

〈一般研究課題〉 高Li⁺伝導性Na化合物を用いた全固体Li電池の構築

助成研究者 名古屋工業大学大学院工学研究科 宮崎 怜雄奈



高Li⁺伝導性Na化合物を用いた全固体Li電池の構築

宮崎 怜雄奈
(名古屋工業大学)

Fabrication of the all-solid-state Li batteries based on the fast Li⁺ conductive Na compounds

Reona Miyazaki
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

In the present work, all-solid-state Li batteries were fabricated using NaI-NaBH₄-LiI solid solution as the solid electrolyte. The Li⁺ conductivity of 15NaI·LiBH₄ (6 mol% LiBH₄) showed 2×10^{-6} S/cm at room temperature, which is comparable to that for LiI. For the further enhancement of Li⁺ conductivity, the impurity phase (LiBH₄) should be avoided during the synthesis of the solid solutions. In the present study, in order to determine the synthesis conditions for NaI-NaBH₄-LiI solid solutions in a single phase, the mechanism of the conversion reaction of NaBH₄ + LiI → NaI + LiBH₄ was investigated by preparing the mixed powder pellets of NaBH₄/LiI. The extent of reaction was investigated by changing the temperature and pressure. Although the conversion reaction cannot be completely suppressed, low temperature and high-pressure conditions were suggested to be favorable to avoid the presence of LiBH₄. The aging variation of the microstructure of NaBH₄/LiI mixed pellet was observed by scanning electron microscope (SEM). It revealed that the reaction interphase between NaBH₄ and LiI consists in the order of LiI | NaI | LiBH₄ | NaBH₄. It was clearly confirmed that NaI layer was continuously increased with time even at room temperature. In conjunction with the array of the interphase, it was considered that the diffusion of Na⁺ in LiBH₄ is necessary condition for the growth of NaI layer. The formation of the solid solutions was confirmed for 9(15NaI·NaBH₄)·LiI with no significant inclusion of LiBH₄ secondary phase. The Li⁺ conductivity of 9(15NaI·NaBH₄)·LiI was 1.5×10^{-5} S/cm at 30°C. The activation

energy for Li^+ conduction was estimated to be 0.28 eV for $9(15\text{NaI}\cdot\text{NaBH}_4)\cdot\text{LiI}$. Furthermore, the charge-discharge performances of the Li/TiS_2 cell using $9(15\text{NaI}\cdot\text{NaBH}_4)\cdot\text{LiI}$ was excellent. It was shown that the charge-discharge capacity of 175 mAh/g can be maintained for 60 cycles with the Coulombic efficiencies of over 99%. The effects of the ball-milling on the ionic conduction properties of LiI is investigated. The conductivity of LiI is drastically increased by ball-milling: the conductivity is reached to 1×10^{-5} S/cm at room temperature. The activation energy for ion conduction is not significantly changed. It should be emphasized that the conductivity of LiI is successfully improved by ball-milling without degradation of the reduction stability. The local structure of ball-milled LiI is investigated by pair distribution function (PDF) analysis based on the X-ray total scattering measurement. The nearest neighbor distance of Li^+ and I^- is shorter than that in the perfect crystal of LiI . These results indicate that the disordered local structure of Li^+ around I^- is one of the origins for the enhancement of the conductivity of LiI by ball-milling.

