

令和 元年 6 月 11 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04513

研究課題名(和文) 構造最適化による錯体水素化物の高速イオン伝導機能の発展

研究課題名(英文) Functional advancement of complex hydrides as solid-state ionic conductor by structural optimization

研究代表者

松尾 元彰 (Matsuo, Motoaki)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：20509038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：クロソ型錯イオン $BnHn$ を有する錯体水素化物は、構造相転移に伴って高速イオン伝導を示すため、次世代蓄電池として注目される全固体リチウム/ナトリウム二次電池を実現するための固体電解質としての応用が期待される。しかし、構造相転移温度以下ではイオン伝導率が低いため、構造相転移温度以下のイオン伝導率改善が課題の一つとして挙げられていた。(1) $BnHn$ と価数・水素配位数・イオン半径が異なる他の錯イオンとを共存させること、(2)部分脱水素化させること、により室温でのイオン伝導率が3～4桁増大することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クロソ系錯体水素化物の相転移温度以下でのイオン伝導率を改善するという目標を達成することができた。その中でも部分脱水素化量制御によるアプローチは、水素化物特有のものであり、国内外の他のグループに先行して本研究で初めて着目した材料設計指針である。今後錯体水素化物での高速イオン伝導機能を飛躍的に発展させ高エネルギー密度の全固体二次電池の実現を後押しするとともに、“水素化物でのイオニクス”分野の学理探求に貢献する成果と言える。

研究成果の概要(英文)：Hydro-closo-borates composed of the  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  closo-borate anions exhibit superionic conductivities on the order of 0.1 S/cm after the order-disorder transitions. From the application point of view, it is highly desirable to enhance the conductivities at room temperature. In this study, we have found out combining  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  with  $[NH_2]^-$  and partial dehydrogenation are effective in modifying the conductivities of hydro-closo-borates.  $Na_2B_{12}H_{12} + NaNH_2$  shows the highest sodium ionic conductivity of  $1 \times 10^{-6}$  S/cm at room temperature in this system. In the case of  $Na_2B_{10}H_{10}$ , the conductivity is also increased to  $3 \times 10^{-5}$  S/cm when mixed with  $NaNH_2$  at molar ratio of 3:1. Moreover, the conductivity of  $Li_2B_{12}H_{12}$  increases to  $2 \times 10^{-5}$  S/cm from  $6 \times 10^{-7}$  S/cm by partial dehydrogenation.

研究分野：エネルギー機能材料としての水素化物の開発

キーワード：錯体水素化物 イオン伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、主にモバイル機器用エネルギーデバイスとして用いられてきた。近年さらに電気自動車を代表とした大型機器へと用途が拡大しているため、いっそうの高エネルギー密度化が求められている。従来の有機溶媒系電解液は電気化学的安定性が低いため、これ以上の作動電圧 (= エネルギー密度) の上昇が困難であり、さらに揮発性・可燃性を示すことから安全性に対する懸念が大きい。そこで、有機溶媒系電解液に替わる新たな電解質の開発が重要となり、電気化学的安定性と安全性に優れた固体電解質 (= 高速リチウムイオン伝導体) の開発が強く望まれている。一方で、リチウムイオン電池ではコバルトなどの希少金属が電極に利用されており、コストや生産量増への対応に問題があるため、ポスト・リチウムイオン電池として、Li より資源が豊富で安価な Na を利用したナトリウムイオン二次電池に高い関心が寄せられており、固体電解質として利用可能な高速ナトリウムイオン伝導体の開発も重要である。クロソ型錯イオン  $[B_nH_n]^{2-}$  を有する錯体水素化物 ( $Li_2B_{12}H_{12}$ ,  $Na_2B_{10}H_{10}$ ,  $Na_2B_{12}H_{12}$  など) は、構造相転移に伴って高速イオン伝導を示し、かつ電気化学的安定性にも優れるため、固体電解質としての応用が期待される。しかし、構造相転移温度以下ではイオン伝導率が低いため、構造相転移温度以下でのイオン伝導率改善が課題の一つとして挙げられていた。

### 2. 研究の目的

クロソ系錯体水素化物の高速イオン伝導相では、 $[B_nH_n]^{2-}$  の高速再配向回転と陽イオンのジャンプが同期する可能性が示唆されているため、この再配向回転挙動を最適化することにより、高速イオン伝導相でのイオン伝導率を維持する、あるいは増加させつつ構造相転移温度以下でのイオン伝導率を改善できるのではないかと考えた。そこで、本研究ではクロソ系錯体水素化物に対して、(1)  $[B_nH_n]^{2-}$  と価数・水素配位数・イオン半径が異なる他の錯イオンとを共存させる、(2)  $[B_nH_n]^{2-}$  に部分脱水素化を施す、ことにより  $[B_nH_n]^{2-}$  の再配向回転挙動を制御し、構造相転移温度以下でのイオン伝導率を向上させることを目的として研究を進めた。

