構造相転移した温度でのイオン伝導率はそれぞれ 0.17 S cm^{-1} と 0.12 S cm^{-1} であった。いずれについてもイオン伝導の活性化エネルギーは 0.22 eV であった。類似の化合物である $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ と $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ の場合、昇温過程での相転移温度はそれぞれ 363 K と 323 K であった。 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ 高温相のリチウムイオン伝導率は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギー

ギーは 0.29 eV であった。NaCB₉H₁₀ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーは 0.20 eV であった。NaCB₉H₁₀ については、高温相に相転移したのち、降温過程で規則相に戻るのは室温以下であり、この時(297 K)のナトリウムイオン伝導率は、 $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ であった。クロソボラン錯体水素化物と比較して、ここで検討したクロソモノカルバボラン錯体水素化物のイオン伝導の活性化エネルギーは同程度か小さかった。これはアニオンの価数の違いによる、カチオン-アニオン間の相互作用の差が要因として考えられる。

3) 高温相(高速イオン伝導相)の低温領域への新規安定化法の開発

“電池へ実装が可能な”固体電解質の候補である、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物系高速イオン伝導体をより幅広い温度で使いこなすためには、高温相の低温領域への安定化を実現する必要がある。ここでは、従来の元素置換に頼らない、新しい手法の開発を目的とした。ここでは、Na₂B₁₂H₁₂ 固体電解質をモデルとし、長時間メカニカルミリング処理を施した試料について、イオン伝導速度を検討した。この結果、Na₂B₁₂H₁₂ バルクの 297 K でのナトリウムイオン伝導率が $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対して、メカニカルミリング処理をした試料のナトリウムイオン伝導率は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と 3 桁ほど向上した。この要因については現在、継続して検討しているが、この方法では、構造内に不安定化を誘発する第 3 の元素を添加していない。この方法により、高いイオン伝導率と高い安定性を有し、室温以下での電池駆動を可能にする固体電解質が開発可能となると期待される。

本研究課題の推進により、探索すべき固体電解質の結晶構造や組成の幅が格段に広がった。この成果を受けて、社会実装に向けた錯体水素化物固体電解質ならびにこれを備える全固体電池の研究開発が加速されるものと期待される。

(2) 顕著な成果

1. 【原著論文2】 Wan Si Tang, Atsushi Unemoto, Wei Zhou, Vitalie Stavila, Motoaki Matsuo, Hui Wu, Shin-ichi Orimo, Terrence J. Udovic, “Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions”, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 3637–3645.

概要: 高い酸化安定性を有する、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質群の一部である、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ と $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ がそれぞれ高速イオン伝導体であることがわかった。 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 固体電解質を実装するバルク型全固体 TiS_2/Li 電池は繰り返し動作が可能であった。

2. 【原著論文3】 Atsushi Unemoto, Tamio Ikeshoji, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Vitalie Stavila, Terrence J. Udovic, Shin-ichi Orimo, “Stable interface formation between TiS_2 and LiBH_4 in bulk-type all-solid-state lithium batteries”, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 5407–5416.

概要: LiBH_4 固体電解質を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の動作実証を通じて、 TiS_2 と LiBH_4 での安定界面形成メカニズムに関して検討した。 TiS_2 と LiBH_4 は電池の動作温度で脱水素(脱ジボラン)反応を伴う固相反応が進行し、電池の繰り返し動作を可能にする安定界面が形成される。 Li-B-H 系錯体水素化物が多様な化合物を形成することがこの要因であり、他の固体電解質系では見られない界面安定化メカニズムである。この知見により、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物を、“電池への実装が可能な”材料として探索するという指針が得られた。

3. 【原著論文6】 Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Development of bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery using LiBH_4 electrolyte”, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 083901 (4 pp)

概要: LiBH_4 固体電解質を備える高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池を開発し、その動作実証に成功した。 LiBH_4 固体電解質は金属リチウムと安定な界面が形成されるため、高容量・低電位の硫黄正極と組み合わせても高エネルギー密度が実現できる。硫黄あたりのエネルギー密度 1400 Wh kg^{-1} 以上で、少なくとも 45 回の繰り返し電池動作が可能であった。

§ 2. 研究開発構想(および構想計画に対する達成状況)

(1) 当初の研究開発構想

① 安定性評価

アプローチ

錯体水素化物固体電解質の熱的・電気化学的安定性を、実験および計算により多角的に検証する。

具体的な進め方の概要

既存の高速イオン伝導体をモデルとし、全固体電池の特性評価、熱分析および電気化学測定、第一原理分子動力学計算を駆使して熱的・電気化学的安定性を系統的に評価する。得られた知見を、新規固体電解質開発の指針へフィードバックする。電池アセンブリプロセスで混入する雰囲気酸素が電池特性に及ぼす影響について検討する。

② 電極活物質の最適化

アプローチ

モデル電解質を選び、種々の正極活物質、負極活物質と組み合わせてデバイスを作製し、その動作実証を行う。活物質組成や合剤組成などの最適化を系統的に行う。

具体的な進め方と概要

正極は主に高容量硫黄正極と高安定な TiS_2 正極を検討する。負極は金属リチウムとする。電池測定を行い、適用範囲を求めることに加えて正極層を最適化する。並行して取り組む研究開発項目

③で開発した新規固体電解質についても積極的に適用可能性を検討する。

③ 固体電解質開発

【設計】

アプローチ

これまでに開発した錯体水素化物固体電解質における高速イオン伝導メカニズムを、第一原理分子動力学計算により明らかにする。これに立脚した結晶構造の最適化と合成条件の決定を第一原理計算により行う。

具体的な進め方と概要

LiBH_4 における高速リチウムイオン伝導メカニズムを解明した計算手法を、組成の異なる錯体水素化物固体電解質に適用し、結晶構造とイオン輸送速度の因果関係を明らかにする。同時に、硫化物など、錯体水素化物と化合物を形成することが報告されている系をヒントに材料を探索する。イオン輸送に最適な結晶構造に関する知見を得、合成条件を決定する。

【合成】

アプローチ

新規錯体水素化物固体電解質を開発する。

具体的な進め方と概要

【設計】で得られた知見に則り、さまざまな合成法を駆使して新規固体電解質を合成する。

【評価】

アプローチ

新しく開発した試料について、結晶構造解析とイオン輸送特性評価を行う。

具体的な進め方と概要

X線回折測定や中性子回折測定、ラマン分光測定などを駆使して、結晶構造を精密に決定する。電気化学測定により、イオン輸送特性評価を行う。NMR 測定や非弾性中性子により、カチオン輸送及びイオンダイナミクスに関する知見を得る。これを**【設計】**へフィードバックし、錯体水素化物における高速イオン伝導メカニズムを明らかにする。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究開発構想

○ 当初は、既存の高速イオン伝導体についてイオン伝導メカニズムを解明し、これに基づいた固体電解質開発を行うことを計画していた。界面安定性評価を通じ、“電池への実装が可能な”固体電解質開発の指針として、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物を探索するという方針が得られたため、これに基づいて固体電解質を探索した。

(3) 達成状況

「宇根本グループ」

① 安定性評価

TiS₂/LiBH₄ 界面をモデルとし、電池の安定動作を促す界面形成メカニズムについて知見が得られた。これによって、錯体水素化物固体電解質を備える全固体電池として適切な構成についての指針が得られた。新規固体電解質探索の指針も得られており、これに基づいて見出した錯体水素化物高速イオン伝導体を備えるバルク型全固体電池の動作実証にも成功した。当初の計画を達成することができた。

他方、電池作製プロセスで混入する雰囲気酸素が電池性能に及ぼす影響についても調査した。繰り返し動作が可能であることが判明しているバルク型全固体 TiS₂/Li 電池に使用する粉末を、国立研究開発法人物質・材料機構(NIMS)に設置されているスーパードライルームに持ち込んで電池を作製し、電池特性を評価した。この電池は繰り返し動作が可能であることがわかった。今後は、使用する固体電解質組成の幅を広げて系統的にデータを蓄積して検討する必要がある。

② 電極活物質の最適化

「①安定性評価」の結果から、錯体水素化物固体電解質を用いる場合、電池の安定動作が可能な電極活物質として、反応電位が低い正極材料が望ましいことがわかった。これに加えて、金属リチウム負極とは安定な界面を形成することから、錯体水素化物固体電解質の特徴を活かした電池構成として、高エネルギー密度のバルク型全固体リチウム硫黄電池を提案した。絶縁体であり、電気化学的に不活性な硫黄正極と、導電助剤とする炭素種や複合化手法の最適化を通じて、硫黄あたり 1400 Wh kg⁻¹ 以上のエネルギー密度で 45 回の繰り返し電池動作に成功した。当初の計画を達成することができた。

この時点では、電池作製に主に LiBH₄ 固体電解質を使用していた。この電池では、LiBH₄ が高温相に構造相転移して高速イオン伝導体となる 390 K 以上でなければ電池動作ができなかった。このため、室温でのイオン伝導率向上を目指して固体電解質開発に取り組んだ。

③ 固体電解質開発

固体電解質構成元素選択の多様化を目的とし、錯体水素化物と硫化物を組み合わせた新規固体電解質を探索した。この結果、300 K において 10⁻³ S cm⁻¹ と高いリチウムイオン伝導率を有する新規結晶相が得られ、これを備えるバルク型全固体 TiS₂/InLi 電池は 300 K にて繰り返し動作した。室温でのイオン伝導率向上を目指した当初の計画は達成できた。

「松尾グループ」

③ 固体電解質開発

高い安定性を備える錯体水素化物固体電解質として、クロソボラン錯体水素化物 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 、ならびにクロソモノカルバボラン錯体水素化物 $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ と $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) を探索した。これらの固体電解質は、昇温過程での規則不規則転移によって高速イオン伝導体となる。特に、 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ については、あらかじめ 323 K 程度で熱処理する必要があるが、一度高温相（不規則相）に転移したのち、低温相（規則相）に戻るの室温以下である。このため、室温(297 K)においてナトリウムイオン伝導率 $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を達成し、当初の計画を達成することができた。

いずれの固体電解質においても、既存の錯体水素化物固体電解質よりもイオン伝導の活性化エネルギーが低かった。このため、高温相を低温でも安定化させる手法があれば、このような新しい錯体水素化物を使い、幅広い温度での動作が可能な全固体電池が作製できると考えた。ここでは、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ モデル電解質に長時間のメカニカルミリング処理を施すことで、この目標を達成した。これにより、297 K においておよそ $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と低かったナトリウムイオン伝導率を $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と 3 桁程度向上させることができた。このメカニズムについては現在検討を進めているが、この方法では、材料を不安定化させる第 3 の元素の添加が必要ない点が特徴である。これにより、幅広い温度で高いイオン伝導率を有し、かつ高い電気化学的安定性を有する固体電解質が開発できると期待される。

公開資料

§ 3 実施体制

(1)「宇根本」グループ

① 参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	宇根本 篤	東北大学原子分子材料 科学高等研究機構	講師	H25.10～
	折茂 慎一	同上	教授	H25.10～
*	佐藤 清人	同上	技術補佐員	H26.4～

② 研究項目

- ・ 研究総括
- ・ 安定性評価
- ・ 電極活物質の最適化
- ・ 固体電解質開発

(2)「松尾」グループ

① 参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	松尾 元彰	東北大学金属材料研究 所	講師	H25.10～
	高木 成幸	同上	助教	H25.10～
	佐藤 豊人	同上	助教	H25.10～
	青木 勝敏	同上	上級研究員	H25.10～H27.3
*	池庄司 民夫	同上	研究支援者	H25.10～

② 研究項目

- ・ 安定性評価
- ・ 電極活物質の最適化
- ・ 固体電解質開発

§ 4 実施内容及び成果

4. 1 宇根本グループ(東北大学原子分子材料科学高等研究機構)

