

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04700

研究課題名(和文) 水素密度制御を利用した高速イオン伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of fast ionic conduction by using controlled hydrogen content

研究代表者

松尾 元彰 (Matsuo, Motoaki)

関西学院大学・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) 3,200,000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。(1)部分脱水素化処理を施すこと、(2)部分脱水素化処理した上で $BnHn$ 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、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,  $M_2BnHn$  ( $M = Li, Na$ ) composed of the  $[BnHn]_2-$  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 that partial dihydrogen desorption and combining  $[BnHn]_2-$  with  $[NH_2]-$  are effective in modifying the conductivities of  $M_2BnHn$ .

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：水素化物 イオン伝導体 二次電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (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、 $[B_nH_n]^{2-}$  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

$Li_2B_{12}H_{12}$ 、 $Na_2B_{10}H_{10}$  および  $Na_2B_{12}H_{12}$  をホスト材料として、真空雰囲気下で加熱して部分脱水素化処理を施すことにより、水素密度の異なる試料を合成した。また、部分脱水素化処理を施した  $Na_2B_{12}H_{12}$  に対して  $NaNH_2$  を混合した試料をボールミリングにより合成した。得られた試料の構造、熱的安定性、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。また、クロソ系錯体水素化物を固体電解質に用いた全固体電池を作製し、充放電サイクル特性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $Li_2B_{12}H_{12}$ 、 $Na_2B_{10}H_{10}$ 、 $Na_2B_{12}H_{12}$ の部分脱水素化

示差熱天秤質量分析を用いて、部分脱水素化相の合成条件を決定した。室温 ~ 600 °C における Ar 雰囲気下で 5 °C/min の昇温レートにて加熱すると、 $Li_2B_{12}H_{12}$ 、 $Na_2B_{10}H_{10}$ 、 $Na_2B_{12}H_{12}$  はそれぞれ約 400 °C、550 °C、400 °C から脱水素化反応が開始することが分かった。そこで、各水素化物試料を真空中で保持時間を変えながら 400 ~ 600 °C の温度範囲で加熱することで、脱水素化量の異なる複数の試料を合成することができた。

粉末 X 線回折測定から、いずれの水素化物試料においても部分脱水素化相は脱水素化前の低温相と同構造を保っており、脱水素量が増えるにつれて格子膨張することが確認された(図 1)。

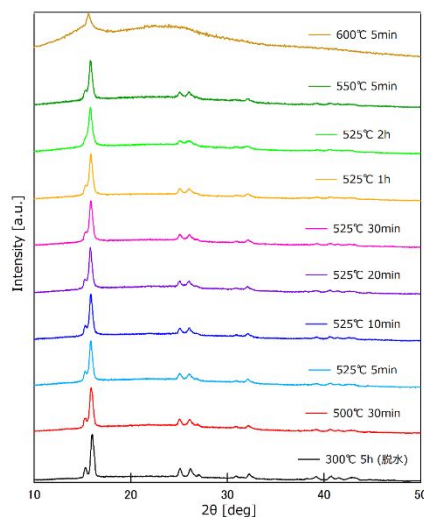


図 1. 部分脱水素化した  $Na_2B_{10}H_{10}$  の粉末 X 線回折図形

示差走査熱量分析から、いずれの水素化物試料においても部分脱水素化相は脱水素化前と比較し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した。このとき脱水素量が大きいほど相転移温度低下およびエンタルピー変化減少の程度が大きくなることが確認された。

交流インピーダンス法を用いてイオン伝導特性を評価した。Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>においては、部分脱水素化前後でイオン伝導率に有意な変化は見られなかった。一方で、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> および Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> においては、部分脱水素化相の室温でのイオン伝導率は、脱水素化前と比較して3~4桁増大することを見出した(図2)。

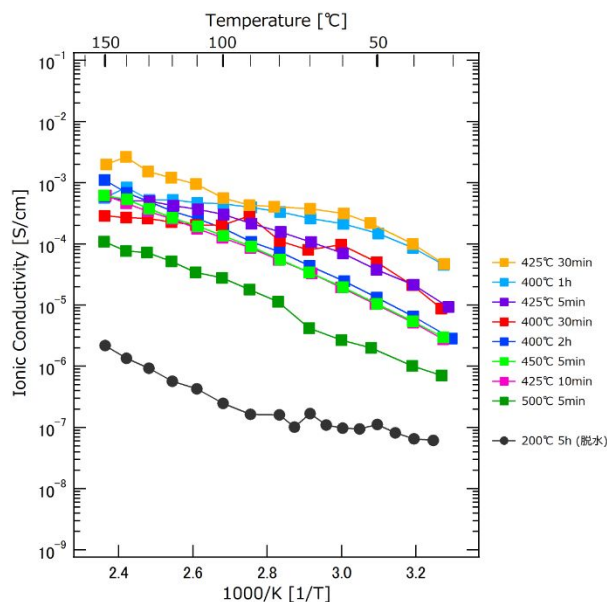


図2. 部分脱水素化した Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> のイオン伝導特性

従来用いていたインピーダンス測定システムでは、アルゴン雰囲気下の160 以下に測定温度が制限されていたのに対して、内部雰囲気制御可能でかつ500 まで使用可能な高温型測定システムを構築した(図3)。これにより、これまでのように部分脱水素化量の異なる試料を逐次合成して個別に評価する必要がなくなり、部分脱水素化に伴う特性変化をその場測定することが可能となった。Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> と Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> において部分脱水素化後の高温相のイオン伝導率は、脱水素化前の高温相より低く、かつ脱水素化反応が進行するにつれてイオン伝導率が低下した。部分脱水素化により錯イオンの配向挙動が抑制された可能性が考えられた。

