



東北大学

平成 24 年 5 月 15 日

報道機関各位

国立大学法人東北大学 金属材料研究所

室温で高速ナトリウムイオン伝導を示し 電気化学的にも安定な水素化物の合成に 世界で初めて成功

— 次世代の全固体ナトリウムイオン二次電池への応用に期待 —

【発表のポイント】

- 高速ナトリウムイオン伝導を示す水素化物を合成
- 6V 以上の電気化学的安定性も備えることを実証
- 全固体ナトリウムイオン二次電池への応用に期待

国立大学法人東北大学金属材料研究所の松尾元彰講師、大学院生の黒本晋吾氏(現 東レ株式会社)、折茂慎一教授の研究グループは、同大学原子分子材料科学高等研究機構(現 同研究所博士研究員)の佐藤豊人博士、同大学大学院工学研究科の大口裕之特任助教および高村仁教授らと共同で、室温で高速ナトリウムイオン伝導(注 1)を示し、電気化学的にも安定な、新たな錯体水素化物(注 2)の合成に成功しました。本研究成果は、ポスト・リチウムイオン二次電池の候補としての全固体ナトリウムイオン二次電池に応用できるものと期待されます。

電気自動車やプラグインハイブリッド自動車、スマートグリッドなどにおける本格的な使用が予想される次世代の高性能蓄電池、特にリチウムイオン二次電池(注 3)の研究開発が近年鋭意進められています。さらに最近では、リチウムの代替材料として、より資源性に優れ安価な「ナトリウム(Na)」を用いたナトリウムイオン二次電池も注目されています。全固体ナトリウムイオン二次電池の開発のためには、固体電解質、すなわちナトリウムイオン伝導体の開発が重要な課題のひとつとなります。

本研究グループは、ナトリウム・ホウ素(B)・窒素(N)・水素(H)から構成され、異なる 2 種類の錯イオン($[\text{BH}_4]^-$ と $[\text{NH}_2]^-$)を結晶構造内に含んだ錯体水素化物 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ に注目して研究を進めた結果、単一の錯イオンの場合と比較して、室温付近において約 2 万倍も高いナトリウムイオン伝導性を示すことを明らかにしました。さらに、少なくとも 6V 以上の電気化学的安定性(注 4)を示すことも実証しました。本研究成果は、ナトリウムイオン二次電池の固体電解質としての錯体水素化物の応用可能性を示すものであり、全固体ナトリウムイオン二次電池の開発に貢献できるものと期待されます。

本研究成果は、米国科学誌「Applied Physics Letters」のオンライン速報版(5 月 14 日付: 日本時間 5 月 15 日)に掲載されました。

【背景と経緯】

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度や高電圧・高サイクル寿命などの優れた特性を示すため、携帯型情報端末や産業用機器の中で広く用いられています。今後さらに、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車、スマートグリッド、そして自然エネルギーの電力貯蔵・負荷平準化、などにおける本格的な使用が予想されるため、現在のリチウムイオン二次電池よりも高性能かつ高安全性の次世代蓄電池の普及が望まれています。

次世代蓄電池の候補のひとつが全固体リチウムイオン二次電池です。現在のリチウムイオン二次電池には電解質として可燃性の有機電解液が用いられているため、安全性や液漏れに対する懸念もあります。より高性能かつ高安全性でパッケージングのしやすい次世代蓄電池にするためには、特に難揮発性・難燃性の固体電解質が必要です。本研究グループでは、水素化物の新たなエネルギー関連機能の研究に取り組む中で、2007年に錯体水素化物 LiBH_4 における「リチウム超イオン伝導機能」を世界で初めて報告し、水素化物の固体電解質への応用可能性を示しました。

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度などの観点で非常に魅力的ですが、一方で基本構成要素であるリチウムがいわゆるレアメタルであり、将来的にはコスト的にも資源的にも制約を受ける可能性もあります。

