# 錯体水素化物とセラミックス物質のナノ複合化による高速 イオン伝導材料の創製

北海道大学大学院 工学研究院

中川 祐貴

## 1. はじめに

錯体水素化物は金属カチオンと水素を含む錯イオンで構成され、全固体電池用の固体電解質 の候補材料の1つである。水素化物系の固体電解質は、リチウム等の金属電極に対する安定性 が高いことや変形しやすく加工が容易なことが、他の電解質材料と比較して優れている点であ る<sup>1)</sup>。錯体水素化物のLiイオン伝導度を向上させるためには、ボールミリング粉砕による欠 陥導入が有効な1つの手法となっている<sup>2,3)</sup>。しかし、実用化に向けては超イオン伝導特性で ある10<sup>-3</sup>Scm<sup>-1</sup>オーダーの伝導度を室温で達成する必要があり、本研究では更なる伝導度の向 上のために添加物とのナノ複合化を行った。イオン伝導体に絶縁体(セラミックス物質)を分 散させることで伝導度が向上することが知られている<sup>4)</sup>。これは従来から絶縁体分散効果と呼 ばれ、界面での高速イオン伝導層の形成による伝導度の向上が示唆されているが、その機構は 完全には理解されていない。

したがって、本研究では、水素化物系固体電解質の 1 つであるリチウムボロハイドライド (LiBH4)を母材のイオン伝導体とし、様々なナノ形態を持つアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をセラミックス物 質として分散させることで、アルミナのナノ形態がイオン伝導度に及ぼす影響について明らか にすることを目的とした。LiBH4 は室温では斜方晶の結晶構造を持ち、その Li イオン伝導度 は低いが、115℃付近で構造相転移を起こし六方晶の構造となることで、超イオン伝導特性を 示す<sup>5)</sup>。よって、室温でのイオン伝導度を向上するために、アルミナとボールミリングによる ナノ複合化を行い、絶縁体分散効果による伝導度の向上を試みた。

### 2. LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質の作製

複合化するアルミナとして、メソポーラスアルミナ(Sigma Aldrich 製, 純度不明)、γ アルミナ(高純度化学製, 純度 99.99%)、ナノファイバーアルミナ(Sigma Aldrich 製, 純度 90%以上)の3 種類を準備した。メソポーラスアルミナは wormhole 型のものであり、細孔の方向はランダムに向いているものであった。それぞれのアルミナの比表面積や細孔体積をガス吸着測定装置にて測定した結果を表1に示す。比表面積、細孔体積ともにメソポーラスアルミナが最も高い値を示した。

試料	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	細孔体積 (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
メソポーラスアルミナ	324	0.47
γアルミナ	87	0.32
ナノファイバーアルミナ	61	0.12

表1. ガス吸着法により測定した各アルミナの比表面積と細孔体積.

各アルミナと LiBH<sub>4</sub>(Strem 製, 純度 95%)を 400 rpm, 30 分のボールミリングによりナノ複合 化した。ミリングはアルゴン雰囲気で実施し、ボールと粉末総重量の比は 75:1 とした。アル ミナの添加量は 55 wt%とした。

# 3. LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質のリチウムイオン伝導特性

交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。図1にLiBH4と55wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質のリチウムイオン伝導度と30~100℃の温度域でのLiイオン伝導の活性化エネルギーを示す。アルミナと複合化することで、未処理のLiBH4と比べてイオン伝導度が3桁程度向上することが分かった。3種類の複合物質の中では、メソポーラスアルミナとの複合物質が最も伝導度が高く、30℃で4.6×10<sup>-5</sup>S cm<sup>-1</sup>の値を示した。次に、γアルミナとの複合物質の伝導度が高く、30℃で1.9×10<sup>-5</sup>S cm<sup>-1</sup>の値を示した。ナノファイバーとの複合物質は3種類の中では最も伝導度が低く、30℃で7.4×10<sup>-6</sup>S cm<sup>-1</sup>であった。低温域での活性化エネルギーの値もイオン伝導度の序列と同様に、メソポーラスアルミナとの複合物質が最も低い0.53 eV を示し、ナノファイバーが高い値を示した。



図1. LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質のリチウムイオン伝導度と30-100℃での活性化エネルギー.

