

令和元年6月21日現在

機関番号：17102

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0212

研究課題名（和文）ナノ空間による錯体型水素化物の水素吸蔵放出反応の制御とその原理解明（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Nanoconfinement effect on the hydrogen absorption and desorption of complex hydrides(Fostering Joint International Research)

研究代表者

李海文 (LI, Haiwen)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：40400410

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,400,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：LiKB12H12のイオン伝導率は、室温付近での $10^{-6}$  S/cmから300 での $10^{-2}$  S/cmへ約4桁増大し、Li2B12H12のそれより高いことが確認され、陽イオン置換によるイオン伝導特性の向上が示唆される。Na3(NH2)(B12H12)のイオン伝導率は、室温付近の $10^{-7}$  S/cmから100 での $10^{-4}$  S/cmへ約3桁増大し、同じ温度でのNaNH2のその1000倍、またはNa2B12H12のその10倍以上に大きいため、ダブル陰イオンによるイオン伝導性の向上効果が示唆される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた研究成果は水素化物系イオン伝導機構の解明および室温近傍での超イオン伝導体の創製に寄与できるだけでなく、水素吸蔵・放出反応の速度論的特性への理解およびその促進にも直接貢献する。将来的には、低炭素・脱炭素社会の実現に必要な二次電池や水素エネルギー等のエネルギー貯蔵技術の発展や関連産業の振興にも大いに役立つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The ionic conductivity of LiKB12H12 increases by about 4 orders of magnitude from  $10^{-6}$  S/cm near room temperature to  $10^{-2}$  S/cm at 300 K, which are higher than those of Li2B12H12. This suggests the improvement effect of cation substitution on the ionic conductivity. The ionic conductivity of Na3(NH2)(B12H12) increases by about 3 orders of magnitude from  $10^{-7}$  S/cm near room temperature to  $10^{-4}$  S/cm at 100 K, which are 1000 times and 10 times higher than that of NaNH2 and Na2B12H12 at the same temperature, respectively. This suggests the effect of anion substitution on the improvement of ionic conductivity.

研究分野：材料工学

キーワード：水素化物 水素貯蔵 イオン伝導

## 1. 研究開始当初の背景

ホウ素系錯体型水素化物は、金属 ( $M$ )、ホウ素 ( $B$ ) と水素 ( $H$ ) から構成され、一般に  $M(BH_4)_n$  の組成式で表わされる ( $n$  は  $M$  の価数)。多くのメタルボロハイドライド  $M(BH_4)_n$  ( $M = Li, Mg, Ca$  など) は 10 mass% 以上の水素を含有するために、水素貯蔵材料 (目標値 6 mass%) の有力候補として世界的に注目されている [1]。一般に、 $M(BH_4)_n$  の水素放出反応において、中間体としてメタルドデカボレート  $M_2(B_{12}H_{12})_n$  が生成する [2]。しかしながら、正 20 面体構造を持つ  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  の強固な B-B 結合は、 $M(BH_4)_n$  の再水素化反応の進行が阻害される要因として考えられている [3]。他方、熱的安定性の高い  $M_2(B_{12}H_{12})_n$  は固体電解質の候補として期待できる。例えば、 $LiNaB_{12}H_{12}$  は、550 K で約 0.8 S/cm の高いイオン伝導度を示し、同温度での  $Na_2B_{12}H_{12}$  および  $Li_2B_{12}H_{12}$  のそれぞれの 8 倍と 11 倍である [4]。また、 $Na_3BH_4B_{12}H_{12}$  は、室温付近で  $0.5 \times 10^{-3} S cm^{-1}$  という高いイオン伝導度が報告されている [5]。このことから、二つの陽イオンあるいは陰イオンを組み合わせることによりイオン伝導度の向上が期待できると示唆される。

## 2. 研究の目的

メタルドデカボレート  $M_2(B_{12}H_{12})_n$  は高温相への相変態に伴い、イオン伝導性が急激に増加し、安全性・高エネルギー密度・長寿命等の優れた特性を持つ全固体二次電池の固体電解質として期待でき、水素化物の新規物性として大変注目されている。本研究では、カゴ状  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  陰イオンを持つ錯体型水素化物  $M_2(B_{12}H_{12})_n$  において、イオン伝導機構の解明およびその特性向上を目指して、複数陽イオンおよび陰イオンからなる新規錯体型水素化物の作製とそのイオン伝導性の評価解析を目的とする。

