

アンチペロブスカイト型 Na イオン固体電解質における固溶化とイオン導電性に関する考察

日大生産工(院) ○高橋 慧悟

日大生産工 森 健太郎 大坂 直樹 山根 庸平

1. 緒言

持続可能な社会の実現に向けて、世界的な脱炭素化及びカーボンニュートラルの達成に繋がるキーデバイスとして全固体電池が注目されている。全固体電池の研究開発は、再生可能エネルギーの有効利用や車両の電動化、電力の安定供給を可能にする蓄電技術等への実用化に向けて盛んに行われている。現在、最も利用されているリチウムイオン二次電池には、可燃性の有機溶媒が液体電解質として使用されているが、全固体電池では、固体でありながらイオン導電性を示す固体電解質が用いられている。近年、安価で豊富な資源量を有するナトリウムを固体電解質に使用した全固体ナトリウムイオン二次電池が、次世代二次電池の一つとして関心を集めている。

本研究では、全固体ナトリウムイオン二次電池への実装が見込まれる、高い安全性と優れたイオン導電性を併せ持つ固体電解質の創製を試みている。その候補として、Fig.1 に示したアンチペロブスカイト(AP)型構造を持つ錯体水素化物 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ に着目した。

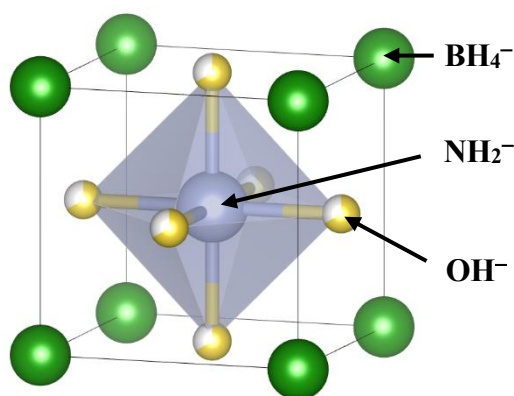


Fig.1 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ の結晶構造

2012年、松尾らによって、錯体水素化物 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ は、Fig.1に示すAP型構造において Na^+ サイトの1/3が空孔となっており、室温で $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高速イオン導電を示すことが報告された¹⁾。 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ は、AP型構造特有の構造柔軟性を持つため、結晶中の NH_2^- や BH_4^- を他のイオンに置き換えることが容易であり、より高いイオン導電性を示す固体電解質の研究が進められている。

一方で、そのイオン導電率の向上に関連する決定的な要因の解明には未だ至っていない。

本研究室では、過去にFig.1に示した $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ の頂点に位置する BH_4^- を、より大きなハロゲン化物イオン $\text{X}^- (\text{X}=\text{Br}, \text{I})$ に置き換えることで格子サイズの増加によるイオン導電率の向上を図ったが、格子サイズはイオン導電率に影響を与えない結果を示した。これを踏まえて、我々は格子サイズではなく、頂点位置の BH_4^- と体心位置の NH_2^- のイオン半径比がナトリウムイオンの拡散性と関連していると想定している。

2023年、Tsaiらにより、 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ のイオン導電メカニズムは、2つのクラスターアニオン (NH_2^- , BH_4^-) によるダブルパドルホイール効果と密接な関係にあると報告された²⁾。

クラスターアニオンは、共有結合で形成された複数の原子からなる陰イオンを指し、パドルホイール効果を示す。この効果は、クラスターアニオンの回転運動が相関的にカチオン（ここではナトリウムイオン）の拡散性を高め、イオン導電を促進する機能を果たす。Fig.1では、結晶格子の体心と頂点に位置する両方のクラスターアニオン (NH_2^- , BH_4^-) が起こす回転運動により生じたダブルパドルホイール効果が、 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ の高いイオン導電性をもたらしたと結論付けられている。

そこで、本研究の目的は、 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ のダブルパドルホイール効果に基づき、クラスターアニオンの置き換えによりイオン導電率の向上に寄与する原理を発見することとした。

Effect of solid solution on the ionic conductivity
in Antiperovskite Na ion solid electrolytes