次に、固体核磁気共鳴(NMR)を用いて、各複合物質の Li イオンダイナミクスに関する情報 を取得した。固体 NMR (Bruker, Avance Neo 500, 11.74T)を用いて、<sup>7</sup>Li static のスペクトルを取 得した。図 2 は室温での各複合物質の <sup>7</sup>Li static のスペクトルである。NMR スペクトルでは、 分子運動が激しいほどピークが先鋭化する<sup>6</sup>。よって、固体のイオン伝導体でも、イオンが高 速で運動する場合、スペクトルの線幅が細くなる。図 2 に示すように、メソポーラスアルミナ との複合物質では特にピークが先鋭化していることが分かった。また、この物質のスペクトル は 1 つのピークではフィッティングができず、そのため図 2 に示すようにイオン伝導成分が 低速伝導種のバルクと高速伝導種の界面の 2 種類あると仮定したフィッティングを行った。 また、γアルミナやナノファイバー複合物質でも同様のフィッティングを行った。以上から、 30℃でのイオン伝導度、<sup>7</sup>Li NMR スペクトルのピークの半値幅や高速イオン成分が全成分に占 める割合について、出発物質のアルミナの比表面積や細孔体積との相関が見られ、高い比表面 積や細孔体積を持つメソポーラスアルミナとの複合化により、LiBH<sub>4</sub>と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の界面で高速イ オン伝導層を形成していることが示唆された。



# 4. LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質の結晶相と化学結合状態の評価

55wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物質の結晶相や化学結合状態について評価を行った。まずは、X 線回折 (XRD)により結晶相の評価を行った。室温と 140℃での測定を行ったところ、室温では LiBH<sub>4</sub> の低温相、140℃では高温相由来の回折ピークが観測された。未処理の LiBH<sub>4</sub>の回折ピークと 比較して、ピークのシフトは観測されなかったことから、固溶体の形成は生じていないものと 考えられる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との複合化による LiBH<sub>4</sub>高温相の室温での安定化も観測されなかっ た。メソポーラスアルミナとの複合物質の LiBH<sub>4</sub>の回折ピーク強度は、γ アルミナやナノファ イバーアルミナとの複合物質の LiBH<sub>4</sub> の回折ピーク強度と比較しても少し低下しており、高 比表面積を持つメソポーラスアルミナとの界面で LiBH<sub>4</sub> の結晶性が悪化し、アモルファスラ イクな構造となったことが示唆された。

次に、MAS NMR 測定による化学結合状態の評価を行った。図3は<sup>6</sup>Li, <sup>11</sup>Bと<sup>27</sup>Alの室温 でのMAS NMR スペクトルである。まずは、<sup>6</sup>Liのスペクトルから、−1.3 ppmのLiBH<sub>4</sub>に起 因するピークが全ての複合物質で観測された。メソポーラスアルミナとの複合物質では−0.8



図3. LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ複合物質の(a) <sup>6</sup>Li, (b) <sup>11</sup>B, (c) <sup>27</sup>Alの MAS NMR スペクトル.

ppm 付近にショルダーのピークも観測された。本研究ではこのピーク種の同定をすることは できなかったが、メソポーラスアルミナとの複合物質で出現していることから、界面での高速 イオン伝導層に起因する化学結合状態を捉えている可能性がある。<sup>11</sup>B のスペクトルでは、 -41.3 ppm の[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>錯イオンに起因するピークが全ての複合物質で観測されたが、複合物質ご とに大きな違いは観られなかった。また、<sup>27</sup>Al のスペクトルでも、γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造に典型的な4配 位や6配位のAl が観測されたが、顕著な違いは観られなかった。

