

新たな固体電解質群としての“錯体水素化物” —高速陽イオン伝導の学理探求と次世代電池デバイスへの実装—

大口裕之：東北大学 WPI-AIMR、金相倫：東北大学金属材料研究所、
宇根本篤：日立製作所、折茂慎一：東北大学WPI-AIMR／金属材料研究所

錯体水素化物 (Complex Hydride) では、水素が最近接元素と共有結合することで高密度水素を含む錯イオン ($[\text{BH}_4]^-$ や $[\text{AlH}_4]^-$ 、 $[\text{FeH}_6]^{4-}$ など) を形成し、この錯イオンが陽イオン (Li^+ や Na^+ 、 Mg^{2+} など) と結合して結晶構造が安定化する。還元剤としても知られるこれら錯体水素化物を新たな視点での研究対象とすることで、高密度水素貯蔵や高効率マイクロ波吸収だけでなく、「高速陽イオン伝導」も含めた多様なエネルギー関連機能の研究が活発化している[1]。

応募者らが 2007 年に発見した錯体水素化物のリチウム高速イオン伝導の発現機構は極めて特徴的である。即ち、加熱に伴い 100°C 付近で個々の錯イオンが自由回転 (reorientation) することで、リチウム準安定サイトが形成されるとともにリチウム伝導キャリアが導入され、液体電解質相当の $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高速陽イオン伝導が誘起される (図 1)。更に、錯イオンの分子サイズや価数・構造対称性などを最適化することで、“籠状”の錯イオンを含む錯体水素化物のナトリウムイオン伝導率も $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 程度まで劇的に向上する[2,3]。従来の延長線上にはないこれらの材料設計指針により多様な陽イオン種の室温でのイオン伝導率向上も期待される。

高速陽イオン伝導を示す錯体水素化物を、酸化物や硫化物に次ぐ第 3 の固体電解質群と位置付け、材料合成プロセスやデバイス実装などに関する産学共同研究も鋭意展開している (下記ウェブサイト御参照)。例えば、日立製作所は応募者らと共同で高耐熱型全固体リチウムイオン二次電池の開発に成功している。更に、よりイオン伝導率が高く電気化学的安定性にも優れた籠状錯イオンを含む新たな錯体水素化物を用いた電池の原理実証 (図 2) などの日本発信の成果が契機となり、車載用途の次世代電池デバイスの開発が一層期待されるなか、錯体水素化物に関連する学理探求や社会実装の重要性が高まっている。

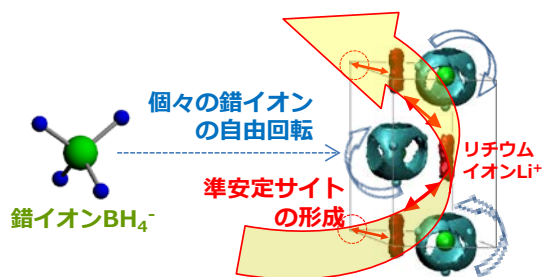


図 1 LiBH_4 におけるリチウム高速イオン伝導の発現機構 (概念図)。

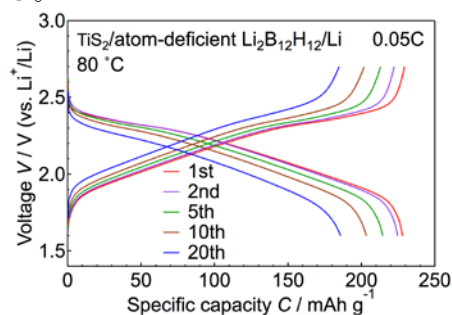


図 2 新たな錯体水素化物を用いた全固体リチウムイオン二次電池の原理実証 (Chem. Mater., in press)。

[1] “The renaissance of hydrides as energy materials”, R. Mohtadi, S. Orimo, Nature Rev. Mater. (2016).
申請者とトヨタ北米研究開発センターを代表する気鋭研究者とのレビュー論文。高速イオン伝導や超伝導などの機能発現により活発化している水素化物研究の最近の事例紹介 (Highly Cited Paper)。

[2] “Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-closo-decaborate”, T.J. Udovic, S. Orimo *et al*, Adv. Mater. (2014). (IF: 19.8)
籠状錯イオン $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ を含むナトリウム高速イオン伝導材料の発見とイオン伝導機構の解明。

[3] “Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions”, W.S. Tang, A. Unemoto, S. Orimo *et al*, Energy Environ. Sci. (2015). (IF: 29.5)
籠状錯イオン $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ を含むリチウムおよびナトリウム高速イオン伝導材料の開発。

[関連するウェブサイト]

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2016/01/press20160120-01.html> (三菱ガス化学—東北大学)

<http://www.hitachi.co.jp/New/cnews/month/2015/11/1112.html> (日立製作所—東北大学)