### 3. 研究の方法

$Na_2B_{10}H_{10}$  および  $Na_2B_{12}H_{12}$  と  $NaNH_2$  をホスト材料としてボールミリングを用いて混合した後、水素雰囲気下で熱処理を施すことにより試料を合成した。また、 $Li_2B_{12}H_{12}$  に対して部分脱水素化処理を施して、水素密度の異なる  $Li_2B_{12}H_{12-x}$  試料を用意した。得られた試料の構造、熱的安定性、ナトリウムイオン伝導特性などを粉末 X 線回折測定、レーザーラマン分光測定、示差熱天秤質量分析、示差走査熱量分析、交流インピーダンス測定などの各種分析手法を用いて系統的に評価した。

### 4. 研究成果

(1)  $[B_nH_n]^{2-}$  と価数・水素配位数・イオン半径が異なる他の錯イオンとの共存

<  $Na_2B_{12}H_{12}$  -  $NaNH_2$  系 >

・粉末 X 線回折測定から、いずれの混合比においても  $Na_2B_{12}H_{12}$  の低温相、高温相および  $NaNH_2$  とは異なる構造の新規相が得られ、混合比率によって 3 つの相に分類された (図 1)。

・ラマンスペクトルから、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  と  $[NH_2]^-$  の価数・水素配位数・イオン半径の異なる 2 種類の錯イオンが共存した新規錯体水素化物であることが確認された。

・いずれの混合比の試料においても室温でのナトリウムイオン伝導率は  $Na_2B_{12}H_{12}$  より増大し、 $[B_{12}H_{12}]^{2-} : [NH_2]^- = 1 : 1$  のときに最も高い値を示すことが確認された (図 2)。

・ $[B_{12}H_{12}]^{2-} : [NH_2]^- = 1 : 3$  の試料に対する示差熱分析において、200 °C 付近で構造相転位を示唆する吸熱ピークが観測され、200 °C 以上においてさらにナトリウムイオン伝導率が向上する可能性が見込まれる。

・示差熱天秤質量分析と in-situ レーザーラマン分光測定から、350 °C から 500 °C の温度範囲において脱水素化反応が多段階で進行し、その過程で  $[NH_2]^-$  から優先的に脱水素化が起こり、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  の方が安定して存在することが明らかにされた。

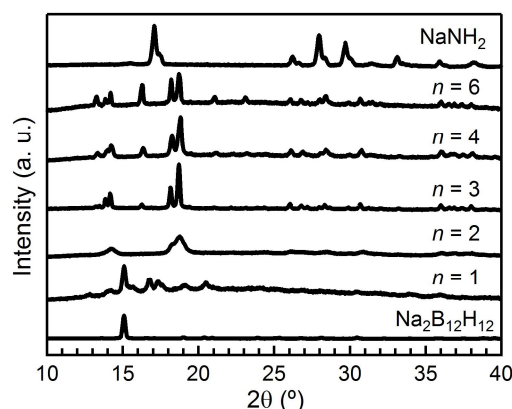


図 1.  $Na_2B_{12}H_{12} + nNaNH_2$  の粉末 X 線回折図形

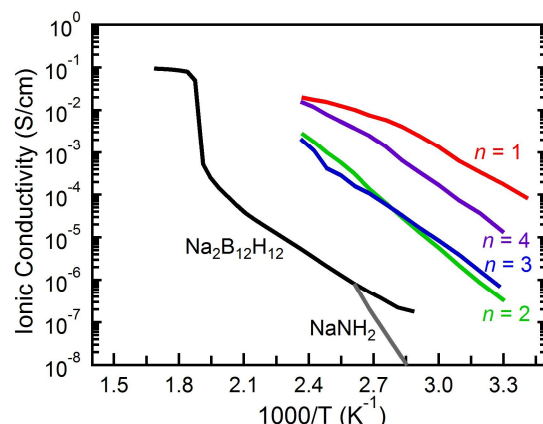


図 2.  $Na_2B_{12}H_{12} + nNaNH_2$  のイオン伝導特性

< Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> - NaNH<sub>2</sub> 系 >

- ・粉末 X 線回折測定から、[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-リッチ組成において Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> の低温相構造を維持したまま固溶相を形成することが確認された。
- ・いずれの混合比の試料においても室温でのナトリウムイオン伝導率は Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> より増大し、[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> : [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> = 3 : 1 のときに最も高い値を示すことが確認された。

(2) [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> の部分脱水素化

- ・Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> に対して脱水素量の異なる試料の合成方法を確立した。
- ・粉末 X 線回折測定から、脱水素量が増えるにつれて Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> の低温相構造を維持したまま格子膨張することが確認された (図 3)。
- ・示差走査熱量分析から、脱水素量が増えるにつれて高速イオン伝導相への相転移温度が低下し、また相転移に伴うエンタルピー変化が減少することが確認された。
- ・部分脱水素化することにより、室温でのリチウムイオン伝導率は Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> と比較して最大で 2 桁増大することを見出した (図 4)。

