

## アンチペロブスカイト型構造を持つ固体電解質

### $\text{Na}_2(\text{NH}_2)_{1-x}(\text{OH})_x(\text{BH}_4)$ の創製

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 康平

#### 1. 緒言

リチウムイオン電池は、携帯電子機器の普及とともに、急速に発達する情報化社会に貢献してきた。一方、電気自動車やエネルギー問題の解決に向けた大容量蓄電用途では、低コスト化や高性能化が求められている。こうした背景のもと、次世代のエネルギー貯蔵技術として全固体電池が期待されている。全固体電池では、リチウムイオン電池に使用されている液体電解質の代わりに、固体でありながらイオン伝導性を示す固体電解質が用いられている。全固体化においては固体電解質の性能が重要であり、バルクの高イオン伝導性、粒子界面における低い抵抗、広い電位窓などが求められ、依然として多くの開発課題が残されている。近年、レアメタルであるリチウムを安価なナトリウムに代替したナトリウムイオン電池が、原理上エネルギー密度は低下するものの、全固体化によってこれを克服できると期待されている。

当研究室では、全固体ナトリウムイオン電池に用いる固体電解質の候補として、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 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ に着目している。

2012年、Matsuo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、A siteにある $\text{Na}^+$ の1/3が空孔となっており、室温で $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の比較的高いイオン伝導率を示すことが報告された<sup>1)</sup>。この物質は、AP型構造由来の構造柔軟性を持ち、結晶中の $\text{NH}_2^-$ や $\text{BH}_4^-$ を他のアニオンに置き換えること(=置換固溶)で固溶体の合成が容易である。出来上がった固溶体は、さらに高いイオン伝導

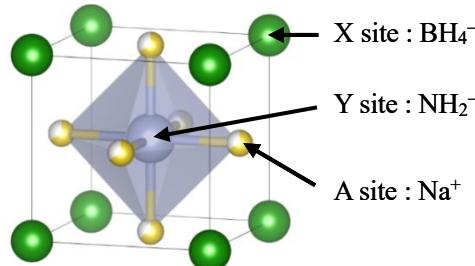


Fig.1  $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ の結晶構造

率を示す固体電解質に変化する可能性を持つ。

当研究室では、過去に $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ を母体とし、X siteに位置する $\text{BH}_4^-$ の置き換えを試みた。イオンサイズの関係によるイオン伝導率の向上を狙い、 $\text{BH}_4^-$ より大きなイオン半径を持つハロゲン化物イオン $X^-$ ( $X=\text{Br}, \text{I}$ )に置き換えてみたが、固溶体 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)_{1-a}X_a$ ( $a=0.1$ )のイオン伝導率は向上しなかった。

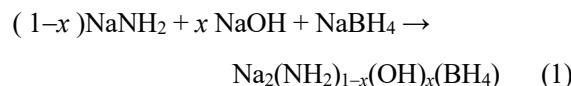
一方、2024年、Murayamaらにより、固溶体 $\text{Na}_3\text{O}_{1-b}\text{SbBr}$ ( $b=0.1, 0.15, 0.2$ )が室温で $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導率を示すことが報告された<sup>2)</sup>。この固溶体は、Fig.1と同じAP型構造を持つ $\text{Na}_3\text{OBr}$ に対し、Y siteに位置する $\text{O}^{2-}$ を、より大きなイオン半径を持つ $\text{S}^{2-}$ に置き換えることで、イオン伝導率が固溶量の増加とともに向上することが観察された。

これらの結果を踏まえ、イオン伝導に対して最適な、X siteとY siteに位置するアニオン間のイオン半径比が存在すると推測できる。

本研究では、 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ におけるY siteのイオンサイズ変化がイオン伝導に与える影響を確認するため、Y siteの $\text{NH}_2^-$ をより小さなイオン半径を有する $\text{OH}^-$ への置き換えを試み、固溶体 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)_{1-x}(\text{OH})_x(\text{BH}_4)$ の合成に成功したため、その結果を報告する。

#### 2. 実験方法および測定方法

母体の $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ は原料に $\text{NaNH}_2$ と $\text{NaBH}_4$ 、固溶体はさらに $\text{NaOH}$ を加え、それぞれ目的とする化学量論比で量り取り、不活性なArガス雰囲気のグローブボックス内にて充分に混合させた。なお、 $\text{NaNH}_2$ は原料段階で酸化分解していることを考慮して過剰に加え、 $\text{NaNH}_2 : \text{NaBH}_4 = 1 : 0.92$ とし、母体と $\text{NaOH}$ 固溶体の反応式を(1)に示す。



式(1)に基づき、0%( $x=0$ )、5%( $x=0.05$ )、10%( $x=0.10$ )、15%( $x=0.15$ )の比率で混合し、母体

Synthesis of solid electrolytes with Antiperovskite  $\text{Na}_2(\text{NH}_2)_{1-x}(\text{OH})_x(\text{BH}_4)$