1. はじめに

Li 電池は我々の身の回りの様々な携帯機器に用いられている。 Li 電池は高電圧であるため、より多くのエネルギーを軽量でコンパクトに蓄えることができる。そのため携帯機器の電源に最適であり、1991年に発売されて以来、世界中の電池市場を席巻している。化学電池は基本的には正極と負極、それに電解質が挟まれた3つの材料からなるデバイスである。当然正極の動作電位が高く、負極の電位が低いほど、トータルの電池電圧が高くなる。一般にアルカリ乾電池には電解質に水溶液が使用されてきた。 Li 電池で高い電圧が得られるのは、負極の動作電位が低いためである。しかし、その動作電位ではもはや水溶液は安定に存在することができず、 Li 電池を充電する際に水素発生してしまい、満充電状態のグラファイトを水溶液に含侵させると、たちまち溶解してしまう。そのため現行の Li 電池はやむなく有機溶媒が使用されている。これが頻繁にニュースで取り上げられている Li 電池の発火事故の直接的な要因である(発火・発煙事故の原因は、正極・負極材料にもある)。幅広く採用されている電池が多く危険を含んでいることは問題であり、最近ノートPCやスマートホンだけでなく、ごみ処理施設での発火事故が相次いでいる[1]。これは一般ごみに混ざって廃棄された Li 電池が原因であるケースが多い。そのため名古屋市では、2022年7月より二次電池(Li 電池)が一般ごみと混合するのを防ぐため、ゴミ出しルールが変更される予定である[2]。

従って、高性能だけでなく安全性も高い電池が望まれている。その有望な候補の一つが全固体電池である。全固体 Li 電池は有機電解液ではなく固体電解質を用いており、電池そのものが燃えにくい構造となっている。全固体電池の実用化・高性能化には、 Li^+ が自由に高速で移動できる固体電解質(高 Li^+ 伝導体)が必須である。直感的にわかるように、基本的には Li^+ は液体中のように固体中を自由に動くことはできないが、いくつかの高速 Li^+ 伝導性の固体が開発されている[3]。現状は、 Li^+ 伝導体は Li 化合物から開発されている。同様に Na^+ 伝導体は Na 化合物であり、イオン伝導体の開発は単カチオン系の材料が用いられている。これは Na^+ と Li^+ が同じ相内に共存すると、一般的に Li^+ 伝導度が低下するためである(混合アルカリ効果)。しかし研究助成者は、 NaI に5 mol%程度固溶した NaI-LiBH_4 系固溶体において、固溶したマイナーイオンである Li^+ が高速伝導することを

見出した[4]。これは、 Na^+/Li^+ 混合材料は Li^+ 伝導度が低下するという従来の結果とは異っており、イオン伝導性結晶中の混合アルカリ効果は未解明な部分が多いと考えられる。 NaI は LiI だけでなく NaBH_4 と固溶体を形成するため、 NaI 中で BH_4^- と Li^+ が共存することができる。そのため構成アニオン比によって Li^+ 伝導度が変化することが予想される。本研究では特に NaI に着目し、高 Li^+ 伝導化と NaI を用いた全固体 Li 電池の構築を目指した。またボールミリングによるハロゲン化アルカリの伝導度向上の要因を、局所構造の観点から解明することを目的とした。

2. 試料および実験方法

原料の試薬は全てアルドリッチ社より購入し、合成は Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。 NaI - NaBH_4 - LiI 固溶体の作製は、 NaBH_4 ドープで NaI 中の BH_4^- 組成を制御した後、 LiI をドープすることで Li^+ を導入した。クロム鋼製のミリング容器(45 ml)と $\phi 10$ のボール10個を用い、400 rpmでボールミルし、 NaI - NaBH_4 - LiI 系試料を合成した。同じ条件で NaI と LiBH_4 の固溶体を合成した。Conversion反応の反応進行度やメカニズムを調べるために、 LiI と NaBH_4 の混合粉末ペレットを作製し、結晶相や微細組織の変化を調べた。 LiI と NaBH_4 はそれぞれボールミリング粉碎した。モル比1:1で秤量した後乳鉢・乳棒で混合し、一軸プレス成型することで混合ペレットを作製した。作製したペレット試料は、温度、圧力などの条件を変えて所定時間グローブボックス内で放置し、XRD測定、顕微ラマン測定により結晶相・微細構造の変化を調べた。全固体電池は室温一軸プレス成型で作製した。正極材料と固体電解質の接触面積を増加させるために、 TiS_2 と $9(15\text{NaI}\cdot\text{NaBH}_4)\cdot\text{LiI}$ を質量比7:3で混合した合材を正極材料として使用した。負極は Li 箔を使用した。固体電解質を円筒状のPEEK樹脂内でプレス成型し、合材正極と Li 箔をセットした後に450 MPaで本成型した。3層ペレットをHSセル(宝泉社製)内に封止し、 60°C にセットした恒温槽にて、Scribner製の580を用いて10 μA で充放電試験を行った。ボールミリングによる LiI の局所構造変化を調べるため、 LiI をPULVERISETTE7 (フリッチュ社製)を用いてボールミリングした。 LiI を内径2mmの石英キャピラリーに封入し、SPring8のBL04B2のビームラインにてX線全散乱測定を行った。散乱データを組成と散乱因子で規格化し、逆フーリエ変換することで簡約二体分布関数 $G(r)$ を得た。 $G(r)$ を用いてPDF-fitにより、 Li^+ 周囲の局所構造を解析した。