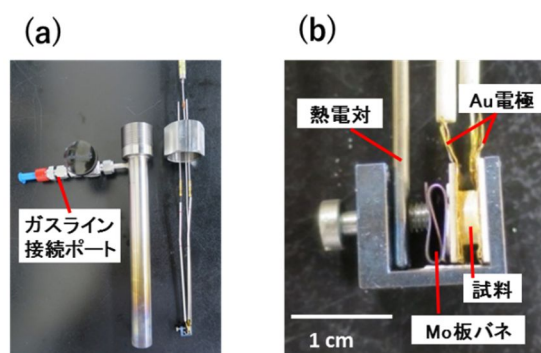


図3. 高温型交流インピーダンス測定容器

## (2) 部分脱水素化した Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> と NaNH<sub>2</sub> との複合化

部分脱水素化していない Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> を NaNH<sub>2</sub> と複合化すると[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>と[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の2種類の錯イオンが共存した新規錯体水素化物が得られ、室温でのナトリウムイオン伝導率は Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> より増大し、Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> : NaNH<sub>2</sub> = 1 : 1 の比率のときに最も高い値を示すことが確認されていた。そこで、部分脱水素化した Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> を NaNH<sub>2</sub> と複合化することで、更なるイオン伝導特性の向上が見込めるのではないかと考えた。

部分脱水素化していない Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> を用いた場合と同様の構造をもつ水素化物相が得られた。部分脱水素化した Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> と NaNH<sub>2</sub> を 1 : 4 の比率で複合化した場合は脱水素化する前と比較してイオン伝導率は1/3に減少したが、1 : 1 と 1 : 3 の比率の場合には約1桁向上することを確認した(図4)。

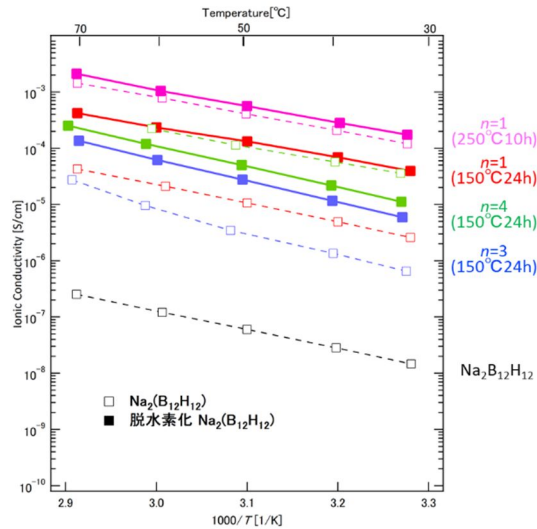


図 4.  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} + m\text{NaNH}_2$  のイオン伝導特性

### (3) 全固体電池の充放電サイクル特性評価

$\text{TiS}_2$  正極、 $\text{NaSn}$  負極に対して部分脱水素化した  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  または  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  を固体電解質として作製した全固体電池の充放電特性を評価した。120 °Cにおいて 0.05C の条件で測定した結果、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  固体電解質の場合は初回放電容量が理論容量に対して約 70% の 160 mAh/g であり、 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  固体電解質の場合は 150 mAh/g といずれにおいても高い値が得られ、安定した繰り返し動作を確認することができた (図 5)。

部分脱水素化した  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{NaNH}_2$  を 1 : 1 の比率で複合化した試料を同様に固体電解質として作製した全固体電池の充放電特性を評価した。最もイオン伝導特性が良いためより大きな充放電容量が得られるのではないかと期待されたものの、初回放電容量は約 40 mAh/g しかとれず、充放電を繰り返すたびに容量は大幅に低下していった。これは  $\text{NaNH}_2$  と複合化することで成形性が悪くなり、緻密な電池を形成できなかったためだと考えられる。

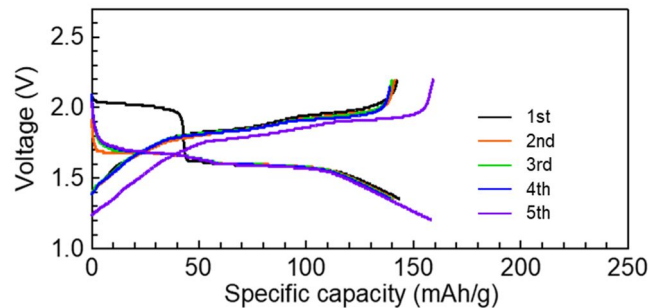


図 5. 部分脱水素化した  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  を固体電解質として作製した全固体電池 (正極:  $\text{TiS}_2$ 、負極:  $\text{NaSn}$ ) の充放電特性

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眼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1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zenji Horita, Yongpeng Tang, Motoaki Matsuo, Kaveh Edalati, Manabu Yumoto, Yoichi Takizawa	4. 巻 64
2. 論文標題 Enhancement of Activation and Hydrogen Storage Kinetics of TiFe(Mn) Using High-Pressure Sliding (HPS) Process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1920-1923
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MF2022059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Makika Kawabata, Kenta Nishimoto, Shuyu Imato, Motoaki Matsuo
2. 発表標題 Hydride Electrolytes for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 7th International Symposium on Fuel and Energy（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川端真希花、松田修、西本健汰、松尾元彰
2. 発表標題 クロソ系錯体水素化物を用いた固体電解質の作製
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今任秀有、森春貴、安田響、松尾元彰
2. 発表標題 クロソボラン錯体水素化物でのナトリウムイオン伝導特性の改善
3. 学会等名 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuyu Imato, Haruki Mori, Hibiki Yasuda, Makika Kawabata, Motoaki Matsuo
2. 発表標題 Complex Hydride Electrolytes for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 Young Generation Symposium
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------