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

とNaOH固溶体を合成した。混合した試料は、遊星型ボールミル装置(FRITSCH P-7)を用いて回転数550 rpm, 15時間のメカニカルミリング(MM)処理を行った。その後、プレス機による約2.5 tの圧力でペレット化させた試料を試験管に封入し、電気炉内で190 °C, 12時間の焼成した。得られた合成物は、粉末X線回折(XRD)測定(Bruker D2 PHASER)による相の同定、リートベルト解析による格子定数変化の確認、LCRメーター(HIOKI3532-80)を用いて交流インピーダンス法によるイオン伝導率の温度依存性を評価した。

### 3. 実験結果および考察

Fig.2に、母体および5%, 10%, 15%の比率でNaOHを含む固溶体のXRD結果を示す。母体および固溶体のいずれも、報告のあるAP型構造に基づく $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ のシミュレーションパターンと一致し、目的物が単相で得られていることが確認できた。なお、20% ( $x = 0.20$ )では、混合物を含むことが確認できている。加えて、XRD結果のリートベルト解析により、NaOH固溶体は、母体と比較して格子定数が減少したことが確認された。しかし、固溶量と格子定数の関係がベガード則に従っておらず、また同じ組成でも格子定数を一定値に再現できない傾向が見られ、焼成反応後の冷却過程の違いが影響している可能性があると考えられる。

Fig.3に、母体およびNaOH固溶体(10%, 15%)の冷却過程におけるイオン伝導率の温度依存性を示す。NaOH固溶体は、連続性が不十分ではあるがイオン伝導率が向上する傾向を観測した。また、イオン伝導率の再現性も充分ではなく、同様のことがXRD結果の格子定数でも観測されていることなどから、X siteとY siteにある2つのアニオンにディスオーダーが生じ

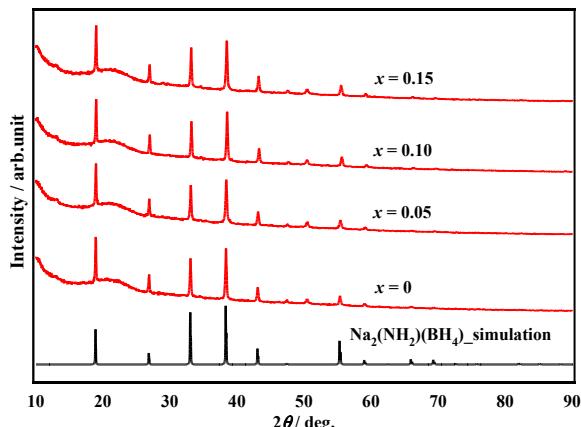


Fig.2  $\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$  ( $x = 0$ ) と NaOH 固溶体 ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$ ) の XRD 測定結果

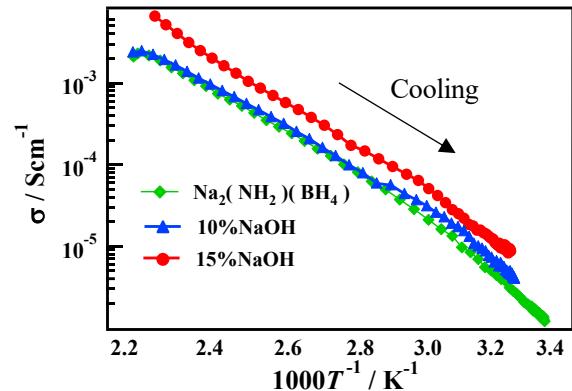


Fig.3 イオン導電率の温度変化

ていると考えられる。同様の現象は、同じAP型構造を持つ銀イオン伝導体 $\text{Ag}_3\text{Si}$ においても報告されている。しかし、そのディスオーダーやイオン伝導メカニズム ( $\text{Na}^+$ が動き回っている様子やどのような伝導経路があるか) を評価する指標がないため、現時点での $\text{Na}^+$ の詳細な動きを確認することができない点が課題として残った。そのため、本研究の狙いであった、Y siteにおけるイオンサイズ変化がイオン伝導率を高める効果があるかどうかを立証できていないのが現状である。そこで、これらの調査に適する中性子粉末回折や固体NMRなどの分析手法を試みることを検討する。

### 4. 結言

$\text{Na}_2(\text{NH}_2)(\text{BH}_4)$ のY siteにある $\text{NH}_2^-$ を $\text{OH}^-$ に15% ( $x = 0.15$ )まで置き換えたNaOH固溶体 $\text{Na}_2(\text{NH}_2)_{1-x}(\text{OH})_x(\text{BH}_4)$ の合成が確認された。そのイオン伝導率は、 $\text{OH}^-$ 固溶量が増えるほど増加する傾向が観測された。

一方、XRDの解析に基づく格子定数やイオン伝導率は再現性が充分ではなく、高温からの冷却時の履歴がこれらに与える影響があると考え、今後これらの調査を実施予定とする。

### 参考文献

- 1) Matsuo, M., Kuromoto, S., Sato, T., Oguchi, H., Takamura, H., and Orimo, S. I. "Sodium ionic conduction in complex hydrides with  $[\text{BH}_4]^-$  and  $[\text{NH}_2]^-$  anions" *Applied Physics Letters*, (2012) 100(20).
- 2) Murayama, M., Shi, W., Osaki, Y., and Zhao, X. "Doping effects of conductivity improvement in anti-perovskite  $\text{Na}_3\text{OBr}$  solid electrolytes" *Japanese Journal of Applied Physics*, (2024) 63(5), 055504.