錯体水素化物系 マグネシウムイオン 伝導体の開発

Development for Hydride-based Magnesium Ionic Conductor Key-words : Magnesium rechargeable battery, Complex hydride, Ion conductor, Magnesium borohydride, Ammonia borane



Kazuaki KISU^{*1}, Sangryun KIM^{*2} and Shin-ichi ORIMO^{*1,*2} (^{*1}AIMR, Tohoku University, ^{*2}IMR, Tohoku University)

1. はじめに

錯体水素化物は一般に、M_x[M'_yH₂]と表される材料 であり、金属陽イオンと錯イオンから構成される.こ こで、Mはリチウムやナトリウム、マグネシウムな どの金属陽イオン、M'_yH₂は中心元素 M' とそれに配 位する水素が共有結合した錯イオンをそれぞれ示す¹⁾. 錯イオンの中心元素としては、B, C, Nなどの非金 属元素のみでなく、Al, Ni, Feなどの金属元素まで 数多く存在する.代表的な錯体水素化物である水素化 ホウ素リチウム Li[BH₄]や水素化ホウ素ナトリウム Na[BH₄]は、従来還元剤として化学合成などで広く利 用されてきた.錯体水素化物が新しいイオン伝導体と して注目され始めたきっかけは、115℃付近でのLi[BH₄] の相転移現象とそれに誘起される超イオン伝導性に関 する 2007 年の報告である²⁾.

著者らはこれまでに、リチウムを含む錯体水素化物 を中心に, イオン伝導機構, 化学/電気化学的安定性, 成形性、さまざまな電極材料を用いた電池特性試験な どの学術的および技術的課題の抽出・解決に取り組ん できた³⁾.まず,錯体水素化物リチウムイオン伝導体 である Li[BH₄]や Li[CB₉H₁₀]における高温相の低温 領域での安定化が試みられている⁴⁾. Li[BH₄]やLi [CB₀H₁₀]は,昇温に伴う結晶構造の相転移によって, イオン伝導率が大幅に増大する (図1). 一方, 高い 相転移温度が室温付近での電池応用においては課題で あった. 室温伝導率の向上に向けて、ハロゲン化物(LiCl やLiBr, LiIなど)や異なる錯イオンを有する錯体水 素化物(Li₂[B₁₂H₁₂]やLi[CB₁₁H₁₂]など)との固溶化 によって、構造相転移温度の低下に成功し、室温にお ける高い伝導率が得られた⁵⁾. 室温における優れたリ チウムイオン伝導特性が示されたことを契機に、これ



図1 (a)Li[BH₄], 0.75Li[BH₄]-0.25LiI, Li[CB₉H₁₀], 0.7Li [CB₉H₁₀]-0.3Li[CB₁₁H₁₂]におけるリチウムイオン伝 導率の温度依存性, (b)錯イオン[BH₄]⁻と[CB₁₁H₁₂]⁻ の構造.

らを固体電解質として適用した全固体電池への実装が 進められている.さまざまな電極材料を用いた電池特 性試験などの検討によって,錯体水素化物イオン伝導 体が固体電解質材料として以下の特徴を有することを 見出した⁶.

- リチウムやナトリウムなどの金属負極に対して 安定.
- 2) 低密度で軽量(Li[BH₄]: 0.7g cm⁻³).
- 3) 熱的安定性に優れる(Li[BH₄]の分解温度: 350℃以上).
- 4) 硫化水素などの有毒ガスを発生しない.
- 5) 変形しやすく,一軸加圧のみの簡便な方法で, 電解質緻密体の作製や良好な電極活物質/電解 質イオン輸送界面形成が可能.

リチウムやナトリウムなどの錯体水素化物イオン伝 導体に加えて、2014年以降、カリウム、マグネシウム、 アンモニウムなどのイオンを伝導する材料が見出され ており、新規材料の開発や開拓も進んでいる³⁾.特に、 Mg[BH₄]₂を含む錯体水素化物において、高い伝導率 とマグネシウム金属負極に対する優れた安定性を両立 したマグネシウムイオン伝導体の報告が相次いでおり、 材料探索から電池応用まで広く研究開発が展開してい る.本稿では、マグネシウムイオン伝導体として、セラ ミックス系材料、錯体水素化物系材料について紹介し た後、2020年に著者らが見出した Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂ の電気化学特性および全固体マグネシウム蓄電池の検 討について紹介したい.

2. マグネシウムイオン伝導体

本節では、マグネシウム蓄電池およびセラミックス 系マグネシウムイオン伝導体の研究開発動向について



図2 セラミックス系材料におけるマグネシウムイオン伝導率の温度依存性^{9)~18)}

整理する.