(1)研究開発実施内容及び成果

<実施方法と実施内容>

1) 界面安定性評価

繰り返し動作が可能な全固体電池の開発では、電極と電解質の間の界面安定性を制御できるかどうかが鍵となる。本実施項目では、錯体水素化物の固体電解質としての素性を界面安定性の観点から明らかにし、他の固体電解質系と差別化することを目的とした。ここでは、研究開発課題開始以前に、電池動作することが判明していた TiS_2 正極と金属 Li 負極、 LiBH_4 固体電解質を使用したバルク型全固体 TiS_2/Li 電池をモデルとして作製し、特に他の固体電解質系との差別化を念頭に、電気化学測定に加えて、X線回折測定、熱分析、ガス分析、第一原理分子動力学計算を駆使して界面安定性について検討した。 LiBH_4 は、昇温に伴って 390 K 付近で斜方晶から六方晶へ構造相転移し、 $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いリチウムイオン伝導率を示す。このため、電池評価温度は 393 K とした。

結果: TiS_2 と LiBH_4 は電池の動作温度である 393 K において、脱水素(および脱ジボラン)反応を伴う固相反応が進行することがわかった。このことにより、 LiBH_4 よりも酸化耐性に優れる $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ のような中間層を界面に生成して、電池の安定動作を促す界面形成に寄与していることがわかった。このような安定界面形成は、 Li-B-H 三元系が B と H 比の異なる多様な化合物を有することがその要因であり、他の固体電解質系には見られない錯体水素化物系固体電解質特有の安定化メカニズムである。

差別化のポイント①: 室温での一軸加圧のみで繰り返し動作が可能な電池が作製できる。

差別化のポイント②: 特殊な手法を用いることなく、金属リチウム負極が利用できる。

* このポイントが、高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池開発の動機付けになった。

差別化のポイント③: とりえる安定相のバリエーションが豊富であり、これにより繰り返し動作を促す安定界面が形成される。

* このポイントが、高いイオン伝導率と高い安定性を有する、“電池への実装が可能な”錯体水素化物固体電解質探索のヒントになった。

2) 高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池の開発

LiBH_4 を実装する全固体電池に対して、高電位の正極を使用した場合、界面で還元反応が起こる可能性があることがわかる。このため、長期サイクル動作を実現するためには、錯体水素化物との直接接触により還元されない正極と、起電力を高くできる金属 Li 負極を併用することが望ましい。ここでは、酸化還元電位がおよそ 2.2 V (vs. Li/Li^+) と低いものの、 1672 mAh g^{-1} と高い理論容量を有する高エネルギー密度の硫黄正極の適用可能性を検討した。絶縁性であり、電気化学反応活性の低い硫黄と導電助剤である炭素複合体の合成条件や組成を最適化して LiBH_4 を固体電解質とする全固体電池に実装し、高エネルギー密度型バルク全固体リチウム-硫黄電池を試作した。硫黄-炭素複合体の微細構造は SEM、TEM、EDX および窒素吸脱着測定にて行った。固体電解質には LiBH_4 を利用した。測定温度は 393 K とした。

結果: 高い電子導電性を有するケッチェンブラックと、高い比表面積を有する Maxsorb® を混合導電助剤として硫黄との複合化条件を最適化することにより、硫黄と炭素がナノスケールで相互に高分散した複合体を得ることができた。これと変形しやすい錯体水素化物を混合して一軸加圧することにより、高密度の電荷移動界面が導入され、これによってスムーズな電池反応を促す界面形成に成功した。この結果、当初の目標通り、硫黄あたりのエネルギー密度 1400 Wh kg^{-1} 以上で少なくとも 45 回の繰り返し電池動作が可能なバルク型全固体電池の開発に成功した。

研究開発項目 1) と 2) への取り組みの結果、錯体水素化物固体電解質の安定性を明らかにし、適用可能な電極活物質の適用範囲で他の固体電解質と差別化できた。これらにより、平成 26 年度に行われたステージゲート評価の目標が達成できた。

3) クラスタアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を備えるバルク型全固体リチウムイオン二次電池の開発

研究開発項目 1)より、クラスタアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質は高い酸化安定性を有することがわかった。また、支援グループ「松尾グループ」がクロソボラン系錯体水素化物を探索しており、これと並行して探索した固体電解質の一部を電池に実装し、動作実証を行った。具体的には、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 固体電解質を選択した。正極には TiS_2 を、負極には金属リチウムをそれぞれ利用してバルク型全固体電池を作製して評価した。

結果： $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ についても高速リチウムイオン伝導相へ相転移する 403 K において、 TiS_2 と固相反応することなく電池が繰り返し動作することを確認した。以上の結果より、クラスタアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を選ぶ方針が、“電池への実装が可能な”固体電解質探索の方針として妥当であることが証明された。

4) 錯体水素化物と硫化物の複合化による新規結晶性固体電解質の開発

固体電解質の組成多様化を目指し、硫化物固体電解質との複合化を試みた。具体的には、擬三元系 $\text{LiBH}_4\text{-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ を固体電解質探索の対象とした。イオン伝導率測定と X 線回折測定を使用して固体電解質を探索した。得られた新規相について、X 線回折測定と中性子回折測定を併用して単位格子を同定し、中性子即発ガンマ線放射化分析により、組成を調べた。また、熱分析と電気化学測定により、熱特性と電気化学的特性を調べた。新規相を実装するバルク型全固体電池を作製して評価した。

結果：探索した擬三元系 $\text{LiBH}_4\text{-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ のなかで、見かけの組成 $90\text{LiBH}_4:10\text{P}_2\text{S}_5$ でリチウムイオン伝導率の高い新規相が現れた。この新規相は斜方晶をとるが、仕込み組成から元素比にずれが生じていたこと、結晶構造が複雑であることから、原子配置を特定するには至らなかった。イオン伝導率は 300 K にて $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高く、活性化エネルギーは 0.38 eV と低かった。また、4 K から 473 K の幅広い温度で相転移が起こらなかった。この新規固体電解質を実装するバルク型全固体 TiS_2/InLi 電池は 300 K において繰り返し動作した。以上の結果より、構成元素選択の多様化を目指した、硫化物固体電解質との複合化は固体電解質探索の方針として妥当であることがわかった。ここで得られた新規固体電解質は、室温において電池動作が可能な高いリチウムイオン伝導率を有しており、全固体電池への実装が可能であった。これにより、平成 28 年度末に予定されていたステージゲート評価の目標が達成できた。

5) 電池作製プロセスで混在する雰囲気酸素が電池特性に及ぼす影響の評価

試料の大量合成プロセスや全固体電池作製プロセスにおいて混在する可能性のある雰囲気酸素が、電池特性に及ぼす影響について調査した。 LiBH_4 を酸素に暴露した場合、 Li_2O や Li-B-O-H 系酸水素化物が LiBH_4 表面に析出することが知られている。これにより、 LiBH_4 固体電解質内部や電極との界面での高抵抗化を誘発する懸念があった。 LiBH_4 固体電解質を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池をグローブボックス内で作製した場合、繰り返し動作が可能であることが判明している。そこで、この電池系をモデルとし、電池作製に必要な試料粉末を、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)に設置されているスーパードライルームに持ち込んで電池を作製し、繰り返し電池特性を評価した。

結果：モデルとして検討したバルク型全固体 TiS_2/Li 電池は少なくとも 50 回の繰り返し動作が可能であり、 LiBH_4 固体電解質の酸素への暴露は電池特性に顕著な影響を及ぼさなかった。今後は、本手法を異なる組成の固体電解質系に対しても適用し、より詳細に検討を進める必要がある。

＜成果の詳細＞

1) 界面安定性評価

室温での一軸加圧成形のみで作製したバルク型全固体 TiS_2/Li 電池(図 1, 差別化のポイント①)は、393 K において 300 サイクルの繰り返し電池動作が可能であった。この結果は、 LiBH_4 固体電解質は金属 Li 負極に対して安定であることを示している(図 2, 差別化のポイント②)。尚、393 K という高温で長期サイクル動作したことから、耐熱性の観点から有機電解液系電池と差別化される。

電池測定結果(図 2)から、初回放電開始直前の開回路電圧は 2.1 V 程度と、 TiS_2 から予想される 2.5 V よりも低く、初回放電容量は 80 mAh g^{-1} と、理論容量 239 mAh g^{-1} よりも小さかった。これは、 TiS_2 と LiBH_4 は電池評価温度の 393 K において固相反応して Li_xTiS_2 を形成する自己放電反応によるものである。一方、2 回目の放電以降、放電容量は 200 mAh g^{-1} 程度と高く、顕著な容量劣化がなく繰り返し電池動作した(2 回目の放電容量を基準にして 300 回目の 2 回目に対する放電容量維持率は 88 %であり、この間クーロン効率はほぼ 100 %であった)。このことは、繰り返し動作を可能とする安定界面の形成が初回の放充電あるいはそれ以前の熱処理によって起こったことを示唆している。

熱分析およびガス分析の結果から、 TiS_2 と LiBH_4 の固相反応に伴い、 LiBH_4 から H_2 ガスおよび B_2H_6 ガスが発生することがわかった。これらのガスのうち、特に H_2 ガスの発生温度は、 LiBH_4 単独では見られないような 340–360 K という低温であった。このことは、ガス発生は LiBH_4 と TiS_2 の固相反応に由来することを示しており、 LiBH_4 は TiS_2 との反応によって、界面近傍で酸化されることを意味している。

X 線回折測定により、 TiS_2 と LiBH_4 の反応性について検討したところ、反応量は混合比や熱処理時間に依存した(図 3)。このことから、 TiS_2 と LiBH_4 の固相反応は界面近傍に限られることを示している。

三元系 Li-B-H 錯体水素化物は、B と H の比が異なる多様な化合物を有する。 LiBH_4 からの水素脱離に伴って、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ が形成されること

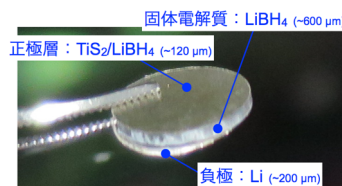


図 1 本研究課題で作製したバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の写真。電池構成を見やすくするため、金属 Li 負極の一部は意図的に剥離させた。

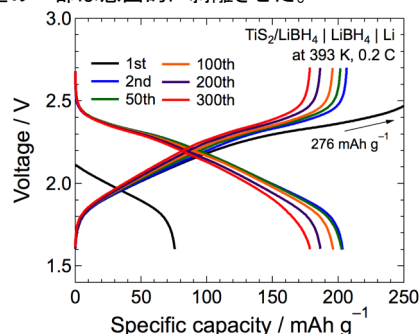


図 2 電池動作温度 393 K、放充電レート 0.2 C におけるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の放充電プロファイル。

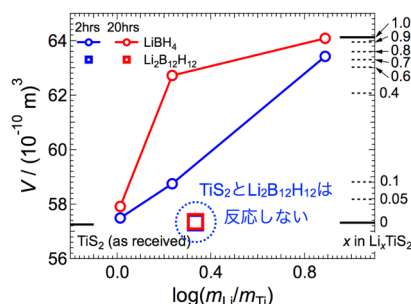


図 3 Li_xTiS_2 の格子体積 V に対する、Li と Ti のモル比依存性。 LiBH_4 と TiS_2 、および $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の混合物をそれぞれ 2 時間あるいは 20 時間熱処理した後、室温での XRD パターンから Li_xTiS_2 の格子体積を求めた。

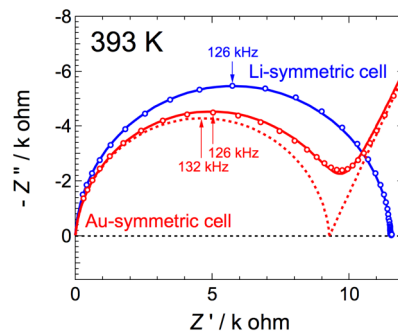


図 4 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 固体電解質を利用した Li および Au 対称セルの 393 K におけるインピーダンスプロット。低周波側の半円は電解質抵抗を表す。電解質抵抗の差は試料の厚みの違いに由来する。いずれのセルでも Li イオン伝導率は $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。Au 対称セルでは、ブロッキング界面形成に由来するスパイクが現れたが、Li 対称セルでは、界面抵抗の寄与が見られなかったため、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ が Li と可逆な界面を形成することを示唆している。