3. 実験結果

3.1. Conversion反応の解析[5]

図1に LiI と NaBH_4 の混合ペレットを放置した際の結晶相の変化を示している。保持時間は図中に記載している。室温・大気圧下で放置した際に、 NaI の

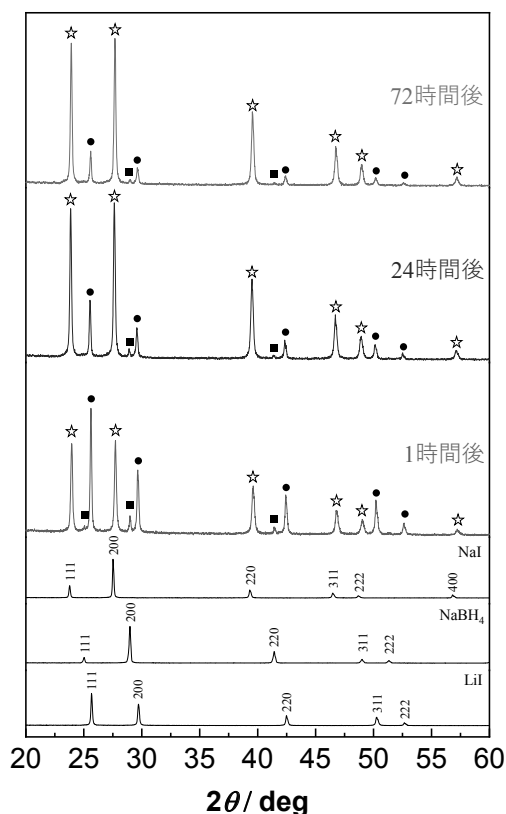


図1. 室温・大気圧下のグローブボックス中で放置した LiI/NaBH_4 混合ペレットの粉末XRDパターン。

折ピークが明確に観測されており、保持時間が長くなるにつれて、NaIの強度が増加しLiIとNaBH₄が減少していることがわかる。またここには示していないが、顕微ラマン測定の結果、NaIだけでなくLiBH₄も生成していることを確認している。これらの結果は、LiIとNaBH₄が、室温・大気

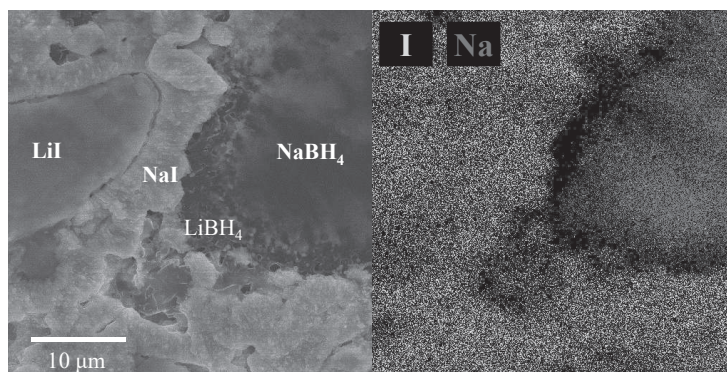


図2. LiI/NaBH₄混合ペレットの断面SEM像(左)と同じ領域のEDSによる元素マッピング画像(右)