マグネシウムは地殻中に5番目に多く存在する元素 であり、その金属電極は低い電位(-2.37V vs. SHE) と高い容量(3833mAh mL⁻¹)を併せ持つため、資源 およびエネルギー密度の観点から次世代蓄電デバイス に用いる元素として有望である⁷⁾.そこで、マグネシ ウム金属を負極として用いた蓄電デバイス、さらには マグネシウムイオン伝導体を固体電解質として用いた 全固体型のマグネシウム蓄電池が期待されている.一 方、高い伝導率と各種安定性を兼ね備えたマグネシウ ムイオン伝導体が存在しない事が課題となっており、 電池評価における実例はほとんどない.

マグネシウムイオン伝導体における主要な課題は、 その低い伝導率である.一般的にイオン伝導体は液体 電解液に比べて伝導率が低くなる傾向にあることに加 えて、2価陽イオンであるマグネシウムイオンは周囲 のアニオンとの静電的相互作用が強くなるため、固体 中における伝導がしにくい.また、マグネシウムイオ ン伝導体を固体電解質として利用するためには、高い 還元性を有するマグネシウム金属電極に対する化学的/ 電気化学的安定性や高い酸化安定性などの特性も同時 に求められており、これらすべての特性を併せ持った マグネシウムイオン伝導体の探索が続けられている. これまでにマグネシウムイオン伝導体としてセラミッ クス系材料やポリマー系材料、MOF (Metal Organic Framework) などのさまざまなタイプの材料が検討 されている⁸.

図2では、主にセラミックス系材料におけるマグネ シウムイオン伝導率の温度依存性についてまとめた. NASICON型に代表される酸化物系材料のMgZr₄[PO₄]₆ は、400℃の高温領域において、2.9×10⁻⁵S cm⁻¹の伝 導率を示す⁹⁾. また、Imanaka 等は Mg サイトや Zr サイトに対する異種金属置換による材料設計などによっ て、より低温においても高いマグネシウムイオン伝導 率を持つさまざまな材料を報告している¹⁰⁾. 硫化物 系材料としてはガラス構造を用いた材料の検討が行わ れている. Tatsumisago 等によって報告された MgS-P₂S₅系ガラスは、MgI₂の添加および加熱処理によっ て200℃における伝導率が1×10⁻¹⁰S cm⁻¹から2.1× 10^{-7} S cm⁻¹ まで向上することが見出された¹¹⁾. また. カルコゲナイド系化合物である MgSc₂Se₄は、室温で 0.1×10⁻³S cm⁻¹という非常に高い伝導率を有する一方. マグネシウムイオン伝導と同時に高い電子伝導を有し ていることにも注意が必要である¹²⁾.近年では、さ まざまな材料系において高い伝導率を有する材料が見 つかっており,年々研究開発が加速傾向にあると思わ れる.一方,これらの材料系を固体電解質として用い た電池において、マグネシウム溶解析出挙動はこれま でに報告されておらず、マグネシウム金属電極に対す る安定性に課題があることが考えられる.

3. 錯体水素化物マグネシウムイオン伝導体

錯体水素化物系材料は、マグネシウムイオン伝導体 として現在唯一マグネシウム溶解析出挙動が確認され ている材料群であり、全固体マグネシウム蓄電池への 適応が期待されている、錯体水素化物系材料の2価陽 イオン伝導体としての検討は、Higashi等によるMg[BH₄] [NH₂]のマグネシウムイオン伝導特性として報告され た.Mg[BH₄]₂とMg[NH₂]₂から成るMg[BH₄][NH₂] は、150℃において1×10⁶S cm⁻¹の伝導率を示す¹³. このマグネシウムイオン伝導に関しては、錯イオンが 作る四面体内のマグネシウムが隣り合う四面体を通し て移動する伝導機構が提案された.また、この材料は マグネシウム溶解析出挙動が確認された初めてのマグ ネシウムイオン伝導体である.さらに、Mg[BH₄][NH₂] 固体電解質、硫化物系正極材料、マグネシウム金属負 極を用いた全固体電池の電気化学特性を調べた結果、 初期放電挙動が確認された.近年では、ガラス化など の構造制御や、[BH₄]と[NH₂]の組成制御などによっ て、さらに高い伝導率を有する材料が報告されてい る^{14,15)}.