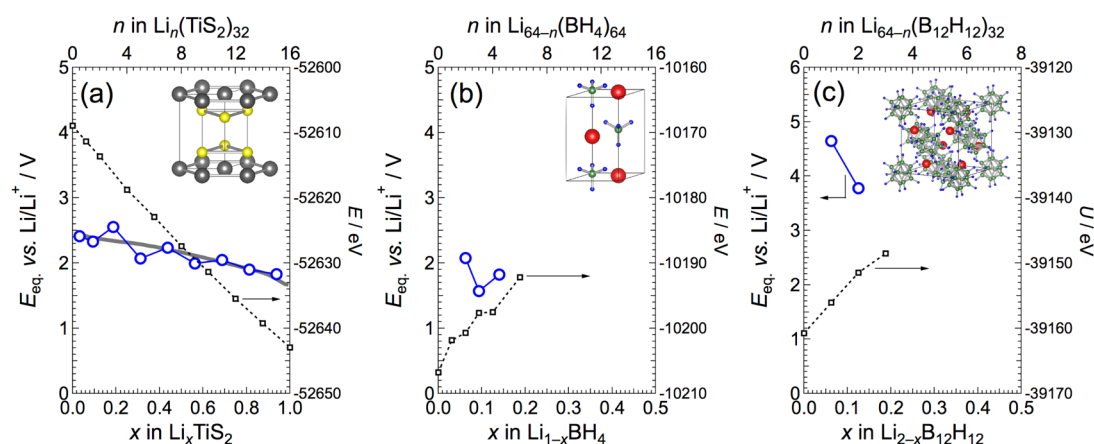


図5 第一原理分子動力学(FPMD)計算による酸化還元電位評価結果：(a) TiS_2 、(b) LiBH_4 および (c) $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 。 TiS_2 では、スーパーセルに Li を 1 個ずつ加えていった組成の酸化還元電位を計算した。 LiBH_4 および $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ では、スーパーセルから Li を 1 個ずつ抜いていった組成での酸化還元電位を計算した。いずれも、反応初期(組成の変化量が十分に小さい条件)を模擬してモデルを構築した。組成変化量 x に対するエネルギー U の変化量から酸化還元電位 E を導出した。(a)のグレーの曲線は、クーロン滴定法により求めた Li_xTiS_2 の平衡電位の x 依存性。

が知られている(Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 021920)。交流 2 端子法による対称セルのインピーダンスプロットから、この $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ は 393 K において $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のリチウムイオン伝導率を有し、金属 Li 電極とは可逆な界面を形成することがわかった(図 4)。このことは、リチウム電極に対して活性があること示しており、電荷移動を促す界面となり得ることを示唆している。

第一原理分子動力学(FPMD)計算より、 TiS_2 、 LiBH_4 および $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の Li 濃度に対する平衡電位を評価した(図 5)。 TiS_2 の平衡電位は 2.5 V であった。別途、クーロン滴定法により Li_xTiS_2 の平衡電位の濃度依存性を求めたが、FPMD はこの結果を良く再現した。 $\text{Li}_{1-x}\text{BH}_4$ の $x \leq 0.1$ の組成での平衡電位はおおよそ 1.6–2.1 V であった。この値は、 TiS_2 の平衡電位よりも低いため、 LiBH_4 から TiS_2 へ電子が移動する、すなわち、固相反応が進行することを示している。また、 $\text{Li}_{2-x}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の $x \leq 0.1$ の組成での平衡電位は 4 V (vs. Li/Li^+) 程度以上と、 LiBH_4 よりも酸化耐性に優れるため、 TiS_2 とは固相反応しづらいことを示している。

LiBH_4 固体電解質は金属 Li 負極に対して電気化学的に安定であることがわかった(図 2)。2 サイクル目以降のクーロン効率はほぼ 100 % であったことから、固相反応での界面のその場形成は、電池測定前や初回サイクル時にのみ起こったことを示している。界面に形成されたと考えられる $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ はリチウムイオン伝導性があり、また LiBH_4 よりも高い酸化安定性を有する一方、リチウム電極に対して電気化学反応活性を有している。すなわち、この界面相が Solid Electrolyte Interphase (SEI) として機能したことが、電池の繰り返し動作を可能にしたと考えられる。このような安定界面形成は、 $\text{Li}-\text{B}-\text{H}$ 系錯体水素化物が多様な化合物を形成するため、既存の酸化物や硫化物固体電解質では類を見ない(差別化のポイント③)。

脱水素(ジボラン)反応に伴い、酸化耐性に優れる安定界面が TiS_2 と LiBH_4 電解質の界面に形成される。このことから、 LiBH_4 を含む錯体水素化物固体電解質は、金属リチウム負極と低電位・高容量正極を組み合わせる電池作製を行うのが望ましいことがわかった。このような特長を活かした電池構成として、高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池へ展開した(研究開発項目 2)を参照)。

高いイオン伝導率と高い電気化学的安定性を有する、“全固体電池への実装が可能”な固体電解質探索の対象として、クラスター型のアニオンを有するクロソボラン系錯体水素化物が得られた(「松尾グループ」の成果を参照)。

2) 高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池の開発

硫黄(S)は絶縁体であり、電極活性が極めて低い。これを克服するため、導電助剤である炭素(C)との高密度界面の形成が必要不可欠である。これを実現する方法として、メカニカルミリング法による、S-C複合体の作製を試みた。ボールと容器との高速回転による

衝突で試料の粉碎を繰り返して微粒子化する一方、SとCが均一に混合されることにより、両者が相互に高分散されることで高密度のS-C界面が導入された複合体が得られると期待した。導電助剤にはケッチェンブラックKBとMaxsorb[®](活性炭)を利用した。前者は電子導電率が高く、後者は比表面積の大きな材料である。これらの混合導電助剤とSをメカニカルミリング処理することで効果的にS-Cの界面量を増やす一方、効率良く電子導電率を補うことができると考えた(図6)。

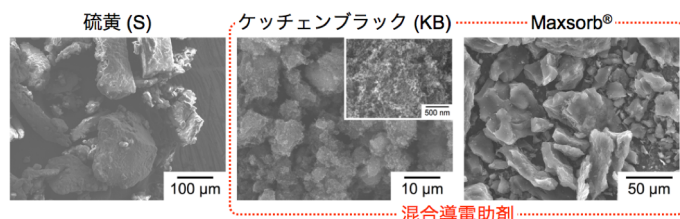


図6 S-C複合体の出発原料のSEM像。(左)硫黄(S)、(中)ケッチェンブラック(KB)および(右)Maxsorb[®]。

Sと混合導電助剤(KBとMaxsorb[®])が相互に、ナノスケールで高分散した複合体粉末を得た(図7)。炭素混合物の比表面積は $2126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったのに対し、硫黄と複合化することで $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下となった。このことから、SとC複合体内部では高密度の界面が導入されており、このような高密度界面が粒子表面へ露出した微細構造となっていることがわかった。

変形しやすい LiBH_4 と硫黄-炭素複合体を混合して室温にて一軸プレスするのみで良好な電荷移動界面を正極層内部に均一に導入できた(図7)。これにより、硫黄利用率を高め、高いサイクル安定性を示した。例えば、 0.05 C ($250 \mu\text{A cm}^{-2}$)において、45回目の放電容量は 730 mAh g^{-1} であった。エネルギー密度は電池動作中、 1400 Wh kg^{-1} を超えており(図8、9)、期待通り高エネルギー密度が実現できた。初期数サイクルはクーロン効率の100%からの逸脱が見られたものの、数サイクル後はほぼ100%となり、この間は副反応がほとんど起こらないことがわかった。

作製したバルク型全固体リチウム硫黄電池は出力特性にも優れていた(図10)。例えば、 0.5 C (2.5 mA cm^{-2})でも放電容量は 630 mAh g^{-1} と高く、エネルギー密度は 1110 Wh kg^{-1} であった。

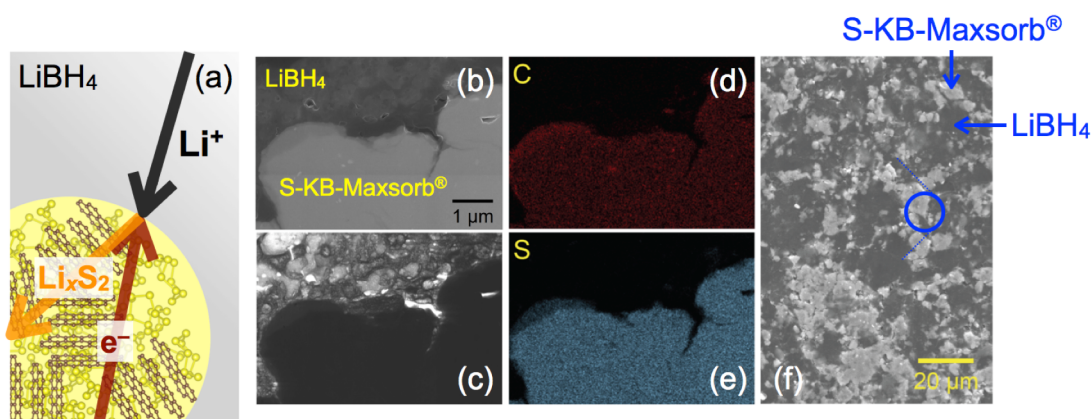


図7 S-KB-Maxsorb[®]/LiBH₄正極層断面微細構造。(a)模式図、(b)FE-SEM像、(c)BF-STEM像、(d)Cのマッピング、(e)Sのマッピング、(f)正極層表面の低倍率でのSEM像。S-C複合体内部では、両者が相互に高分散している。変形しやすい LiBH_4 と混合して一軸加圧成形するだけで、密着した LiBH_4 とS-C複合体の界面が得られた。低倍率でのS-KB-Maxsorb[®]正極層表面のSEM像から、密着した界面は局所的に導入されたものではなく、正極層全体で均一に導入されていることがわかった。これにより、高い硫黄利用率と優れたサイクル安定性が実現できた(図8、9、10)。

TiS₂ の場合と同様、340 K 付近で H₂ 脱離が見られた。H₂S が検出されなかったことから、炭素が脱水素化反応の触媒として機能し、TiS₂ の場合と同様、LiBH₄ による安定界面のその場形成につながったものと考えられる。この界面形成メカニズムについては、電極反応と併せて引き続き検討が必要である。

電池性能は、ミリング時の容器・ボールの材質に依存した。SUJ-2 製ポット・SUS ボール、および ZrO₂ 製ポット・ボールを使用して作製した硫黄-炭素複合体は、いずれも粒度分布や比表面積に優位な差は見られなかった。一方、微細構造観察の結果から、前者の合成方法では Fe 系の結晶相が析出していた。このような結晶相の析出がない後者の硫黄-炭素電極の方が、サイクル特性が悪かった。

Fe 系分散剤導入の効果を検証するモデルとして、意図的に FeS を分散させて電池評価を行ったところ、添加量が 3wt% とごく微量であるにもかかわらずサイクル特性が改善された。この要因については今後、詳細に検討する必要がある。

電池動作温度の低温化を目指し、LiBH₄-LiCl 固体電解質 (373 K でのリチウムイオン伝導率は $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) を利用してバルク型全固体リチウム硫黄電池を作製した。373 K にて電池性能を評価した結果、繰り返し動作することを確認した。このことから、固体電解質の構成元素として Cl が含まれていても界面安定性を阻害しないことがわかった。

これまでは電池動作可能性を検証するためのモデルとして LiBH₄ 固体電解質を使用してきたが、このような電池では、LiBH₄ が高温相に構造相転移する 393 K 以上でのみ電池動作が可能である。このため、より幅広い温度、とりわけ低温領域での電池動作を可能にする新規固体電解質を探索して電池への適用可能性を検討するのが急務であると認識した。このことから、クラスター型アニオンを含有する第 2 世代の錯体水素化物固体電解質の全固体電池への適用可能性を検討した (研究開発項目 3) を参照)。