圧下で単に接触しているだけでも速やかに反応が進行することを意味しており、このConversion反応は本質的に生じやすいことを示唆している。また保持圧力や温度を変化させ反応進行度を調べたところ、低温高圧下で若干反応が抑制される結果が得られた。しかし今回合成を試みた圧力範囲(~400 MPa)では、Conversion反応を完全に抑制することはできず、NaI-NaBH₄-LiI系固溶体は単相で合成することが難しいことがわかった。Conversion反応の機構を調べるため、図2に、60°Cで放置した混合ペレット断面のSEM像とEDSによる元素マッピング像を示している。LiIとNaBH₄の界面に、明らかに異相が存在しており、図1の結果と併せて考えると、LiI/NaBH₄界面にNaIとLiBH₄が生成・成長していることが考えられる。EDSによる元素マッピングの結果、界面にはNaとIのいずれも検出されない領域が観測された。ToF-SIMSやWDS測定の結果から、LiIとNaBH₄の界面はNaI|LiI|LiBH₄|NaBH₄の順に4層構造になっていることが考えられた。反応物がLiIとNaBH₄の界面に生成すると、LiIとNaBH₄が直接コンタクトしなくなるため、その段階でNaIとLiBH₄の成長は止まると予想される。しかし図1の結果から、混合ペレットの保持時間と共に確かにNaIの強度比が増加しており、Conversion反応が進行し続けていることを示唆している。例えば4層構造においてNaIが成長し続けるためには、NaBH₄側からLiBH₄層を経由して定常的にNa⁺が輸送されてくる必要がある。同様にLiBH₄が成長するためには、NaI中のLi⁺輸送が必要条件である。NaI中のLi⁺伝導は報告されているが、LiBH₄中のNa⁺伝導は助成者が知る所では報告が少ない[4]。Na⁺ドープLiBH₄を合成してイオン伝導特性を解析する必要はあるが、本実験で4層構造の界面でLiBH₄の成長が確認されたことは、LiBH₄中をNa⁺がスムーズに拡散することを示唆している。

3.2. NaI-NaBH₄-LiIの伝導度最適化、全固体Li電池の構築[6]

NaI-NaBH₄-LiI系固溶体は、BH₄組成が増加するほど単相試料が合成しにくくなることが示唆された。そこでBH₄組成を6 mol%に固定し、Li⁺伝導特性を調べた。その結果、図3に示すよ

