

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820311

研究課題名(和文) 錯体水素化物の高速イオン伝導機構の解明と多価イオン伝導・イオン液体への機能展開

研究課題名(英文) Elucidation of mechanism of fast ionic conduction in complex hydrides and functional deployments as multivalent ionic conductors and ionic liquids

研究代表者

松尾 元彰 (Matsuo, Motoaki)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：20509038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：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ナトリウムイオン伝導材料の開発が重要である。本研究では、固体状の水素化物を利用したナトリウムイオン伝導材料の開発を行い、非常に高いナトリウムイオン伝導率を示すNa<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>やNa<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>、NaCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>、NaCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>などの新たな材料を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Sodium ion rechargeable batteries have recently attracted considerable interest as one of post lithium ion rechargeable batteries because of sodium's low cost and natural abundance. To this end, it is very important to develop sodium fast ionic conductors which can be used as solid electrolytes for the sodium ion rechargeable batteries. In this study, we have succeeded in synthesizing new solid-state hydrides such as Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, NaCB<sub>9</sub>H<sub>10</sub> and NaCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub> with fast ionic conductivities.

研究分野：材料工学

キーワード：水素化物 ナトリウムイオン伝導

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化、および安全性・信頼性の向上のために、非溶媒系(固体)電解質の開発が強く望まれている。代表者らは、錯体水素化物における新たなエネルギー関連機能の研究に取り組む中で、2007年にLiBH<sub>4</sub>での“リチウム超イオン伝導”を世界に先駆けて報告した。錯体水素化物は近年燃料電池の水素貯蔵材料としての研究開発が世界的に進められてきたが、LiBH<sub>4</sub>での報告を端緒としてイオン伝導体群としての研究開発が広く展開されることとなり、リチウムイオン電池の固体電解質としても利用できる可能性が見出された。

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ナトリウムイオン伝導材料の開発が重要となる。錯体水素化物ではLi以外にもNaが高速拡散することを明らかにしている。例えば、Na<sup>+</sup>に[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>および[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯イオンが同時に配位したNa<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)は、室温で1×10<sup>-6</sup> S/cmの高速イオン伝導を示す。固体電解質として応用するためには、Na<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)よりもイオン伝導特性を向上させた錯体水素化物を開発する必要があった。

2. 研究の目的

上述のNa<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)はNaBH<sub>4</sub>とNaNH<sub>2</sub>を用いて合成されるが、そのNaBH<sub>4</sub>が熱分解により水素を放出する過程で、クロソ型錯イオン[B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>を有するNa<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>が生成する。テトラポット型の[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>と比較して、[B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>はフラレン類似の閉じた多面体型の構造を取り球形に近く、またイオン半径が2倍以上にもなるため、イオン伝導特性に与える影響に興味を持たれた。そこで、本研究ではNa<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub> (n = 10, 12)の結晶構造および[B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>のダイナミクスとイオン伝導特性との相関について評価を行った。

3. 研究の方法

試料の合成は液相法を用いて行われた。トリエチルアンモニウム塩(Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>をNaOHを用いて中和することにより水和物Na<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>・xH<sub>2</sub>Oを得た後、真空加熱による脱水処理(200℃)を施すことで単相のNa<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>試料を合成した。

得られた試料の結晶構造、熱的安定性、イオン伝導特性を高輝度X線回折、中性子回折、核磁気共鳴、示差走査熱量分析、熱重量示差熱分析、交流インピーダンス法、などを用いて評価した。

4. 研究成果

図1に交流インピーダンス法を用いて測定

したNa<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>のナトリウムイオン伝導率の温度変化を示す。室温付近では10<sup>-8</sup> S/cmオーダーの低い値を示すが、昇温すると260℃でイオン伝導率は急激に8×10<sup>-2</sup> S/cmにまで増大した。300℃で0.1 S/cmに達した後降温すると、210℃まで10<sup>-2</sup> S/cmオーダーを維持したが、その後は急激なイオン伝導度の低下が見られた。