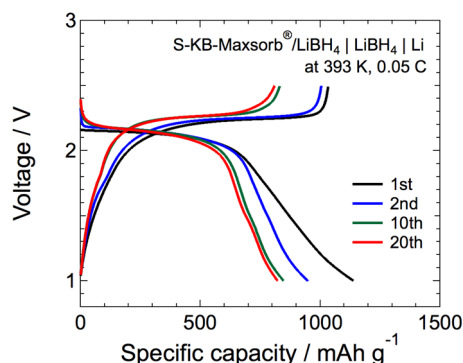


図 8 温度 393 K、放電レート 0.05 C におけるバルク型全固体リチウム硫黄電池の放電プロファイル。S-C 複合体作製には SUJ-2 製ポットと SUS ボールを利用した。

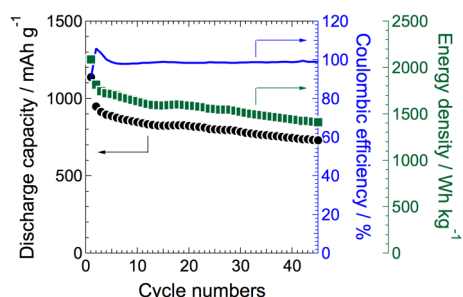


図 9 放電容量、クーロン効率とエネルギー密度のサイクル数依存性 (図 8 に示したセルのデータ)。

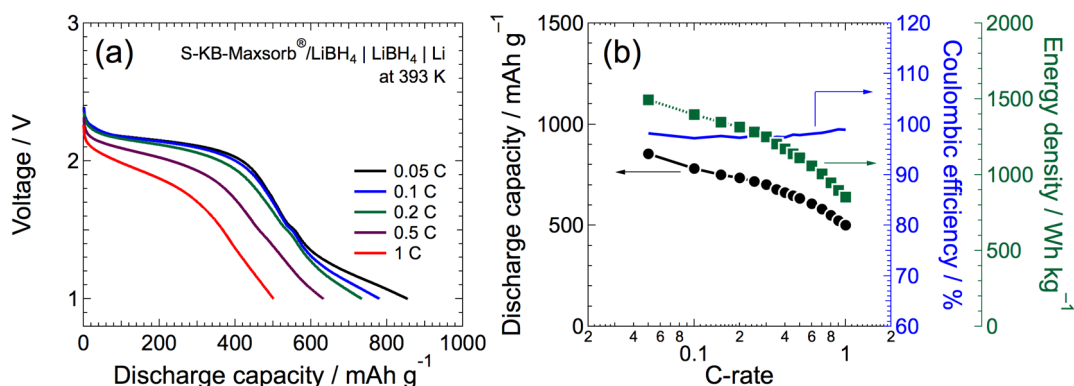


図 10 (a) バルク型全固体リチウム硫黄電池の放電プロファイルと (b) 放電容量、クーロン効率とエネルギー密度の C レート依存性。充電は放電時のレートに依らず 0.05 C で一定とした。0.05 C から 1 C まで放電レートを順に変化させた。評価温度は 393 K とした。S-C 複合体作製には SUJ-2 製ポットと SUS ボールを利用した。

3) クラスタアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を備えるバルク型全固体リチウムイオン二次電池の開発 (探索した固体電解質についての詳細は「松尾グループ」の欄を参照)

バルク型全固体電池への実装のためのクラスタアニオンを含有する固体電解質として、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ を選択した。

$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ は、昇温時 403 K で規則不規則転移する。この温度、すなわち高温相への構造相転移後のリチウムイオン伝導率は 0.15 S cm^{-1} と高く、活性化エネルギーも 0.22 eV と低い。この固体電解質を実装するバルク型全固体 TiS_2/Li 電池は温度 403 K、放充電レート 0.2 C で繰り返し動作した(図 11)。初回放電開始直前の起電力はほぼ 2.5 V であり、 TiS_2 正極と金属 Li 負極の組み合わせで予想される起電力となっていた。このことは、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ は TiS_2 と固相反応しにくい、すなわち、高い酸化耐性を有することを示している。

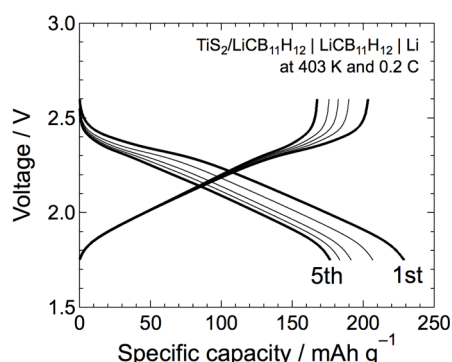


図 11 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 固体電解質を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の放充電プロファイル。動作温度 403 K および放充電レート 0.2 C。

本項目で開発した $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ を用いたバルク型全固体 TiS_2/Li 電池は、これまでに検討を行ってきた LiBH_4 固体電解質を備える固体電池と比較すると、繰り返し特性の改善が課題となる(図 2 および図 12)。この要因として、他と比較してより高い動作温度が必要で固体電解質が徐々に分解した可能性がある。詳細については継続して検討する必要があるが、もしも、これが要因であれば、高温相を低温領域へ安定化させる手法があればこの課題を克服できる可能性がある。

$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ や $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ といったサイズの大きなクラスタアニオンを含有する固体電解質が、室温以上で高速イオン伝導体となる現状では、これを実装する全固体電池の用途が限定的となる。Maekawa らはこれまでに、 LiBH_4 と LiI の固溶体では、 LiBH_4 高温相が室温であっても安定であることを報告している(J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 894)。しかしながら、本研究課題で新たに探索したクラスタアニオンを含有する新しい固体電解質系に対して、固溶体形成可能な化合物が存在するのか、また、このような材料がどの程度存在するのかについては、現状では定かでない。このため、材料合成条件や組み合わせ可能な固体材料の探索を新たに検討することは合理的でないと判断し、従来の手法とは異なる新しい手法の開発を目指すこととした。

具体的には、以下の 2 つの方針を採用した。

方針 A: 結晶構造の多様化; クラスタアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質の探索と高温相(高速イオン伝導相)安定化法の開発
(詳細は「松尾グループ」の欄を参照)

方針 B: 元素選択の多様化; 錯体水素化物と硫化物を組み合わせた新規固体電解質の探索
(詳細は研究開発項目 4)を参照)

4) 錯体水素化物と硫化物の複合化による新規結晶性固体電解質の開発

Miyazaki らは最近、KI へ LiBH_4 が溶解することを報告している (APL Mater. 2 (2014) 056109)。この報告に基づく、ヨウ化物を結晶構造内に含有可能な硫化物固体電解質へ錯体水素化物が固溶する可能性がある。

Yamauchi らは、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス固体電解質マトリクスに LiBH_4 を微量添加することにより、298 K において、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いリチウムイオン伝導率を示すことを報告している (J. Power Sources 244 (2013) 707)。このガラス固体電解質では、Li と BH_4 間の相互作用が緩和され、 BH_4 ユニットの室温でも高温相のように振る舞うことを報告している。この材料では、幅広い温度で構造相転移がない。

以上の報告を踏まえ、元素選択の多様化のための新規固体電解質探索の対象として、本研究開発項目では、擬三元系 $\text{LiBH}_4\text{-Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を選択した。

この擬三元系について幅広く探索した結果、仕込み組成で $90\text{LiBH}_4\text{:}10\text{P}_2\text{S}_5$ においてのみ、リチウムイオン伝導率が高くなる新規相が得られた。この新規相の 300 K でのリチウムイオン伝導率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高く、活性化エネルギーは 0.38 eV であった (図 12)。また、少なくとも 4 K から 473 K の温度範囲で、構造相転移がないことがわかった。評価を行った温度範囲でのリチウムイオン伝導率と活性化エネルギーは $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ (Solid State Commun. 86 (1993) 689) と同程度であった (図 13)。

得られた新規相について、中性子即発ガンマ線放射化分析 (neutron prompt gamma-ray activation analysis) により組成分析を行ったところ、ホウ素と水素が仕込み組成からそれぞれおよそ 30 %と 45 %減少していた。X 線回折測定と中性子回折を併用して、この新規相の構造解析を試みたが、組成 (化学式) が極めて複雑であり、原子配置を決定するには至らなかった。ただし、これらの回折パターンは斜方晶で指数付けできた ($a = 5.061 \text{ \AA}$, $b = 7.149 \text{ \AA}$, $c = 11.805 \text{ \AA}$)。

新規固体電解質 $90\text{LiBH}_4\text{:}10\text{P}_2\text{S}_5$ を備えるバルク型全固体 TiS_2/InLi 電池は温度 300 K、充電レート 0.1 C において少なくとも 10 回繰り返し動作した (図 14)。このことから、構成元素選択の多様化 (方針 B) は、新規固体電解質探索の方針として妥当であることがわかった。

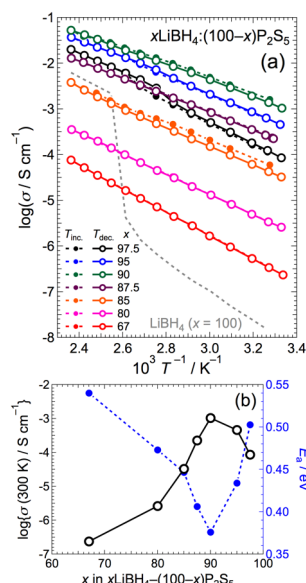


図 12 擬二元系 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ のイオン伝導率。(a) 温度依存性、(b) 300 K におけるイオン伝導率と活性化エネルギーの LiBH_4 濃度依存性。

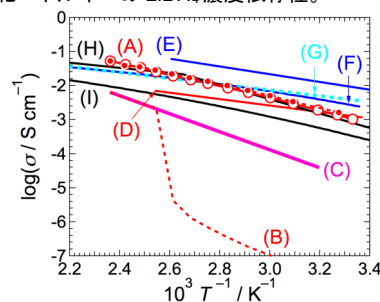


図 13 さまざまな固体電解質のリチウムイオン伝導率。(A) $90\text{LiBH}_4\text{:P}_2\text{S}_5$ 、(B) LiBH_4 (Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 224103)、(C) $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ (J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 894)、(D) $33\text{LiBH}_4\text{-}67(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5)$ glass (J. Power Sources 244 (2013) 707)、(E) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (Nat. Mater. 10 (2011) 682)、(F) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramics (Adv. Mater. 17 (2005) 918)、(G) $\text{Li}_{0.325}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (thio-LISICON) (J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A742)、(H) $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ (Solid State Commun. 86 (1993) 689) および (I) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 7778)。

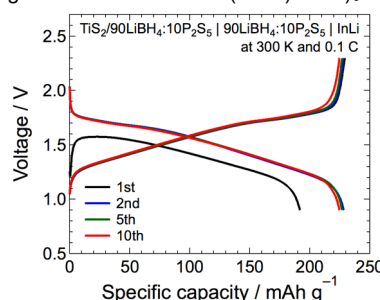


図 14 $90\text{LiBH}_4\text{:}10\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質新規相を備えるバルク型全固体 TiS_2/InLi 電池の放充電プロファイル。動作温度 393 K および放充電レート 0.1 C で測定した。

5) 電池作製プロセスで混在する雰囲気酸素が電池特性に及ぼす影響の評価

電池作製に使用する材料の大量合成プロセスや電池作製プロセスを検討するにあたり、これらのプロセスにおいて存在する雰囲気ガスが電池特性に及ぼす影響について把握する必要がある。例えば、 LiBH_4 固体電解質を水蒸気雰囲気中に暴露した場合、 $\text{LiBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBO}_2 + 4\text{H}_2$ により、 LiBH_4 がなくなるまで反応が進行する(J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 215)。一方、酸素へ暴露することにより、 Li_2O や Li-B-O-H 系酸水素化物が LiBH_4 表面に析出することが知られており(Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 10950)、これによって、 LiBH_4 固体電解質内部や電極との界面で高抵抗化を誘発する可能性がある。