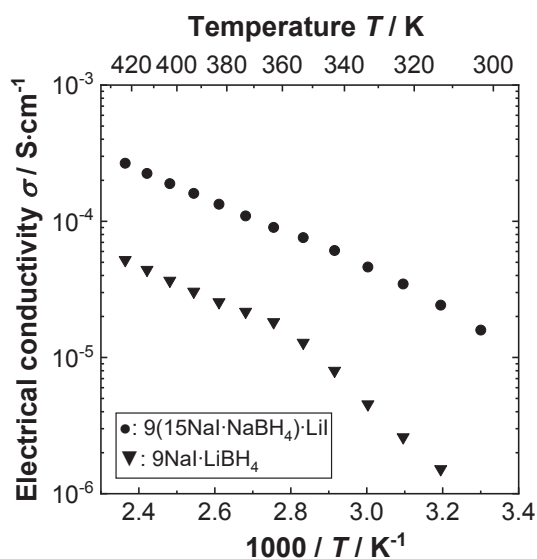


図3. 9(15NaI·NaBH₄)LiIおよび9NaI·LiBH₄のイオン伝導度のアレニウスプロット。

うにLi⁺のドーパ量が10 mol%の試料で、室温で10⁻⁵ S/cmのLi⁺伝導度が得られた。この値はNaI-NaBH₄-LiI系固溶体で最も高い値である。同じLi⁺組成での固溶体をNaIとLiBH₄から合成した場合、未反応のLiBH₄が多く含まれていることから、Li⁺伝導度は10⁻⁶ S/cm程度に留まっていた。LiBH₄の含有量を減少させ単相試料に近づけることが、NaI-NaBH₄-LiI 固溶体のLi⁺伝導度向上に重要であることがわかった。Li⁺伝導度が最も高かったNaI-NaBH₄-LiI固溶体を固体電解質に用いて作製した、Li/TiS₂電池の充放電測定結果を図4に示す。60サイクル以上にわたり容量の低下がほとんど見られず、クーロン効率も99%以上を維持していた。この結果はNa化合物をベースとして合成されたLi⁺伝導体を用いても、高性能な全固体Li電池を構築できる証拠である。Na化合物が新たなLi⁺伝導体の探索領域となりうることを強く示唆しており、本研究で得られた重要な成果と捉えている。

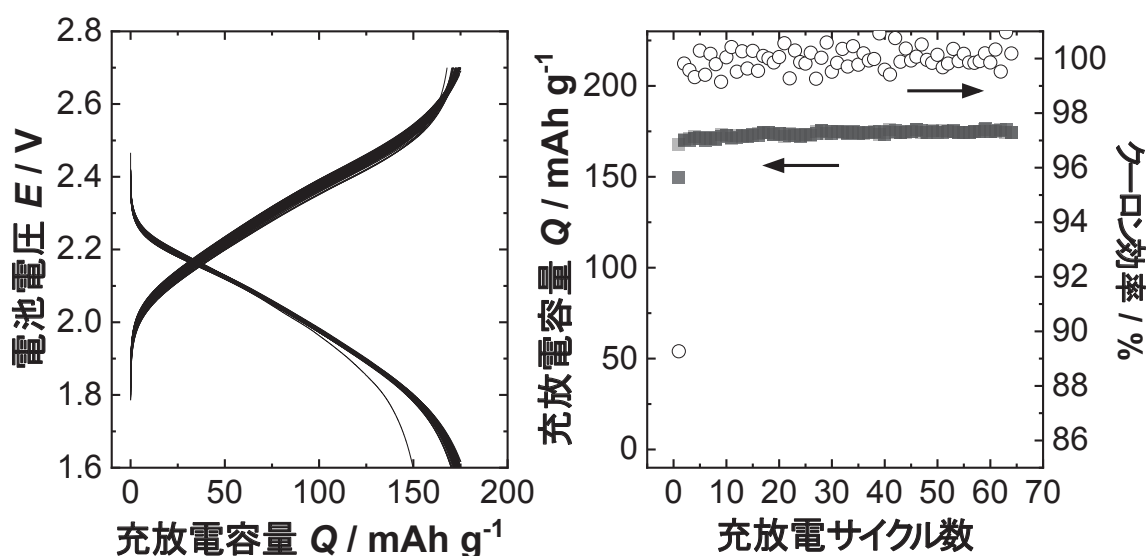


図4. Li|9(15NaI·NaBH₄)LiI|TiS₂の充放電曲線(左)とサイクル毎の容量とクーロン効率の変化(右)

3.3 ミリングによるLiIのイオン伝導度向上と局所構造解析[7]

助成者が合成・イオン伝導度を評価しているハロゲン化アルカリは、ボールミリングによりLi⁺伝導度が向上することが報告されている[4]。電子顕微鏡による観察から、ミリングされたNaI-LiBH₄固溶体ではひずみや転位などの格子欠陥が導入されたことを確認した[8]。イオン伝導に有利な“乱れた”構造になっているため、定性的にはイオン伝導度の向上を説明できる。しかしながらその詳細なメカニズムは不明であり、特に原子レベルでの局所構造の変化と伝導特性の相関は解明できていなかった。本研究では単純な組成であるLiIに着目し、ボールミリングによるLi⁺伝導度向上の要因を、Li⁺周囲の局所構造の変化から調べた。図5(a)にLiIのイオン伝導度のアレニウスプロットを示している。LiIは室温で10⁻⁷ S/cmであったが、ボールミリングにより10⁻⁵ S/cm程度まで向上した。またイオン伝導の活性化エネルギーはミリング前後で大きな変化はなかったため、イオン伝導度の向上は移動度よりもむしろキャリア濃度が増加したことによると考えられた。ボールミリング前後のLiIのXRDパターンを図5(b)と(c)に示している。回折ピークに大きな変化は見られず、ボールミリングによるイオン伝導度の劇的な向上に比べ、結晶構造(周期的な構造)の変化はわ