そこで本研究グループでは、ポスト・リチウムイオン二次電池の候補として、リチウムの代替材料として資源性に優れ安価な「ナトリウム」を用いたナトリウムイオン二次電池に関する基盤研究にも取り組んできました。リチウムの場合と同様に、全固体ナトリウムイオン二次電池を開発するための重要な課題のひとつが、高いイオン伝導性と電気化学的安定性とを備えた固体電解質、すなわちナトリウムイオン伝導体の開発です。これまで錯体水素化物としては、 NaAlH_4 および Na_3AlH_6 のみがナトリウムイオン伝導体であることを報告していましたが、その伝導特性は十分高いものではありませんでした。そこで今回、 NaBH_4 と NaNH_2 をベースとした材料合成を進めた結果、 NaBH_4 と NaNH_2 を 1 : 1 のモル比で組み合わせることで合成できる $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ が、高いナトリウムイオン伝導特性と電気化学的安定性を示すことを明らかにしました。

【研究の内容】

図1に交流法を用いて測定した NaBH_4 、 NaNH_2 、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ のナトリウムイオン伝導率の温度変化を示します。温度上昇（図の右から左）とともにナトリウムイオン伝導率は連続的に大きくなりますが、室温付近（30–50°C）では NaBH_4 と NaNH_2 、はどちらも $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以下の低い値を示します。それに対して $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ は、約2万倍も高い $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ もの伝導率を示すことがわかります。伝導率が低い水素化物同士を組み合わせただにも関わらず、約2万倍も高いナトリウムイオン伝導率を示す現象は、今後のナトリウムイオン伝導体の開発に重要な指針を与えるものと期待されます。

イオン伝導率の増大につながった要因として、結晶構造の特異性があげられます。図2に NaBH_4 、 NaNH_2 、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ の結晶構造を示します。高いイオン伝導特性、すなわちナト

リウムイオンが高速移動するためには、結晶内にナトリウムイオンが動けるスペースが必要となります。NaBH₄とNaNH₂ではナトリウムイオンNa⁺とホウ素-水素([BH₄]⁻)または窒素-水素([NH₂]⁻)が結合した錯イオンが結晶内に隙間なく詰まっているため、ナトリウムイオンの移動は制限されます。それに対してNa₂(BH₄)(NH₂)では、結晶学的には本来Na⁺が6個入れるところに4個しかないので2個分が空席となります。その空席を利用してNa⁺が高速移動しているのではないかと推測しています。

また、Na₂(BH₄)(NH₂)の電気化学的安定性を評価した結果、少なくとも6Vまでは安定であることがわかりました。すなわち、Na₂(BH₄)(NH₂)は固体電解質への応用に要求される、高いナトリウムイオン伝導性と電気化学的安定性とを兼ね備えていることを明らかにしました。

【今後の展開】

今回、ナトリウムイオン二次電池の固体電解質としての錯体水素化物の応用可能性を世界で初めて報告しました。錯体水素化物の種類は豊富であり、今回紹介した[BH₄]⁻、[NH₂]⁻、[AlH₄]⁻、[AlH₆]³⁻に加えて、[NiH₄]⁴⁻、[CoH₅]⁴⁻、[MnH₆]⁵⁻などの錯イオンも存在します。今後、これらの錯イオンを巧みに組み合わせることで、さらにナトリウムイオン伝導特性を向上させた全く新しい錯体水素化物の合成も可能であると期待しています。また、私たちが開発した固体電解質と既存の正負電極材料とを組合せて全固体ナトリウムイオン二次電池を作製し、その充放電特性を評価することで新規蓄電池としての原理実証も進めたいと考えます。

本研究の一部は最先端・次世代研究開発支援プログラム（GR008、代表：折茂慎一）および科学研究費補助金（若手研究B（22760529）、代表：松尾元彰）からの助成を受けており、詳細は米国科学誌「Applied Physics Letters」のオンライン速報版（5月14日付：日本時間5月15日）に掲載されました。