ここでは、グローブボックス内で電池作製を行った場合、長期サイクルにわたってくり返し動作が可能であることがわかっている、 LiBH_4 固体電解質を備えるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池をモデルとし(図 2)、電池材料の酸素への暴露が電池性能に及ぼす影響について検討した。具体的には、あらかじめグローブボックス内で混合しておいた TiS_2 と LiBH_4 粉末と、固体電解質層に使用する LiBH_4 粉末を、国立研究開発法人物質・材料機構(NIMS)に設置されているスーパードライルームに持ち込んで全固体電池を作製した(図 15)。尚、作業中の露点は 233 K に保たれていた。また、電池を作製し、グローブボックス内でセルに封入するまでの時間は 3 時間 20 分であった。

グローブボックス内に持ち込んだ LiBH_4 固体電解質粉末について、X 線回折測定およびラマン分光測定を行ったところ、第 2 相の形成を示唆するピークは見られなかった。既報(Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 10950)では、第 2 相の形成の有無を XPS を用いて調査している。これらの結果を踏まえると、 LiBH_4 と雰囲気酸素との反応は、 LiBH_4 表面に限定的であることが考えられる。このように処理した粉末を使用したバルク型全固体 TiS_2/Li 電池はくり返し動作した(図 16)。この要因としては、反応生成物が 2 次粒子化した試料表面のごく近傍において形成されるため、全抵抗に対する寄与が小さい、あるいは、電池作製のための圧粉により、2 次粒子の粒界でずれが生じて未反応の表面が露出し、これが電荷移動・イオン輸送を担った可能性が考えられる。今後は、本手法を通じて他の錯体水素化物固体電解質に適用し、より詳細に検討をすすめる必要がある。

(2)研究開発成果の今後期待される展開

4. 2 「松尾グループ」の箇所でもまとめて述べる。

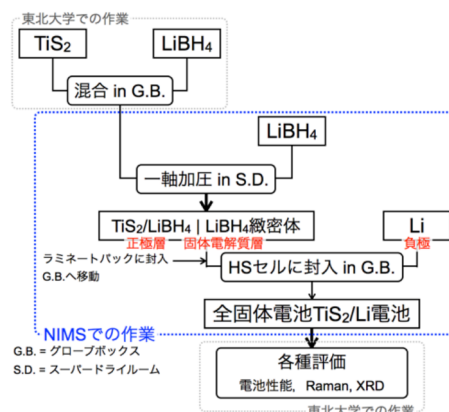


図 15 電池作製プロセスの概要。

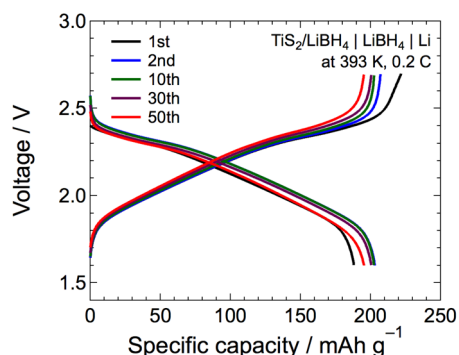


図 16 電池動作温度 393 K、放電電流 0.2 C におけるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の放電プロファイル。この電池は図 A にしたがって作製した。

4. 2 松尾グループ(東北大学金属材料研究所)

(1)研究開発実施内容及び成果

<実施方法と実施内容>

1) Na 系クロソボラン錯体水素化物 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の探索

$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ や $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ といった、サイズの大きなクラスターアニオンを含有する Na 系錯体水素化物について、結晶構造解析、イオン伝導率測定と熱分析を行った。

結果: $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ のいずれについても、室温では斜方晶をとるが、昇温に伴って正方晶に構造相転移することがわかった。相転移温度はそれぞれ、543 K と 383 K 付近であり、高温相では配向融解してアニオンが高速で再配向している。この結果、結晶構造内にサイト占有率が 1 を下回るナトリウムサイトが高濃度で導入される。このようなナトリウムサイトが、対称性の高い結晶構造内で三次元的に広がっており、ナトリウムイオンの輸送経路が形成されていることがわかった。この結果、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上と高く、イオン伝導の活性化エネルギーは 0.21 eV と低かった。他方、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上で、活性化エネルギーは 0.47 eV であった。

2) クロソモノカルバボラン錯体水素化物 $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ および $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ の探索 ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

クロソボランよりも電荷密度の小さなアニオンであるクロソモノカルバボランを含有する錯体水素化物 $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ と $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) では、カチオンとの相互作用が相対的に弱まり、イオン伝導の活性化エネルギーが低い固体電解質が得られると期待した。これらの試料について、結晶構造解析、イオン伝導率測定と熱分析を行った。

結果: Na 系クロソボラン錯体水素化物でも見られたように、本研究項目で扱った材料についても、高温相(不規則相)では、アニオンの高速再配向により占有率が 1 を下回るイオンサイトが導入される。これが結晶構造内に広く分布することにより、高速イオン伝導が実現されることがわかった。 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ は室温では斜方晶をとるが、昇温に伴って 403 K 付近で正方晶に構造相転移する。この高温相の 403 K でのリチウムイオン伝導率は 0.17 S cm^{-1} と高かった。また、室温では斜方晶をとる $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ であるが、昇温に伴って 383 K 付近で構造相転移し、正方相と 2 種類の異なる六方晶に構造相転移する。383 K でのナトリウムイオン伝導率は 0.12 S cm^{-1} であった。 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ と $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ のいずれについてもイオン伝導の活性化エネルギーは 0.22 eV と低かった。 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ と $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ のいずれについても、室温では斜方晶をとるが、それぞれ 363 K と 323 K 以上で、六方晶への構造相転移が完了して高速イオン伝導体となる。 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ 高温相のリチウムイオン伝導率は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーは 0.29 eV であった。また、 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーは 0.20 eV であった。特に、 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ については、不規則相に相転移したのち、降温過程で規則相に戻るの室温以下である。実際に、室温(297 K)でのナトリウムイオン伝導率は $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。このため、実用的には、使用前に一度 323 K 程度で熱処理をすることで室温駆動が可能な電池が作製できることになる。当初の期待通り、クロソモノカルバボラン錯体水素化物におけるイオン伝導の活性化エネルギーは、クロソボラン錯体水素化物のそれよりも小さいか、少なくとも同程度であった。本研究開発項目への取り組みの結果として、室温において高いナトリウムイオン伝導率を有する $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ が見出され、平成 28 年度末に予定されていたステージゲート評価の目標が達成できた。

3) 高温相(高速イオン伝導相)の低温領域への新規安定化法の開発

“電池への実装が可能な”固体電解質の候補である、クラスターアニオンを含有する錯体水素化物固体電解質を使いこなすためには、室温を含む幅広い温度での高速イオン伝導を実現する必要がある。これまでの報告では、高温相の低温領域への安定化を実現するために、元素置換による方法が提案されている。これに対し、本研究開発目標では、従来の手法に頼らない、新しい高温相の低温領域への安定化方法の開発を目指した。 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 固体電解質をモデルとし、結晶構造解析とイオン伝導率測定を行った。

結果： $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ は、543 K 以上で高温相(不規則相)に転移して高速ナトリウムイオン伝導体となる。室温(297 K)では、低温相(規則相)であり、ナトリウムイオン伝導率はおおよそ $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ である。これに対して、長時間のメカニカルミリング法を施した $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ は、例えば 297 K で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高いナトリウムイオン伝導率を有していた。詳細については現在、継続して検討中であるが、ひとつの可能性として、メカニカルミリング中に固体電解質の組成がずれてアニオンが配向融解した非晶質相が析出し、これが高速ナトリウムイオン伝導を担っている可能性がある。この方法の特筆すべき点は、構造内に不安定化させる第3の元素を添加していない点である。本手法により、イオン伝導の活性化エネルギーを下げ、高い電気化学的安定性を備え、幅広い温度での電池動作を可能にする固体電解質の開発が可能になろう。

<成果の詳細>

1) Na 系クロソボラン錯体水素化物 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の探索

中性子回折測定結果に基づく結晶構造解析の結果から、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ のいずれにおいても、昇温に伴って斜方晶から正方晶へ構造相転移することがわかった。DSC 測定の結果と併せて、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の構造相転移温度はそれぞれ 543 K および 383 K 付近であり、高温相では配向融解していることがわかった(図 17)。

FPMD により求めた動径分布関数から、ナトリウムは水素の配位数が 8 であるのが安定であることがわかった。アニオンの高速再配向に誘発され、構造内の空間にナトリウムのサイト占有率が 1 を下回るサイトが高濃度で導入される。このようなナトリウムが、対称性の高い結晶構造内で三次元的に広がり、ナトリウム輸送経路が形成されることがわかった(図 17)。これらの結果として、高速ナトリウムイオン伝導が実現できると考えた。

$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ のいずれにおいても、配向融解している高温相ではナトリウムイオン伝導率が高く、活性化エネルギーが低かった。 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であり、活性化エネルギーは 0.21 eV と低かった。他方、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率は $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーは 0.47 eV であった(図 18)。

非対称セル $\text{Au} | \text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} | \text{NaIn}$ を作製して、393 K で二端子法による CV 測定を行った。この結果、Au 電極へのナトリウムの可逆的な溶解と析出に由来する還元波と酸化波が得られた。このことから、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 固体電解質は、金属 Na 電極に対して高い安定性を有することが示唆された。

本研究開発項目により、サイズの大きなクラスターアニオンを含有する錯体水素化物において、高いイオン伝導率を有し、活性化エネルギーの小さい固体電解質が存在することがわかった。「宇根本グループ」の研究開発項目 1) 界面安定性評価で記したように、このような錯体水素化物は LiBH_4 と比較して高い酸化安定性を有することが期待されている。以降の研究開発項目では、これらの錯体水素化物を“電池への実装が可能な”固体電解質群として位置付け、材料探索を行った(「宇根本グループ」の研究開発項目 3) に記述した方針 A に対応)。

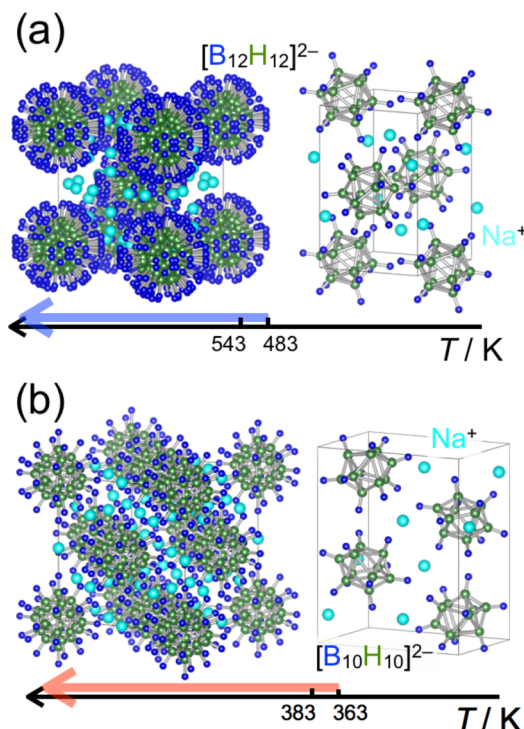


図 17 Na 系クロソボラン錯体水素化物の結晶構造: (a) $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 低温相(S.G.: $P2_1/n$)と高温相(S.G.: $Im-3m$), (b) $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 低温相(S.G.: $P2_1/n$)と高温相($Fm-3m$)。