錯体水素化物系マグネシウムイオン伝導体における 伝導率向上の新たなアプローチとして、中性分子の導 入が注目されており、Mg[BH]。に対してエチレンジ アミン (en), アンモニア (NH₃), アンモニアボラン (NH₃BH₃) などを導入した材料において高いマグネシ ウムイオン伝導率が報告されている^{16)~18)}. Mg[BH_], とエチレンジアミンから成る Mg[en][BH₄],では、 70℃において6×10⁻⁵S cm⁻¹の伝導率に加えて、良好 なマグネシウム溶解析出挙動が確認された¹⁶⁾.さらに、 アンモニアを導入した Mg[BH₄]₂・1.6NH₃では、30℃ において 1.2×10⁻⁵S cm⁻¹の高い伝導率が見出される など、年々伝導率の向上が進んでいる¹⁷⁾.一方、現 在のところ、中性分子導入による伝導率向上の要因は 十分に解明されておらず、個々の材料ごとにおける考 察が行われているのみとなっている。一般論として、 可動イオンが占有する多面体の体積とイオン拡散性に おける関係から、大きい多面体の体積はイオン伝導に 対して有利と考えられている。さらに、 歪んだ多面体 の構造は、多面体からのイオンの出入りにおいて優位 であることも予想される.

4. 新規伝導体-Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂

著者らは 2020 年、中性分子としてアンモニアボラ ンを Mg[BH₄]₂ に導入した Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂ が優 れたマグネシウムイオン伝導特性およびマグネシウム 金属に対する高い安定性を有することを見出した¹⁸⁾. Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂ 中のマグネシウムイオンは、2つ の[BH₄]⁻と2つの[NH₃BH₃]由来の4つのホウ素によっ て形成される四面体内に存在しており、この四面体が z 軸方向に連なった構造となっている(図3(a))¹⁹⁾. また、Mg[BH₄]₂と比較すると、この四面体は大きい 体積を有しつつ、同時に歪んだ構造となっている。以 下ではメカノケミカル法によって合成した Mg[BH₄]₂ [NH₃BH₃]₂ の電気化学特性および全固体マグネシウ ム蓄電池の検討について紹介する.

Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂のマグネシウムイオン伝導率は, モリブデン電極を用いた対称セルによる電気化学イン ピーダンス測定によって評価した(図3(b)).得られ たナイキストプロットについてフィッティングを行う ことで,各温度における伝導率を算出した(図2). Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂は、30℃においてこれまでの錯 体水素化物系マグネシウムイオン伝導体の中で最も高 い1.3×10⁻⁵S cm⁻¹の伝導率を示した.金属マグネシ ウムに対する安定性評価のために、マグネシウム金属 とモリブデン電極に用いた二電極セルを作製し、サイ クリックボルタンメトリー(CV)によってマグネシ ウム溶解析出挙動を調べた(図3(c)).CV測定結果 から、0V付近において酸化還元ピークが確認されて おり、良好なマグネシウム溶解析出が可能であった. また、過電圧は溶解側で0.1V、析出側で0.12V と小 さく、液体電解液における過電圧と同程度である.

全固体電池の固体電解質の適用に向けたマグネシウムイオン伝導の検証として、析出反応後のモリブデン 電極について SEM 観察を行った結果、モリブデン表 面では島状の多くの析出物が確認された.元素マッピ ングから、析出物に Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂ 由来の窒素 等が含まれておらず、析出物は主にマグネシウムであっ た(図4(a)).さらに、ブロッキング電極を用いた直 流抵抗試験から、電子伝導の寄与は1%以下であるこ とがわかった.最後に、Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂ 固体電 解質、チタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂,LTO)正極、マ グネシウム金属負極に用いた全固体電池を作製し、充



図3 (a) Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂の結晶構造の模式図, (b) 各 温度におけるナイキストプロット, (c) Mg/Mg[BH₄]₂ [NH₃BH₃]₂/Moのサイクリックボルタモグルム.



図4 (a) Mo 表面上における堆積物の SEM 観察/EDS 分 析結果 (Mg, N), (b) 全固体マグネシウム電池 Mg/ Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂/Li₄Ti₅O₁₂の 30℃における充放 電プロファイル.

放電特性を調べた(図4(b)). LTOへのマグネシウムイオン脱挿入に起因する0.8V付近の充放電容量が確認されたことから,Mg[BH₄]₂[NH₃BH₃]₂固体電解質を通した可逆的なマグネシウムイオン伝導が可能であることが明らかになった.