【参考図】

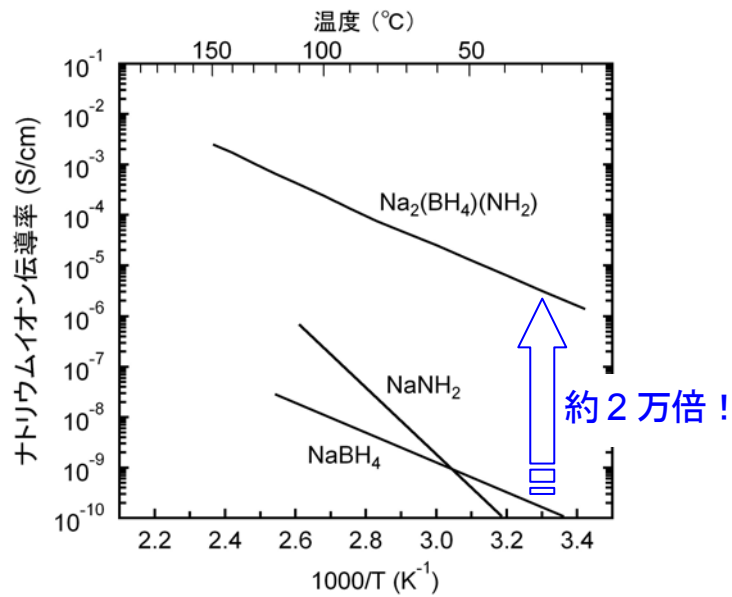


図 1 NaBH₄、NaNH₂、Na₂(BH₄)(NH₂)のナトリウムイオン伝導率の温度変化。30–50°C付近ではNaBH₄とNaNH₂、はどちらも 1×10^{-10} S/cm 以下の低い値を示すのに対して、Na₂(BH₄)(NH₂)は約 2 万倍も高い 2×10^{-6} S/cm もの伝導率を示す。

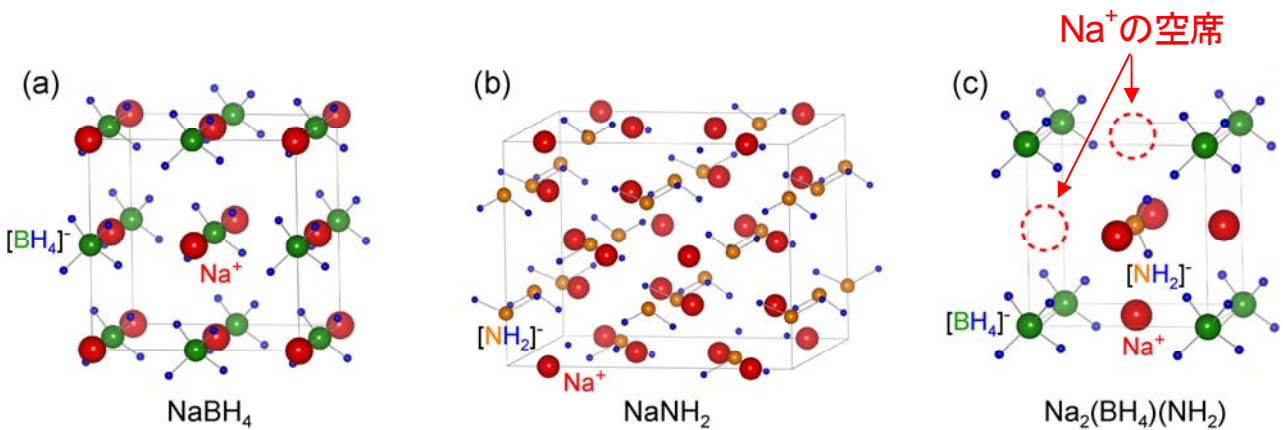


図2 NaBH₄、NaNH₂、Na₂(BH₄)(NH₂)の結晶構造。NaBH₄とNaNH₂ではナトリウムイオンNa⁺とホウ素-水素([BH₄]⁻)または窒素-水素([NH₂]⁻)が結合した錯イオンが結晶内に隙間なく詰まっているのに対して、Na₂(BH₄)(NH₂)ではNa⁺の占有サイト6個のうち2個(赤点線で囲まれた部分)が空席となっている。

