



平成 26 年 10 月 15 日

東北大学金属材料研究所

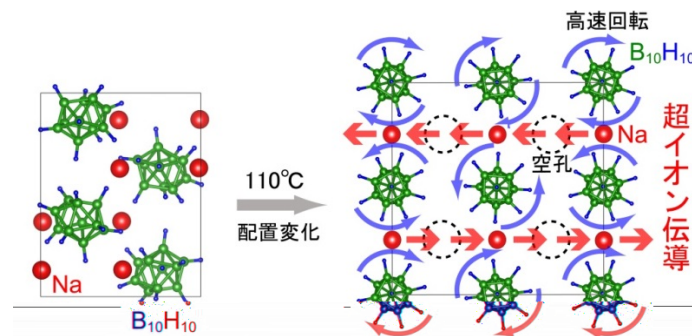
東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR)

ナノメートル級の籠状構造により促進される超イオン伝導現象を発見 — 次世代蓄電池の開発を加速 —

【研究成果のポイント】

- ナトリウムイオンを含む錯体水素化物でのナノメートル級の籠(かご)状構造に注目
- 籠状構造の適切な配置や高速回転などによりナトリウムイオンの伝導が大きく促進
- この新たな現象により次世代蓄電池の開発を加速

東北大学金属材料研究所の松尾元彰講師と同大学原子分子材料科学高等研究機構の宇根本篤講師・折茂慎一教授の研究グループは、ナノメートル級の籠状構造(=B₁₀H₁₀ イオン)をもつ安定な錯体水素化物において、B₁₀H₁₀ イオンによりナトリウム超イオン伝導が促進される新たな現象を発見しました。同大学大学院工学研究科、アメリカ国立標準技術研究所、メリーランド大学、サンディア国立研究所、およびロシア科学アカデミーとの共同研究による成果です。



錯体水素化物 Na₂B₁₀H₁₀ でのナトリウム超イオン伝導現象の発見

研究グループでは、水素エネルギーの普及の観点から高密度水素貯蔵材料の開発を進めており、その候補材料のひとつとして、ナトリウム(Na)とホウ素(B)、水素(H)で構成される錯体水素化物に関する研究をしています。その一環で、水素を放出した後に生じるナノメートル級の籠状 B₁₀H₁₀ イオンと、その周りのナトリウムイオンの動きを丹念に調べました。その結果、Na₂B₁₀H₁₀ では 110°C 以上で B₁₀H₁₀ イオンの配置変化と高速回転が起こり、これらに促進されてナトリウム超イオン伝導現象が発現することを発見しました。

今回の研究成果は、B₁₀H₁₀ イオンなどの籠状構造を持つ新たな固体電解質の開発指針を提案し、これを実証した点で注目されており、次世代蓄電池として期待される全固体ナトリウムイオン二次電池の開発を加速させる重要な成果として、平成 26 年(2014 年)10 月 13 日(現地時間)に材料科学分野の有力誌 Advanced Materials のオンライン版に掲載されました。

【研究の背景】

水素エネルギーの普及の観点から、結晶内部に水素を高密度に貯蔵することができる高密度水素貯蔵材料の候補材料のひとつとして、ホウ素 (B) と水素 (H) で構成される錯体水素化物が注目されています。この錯体水素化物は一般的に MBH_4 (M は Li や Na などの金属) で表され、水素を貯蔵した状態では 4 つの水素が 1 つのホウ素に結合したテトラポット状構造 (= BH_4 イオン、図 1 左) をとります。研究グループではこれまで、水素を放出する過程や放出した後に生じる構造を詳細に評価することで、錯体水素化物中のテトラポット状構造がナノメートル級の籠状構造 (= $B_{10}H_{10}$ イオン、図 1 右) へと段階的に変化することを見出していました。

また研究グループでは、次世代蓄電池の開発に貢献できる高速イオン伝導材料 (注 1) の観点でも錯体水素化物の研究にも注力しています。代表的な錯体水素化物である $LiBH_4$ でのリチウム高速イオン伝導現象を 2007 年に世界で初めて報告し、実際にこの $LiBH_4$ を固体電解質 (注 2) として実装した高エネルギー密度型の全固体リチウム—硫黄電池の開発にも成功しています (平成 26 年 8 月 26 日 プレスリリース)。

さらに、リチウムよりも資源が豊富で安価なナトリウムを用いたナトリウムイオン二次電池 (注 3) の固体電解質としての錯体水素化物の探索も進めてきました。これまで、 $LiBH_4$ の場合と類似のテトラポット状構造をもつ $NaBH_4$ やその関連材料にも注目してきましたが、すぐに固体電解質に応用できるほどのイオン伝導性は示しませんでした。

そこで今回、ナノメートル級の籠状構造をもつ $Na_2B_{10}H_{10}$ に注目しました。図 1 での比較から分かるように $B_{10}H_{10}$ イオンは BH_4 イオンより大きく、周囲の空間をより広げるためにナトリウムイオンが伝導し易くなることが期待されます。また、多くの水素を放出した後に生じる構造であるために安定であり、固体電解質として使い易いことも期待できます。