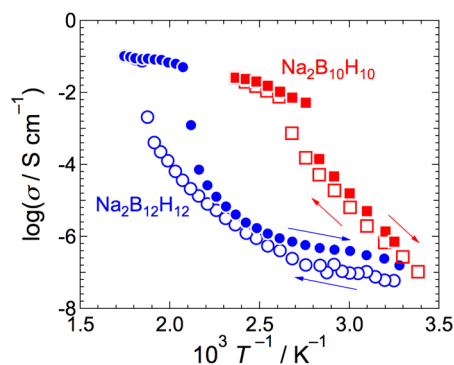


図 18 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ のナトリウムイオン伝導率。それぞれ昇温過程と高温過程で評価した。

2) クロソモノカルバボラン錯体水素化物 $MCB_{11}H_{12}$ および MCB_9H_{10} の探索 ($M = Li, Na$)

研究開発項目 1) で扱った錯アニオンは 2 価である。一方、錯イオンのホウ素のひとつが炭素に置きかわり、価数が 1- であるクロソモノカルバボランアニオン $[CB_{11}H_{12}]^-$ や $[CB_9H_{10}]^-$ の存在が知られている (図 19)。例えば、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ と $[CB_{11}H_{12}]^{2-}$ を比較した場合、イオン体積の差はほとんどない一方、価数が異なる。したがって、クロソモノカルバボランの方がクロソボランよりも電荷密度が小さく、リチウムやナトリウムといったカチオンとの相互作用が緩和されて、イオン伝導の活性化エネルギーが低くなると考えられる。このことを念頭に、 $MCB_{11}H_{12}$ および MCB_9H_{10} ($M = Li, Na$) のイオン伝導率を調べた。

X 線回折測定の結果から、 $LiCB_{11}H_{12}$ および $NaCB_{11}H_{12}$ はいずれも、室温において斜方晶 ($Pca2_1$) をとる。DSC 測定の結果と併せて、 $LiCB_{11}H_{12}$ では、昇温に伴って 395 K で配向融解した高温相に構造相転移し、ほぼ正方晶単相になる。一方、 $NaCB_{11}H_{12}$ でも、昇温過程で 380 K において同様の構造相転移が起こるが、高温相では正方晶の他に、六方晶で指数付け可能な 2 種類の相との混相となっていることがわかった。このことから、Na 系クロソボラン錯体水素化物で見られたように (研究開発項目 2) を参照)、 $[CB_{11}H_{12}]^-$ を含有する錯体水素化物においても、アニオンのダイナミクスに誘起され、高速カチオン伝導が実現されるものと期待された。

$LiCB_{11}H_{12}$ および $NaCB_{11}H_{12}$ のイオン伝導率を測定したところ、それぞれ 403 K と 383 K で構造相転移 (配向融解) に起因するイオン伝導率のジャンプが見られた。 $LiCB_{11}H_{12}$ 高温相のリチウムイオン伝導率と $NaCB_{11}H_{12}$ 高温相のナトリウムイオン伝導率はそれぞれ 0.17 S cm^{-1} 以上と 0.12 S cm^{-1} 以上であった。いずれにおいても、イオン伝導の活性化エネルギーは 0.22 eV であった (図 20 (a))。

本研究開発課題への取り組みとして、 $LiCB_{11}H_{12}$ 固体電解質を実装するバルク型全固体 TiS_2/Li 電池の繰り返し動作を実証している (詳細については「宇根本グループ」研究開発項目 3) を参照)。

$LiCB_9H_{10}$ の X 線回折測定結果から、333 K では斜方晶 ($Cmc2_1$) で、383 K では六方晶 ($P3_1c$) でそれぞれ指数付けできた。DSC 測定では、昇温過程では 332 K と 342 K で吸熱が開始し、降温過程では 344 K と 334 K で発熱が開始した。このことから、 $LiCB_9H_{10}$ は、342 K 以上で配向融解する前に、部分配向融解を経ること、このような相転移は温度サイクルに対して可逆であることがわかった。

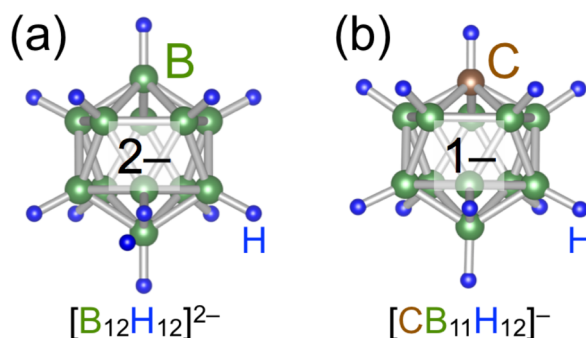


図 19 アニオン構造の比較。(a) $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ と (b) $[CB_{11}H_{12}]^-$ 。両者でイオンの体積の差が小さい。一方で、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ よりも $[CB_{11}H_{12}]^-$ の方が価数が低いいため、電荷密度が小さくなる。後者では、カチオンとの相互作用が緩和され、これにより高速イオン伝導が実現できると期待した。

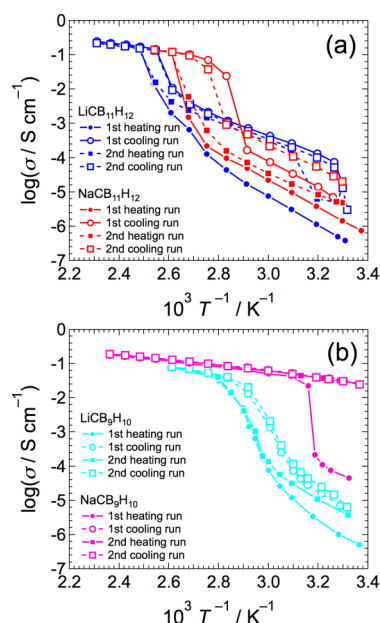


図 20 クロソモノカルバボラン錯体水素化物のイオン伝導率。(a) $MCB_{11}H_{12}$ ($M = Li, Na$) および (b) MCB_9H_{10} ($M = Li, Na$)。

$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ の 353 K での X 線回折パターンは、六方晶($P3_1c$)で指数付けできた。昇温過程の DSC プロファイルでは、290 K と 310 K でそれぞれ吸熱が開始した。このことから、 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ についても $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ と同様に、配向融解する前に部分配向融解することがわかった。一方、降温過程での発熱ピークがほぼ 1 つに重なっており、このときの発熱開始は 285 K 付近であった。

$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ と $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ それぞれのイオン伝導率を測定した。 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ については、363 K 以上で配向融解が完了し、リチウムイオン伝導率 $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーは 0.29 eV であった。 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ は、323 K 以上で配向融解が完了し、イオン伝導率は 3 桁程度ジャンプする。一方、降温過程では、室温(297 K)であっても $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と高いナトリウムイオン伝導率を有しており、ナトリウムイオン伝導の活性化エネルギーは 0.20 eV と低かった(図 20 (b))。DSC 測定とイオン伝導率測定の結果をそれぞれ踏まえると、降温過程での低温相(規則相)への相転移が完了するのは室温以下であると考えられる。したがって、 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ 固体電解質を全固体電池に実装した場合、使用前に 323 K 程度で熱処理を施せば、室温以上の幅広い温度での電池動作が可能となると示唆された。

3) 高温相(高速イオン伝導相)の低温領域への新規安定化法の開発

クラスターアニオンを含有する新規錯体水素化物固体電解質を使いこなし、実用に資する全固体電池を作製するためには、室温を含む幅広い温度領域で高速イオン伝導(高速イオン伝導相の安定化)を実現する必要がある。「宇根本グループ」研究開発項目 3)で記したように、固体電解質の組成を意図的にずらすことにより、これを実現できる可能性がある。本研究では、これに取り組んだ。

組成を意図的にずらすため、メカニカルミリング処理を長時間施す方法を採用した。これは、要因は解明されていないが、例えば Li-Al-H 錯体水素化物(J. Appl. Phys. 107 (2010) 096104)といった、他の錯体水素化物固体電解質においてメカニカルミリング処理によるイオン伝導速度のバルクからの変調を示唆するデータが得られているためである。本研究開発課題では、この効果を検討するモデルに $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を選んだ。

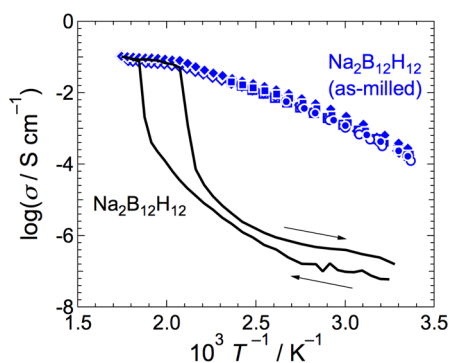


図 21 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ のイオン伝導率。青のプロットは長時間メカニカルミリング処理を施した試料。初回(丸)、2 回目(四角)、3 回目(菱形)の熱サイクルの上限温度はそれぞれ 373 K、423 K および 573 K とした。黒の曲線は、研究開発項目 1)に示したデータ(図 19、青のプロット)と同じ。

長時間のメカニカルミリング処理によって、室温での粉末 X 線回折パターンに変化が見られた。例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ バルクについては低温相(規則相)に由来する回折ピークのみが現れたのに対し、長時間メカニカルミリング処理を施した $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ では高温相(不規則相)と低温相の混相となっていた。また、結晶子サイズは 25 nm から 2 nm まで減少し、高温相と低温相の混合比は 23.6 : 76.4(重量比)であった。加えて、長時間メカニカルミリング処理を施した試料については、低角度にブロードなピークが見られた。尚、重量比の見積もりには、このブロードなピークをバックグラウンドとして処理し、導出した。

この試料についてイオン伝導率を評価したところ、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ バルクが低温相(規則相)へ転移する温度であっても、高いナトリウムイオン伝導率を示すことがわかった。例えば、297 K では $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高いナトリウムイオン伝導率を示した(図 21)。また、熱サイクルに対してイオン伝導率のヒステリシスが見られず、高い熱安定性を有することがわかった。

公開資料

この低温領域でのナトリウムイオン伝導率向上の要因については現在、鋭意検討中であるが、ひとつの可能性として、微粒子化による歪みの導入により低温相が不安定化し、相対的に高温相の存在比が増した可能性が考えられる。しかしながら、先述の通り、結晶相のなかで、高温相の重量比は 23.6%程度しかない。このため、この高温相のみがイオンの輸送経路として作用しているとは考えづらい。他方、X 線回折パターンでは、非晶質由来のブロードなハローパターンが得られている。このことから、長時間のメカニカルミリング処理によって析出した、組成が定比組成からずれた非晶質相が低温領域でのイオン伝導を担っている可能性が考えられる。

この組成のずれがイオン伝導率に及ぼす影響を検証するため、高温での熱処理によってあらかじめ部分分解させた試料についても、そのイオン伝導率を測定した。このような試料においても、結晶相の X 線回折ピークはブロード化して、低温領域でのイオン伝導率はバルクよりも高かった。また、「宇根本グループ」研究開発項目 3)で示したように、固相反応により合成した $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ は、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ と $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ が混在しており、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 単相試料よりもログスケールでリチウムイオン伝導率が高かった。この試料の昇温過程での DSC 測定結果では、規則不規則転移由来の吸熱ピークが現れておらず、このような組成のズレにより、幅広い温度領域でアニオンが配向融解した試料が得られた可能性が高い。

この方法では、構造内に不安定化させる原因となり得る第 3 の元素を添加していない。これにより、イオン伝導の活性化エネルギーが低く、高い電気化学的安定性を有する、クラスターアニオンを含有する固体電解質の幅広い温度での電池の動作実証が可能になろう。

(2)研究開発成果の今後期待される展開

本研究開発課題では、錯体水素化物を、従来の酸化物や硫化物とは異なる「第 3 の固体電解質群」として位置付け、これを用いる全固体電池を“ゲームチェンジテクノロジー”として位置付けた。当初は、還元力の強い錯体水素化物では、繰り返し動作が可能な固体電池の開発は困難であると思なされ、イオン伝導速度や界面安定性については十分に検討されていなかった。これに対して、本研究開発課題では、電池の繰り返し動作を実証して界面安定性を明らかにすることで、“電池への実装が可能な”固体電解質開発の指針が得られた。これと並行して、イオン伝導メカニズムに関して検討し、配向融解した高速イオン伝導相の低温領域への安定化手法を開発した。これらの結果として、探索すべき固体電解質の結晶構造や組成の幅が格段に広がり、錯体水素化物固体電解質についての研究開発の意義がクリアになった。本研究課題の成果を受けて、社会実装に向けた錯体水素化物固体電解質ならびにこれを備える全固体電池の研究開発がさらに加速されるものと期待される。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1 件、国際(欧文)誌 11 件)