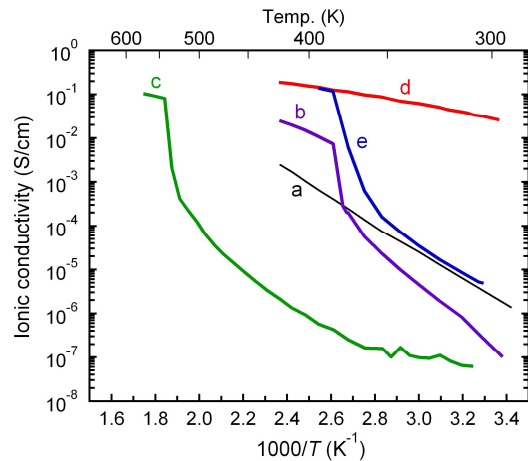


図1. (a) Na<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)、(b) Na<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>、(c) Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>、(d) NaBC<sub>9</sub>H<sub>10</sub>、(e) NaBC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>のナトリウムイオン伝導率の温度変化。

このイオン伝導度の温度変化から、LiBH<sub>4</sub>と同様に260℃付近で構造相転移が起こったものと推測される。そこで、重水素化物を用いた中性子回折実験から結晶構造解析が行われた。その結果、室温では単斜晶構造を取りNa<sup>+</sup>は4つの[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>で構成される4面体位置に占有率1で存在するが、約260℃で立方晶へと変化し、Na<sup>+</sup>サイトの占有率が0.17となることが明らかとなった(図2)。また、立方晶構造において、[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>の配向が無秩序状態になることが示唆された。

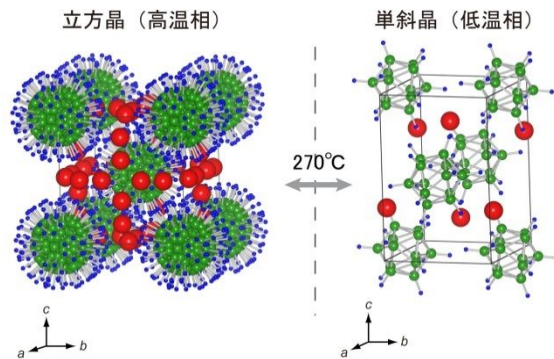


図2. Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>の単斜晶(低温相)と立方晶(高温相)の結晶構造モデル。

そこで、NMRを用いて[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>の再配向運動のダイナミクスを評価した。図3に<sup>1</sup>H

NMR のスピン-格子緩和速度  $R_1$  の温度変化 (95 ~ 300 K) を示す。250 K 以下の単斜晶構造の温度領域では、温度上昇に伴って一旦緩和速度が増大して最大値を取った後、今度は減少に転ずる。ここで、260 K 近傍で立方晶構造に相転移すると、緩和速度が 2 桁低下する点に注目する。この変化は再配向頻度が 2 桁以上増大すること、すなわち  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  の高速再配向を示している。

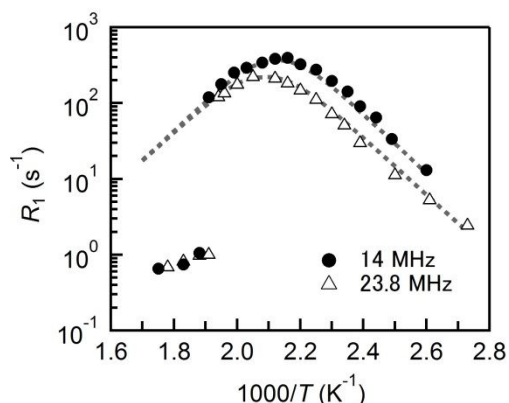


図 3.  $Na_2B_{12}H_{12}$  の  $^1H$  NMR のスピン-格子緩和速度  $R_1$  の温度変化。

$Na_2B_{10}H_{10}$  においても同様の傾向が見られた。約 110 K での単斜晶から立方晶への構造相転移に伴い、 $7 \times 10^{-3}$  S/cm 以上のイオン伝導率を示す。立方晶構造では  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  も高速に再配向し始めるとともに、 $Na^+$  サイトの占有率が 0.58 以下である。示差走査熱量分析から、構造相転移が約 20 K のヒステリシス幅で可逆的に進行することが確認された。

$Na_2B_nH_n$  での高速イオン伝導メカニズムは以下のように説明される。

- (1)  $[B_nH_n]^{2-}$  が高速再配向して動的無秩序状態になる。
- (2)  $[B_nH_n]^{2-}$  のイオン半径が大きいため、 $Na^+$  の取り得る配置の自由度が増大する。
- (3) 占有率の低い  $Na^+$  サイトのチャンネルが 3 次元的に形成される。