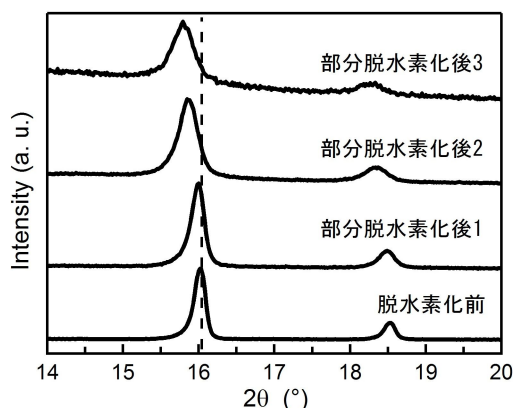


図 3. 部分脱水素化した Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の粉末 X 線回折図形

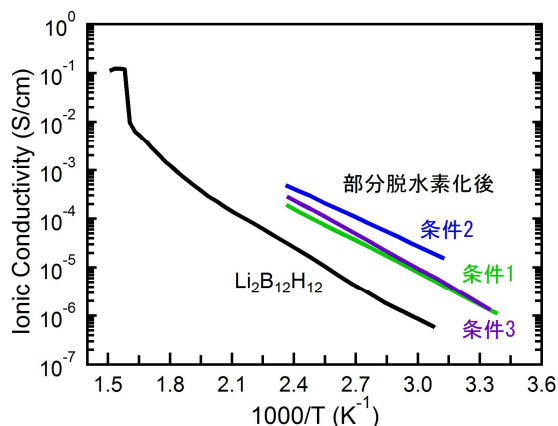


図 4. 部分脱水素化した Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> のイオン伝導特性

以上のように、クロソ系錯体水素化物の相転移温度以下でのイオン伝導率を改善するという目標を達成することができた。その中でも部分脱水素化量制御によるアプローチは、水素化物特有のものであり、国内外の他のグループに先行して本研究で初めて着目した材料設計指針である。今後錯体水素化物での高速イオン伝導機能を飛躍的に発展させ、“水素化物でのイオニクス”分野の学理探求に貢献する成果と言える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

1) K. Yoshida, T. Sato, A. Unemoto, M. Matsuo, T. Ikeshoji, T.J. Udovic, S. Orimo, “Fast sodium ionic conduction in Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> pseudo-binary complex hydride and application to a bulk-type all-solid-state battery”, Applied Physics Letters, 110 (2017) 103901(1)–(5). 査読有 DOI: 10.1063/1.4977885

2) A. Wolczyk, B. Paik, T. Sato, C. Nervi, M. Brighi, S.P. GharibDoust, M. Chierotti, M. Matsuo, G. Li, R. Gobetto, T.R. Jensen, R. Černý, S. Orimo, M. Baricco “Li<sub>5</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>NH: lithium-rich mixed anion complex hydride”, The Journal of Physical Chemistry C, 121 (2017) 11069–11075. 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00821

3) B. Paik, M. Matsuo, T. Sato, L. Qu, A.R. Wolczyk, S. Orimo, “Effect of the structural evolution on the ionic conductivity of Li-N-H system during the dehydrogenation”, Applied Physics Letters, 108 (2016) 213903(1)–(4). 査読有 DOI: 10.1063/1.4952601

[学会発表](計 6 件)

1) M. Matsuo, N. Matsubara, N. Katayama, H. Asano, K. Sawada, S. Orimo, “Development of complex hydrides for fast ionic conduction”, Nonstoichiometric Compounds VII, March 10–14, 2019.

2) 麻野隼, 澤田健吾, 松原徳宏, 折茂慎一, 松尾元彰, “*closo* 型錯イオン[B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>を有する錯体水素化物での高速イオン伝導”, 第 163 回日本金属学会講演大会, 2018 年 9 月 19–21 日.

3) 片山昇, 松原徳宏, 松尾元彰, “クロソ型錯イオンを有する錯体水素化物での高速イオン伝導

", 第 13 回水素若手研究, 2018 年 9 月 3-4 日.

4) N. Matsubara, N. Katayama, S. Orimo, M. Matsuo, "Development of complex hydrides for fast ionic conduction", The 2nd International Symposium on Fuels and Energy, July 2-4, 2018.

5) 樋口宗隆, 金相侖, 松尾元彰, 和田武, 折茂慎一, 加藤 秀実 "ナノポーラス Si 電極と錯体水素化物固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発", 第 161 回日本金属学会講演大会, 2017 年 9 月 6-8 日.

6) 吉田浩二, 佐藤豊人, 宇根本篤, 松尾元彰, 池庄司民夫, T.J. Udovic, 折茂慎一, "クラスター型アニオンを有する擬二元系錯体水素化物の Na イオン伝導特性と全固体電池への応用", 第 160 回日本金属学会講演大会, 2017 年 3 月 15-17 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：折茂 慎一

ローマ字氏名：Shin-ichi Orimo

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。