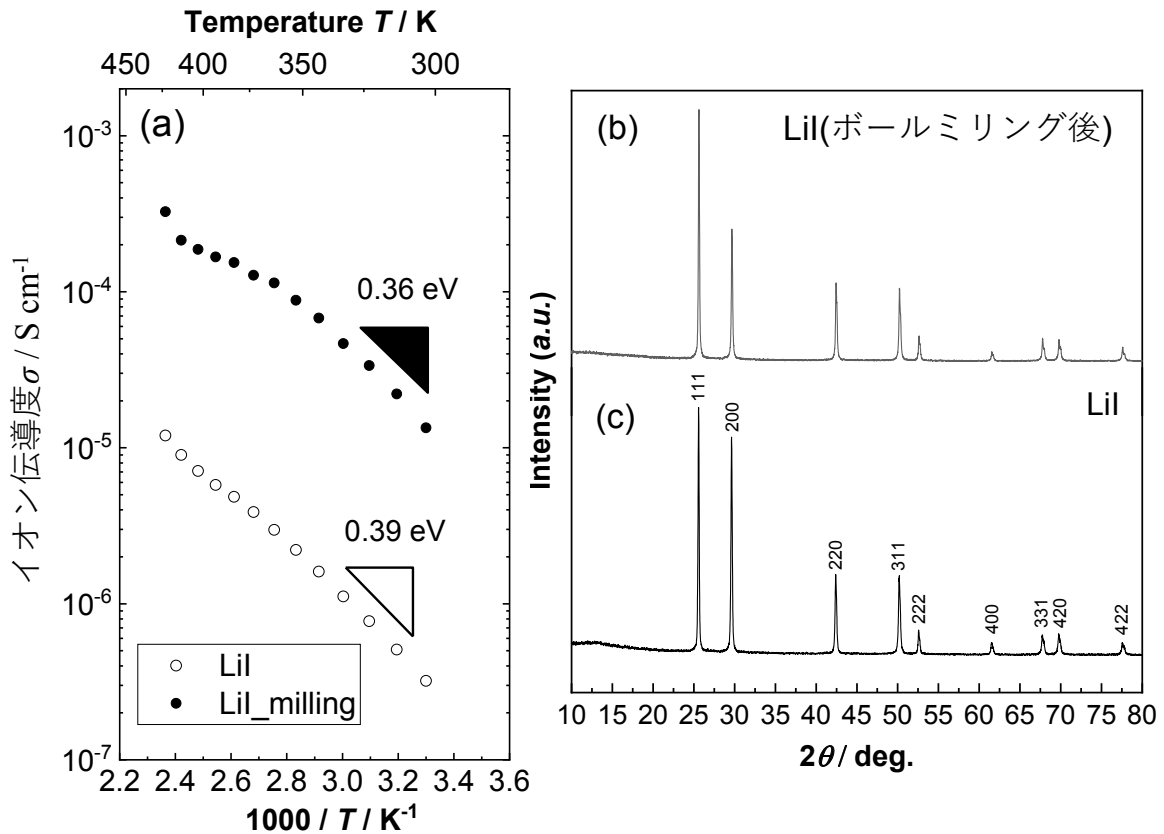


図5. ボールミリング前後のLiIのイオン伝導度のアレニウスプロット(a)とXRDパターン(b), (c)

ずかであることがわかる。そこでSPring8のビームラインBL04B2において、ボールミリングしたLiIのX線散乱測定を行った。このビームラインは、ラボのXRD装置ではバックグラウンドノイズに埋もれ見落とされている、乱れた原子配置による回折に寄与しない散乱X線を精度良く測定することができる。図6に、測定された散乱データを逆フーリエ変換することにより得られた簡約二体分布関数 $G(r)$ を示している。比較のため同じ条件でボールミリングを行ったNaIの結果をプロットしている。挿入図に低 r のピークを拡大している。PDFfitでは平均構造からの原子配置のずれを考慮してFittingすることができる。最も距離が短いピークは最近接カチオンとヨウ素との相関を表している。NaIにおける局所的