## 3. 研究の方法

Sigma-Aldrich 社製  $M(BH_4)_n$  ( $M = Li, Na, K$ )、和光純薬製  $B_{10}H_{14}$  と ThermoFisher 社製  $NaNH_2$  をそれぞれ購入し、出発原料として用いた。モル比 1:1:1 の  $LiBH_4$ 、 $KBH_4$  および  $B_{10}H_{14}$  を混合して、アルゴン雰囲気中で 5 h ミリング処理を行った後、熱処理を施すことにより  $LiKB_{12}H_{12}$  の合成を行った。 $Na_3NH_2B_{12}H_{12}$  に関して、まずは均一に混合した  $NaBH_4$  と  $B_{10}H_{14}$  を Ar 中にて、450 °C、20h で熱処理を施すことにより  $Na_2B_{12}H_{12}$  を作製し、さらに化学量論比の  $NaNH_2$  とボールミルにより均一に混合し、250 °C、3h で熱処理を実施した。得られた試料の相同定および熱的安定性は、粉末 X 線回折測定、レーザーラマン分光、核磁気共鳴分析、示差走査熱量計などを用いて評価した。試料のイオン伝導性は交流インピーダンス法により評価した。粉末試料をペレット状にし、両側に Cu 電極を挟むように三層構造を作製し、密閉型電池セルに設置し、4 端子法を用いてインピーダンス測定を行った。

## 4. 研究成果

## (1) 複数陽イオンドデカボレートの合成とそのイオン伝導特性

ダブル金属ドデカボレート  $Li_xK_y(B_{12}H_{12})_n$  の合成において、 $LiBH_4$  と  $KBH_4$  の化学組成比 (2:1, 1.5:1, 1:1) や熱処理の温度 (300 °C、400 °C) や時間 (2 ~ 20h) 依存性等を系統的に調査した。出発原料の  $LiBH_4$  と  $KBH_4$  の化学組成比に依存せず、Li と K のモル比が 1:1 となる  $LiK(B_{12}H_{12})$  の生成が粉末 X 線測定プロファイル (図 1) から同定された。また、-15.5 ppm 付近で  $B_{12}H_{12}$  に寄与できる化学シフトも核磁気共鳴分析結果 (図 2) から確認された。

得られた  $LiK(B_{12}H_{12})$  は軸比  $c/a$  が 1.697 である六方最密充填構造 (HCP) を持ち、 $Li^+$  と  $K^+$  陽イオンは規則正しい配置を有することが分かった。また、昇温過程の in-situ 粉末 X 線測定結果からは、170 °C 以上まで加熱すると、八面体サイトに余分な Li が占有することが示唆された。これまで報告された  $LiNaB_{12}H_{12}$  や  $Li_2B_{12}H_{12}$ 、 $Na_2B_{12}H_{12}$  等と異なり、室温から 400 °C まで昇温しても低温相から高温相への相変態が熱重量分析および示差走査熱量分析より確認されなかった。 $LiK(B_{12}H_{12})$  の熱分解反応は約 300 °C から開始し、温度の上昇に伴い熱分解反応が早くなる。これらのことを総合的に考慮すると、350 °C 付近は  $LiK(B_{12}H_{12})$  合成の最適温度であると示唆される。

$LiKB_{12}H_{12}$  のイオン伝導率 (図 3) は温度の上昇に伴い急激に増大した。即ち、室温付近での  $10^{-6} S/cm$  から 300 °C での  $10^{-2} S/cm$  へ約 4 桁増大し、200 °C 以上の温度域において超イオン伝導性が確認された。また、100 °C 以上の温度領域では、単一陽イオンの  $Li_2B_{12}H_{12}$  のそれより高いことが確認され、陽イオン置換によるイオン伝導特性の向上効果が示唆される。