【研究の内容】

図 2 に $Na_2B_{10}H_{10}$ および比較としての $NaBH_4$ のナトリウムイオン伝導率の温度変化 (30 ~ 150°C) を示します。室温付近では $Na_2B_{10}H_{10}$ のナトリウムイオン伝導率は約 1×10^{-7} S/cm であり、 $NaBH_4$ と比較して約 1,000 倍程度高いことがわかります。さらに温度が上昇するにつれて徐々に値は高くなるのですが、110°C 付近になると急激に約 1×10^{-2} S/cm にまで増大する、すなわちナトリウム超イオン伝導を示すことがわかります。この現象は温度上昇・

低下に伴い可逆的に進行することも確認しました。

この 110°C 付近でのナトリウム超イオン伝導現象の発現は、ナノメートル級の籠状構造である $B_{10}H_{10}$ イオンの配置と回転に密接に関連しています。結晶構造を詳細に解析した結果、110°C を境にして Na と $B_{10}H_{10}$ との配置が変化することで、ナトリウムイオンが安定に存在できる位置に多くの空孔（注 4）が生成することがわかりました。従来多くの高速イオン伝導材料において報告されているように、まずこの空孔の生成によってナトリウムイオンの伝導が始まります。また、 $B_{10}H_{10}$ イオンは 110°C 以下では穏やかに小さく振動しているのに対して、110°C 以上になると高速で回転し始めることも明らかになりました。この $B_{10}H_{10}$ イオンの高速回転によってナトリウムイオンがより移動しやすくなった結果、超イオン伝導現象が発現したものと考えられます。

【今後の展開】

今回注目した籠状構造イオンは一般的に B_xH_y ($x, y: 5\sim 12$) として表され、 $B_{10}H_{10}$ とはその大きさに加えて結晶中での配置や回転速度が異なる類似のイオンが他にも多く存在します。 $Na_2B_{10}H_{10}$ でのナトリウム超イオン伝導現象が明らかとなったことで、新しい固体電解質群としてのこれらの籠状構造を有する錯体水素化物の系統的な研究が望まれます。研究グループでは今後、ナトリウム超イオン伝導の要因である籠状構造の配置と高速回転を室温でも維持することでイオン伝導特性をより向上させ、 $Na_2B_{10}H_{10}$ を固体電解質として実装した全固体ナトリウムイオン二次電池の開発に取り組む予定です。

本研究成果は、東北大学大学院工学研究科の高村仁教授、アメリカ国立標準技術研究所の T.J. Udovic 博士、同所およびメリーランド大学の W.S. Tang 博士、H. Wu 博士、J.J. Rush 博士、サンディア国立研究所の V. Stavila 博士、およびロシア科学アカデミーの A.V. Soloninin 博士、R.V. Skoryunov 博士、O.A. Babanova 博士、A.V. Skripov 博士、との共同研究によるものです。また、本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究 S（25220911、代表者：折茂慎一）、若手研究 B（26820311、代表：松尾元彰））、科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発（ALCA）「蓄電デバイス」（運営総括：逢坂哲彌）における研究開発課題「錯体水素化物系高速イオン伝導体の全固体蓄電デバイスへの実装」（研究開発代表者：宇根本篤）および東北大学低炭素センターの支援を受けて実施されました。

【参考図】

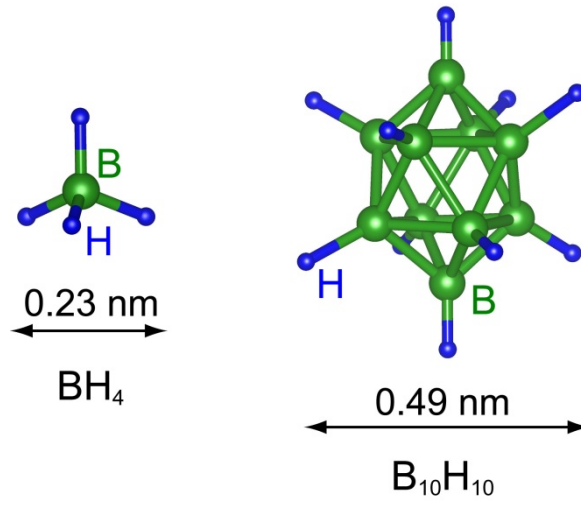


図1：テトラポット状構造 BH_4 イオン（左図）と籠状構造 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ イオン（右図）