すなわち、 $[B_nH_n]^{2-}$  の高速再配向をトリガーとして、超イオン伝導体として有名な  $\alpha$ -AgI 類似の半融解状態が発現していると言える。

次に、 $[B_nH_n]^{2-}$  錯イオン中の一つのホウ素 B を炭素 C に置換して得られる  $NaBC_9H_{10}$  と  $NaBC_{11}H_{12}$  の構造相転移温度とナトリウムイオン伝導率について評価を行った。

$NaBC_9H_{10}$  と  $NaBC_{11}H_{12}$  の構造相転移温度は、 $Na_2B_{10}H_{10}$ 、 $Na_2B_{12}H_{12}$  と比較して大幅に低下した。 $NaBC_{11}H_{12}$  では約 110 K で斜方晶から立方晶への構造相転移が起こり、立方晶構造において 0.1 S/cm 以上のイオン伝導率を示した。構造相転移は可逆的に起こるため、110 K 以下に冷却すると斜方晶構造へと戻りイオン伝導率は大きく低下した。

$NaBC_9H_{10}$  では約 40 K で構造相転移が起こり、立方晶構造で 0.05 S/cm のイオン伝導率を示した。 $NaBC_{11}H_{12}$  と比較して構造相転移のヒステリシスが大きいと、室温まで冷却しても立方晶構造は保持された。その結果、室温でも 0.02 S/cm のナトリウムイオン伝導率が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 11 件)

W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo, T.J. Udovic, "Stabilizing lithium and sodium fast-ion conduction in solid polyhedral-borate salts at device-relevant temperatures", *Energy Storage Materials*, 査読有, 4, 2016, 79-83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2016.03.004>

W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A.A. Talin, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T.J. Udovic, "Liquid-Like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarbocloso-Decaborates Near or at Room Temperature", *Advanced Energy Materials*, 査読有, 6, 2016, 1502237(1)-(6). <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201502237>

T.J. Udovic, M. Matsuo, W.S. Tang, H. Wu, V. Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, J.J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo, "Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-closo-decaborate", *Advanced Materials*, 査読有, 26, 2014, 7622-7626. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201403157>

T.J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A.V. Skripov, J.J. Rush, H. Takamura, S. Orimo, "Sodium superionic conduction in  $Na_2B_{12}H_{12}$ ", *Chemical Communications*, 査読有, 50, 2014, 3750-3752. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc49805k>

(学会発表)(計 19 件)

M. Matsuo, A. Unemoto, T.J. Udovic, A.V. Skripov, T. Ikeshoji, B. Paik, S. Orimo, "Development of complex hydrides for fast ionic conduction", 10th International Symposium Hydrogen & Energy, February 21 - 26, 2016, Zao, Japan.

M. Matsuo, A. Unemoto, T. Ikeshoji, H. Takamura, T.J. Udovic, A.V. Skripov, S. Orimo, "Fast ionic conduction in complex hydrides", The International Meeting on

Advanced Material Science for Hydrogen,  
August 25 - 27, 2014, Naha, Japan.

M. Matsuo, H. Oguchi, A. Unemoto, T. Ikeshoji, H. Takamura, T. Vegge, A. Remhof, A. Borgshulte, A. Züttle T.J. Udovic, A.V. Skripov, S. Orimo, "Fast ionic conduction in complex hydrides" (invited), International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2014, July 21 - 25, 2014, Manchester, UK.

M. Matsuo, "Fast ionic conduction in complex hydrides" (invited), EMN East Meeting 2014, May 12 - 15, 2014, Beijing, China.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

報道関連情報

「ナトリウムイオン電池 固体電解質の新素材」

日経産業新聞 (2014年10月16日)

「超イオン伝導現象を発見 安定な錯体水素化合物で」

科学新聞 (2014年10月31日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松尾 元彰 (MATSUO, Motoaki)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：20509038

### (2) 研究協力者

宇根本 篤 (UNEMOTO, Atsushi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号：10551525

池庄司 民夫 (IKESHOJI, Tamio)

東北大学・金属材料研究所・客員研究員

高村 仁 (TAKAMURA, Hitoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30250715

折茂 慎一 (ORIMO, Shin-ichi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：40284129

Terrence J. Udovic

米国国立標準技術研究所・中性子研究所・研究員

Alexander V. Skripov

ロシア科学アカデミー・金属物理学研究所・研究員