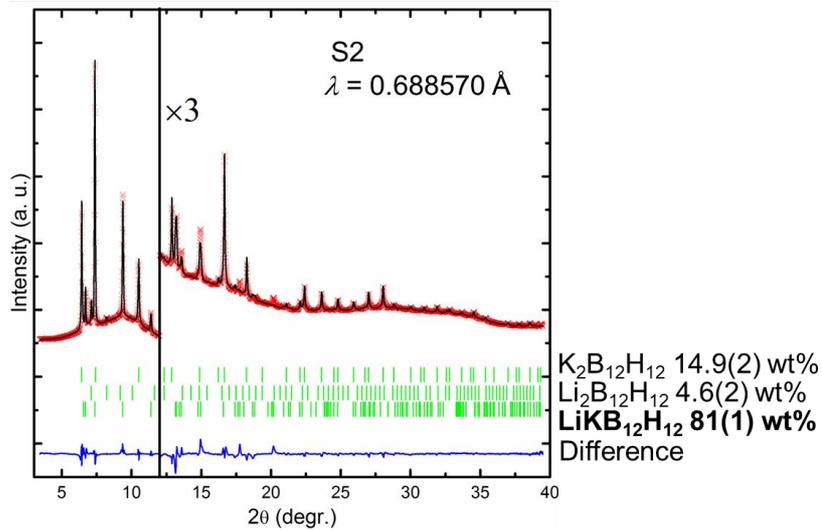


図 1 合成試料のリートベルト解析プロファイルを示す。赤点、黒実線、青実線、上段緑実線、中段緑実線、下段緑実線は、それぞれ、実測値、計算値、残差、 $K_2B_{12}H_{12}$  のピーク位置、 $Li_2B_{12}H_{12}$  のピーク位置と  $LiKB_{12}H_{12}$  のピーク位置を示す。

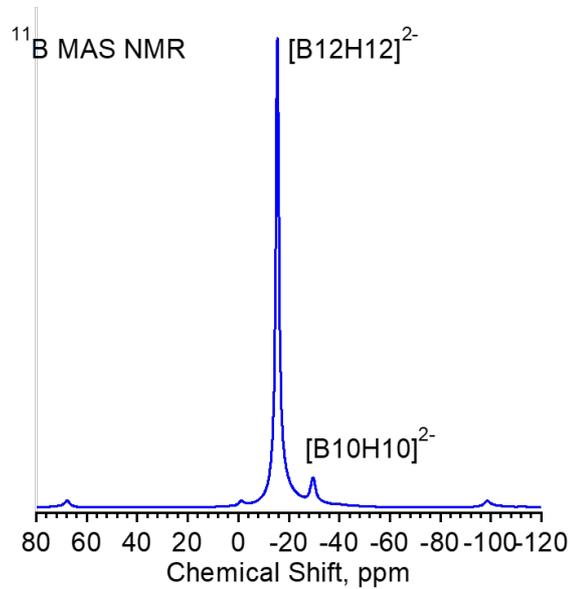


図 2 合成試料の核磁気共鳴分析の結果。

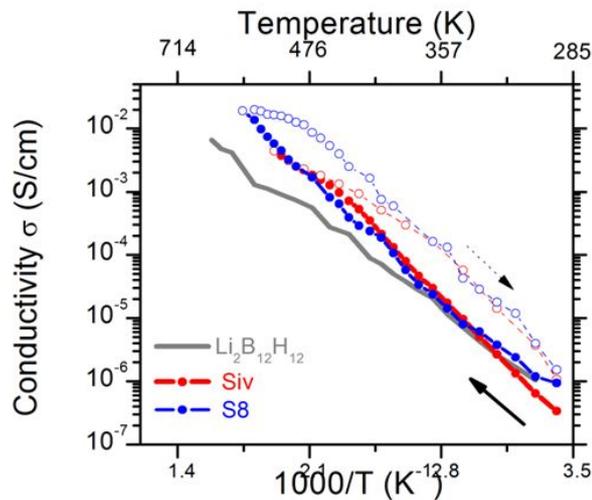


図 3 合成試料のイオン伝導率の温度依存性。比較のために、 $Li_2B_{12}H_{12}$  の結果も示す。

## (2) 複数陰イオンデカボレートの合成とそのイオン伝導特性

合成試料の粉末 X 線回折プロファイルから出発原料である  $\text{NaNH}_2$  および  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  と異なる回折パターンが現れ、またラマン分光分析スペクトルから  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  と  $[\text{NH}_2]^-$  に帰属できる伸縮振動モードが確認され、 $\text{NaNH}_2$  と  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  の熱処理による  $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  の合成が可能であると示唆される。 $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  が室温で空間群 ( $Pna2_1$ ) の結晶構造を持っており、格子常数は  $a=15.8542(39)$  Å,  $b=14.3515(24)$  Å,  $c=7.5327(22)$  Å であることが分かった (図 4)。