1. Wan Si Tang, Motoaki Matsuo, Hui Wu, Vitalie Stavila, Wei Zhou, Albert Alec Talin, Alexei V. Soloninin, Roman V. Skoryunov, Olga A. Babanova, Alexander V. Skripov, Atsushi Unemoto, Shin-ichi Orimo, Terrence J. Udovic, “Liquid-like ionic conduction in solid lithium and sodium monocarba-*closo*-decaborates near or at room temperature”, *Advanced Energy Materials* (In press), DOI: 10.1002/aenm.201502237.
2. Sota Sato, Atsushi Unemoto, Takuji Ikeda, Shin-ichi Orimo, Hiroyuki Isobe, “Carbon-rich active materials with macrocyclic nanochannels for high-capacity negative electrodes in all-solid-state lithium rechargeable battery”, *Small* (In press).
3. 宇根本篤, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質と硫化物ガラス固体電解質のハイブリッド利用による室温動作可能な 4V 級バルク型全固体リチウム二次電池の開発”, *日本金属学会誌* (印刷中).
4. Wan Si Tang, Motoaki Matsuo, Hui Wu, Vitalie Stavila, Atsushi Unemoto, Shin-ichi Orimo, Terrence J. Udovic, “Stabilizing lithium and sodium fast-ion conduction in solid polyhedral-borate salts at device-relevant temperatures”, *Energy Storage Materials* 4 (2016) 79–83.
5. Atsushi Unemoto, Hui Wu, Terrence J. Udovic, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase”, *Chemical Communications* 52 (2016) 564–566.
6. Wan Si Tang, Atsushi Unemoto, Wei Zhou, Vitalie Stavila, Motoaki Matsuo, Hui Wu, Shin-ichi Orimo, Terrence J. Udovic, “Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions”, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 3637–3645.
7. Atsushi Unemoto, Tamio Ikeshoji, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Vitalie Stavila, Terrence J. Udovic, Shin-ichi Orimo, “Stable interface formation between TiS_2 and LiBH_4 in bulk-type all-solid-state lithium batteries”, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 5407–5416.
8. Atsushi Unemoto, ChunLin Chen, Zhongchang Wang, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Pseudo-binary electrolyte, $\text{LiBH}_4\text{-LiCl}$, for bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery”, *Nanotechnology* 26 (2015) 254001 (8 pp).
9. Terrence J. Udovic, Motoaki Matsuo, Wan Si Tang, Hui Wu, Vitalie Stavila, Alexei V. Soloninin, Roman V. Skryunov, Olga A. Babanova, Alexander V. Skripov, John J. Rush, Atsushi Unemoto, Hitoshi Takamura, Shin-ichi Orimo, “Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-*closo*-decaborate”, *Advanced Materials* 26 (2014) 7622–7626.
10. Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Development of bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery using LiBH_4 electrolyte”, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 083901 (4 pp).

公開資料

11. Terrence J. Udovic, Motoaki Matsuo, Atsushi Unemoto, Nina Verdal, Vitalie Stavila, Alexander V. Skripov, John J. Rush, Hitoshi Takamura, Shin-ichi Orimo, “Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ”, Chemical Communications 50 (2014) 3750-3752.

12. Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for electrochemical energy storage (feature article)”, Advanced Functional Materials 24 (2014) 2267-2279.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 著者名:宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一
タイトル:錯体水素化物を実装した新たな全固体蓄電デバイス
掲載誌:ケミカルエンジニアリング(印刷中)
2. 著者名:松尾元彰, 宇根本篤, 折茂慎一
タイトル:新規イオン伝導体群としての錯体水素化物—材料探索と全固体電池への実装—
掲載誌:Electrochemistry <電気化学会誌> 84 (2016 年 1 月 5 日) 26-30.
3. 著者名:宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一
タイトル:高エネルギー密度バルク型全固体リチウムイオン二次電池の開発
掲載誌:ケミカルエンジニアリング 60 (2015 年 7 月 1 日) 29-34.
4. 著者名:宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一
タイトル:水素化ホウ素リチウム固体電解質を用いた全固体硫黄リチウム電池の開発
掲載誌:エネルギーデバイス 2 (2015 年 2 月 28 日) 22-24.
5. 著者名:宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一
タイトル:全固体型リチウムイオン電池の新展開:錯体水素化物の応用
掲載誌:応用物理 <応用物理学会誌> 83 (2014 年 2 月 10 日) 108-111.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 4 件、国際会議 21 件)

1. *Shin-ichi Orimo, “Synthesis and energy device research of complex hydrides”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2015.

2. 宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “新しい固体電解質群としての錯体水素化物—その全固体二次電池への実装—”, 東北大学多元物質科学研究所第8回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム, 仙台, 2015 年 12 月 11 日.

3. 折茂慎一, “錯体水素化物での高速イオン伝導現象—その機構解明と電池応用”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部研究会(金属物性研究会), 岡山, 2015 年 12 月 4 日.

4. Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, International Symposium on Clusters and Nanomaterials, Richmond, USA, Oct. 26-29, 2015.

5. Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides: A new series of solid-state electrolytes”, Marie Curie ITN ECOSTORE, Training Workshop, Paris, France, Oct. 5–8, 2015.
6. Shin-ichi Orimo, “Synthesis and energy device research of complex hydrides”, IUPAC-2015, Inorganic and Hybrid Materials for Hydrogen, Busan, Korea, Aug. 9–14, 2015.
7. Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides: A new series of solid-state electrolytes for battery devices”, Gordon Research Conference, Hydrogen–Metal Systems, Boston, USA, Jul. 12–16, 2015.
8. *Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydride electrolytes for all-solid-state battery”, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015), Paris, France, Jul. 12–17, 2015.
9. 折茂慎一, “錯体水素化物での高速イオン伝導現象—その機構解明と電池応用”, 東京大学物性研究所短期研究会(機能物性融合科学研究会シリーズ「反応と輸送」), 東京, 2015 年 6 月 25 日.
10. 折茂慎一, “高密度水素化物の材料科学—遷移と伝導による新たなエネルギー機能の発現”, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26–29 日.
11. *Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides as solid-state electrolytes for rechargeable batteries”, 80th Annual Meeting of The Society of chemical Engineers, Japan, Tokyo, Japan, Mar. 19–21, 2015.
12. *Shin-ichi Orimo, “Cool hydrides, again!”, 9th International Symposium “Hydrogen and Energy”, Emmettern, Switzerland, Jan. 25–30, 2015.
13. Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for all-solid-state energy devices”, Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2014), Haikou, China, Oct. 24–29, 2014.
14. Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for all-solid-state rechargeable battery electrolytes”, Eleventh International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Oct. 8–10, 2014.
15. Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, 1st University of Chicago/AIMR Joint Research Center Workshop, Sendai, Japan, Sep. 18–19, 2014.
16. Shin-ichi Orimo, “Advanced hydride research for hydrogen and electrochemical energy storage”, The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference (IEEE INEC 2014), Hokkaido, Japan, Jul. 28–31, 2014.
17. Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Motoaki, Matsuo, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Advanced research on complex hydrides for electrochemical energy storage”, 1st International Symposium on Energy Challenges & Mechanics, Aberdeen, UK, Jul. 8–10, 2014.
18. Shin-ichi Orimo, “Transition from metal hydrides to complex hydrides”, CIMTEC2015 (6th Forum on New Materials), Montecatini Terme, Italy, Jun. 15–19, 2014.

19. Shin-ichi Orimo, “Advanced hydride research for hydrogen and electrochemical energy storage”, Tohoku University & GREEN Joint Symposium (The 8th GREEN Symposium), Tsukuba, Japan, Jun. 2-3, 2014.
20. Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydrides for all-solid-state energy devices”, 7th KIFEE: Ktoyo International Forum for Environment and Energy, Kyoto, Japan, Mar. 17-19, 2014.
21. Shin-ichi Orimo, “Advanced Hydride Research for Hydrogen and Electrochemical Energy Storage”, Energy Technology Research Workshop Japan-Switzerland, Gstaad-Saanen, Switzerland, Mar. 10-12, 2014.
22. Shin-ichi Orimo, “Advanced Hydride Research for Energy Devices”, The AIMR International Symposium 2014, Sendai, Japan, Feb. 16-18, 2014.
23. *Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Bulk-type all-solid-state lithium rechargeable battery using lithium borohydride-based solid electrolytes”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-7), Osaka, Japan, Nov. 24-27, 2013.
24. Shin-ichi Orimo, “Complex Hydrides for Hydrogen- and Electrochemical-Energy Storage”, First International Symposium on Innovative Energy Research, Sendai, Japan, Nov. 25-26, 2013.
25. Shin-ichi Orimo, “Advanced Hydride Researchers for Hydrogen and Electrochemical Energy Storage”, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis, Shanghai, China, Oct. 17-22, 2013.

② 口頭発表（国内会議 15 件、国際会議 1 件）

1. 宇根本篤, 佐藤宗太, 池田卓史, 磯部寛之, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を利用した全固体リチウムイオン二次電池用負極材料としての大環状炭化水素有機結晶の評価”, 日本金属学会 2016 年春期(第 158 回)講演大会, 東京, 2016 年 3 月 23-25 日.
2. 佐藤宗太, 宇根本篤, 池田卓史, 折茂慎一, 磯部寛之, “大環状炭化水素分子の全固体リチウム二次電池における負電極への応用”, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月 24-27 日.
3. 宇根本篤, 松尾元彰, 池田司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を用いたバルク型全固体リチウムイオン電池の開発”, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月 11-13 日.
4. 宇根本篤, 池田司民夫, 矢作駿, 松尾元彰, Vitalie Stavila, Terrence J. Udovic, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質 LiBH_4 からの水素脱離による全固体 TiS_2/Li 電池の安定動作化”, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 福岡, 2015 年 9 月 16-18 日.
5. 宇根本篤, 池田司民夫, 矢作駿, 松尾元彰, Vitalie Stavila, Terrence J. Udovic, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質 LiBH_4 を用いるバルク型全固体 TiS_2/Li 電池正極層での安定界面形成メカニズム”, 2015 年電気化学秋季大会, 埼玉, 2015 年 9 月 11-12 日.

公開資料

6. 吉田浩二, 宇根本篤, 矢作駿, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “ $\text{LiBH}_4\text{-LiCl}$ 系固体電解質を用いた高容量型バルク全固体 Li/S 電池の開発”, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 東京, 2015 年 3 月 18-20 日.

7. 宇根本篤, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “ $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系固体電解質を用いた高電位型バルク全固体 Li/LiCoO_2 電池の開発”, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 東京, 2015 年 3 月 18-20 日.

8. 松尾元彰, T. J. Udovic, 神保貴行, 宇根本篤, 高村仁, 折茂慎一, “ $\text{Hydro-closo-borates Na}_2\text{B}_n\text{H}_n$ ($n = 10, 12$)でのナトリウム高速イオン伝導”, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 東京, 2015 年 3 月 18-20 日.

9. 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を利用した次世代型全固体蓄電池の開発”, 金属材料研究所第 128 回講演会, 仙台, 2014 年 11 月 28 日.

10. 宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を利用した次世代全固体リチウム電池の開発”, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会第 1 回研究会, 仙台, 2014 年 10 月 22 日.

11. 宇根本篤, 矢作駿, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を用いた高エネルギー密度型バルク全固体 Li-S 電池の開発”, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道, 2014 年 9 月 27-28 日.