5. おわりに

本稿では、全固体マグネシウム蓄電池に向けたマグ ネシウムイオン伝導体の研究開発動向について紹介し た.さまざまな材料系においてマグネシウムイオン伝 導体が報告されている中、Mg[BH₄]₂を中心とした錯体 水素化物系材料は、高い伝導率とマグネシウム金属に 対する優れた安定性を両立する材料として期待が持た れている。一方、現在研究が進められている Mg[BH₄]₂ を中心とした錯体水素化物系材料は狭い電位窓(~1.3V) や大気・水に対する不安定性など基礎的な課題も残さ れている。また、実用的な電池への応用に向けては、 さらに高い伝導率が求められており、これらを克服し た新規材料設計や探索が必要であるため、今後のより 一層の研究開発が強く望まれる。

謝辞本稿で紹介した研究は、JSPS 科研費(19K15305, No. JP18H05513 'ハイドロジェノミクス') などの助成を受けて 実施された.研究実施に当たっては、研究支援者の大宮晴美氏 および割舟奈穂子氏からご協力いただいた.

文 献

- S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen, *Chem. Rev.*, **107**, 4111–4132 (2007).
- M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 224103 (2007).
- R. Mohtadi and S. Orimo, *Nat. Rev. Mater.*, 2, 16091 (2017).
 M. Matsuo and S. Orimo, *Adv. Energy Mater.*, 1, 161–172 (2011)
- 5) S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T.

Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura and S. Orimo, *Nat. Commun*, **10**, 1081 (2019).

- A. Unemoto, M. Matsuo and S. Orimo, Adv. Funct. Mater., 24, 2267–2279 (2014).
- Y. Liang, H. Dong, D. Aurbach and Y. Yao, *Nat. Energy*, 5, 646–656 (2020).
- P. W. Jaschin, Y. Gao, Y. Li and S.-H. Bo, J. Mater. Chem. A, 8, 2875–2897 (2020).
- S. Ikeda, M. Takahashi, J. Ishikawa and K. Ito, Solid State Ionics, 23, 125–129 (1987).
- S. Tamura, M. Yamane, Y. Hoshino and N. Imanaka, J. Solid State Chem., 235, 7–11 (2016).
- T. Yamanaka, A. Hayashi, A. Yamauchi and M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 262, 601-603 (2014).
- 12) P. Canepa, S.-H. Bo, G. Sai Gautam, B. Key, W. D. Richards, T. Shi, Y. Tian, Y. Wang, J. Li and G. Ceder, *Nat. Commun*, 8, 1759 (2017).
- S. Higashi, K. Miwa, M. Aoki and K. Takechi, *Chem. Commun.*, 50, 1320–1322 (2014).
- 14) R. Le Ruyet, R. Berthelot, E. Salager, P. Florian, B. Fleutot and R. Janot, J. Phys. Chem. C, 123, 10756–10763 (2019).
- 15) R. Le Ruyet, B. Fleutot, R. Berthelot, Y. Benabed, G. Hautier, Y. Filinchuk and R. Janot, ACS Appl. Energy Mater., 3, 6093–6097 (2020).
- 16) E. Roedern, R.-S. Kühnel, A. Remhof and C. Battaglia, *Sci. Rep.*, 7, 46189 (2017).
- Y. Yan, J. B. Grinderslev, M. Jorgensen, L. N. Skov, J. r. Skibsted and T. R. Jensen, ACS Appl. Energy Mater., 3, 9264–9270 (2020).
- 18) K. Kisu, S. Kim, M. Inukai, H. Oguchi, S. Takagi and S. Orimo, ACS Appl. Energy Mater., 3, 3174–3179 (2020).
- X. Chen, F. Yuan, Q. Gu and X. Yu, *Dalton Transactions*, 42, 14365 (2013).



筆者紹介

木須 一彰(きす かずあき) 東北大学 材料科学高等研究所(WPI-AIMR) 助教.2015年東京農工大学 工学府 応用化学 専攻博士後期課程修了,同年東京農工大学特任助

教を経て現職,専門分野は,電気化学,無機化学. [連絡先] 〒 980-8577 仙台市青葉区片平2丁目 1-1

E-mail : k.kisu@imr.tohoku.ac.jp

金 相侖 (きむ さんゆん)

東北大学 金属材料研究所 助教. 2013 年東京 工業大学博士後期課程修了,同年 Korea Advanced Institute of Science and Technology 博士研究員 を経て現職.専門分野は,固体化学,電気化学. [連絡先] 〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

E-mail : sangryun@imr.tohoku.ac.jp

折茂 慎一(おりも しんいち)

東北大学 材料科学高等研究所 (WPI-AIMR) 所長. 1995 年広島大学大学院博士課程修了,同 総合科学部助手,2002 年東北大学金属材料研究 所助教授,2009 年同教授(現在兼任)を経て現職. 高エネルギー加速器研究機構客員教授,新学術領 域研究「ハイドロジェノミクス」領域代表.専門 分野は,材料工学,材料化学.

[連絡先] 〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

E-mail: orimo@imr.tohoku.ac.jp