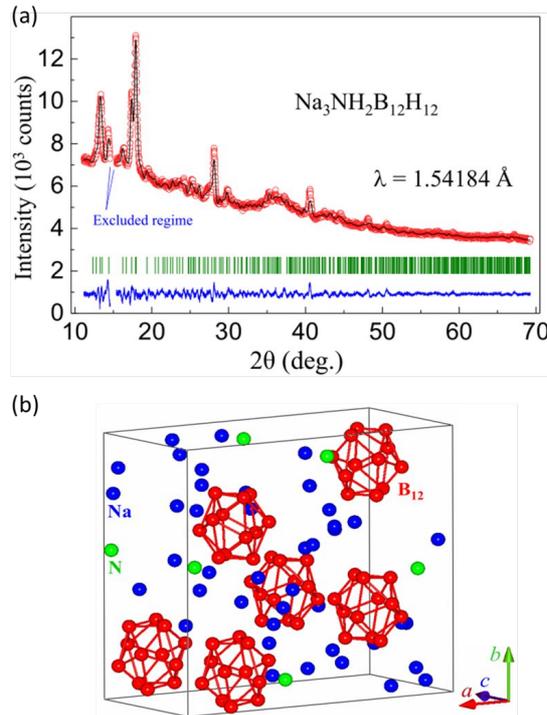


図 4 (a)合成した  $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  試料のリートベルト解析プロファイルを示す。赤点、黒実線、青実線、緑実線は、それぞれ、実測値、計算値、残差と  $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  のピーク位置を示す。(b)  $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  の結晶構造 ( $Pna2_1$ )。実線はユニットセルを示しており、中には 4 つの  $\text{B}_{12}$  ブロックを持つ。

$\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  のイオン伝導率は温度の上昇に伴い大幅に増大した。即ち、室温付近の  $10^{-7}$  S/cm から 100 °C での  $10^{-4}$  S/cm へ約 3 桁増大した。このイオン伝導率の値は、同じ温度での  $\text{NaNH}_2$  のその 1000 倍、または  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  のその 10 倍以上に大きいため、ダブル陰イオンによるイオン伝導性の向上効果があると言える (図 5)。また、 $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  には 10V までの電圧を印加しても電気分解が進行しないことから、電気化学的安定性が高いことが確認された。これらのことから、 $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  は固体電解質としての可能性があることと示唆される。

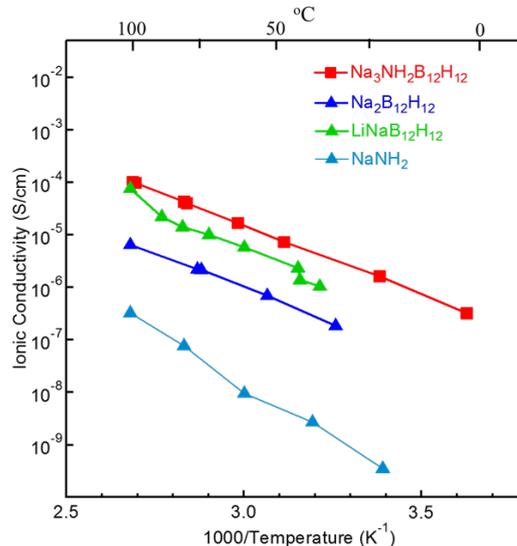


図 5  $\text{Na}_3(\text{NH}_2)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  のイオン伝導率の温度依存性。

## 参考文献

- [1] B. R. S. Hansen et al., *Coor. Chem. Rev.*, 323 (2016) 60.
- [2] H.-W. Li et al., *Energies*, 4 (2011) 185.
- [3] H.-W. Li et al., *J. Alloys Compd.*, 580 (2013) S292.
- [4] L. He et al., *Chem. Mater.*, 27 (2015) 5483.
- [5] Y. Sadikin et al., *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1501016.