出発物質のアルミナや各複合物質の「H MAS NMR スペクトルを測定すると、出発物質のア ルミナでは表面官能基の OH 基や物理吸着水に起因するピークが観測された。特に、メソポー ラスアルミナではこれらに起因するピークが顕著に観られた。しかし、LiBH4 との複合物質で は OH 基や吸着水に起因するピークは観測されなかった。これはアルミナ中の OH 基や吸着水 が LiBH4 と反応し、消失したためと考えることができる。アルミナ表面の OH 基や吸着水がイ オン伝導に及ぼす影響を評価するため、出発物質のメソポーラスアルミナを 200℃、700℃で 真空加熱して脱水処理した試料を用意し、その後 LiBH4 と複合化し、交流インピーダンス法に よるイオン伝導度の測定を行った。「H MAS NMR より、200℃の真空加熱では物理吸着水が除 去され OH 基が残存している状態、700℃の真空加熱では物理吸着水、OH 基ともにほぼ検出で きない状態であることを確認できた。しかし、イオン伝導度を測定したところ、脱水処理した アルミナとの複合物質のイオン伝導度は、脱水処理していないアルミナとの複合物質の伝導度 と比べて僅かな変化しかないことが分かった。つまり、メソポーラスアルミナとの複合化によ るイオン伝導度の向上は、物理吸着水や表面官能基(OH 基)による影響は僅かであり、アルミ ナとの複合化による影響が大きいということが判明した。

#### 5. LiBH<sub>4</sub>と酸化物セラミックスのナノ複合物質におけるイオン伝導度の向上因子

本研究では LiBH<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ複合物質を作製し、そのイオン伝導度を評価したが、以前の研 究では LiBH<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> ナノ複合物質のイオン伝導度も評価しており<sup>7)</sup>、その結果も併せて LiBH<sub>4</sub> と酸化物セラミックスのナノ複合化によるイオン伝導度の向上因子について考察した。出発物 質の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ZrO<sub>2</sub> の比表面積や細孔体積を横軸に、各温度でのイオン伝導度を縦軸にプロッ トすると、比表面積や細孔体積とのある程度の相関関係が観られた。データ点数が計 5 点であ り、正確な関係把握にはデータ点数を今後増やしていく必要はあるが、異なる酸化物の系も含 めてプロットしても、比表面積や細孔体積との相関関係が観られたことは興味深い。以上の結 果から、イオン伝導度の向上のためには、高比表面積の酸化物を用いることによるサイズ効果 の因子が、酸化物ホスト種の化学結合状態の違いによる化学的な効果よりも大きいことが示唆 された。

#### 6. まとめ

本研究では、ナノ形態の異なるメソポーラスアルミナ、γアルミナ、ナノファイバーア ルミナをそれぞれ LiBH₄とナノ複合化し、アルミナのナノ形態がリチウムイオン伝導度に 及ぼす影響を精査した<sup>8)</sup>。比表面積や細孔体積が大きいメソポーラスアルミナと複合化す ることで最もイオン伝導度を向上させることができ、55wt%のアルミナ添加により 30℃で 4.6×10<sup>-5</sup>S cm<sup>-1</sup>の伝導度を達成することができた。種々の構造解析より、アルミナと LiBH<sub>4</sub> との界面でアモルファスライクな高速イオン伝導層が形成していることが示唆された。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

# 参考文献

- S. Kim et al., "A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries", Nature communications, 10 (2019) 1081.
- S. Kim et al., "Fast Lithium-Ion Conduction in Atom-Deficient *closo*-Type Complex Hydride Solid Electrolytes", Chemistry of Materials, 30 (2018) 386-391.
- Y. Nakagawa et al., "Effect of mechanical milling on lithium-ion conductivity of LiAlH<sub>4</sub>", Solid State Ionics, 365 (2021) 115656.
- C.C. Liang et al., "Conduction Characteristic of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes", Journal of the Electrochemical Society, 120 (1973) 1289.
- 5) M. Matsuo et al., "Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition", Applied Physics Letters, 91 (2007) 224103.
- 6) 河村純一ら, "NMR の基礎:電気化学への応用を目指して",電気化学, 91 (2023) 183-198.
- Y. Nakagawa et al., "Enhanced Li-ion conductivity in LiBH<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites and nanoscale Li imaging by energy-filtered transmission electron microscopy", Chemical Communications, 59 (2023) 10912-10915.
- H. Mizuochi, Y. Nakagawa et al., "Effects of Oxide Morphology on Lithium-Ion Conductivity of LiBH4-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites", ACS Applied Energy Materials, 8 (2025) 518-528.