12. 宇根本篤, 矢作駿, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物固体電解質を用いた高エネルギー密度型バルク全固体リチウム-硫黄電池の開発”, 日本金属学会 2014 秋期講演大会, 名古屋, 2014 年 9 月 24-26 日.

13. Atsushi Unemoto, “Complex hydrides for electrochemical energy storage”, AIMR Tohoku University-NCTU Joint Workshop on Fusion of Mathematics, Nano-Materials, and Nano-Devices, Hsinchu, Taiwan, Sep. 22-23, 2014.

14. 宇根本篤, 矢作駿, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物系固体電解質を用いたバルク型全固体リチウムイオン電池の開発 (1) TiS_2/Li 電池の作製と充放電特性評価”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月 29-31 日.

15. 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 宇根本篤, 矢作駿, 松尾元彰, 池庄司民夫, 折茂慎一, “錯体水素化物系固体電解質を用いたバルク型全固体リチウムイオン電池の開発 (2) 硫化物系固体電解質の利用による低温作動化”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月 29-31 日.

16. 宇根本篤, 矢作駿, 松尾元彰, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 池庄司民夫, 折茂慎一, “ボロハイドライド系リチウムイオン伝導体を利用したバルク型全固体リチウムイオン二次電池の開発”, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, 金沢, 2013 年 9 月 17-19 日.

③ ポスター発表 (国内会議 2 件、国際会議 6 件)

1. Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydride electrolytes for high-energy density all-solid-state lithium-sulfur battery”, 10th International Symposium on Hydrogen & Energy, Yamagata, Japan, Feb. 21-26, 2016.

2. Tamio Ikeshoji, Atsushi Unemoto, Shigeyuki Takagi, Motoaki Matsuo, Shin-ichi Orimo, “How cation move in boron-hydride electrolytes: First-principles molecular dynamics”, 10th International Symposium on Hydrogen & Energy, Yamagata, Japan, Feb. 21-26, 2016.
3. Atsushi Unemoto, Tamio Ikeshoji, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Vitalie Stavila, Terrence J. Udovic, Shin-ichi Orimo, “Hydrogen desorption induced stable interface formation between TiS_2 and LiBH_4 in bulk-type all-solid-state lithium batteries”, The AIMR International Symposium 2016 (AMIS2016), Sendai, Japan, Feb. 22-24, 2016.
4. Atsushi Unemoto, ChunLin Chen, ZhongChang Wang, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “ LiBH_4 - LiCl solid solution electrolyte for bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery”, The AIMR International Symposium 2015 (AMIS2015), Sendai, Japan, Feb. 17-19, 2015.
5. 神保貴行, 松尾元彰, T. J. Udovic, 宇根本篤, 高村仁, 折茂慎一, “ナトリウム高速イオン伝導体としてのホウ素系錯体水素化物の開発”, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 東京, 2015 年 3 月 18-20 日.
6. Atsushi Unemoto, Motoaki Matsuo, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Complex hydride electrolytes for all-solid-state rechargeable battery”, Tohoku University & GREEN Joint Symposium (The 8th GREEN Symposium), Tsukuba, Japan, Jun. 2-3, 2014.
7. Atsushi Unemoto, Syun Yasaku, Motoaki Matsuo, Genki Nogami, Masaru Tazawa, Mitsugu Taniguchi, Tamio Ikeshoji, Shin-ichi Orimo, “Lithium borohydride as electrolyte for bulk-type all-solid-state lithium rechargeable battery”, The AIMR International Symposium 2014 (AMIS2014), Sendai, Japan, Feb. 16-19, 2014.
8. 矢作駿, 宇根本篤, 松尾元彰, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 池庄司民夫, 折茂慎一, “ LiBH_4 - LiI 系固体電解質を用いたバルク型全固体リチウム二次電池の開発”, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, 金沢, 2013 年 9 月 17-19 日.

(4)知財出願

① 国内出願 (8 件)

1. 発明の名称: 電極活物質ならびにそれを含む電極層および全固体電池
発明者: 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢, 宇根本篤, 折茂慎一
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2016 年 4 月 5 日
出願番号: 特願 2016-076075
2. 発明の名称: 固体電解質および固体電解質の使用方法
発明者: 島田昌宏, 伊藤智裕, 宇根本篤, 折茂慎一
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2016 年 2 月 5 日
出願番号: 特願 2016-020905

公開資料

3. 発明の名称:イオン伝導体の製造方法
発明者:伊藤智裕, 島田昌宏, 香取亜希, 宇根本篤, 折茂慎一
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2016年1月18日
出願番号:特願 2016-007434
4. 発明の名称:イオン伝導体の製造方法
発明者:島田昌宏, 香取亜希, 伊藤智裕, 宇根本篤, 折茂慎一
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2016年1月18日
出願番号:特願 2016-007433
5. 発明の名称:イオン伝導体およびその製造方法
発明者:宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 谷口貢
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2014年12月22日
出願番号:特願 2014-258212
6. 発明の名称:全固体電池用電極層および全固体電池
発明者:野上玄器, 廣川沙織, 島田昌宏, 田沢勝, 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2014年7月8日
出願番号:特願 2014-140903
7. 発明の名称:活物質の製造方法、電極およびリチウムイオン二次電池
発明者:宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2014年3月28日(優先権主張:特願 2013-191048: 2013年9月13日)
出願番号:特願 2014-67826
8. 発明の名称:全固体電池
発明者:宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2014年3月28日(優先権主張:特願 2013-181579:2013年9月2日)
出願番号:特願 2014-067825

②海外出願 (6件)

1. 発明の名称:イオン伝導体およびその製造方法
発明者:宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 谷口貢
出願人:株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日:2015年10月28日
出願番号:104135326(基礎となる国内特許:特願 2014-258212)
出願国:台湾

公開資料

2. 発明の名称: イオン伝導体およびその製造方法
発明者: 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 谷口貢
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2015 年 10 月 26 日
出願番号: PCT/JP2015/80128 (基礎となる国内特許: 特願 2014-258212)
出願国: PCT

3. 発明の名称: 全固体電池および電極活物質の製造方法
発明者: 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2014 年 9 月 1 日
出願番号: 103130132
(基礎となる国内特許: 特願 2014-67826, 特願 2014-67825, 特願 2013-191048, 特願 2013-181579)
出願国: 台湾

4. 発明の名称: 全固体電池および電極活物質の製造方法
発明者: 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 田沢勝, 谷口貢
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2014 年 8 月 27 日
出願番号: PCT/JP2014/72439 (基礎となる国内特許: 特願 2014-67826, 特願 2014-67825, 特願 2013-191048, 特願 2013-181579)
出願国: PCT

5. 発明の名称: 全固体電池
発明者: 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 谷口貢
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2014 年 9 月 1 日
出願番号: 103130131 (基礎となる国内特許: 特願 2013-181577)
出願国: 台湾

6. 発明の名称: 全固体電池
発明者: 宇根本篤, 松尾元彰, 折茂慎一, 野上玄器, 谷口貢
出願人: 株式会社東北テクノアーチ, 三菱ガス化学株式会社
出願日: 2014 年 8 月 27 日
出願番号: PCT/JP2014/72438 (基礎となる国内特許: 特願 2013-181577)
出願国: PCT

③その他の知的財産権

特になし。

公開資料

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. *受賞名: Science of Hydrogen & Energy Award 2015
受賞者: 折茂慎一
年月日: 2015 年 1 月 25-30 日
会議名: 9th International Symposium “Hydrogen and Energy”, Emmettern, Switzerland, Jan. 25-30, 2015.

② マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

<プレス発表>

1. 2014 年 10 月 15 日
「ナノメートル級の籠状構造により促進される超イオン伝導現象を発見」
概要: 高いナトリウムイオン伝導率と高い安定性を兼ね備える新規クロソボラン錯体水素化物の発見
2. 2014 年 8 月 26 日
「全固体リチウム-硫黄電池の開発に成功～“錯体水素化物”を利用した高エネルギー密度型全固体電池の設計指針を開拓～」
概要: 錯体水素化物固体電解質 LiBH_4 を備える高エネルギー密度型バルク全固体リチウム硫黄電池デバイスコンセプトの提案とその実証。

<報道>

1. 日経 Automotive 2016 年 4 月号
「ALCA の電池分野新技術説明会 次世代電池向けに新しい要素技術」
2. 日経エレクトロニクス 2015 年 3 月号
「全固体電池、10 年飛び越し」
3. 日本経済新聞 16 面(2014 年 12 月 9 日)
「蓄電池、新世代へ」
4. 科学新聞 6 面(2014 年 10 月 31 日)
「超イオン伝導現象を発見 安定な錯体水素化物で」
5. 日経産業新聞 10 面(2014 年 10 月 16 日)
「ナトリウムイオン電池 固体電解質の新素材」
6. 科学新聞 1 面(2014 年 9 月 19 日)
「全固体リチウム-硫黄電池 -東北大などの研究グループが開発- 高エネルギー密度を実現」
7. 日経産業新聞 10 面(2014 年 9 月 19 日)
「蓄電容量多い電池 リチウムイオンの2倍超 東北大」
8. 日刊産業新聞 15 面(2014 年 9 月 1 日)
「全固体リチウム-硫黄電池開発 エネ密度2-3倍実現 東北大、小型・軽量化貢献へ」
9. 日刊自動車新聞 3 面(2014 年 9 月 1 日)
「全固体電池を開発 東北大 蓄電量が2倍に」
10. 電気新聞 4 面(2014 年 8 月 28 日)
「東北大 全固体リチウム-硫黄電池 エネ効率が2～3倍に」

公開資料

③ その他

1. 技術情報協会主催のセミナー(全固体二次電池の高容量・高出力化技術)において、技術者・研究者向けの講演を行った(2015 年 7 月 31 日)。タイトル:新しい固体電解質群「錯体水素化物」を用いた全固体電池の開発。
2. 2015 年度採録された論文(Chem. Mater. 27 (2015) 5407-5416, § 5 (1) 原著論文3)が、ポータルサイト Renewable Energy Global Innovations にて Feature Article として取り上げられた。

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

- ・ 得られた成果について、代表者が所属する研究室の HP にて紹介をしている(URL; <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/alca/index.html>)。
- ・ セミナーなどで、技術者・研究者に対して本研究で扱っている錯体水素化物固体電解質やこれを備える全固体電池について紹介・指導を行っている。

② 社会還元的な展開活動

- ・ 得られた成果について、一般公開イベント「日本が誇るマテリアルの世界 材料フェスタ in 仙台 (2014 年 7 月 28-29 日)」および「東北大学附置研究所等一般公開 片平まつり 2015 (2015 年 10 月 10-11 日)」に出展した。
- ・ 得られた成果について、代表者が所属する研究室の HP にて紹介をしている(URL; <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/alca/index.html>)。

§ 6 期間中の活動

主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2015 年 11 月 9 日	第 13 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	6 人	研究進捗報告のためのミーティング
2015 年 10 月 10-11 日	東北大学附置研究所等一般公開 片平まつり 2015	東北大学	不明	ポスターならびに当研究課題で開発した全固体電池の動画を展示した。
2015 年 8 月 28 日	第 12 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	6 人	研究進捗報告のためのミーティング
2015 年 6 月 16 日	第 11 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	6 人	研究進捗報告のためのミーティング
2015 年 4 月 1 日	第 10 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	6 人	研究進捗報告のためのミーティング

公開資料

2015 年 1 月 30 日	第 9 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 12 月 15 日	第 8 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 11 月 10 日	第 7 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 8 月 8 日	第 6 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 7 月 28-29 日	日本が誇るマテリアルの世界 材料フェスタ in 仙台	仙台国際センター	不明	ポスターを展示し、当研究課題で開発した全固体電池を展示した。
2014 年 6 月 9 日	第 5 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 4 月 2 日	第 4 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2014 年 2 月 21 日	第 3 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2013 年 12 月 27 日	第 2 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング
2013 年 10 月 25 日	第 1 回チーム内ミーティング(非公開)	東北大学	7 人	研究進捗報告のためのミーティング