【用語解説】

（注1）ナトリウムイオン伝導

電荷担体が電子や正孔ではなくナトリウムイオンである媒体をナトリウムイオン伝導体とよぶ。材料バリエーションはリチウムイオン伝導体ほど豊富ではなく、無機系材料では β アルミナ (Al_2O_3) や NASICON と呼ばれる $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) などの酸化物が知られている。錯体水素化物のナトリウムイオン伝導体としては、本研究グループが報告した NaAlH_4 および Na_3AlH_6 以外に報告例はなかった。

（注2）錯体水素化物

一般に $\text{MM}'\text{H}_n$ の組成式で表される。ここで、 M は主に Li や Mg などのアルカリ・アルカリ土類金属元素、 M' は水素と錯イオンを形成する B や N などの非金属元素、または Al や Ni などの金属元素である。 NaBH_4 では、 B と H が共有結合することで $[\text{BH}_4]^-$ 錯イオンが形成され、この錯イオンが Na^+ とイオン結合することにより安定化している。

（注3）リチウムイオン二次電池

代表的な構成では、負極に C 、正極に LiCoO_2 などのリチウム遷移金属酸化物、電解質に LiPF_6 などのリチウム塩を加えた有機溶媒（炭酸エチレンや炭酸ジエチルなど）が使用されている。

（注4）電気化学的安定性

現状のリチウムイオン二次電池の充電終止電圧は 4.2 V 程度であるため、電解質はそれ以上の高電圧においても安定に存在する必要がある。リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を大幅に向上させるためには(作動)電圧の上昇が必須であるが、有機溶媒系電解液の場合は、その酸化還元安定性からその上昇は困難とも考えられている。安全性だけでなくエネルギー密度向上の観点からも、非溶媒系の固体電解質の開発が強く望まれている。

【本研究成果の論文】

“Sodium ionic conduction in complex hydrides with $[\text{BH}_4]^-$ and $[\text{NH}_2]^-$ anions”

($[\text{BH}_4]^-$ および $[\text{NH}_2]^-$ 錯イオンを有する錯体水素化物におけるナトリウムイオン伝導)

Motoaki Matsuo, Shingo Kuromoto, Toyoto Sato, Hiroyuki Oguchi, Hitoshi Takamura,
and Shin-ichi Orimo,

Applied Physics Letters 100, 203904-1-4 (2012).

【関連する論文】

“Complex hydrides with $(\text{BH}_4)^-$ and $(\text{NH}_2)^-$ anions as new lithium fast-ion conductors at room temperature”

(室温でのリチウム高速イオン伝導体としての $[\text{BH}_4]^-$ および $[\text{NH}_2]^-$ 錯イオンを有する錯体水素化物)

Motoaki Matsuo, Arndt Remhof, Pascal Martelli, Riccarda Caputo, Matthias Ernst,
Yohei Miura, Toyoto Sato, Hiroyuki Oguchi, Hideki Maekawa, Hitoshi Takamura,
Andreas Borgschulte, Andreas Züttel , and Shin-ichi Orimo,

Journal of American Chemical Society 131, 16389-16391 (2009).

“Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: review and prospect”

(錯体水素化物における高速リチウムイオン伝導: レビューと展開)

Motoaki Matsuo and Shin-ichi Orimo,

Advanced Energy Materials 1, 161-172 (2011).

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

松尾 元彰 (マツオ モトアキ)
東北大学金属材料研究所
水素機能材料工学研究部門 講師
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
Tel: 022-215-2094
E-mail: mmatsuo@imr.tohoku.ac.jp
URL : <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

折茂 慎一 (オリモ シンイチ)
東北大学金属材料研究所
水素機能材料工学研究部門 教授
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
Tel: 022-215-2093
E-mail: orimo@imr.tohoku.ac.jp
URL : <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

<報道・事務に関すること>

東北大学金属材料研究所 総務課庶務係
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
Tel : 022-215-2181, Fax : 022-215-2184
E-mail : imr-som@imr.tohoku.ac.jp