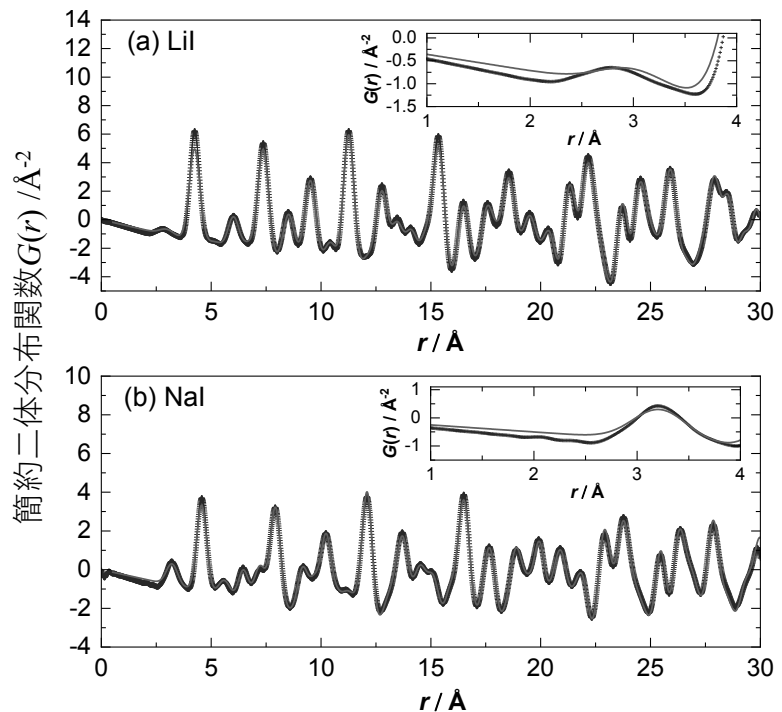


図6. ボールミリング後のLiIとNaIの簡約二体分布関数ターン(b), (c)

な構造を反映している。PDFfitでは平均構造からの原子配置のずれを考慮してFittingすることができる。最も距離が短いピークは最近接カチオンとヨウ素との相関を表している。NaIにおける局所的

な原子配置は平均構造と大きな違いはなく、ポールミリングによる原子配置の変化は顕著ではないと考えられた。一方でLiIは、最近接のLi-I相関をFittingすることができなかった。この結果は、Li⁺周囲の局所構造は、もはや平均構造をベースとして記述できないほど大きく乱れていることを示している。また測定データのピークが理論値よりも低 r 側に観測されていることから、Li⁺はI近傍にランダムに存在していることが示唆される。LiIは岩塩型構造をとり、Li⁺には6個のIが配位している。Li⁺がこのLiI₆配位多面体中でカチオンサイトの中心ではなくI側にずれた位置に存在することで、LiI₆中の自由体積が増加する。即ちLi⁺の移動に有利な局所環境に変化したことが、Li⁺伝導度が向上した要因の一つであると考えられた。

参考文献

- [1] 例えば<https://www.nite.go.jp/jiko/chuikanki/poster/kaden/19102401.html>, *accessed, June 21st, 2022*
- [2] <https://www.city.nagoya.jp/kankyo/page/0000152973.html>, *accessed, June 21st, 2022*
- [3] 例えばT. Yu *et al.*, *J. Alloys and Compounds*, **885** (2021) 161013
- [4] R. Miyazaki *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, **20** (2016) 2759-2764
- [5] R. Miyazaki *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **303** (2021) 122496
- [6] R. Miyazaki *et al.*, *Materials Letters*, **312** (2022) 131646
- [7] R. Miyazaki *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, (2022), *accepted*
- [8] R. Miyazaki *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, **24** (2020) 1687-1693