## 5 . 主な発表論文等 ( 研究代表者は下線 )

### [ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

- Moller Kasper, Sheppard Drew, Ravnsbak Dorthe, Buckley Craig, Akiba Etsuo, Li Hai-Wen, Jensen Torben, Complex Metal Hydrides for Hydrogen, Thermal and Electrochemical Energy Storage, *Energies*, 10 (2017) 1645. 査読有
- He Liqing, Fu Yanda, Wu Dong, Zhang Dehui, Cheng Hua, Lin Huaijun, Li Xiangnan, Xiong Wei, Zhu Qing, Deng Yonghong, Shao Huaiyu, Li Hai-Wen, Zhao Xingzhong, Lu Zhouguang, A facile solvent-free method for NaBH<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> synthesis, *Inorganica Chimica Acta*, 474 (2018) 16-21. 査読有
- He Liqing, Lin Huaijun, Li Hai-Feng, Filinchuk Yaroslav, Zhang Junjun, Liu Ying, Yang Mingyang, Hou Yan, Deng Yonghong, Li Hai-Wen, Shao Huaiyu, Wang Liping, Lu Zhouguang, Na<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> as high performance solid electrolyte for all-solid-state Na-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 396 (2018) 574-579. 査読有

### [ 学会発表 ] ( 計 13 件 )

- H.-W. Li, Perspectives and Challenges of Metal Boranes for Energy Applications, Inorganic Chemistry Forum of Peking University, April 24, 2017, Beijing, China.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, T. R. Jensen, E. Akiba, Metal Boron Hydrides for Energy-related Applications, International Conference on Boron Chemistry 2017 (ICBC-2017), July 5-8, 2017, Xinxiang, China.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, T. R. Jensen, E. Akiba, Development of Metal Boron Hydrides for Multiple Energy Applications, Chinese Materials Conference 2017 (CMC2017), July 8-12, 2017, Yinchuan, China.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Perspectives and Challenges of Metal Boron Hydrides for Energy Applications, E-MRS 2017, September 12-15, 2017, Warsaw, Poland.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Perspectives and Challenges of Hydrides for Energy Storage, 2017 China (Ganzhou) International New Vehicle Power Battery Summit Forum and the 9<sup>th</sup> China Energy and Power Battery and its Key Materials Academic Seminar and Technical Exchange, October 13-16, 2017, Ganzhou, China.
- 李海文, エネルギー利用を目指した金属ホウ素水素化物の開発, 機能無機物質シンポジウム: 「水素エネルギー材料の多様性」, 2017.4/14-15, 東北大学.
- 李海文, HE Liqing, 中島 裕典, FILINCHUK Yaroslav, HWANG Sonjong, HAGEMANN Hans, JENSEN Torben, 秋葉 悦男, エネルギー貯蔵のための金属ホウ素水素化物の研究, 日本金属学会 2017 年秋期 ( 第 161 回 ) 大会, 2017.9/6-8, 北海道大学 .
- 李海文, HE Liqing, 秋葉 悦男, 多様な機能性を有する金属ホウ素水素化物の開発, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2017.11/16-17, 琉球大学 .
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, S. Hwang, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Facile Synthesis of Metal Boron Hydrides for Fast Ionic Conductivity, 22<sup>nd</sup> World Hydrogen Energy Conference (WHEC2018), June 17-22, 2018, Rio de Janeiro, Brazil.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Metal born hydrides for high density hydrogen storage and fast ionic conductivity, THERMEC2018, July 8-13, 2018, Paris, France.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, E. Akiba, S.-J. Hwang, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, C. E. Buckley, Solid-state Hydrides for Multiple Energy Storage Applications, 4<sup>th</sup> China Energy Storage Engineering Conference – China-Japan Battery Seminar, July 13-15, 2018, Hefei, China.
- H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, S.-J. Hwang, Y. Filinchuk, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Metal Boron Hydrides for Multiple Energy Applications, The

5th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN5), August 22-25, 2018, Fukuoka, Japan.  
H.-W. Li, Hydrogen Energy and Hydrides, International Forum on Advanced Materials. September 16-19, 2018, Shenyang, China.

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003922/english.html>

## 6 . 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：フィリンチャク ヤロスラブ

ローマ字氏名：Filinchuk Yaroslav

所属研究機関名：Université Catholique de Louvain

部局名：Institute of Condensed Matter and Nanosciences

職名：教授

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：何 礼青

ローマ字氏名：He Liqing

研究協力者氏名：中島 裕典

ローマ字氏名：Nakajima Hironori

研究協力者氏名：池田 一貴

ローマ字氏名：Ikeda Kazutaka

研究協力者氏名：ジェンセン トーベン

ローマ字氏名：Jensen Torben

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。