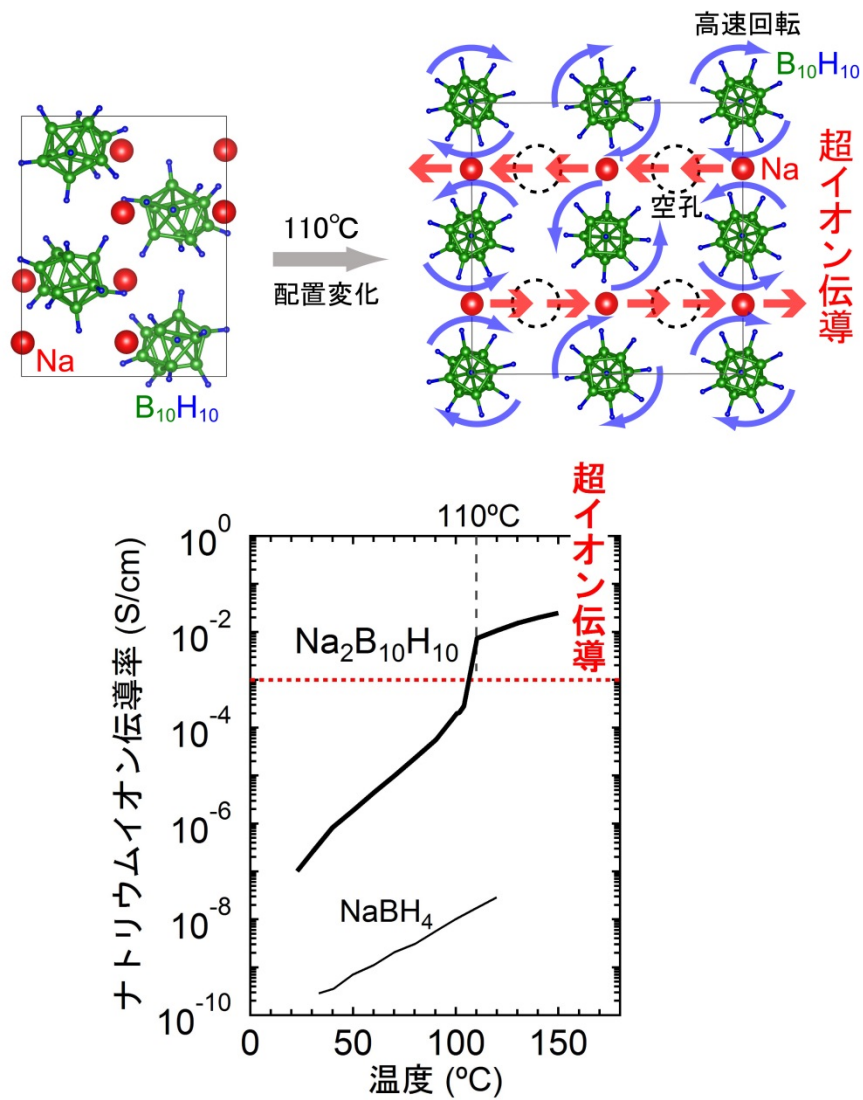


図2： $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ での Na と $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の配置（上図）とナトリウムイオン伝導率の温度変化（下図）。 110°C 以上になると Na と $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ の配置が変化し、Na が安定に存在できる位置に多くの空孔（上右図で破線で囲まれた部分）が生成するとともに、 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ が高速回転し始める。その結果、ナトリウムイオン伝導率が約 1×10^{-2} S/cm にまで増大（すなわちナトリウム超イオン伝導現象が発現）する。

【用語解説】

注 1) 高速イオン伝導材料

固体でありながら、融点より十分低い温度でもの構造中を高速でイオンが移動し高いイオン伝導率を示す材料。移動するイオンとしてリチウム、ナトリウムの他に水素イオンや酸化物イオンなどが挙げられる。

注 2) 固体電解質

現行のリチウムイオン二次電池では電解質にリチウム塩 (LiPF_6 など) を加えた有機溶媒 (炭酸エチレンや炭酸ジエチルなど) が使用されている。有機溶媒が可燃性であるため安全性の観点から難燃性の固体材料を電解質に用いた全固体電池の開発が期待されている。

注 3) ナトリウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池のリチウムをナトリウムに置き換えて、電解質中をナトリウムイオンが移動する二次電池。リチウムがいわゆるレアメタルであり、輸入に依存しているという課題を抱えているため、リチウムより資源が豊富で安価なナトリウムを利用したナトリウムイオン二次電池の開発が期待されている。

注 4) 空孔

結晶を構成する原子・イオンの一部が元の安定な位置に存在しないこと。一般的にイオン伝導は結晶中に空孔が多く存在する場合により顕著に起こる。

【論文情報】

“Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-closo-decaborate”,

Terrence J. Udovic, Motoaki Matsuo, Wan Si Tang, Hui Wu, Vitalie Stavila, Alexei V. Soloninin, Roman V. Skoryunov, Olga A. Babanova, Alexander V. Skripov, John J. Rush, Atsushi Unemoto, Hitoshi Takamura, Shin-ichi Orimo,

Advanced Materials, 2014, *in press* (DOI: 10.1002/adma.201403157)

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)

東北大学金属材料研究所

東北大学 AIMR/金属材料研究所

講師 松尾元彰

TEL: 022-215-2094

教授 折茂慎一

TEL: 022-215-2093

(報道担当)

東北大学金属材料研究所 総務課総務係

東北大学 AIMR 広報・アウトリーチオフィス

水戸圭介

TEL: 022-215-2181

中道康文

TEL: 022-217-6146