Keigo TAKAHASHI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA, and Yohei YAMANE

2. 提案方法

近い半径のイオン同士は置き換えやすいという考えを前提とする。置き換えの候補となるクラスターアニオンのイオン半径に関する文献値をTable.1に示す。

Table.1 クラスターアニオンのイオン半径¹⁾³⁾

クラスターアニオン	イオン半径(pm)
NH ₂ ⁻	168 ¹⁾
BH ₄ ⁻	179
OH ⁻	119
HS ⁻	193
BF ₄ ⁻	218

Na₂(NH₂)(BH₄)中のNH₂⁻のサイト、またはBH₄⁻のサイトを、他のクラスターアニオン(OH⁻, HS⁻, BF₄⁻)に置き換える方法として以下の二種類を提案する。

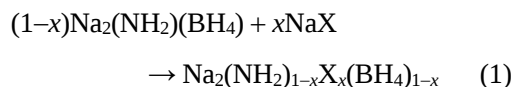
一つ目は、Na₂(NH₂)(BH₄)の体心に位置するNH₂⁻を、同じくクラスターアニオンであるOH⁻と置き換える方法である。NH₂⁻よりも小さなイオン半径を持つOH⁻での置き換えとなるため、頂点に位置するBH₄⁻とのイオン半径比の増大が想定され、イオン導電性への影響が観察できると考えられる。

二つ目は、Na₂(NH₂)(BH₄)の頂点に位置するBH₄⁻を、同じくクラスターアニオンであるHS⁻もしくはBF₄⁻と置き換える方法である。これは、BH₄⁻よりも大きなイオン半径を持つHS⁻あるいはBF₄⁻での置き換えとなる。頂点に位置するクラスターアニオンのサイズを大きくすることにより、同様に頂点と体心に位置する2つのクラスターアニオンのイオン半径比を増大させ、イオン導電性への影響を調査する。また、ナトリウムイオンの拡散性に影響を与えるクラスターアニオンの回転速度にも焦点を当てて考察する。NH₂⁻の回転よりもBH₄⁻の回転の方が速い報告があるが、これはクラスターアニオン構造の対称性が関与しているのではないかと推測している。したがって、BH₄⁻とHS⁻、BF₄⁻の3つのクラスターアニオンのうち、その半径の大きさと回転速度から、最も高いイオン導電性を示すのはBF₄⁻での置き換えではないかと推測している。

3. 実験操作

不活性なArガス雰囲気グローブボックス内にて、原料としてNaBH₄とNaNH₂、さらにクラスターアニオンを持つNaX(X=OH, HS, BF₄)を加え、それぞれ目的とする化学量論比で量り

取り、充分に混合させる。合成反応は次の反応式の通りである。



式(1)に基づき、5% ($x = 0.05$), 10% ($x = 0.10$)の比率で混合する。その混合した試料は遊星型ボールミル装置を用いて、回転数550 rpm, 15時間のメカニカルミリング(MM)による処理を行う。その後、試料を試験管に封入し、電気炉中で190 °C, 12時間焼成をする。

合成物は粉末X線回折(XRD)により相の同定、リートベルト解析により格子定数の確認、交流インピーダンス法により導電率の評価を行う。

4. まとめ

今回は、Na₂(NH₂)(BH₄)のダブルパドルホイール効果に基づいた2種類の置き換えによるイオン導電性への影響について主に調査する。同時に、体心のNH₂⁻もしくはBH₄⁻の置き換えに伴うイオン半径比の増大が及ぼす影響を観察する。

参考文献

- 1) Matsuo, Motoaki, *et al.* "Sodium ionic conduction in complex hydrides with [BH₄]⁻ and [NH₂]⁻ anions." *Applied Physics Letters*, 100.20 (2012).
- 2) Tsai, Ping-Chun, *et al.* "Double Paddle-Wheel Enhanced Sodium Ion Conduction in an Antiperovskite Solid Electrolyte." *Advanced Energy Materials*, 13.7 (2023): 2203284.
- 3) H. D. B Jenkins and K. P. Thakur, *J. Chem. Educ.*, 56, 576 (1979).