

令和元年5月29日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05936

研究課題名(和文) 高いイオン伝導性を示す新規なカルシウムイオン伝導性固体の開発

研究課題名(英文) Development of divalent calcium ion conducting solid electrolytes

研究代表者

田村 真治 (Tamura, Shinji)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80379122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代二次電池材料として期待される2価カチオン伝導性固体の創成に貢献できる新規固体電解質の開発を目指し、Caイオン伝導体の開発を行った。等方的なイオン伝導経路を有するナシコン型構造を選択し、かつ複数の4価および5価カチオンを構造中に含ませることで、従来報告されてきたCa²⁺イオン伝導体を超える高いイオン導電率を得ることに成功した。また、イオン半径の小さなNiイオン伝導体についても検討した結果、同材料も高い2価イオン伝導性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで電池材料などとして利用可能な高いイオン伝導性を示すCa²⁺イオン伝導体は開発されていなかった。本研究では実用領域のイオン伝導性には達していないが、従来の材料と比較すると1000倍以上高いCa²⁺イオン伝導性が実現できたことから、本研究成果は今後の同分野の材料開発に大いに貢献できる成果である。また、本研究成果を通して実用的な2価カチオン伝導性固体の創成が実現されれば、より優れた二次電池開発につながる。

研究成果の概要(英文)：In this research, I have synthesized the divalent Ca²⁺ cation conducting solid electrolytes showing high conducting property even in rigid crystal lattice for the purpose of developing the practically applicable divalent cation conducting solids for the next generation batteries. By selecting both the NASICON-type crystal structure having a well-ordered three-dimensional ion conducting pathway and the constituent cations whose valencies are +4 or +5, two kinds of Ca²⁺ ion conductors, (Ca_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(P₄O₁₃)₃ and Ca_{(1-x)/2}Zr_{2-x}Nb_x(P₄O₁₃)₃, showing extraordinary high were successfully obtained. In addition, I have developed a Ni²⁺ cation conducting solid with NASICON-type structure, and revealed that (Ni_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(P₄O₁₃)₃ solids also exhibited high divalent Ni²⁺ ion conductivity.

研究分野：無機材料化学

キーワード：固体電解質 ナシコン型構造 カルシウムイオン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属など自由電子が電荷担体となる良導体や、電子やホールが電荷担体となる半導体以外の固体(例えば、ガラスや磁器など)は、電気がほとんど流れない絶縁体であるが、固体であってもイオンの移動により電気を導く物質が存在し、それらは『固体電解質』と呼ばれている。固体電解質は、その特異なイオン伝導特性により、様々な電気化学デバイス材料への利用が期待されている。

ところで、固体中におけるイオン伝導は伝導イオン種の価数に大きく依存するため、低価数の1価イオン(Li⁺やNa⁺など)を伝導種とする材料が広く研究されている。また、イオン伝導には伝導イオン種のサイズも関係し、一般にイオン半径の小さいイオンは結晶中を移動しやすく、高いイオン伝導性が期待できるため、2価カチオンの中でも比較的イオン半径が小さいMg²⁺イオンは高いイオン伝導性を示すことが期待される。さらに、伝導性が同じであれば、2価イオンは1価イオンと比べて同じ物質で2倍の電気を移動させることが可能となることから、2価イオンがよく伝導できる固体電解質の開発は、次世代の電気化学デバイス開発にとって重要な研究となる。このような観点の下、Li⁺イオン電池と比較して発火の懸念が無く安全で高容量の電池開発が可能であるとの期待から、Li⁺イオン二次電池に代わる次世代電池としてMg²⁺イオン二次電池の開発が精力的に行われている。しかしながら、地殻中に存在するMg量は多くなく(約3%)、炭酸塩の形で地球上に大量に存在するカルシウムを有効利用できれば、現在のLi⁺イオン電池に取って代わる安価な二次電池の開発が期待できる。

ところで、これまでに報告されている2価カチオン伝導体に関しては、β''-アルミナ構造やβ-硫酸鉄(III)型構造中の2価カチオン(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺)があるが、いずれも現在の主流であるLi⁺やH⁺を伝導イオン種とする固体電解質と比較するとイオン伝導性は低く、電気化学デバイスへの応用を考えた場合、さらなる2価カチオン伝導性の向上が要求される。

2. 研究の目的

このような研究背景を鑑み、本申請研究では、実用に供することが可能な高いイオン伝導性を示すカルシウムイオン(Ca²⁺)伝導性固体(固体電解質)の開発を目的とし、等方的なイオン伝導が期待できる結晶構造を選択し、意図的に結晶格子サイズを制御することで、高いCa²⁺イオン伝導性の実現を目指した。また、高いイオン伝導性を示す2価カチオン伝導体が開発されれば、今後の同分野の発展に大きく寄与できることから、Ca²⁺以外にイオン半径の小さな2価カチオンであるNi²⁺を伝導種とするイオン伝導体についても調べた。

ところで、固体中における2価カチオン伝導性が低い理由の一つとしては母体結晶構造の影響が考えられる。β''-アルミナ構造は元素(イオン)が密に詰まったスピネルブロック間をイオンが伝導する層状構造であり異方的なイオン伝導しか得られず、一方、β-硫酸鉄(III)型構造は、結晶構造自体は等方的な三次元網目構造を有しているが、その構造には歪みが生じており、伝導経路中にイオンが伝導しにくいボトルネックが存在する。つまり、高い2価カチオン伝導を実現するためには、歪みの少ない三次元網目構造を選択することが必須となる。歪みの少ない三次元網目構造の一つに、β-硫酸鉄(III)型構造と類似構造であるナシコン型構造が知られていることから、本研究ではナシコン型構造を選択した。

3. 研究の方法

(Ca_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(PO₄)₃ (x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10)は液相合成により得た。Ca(NO₃)₂、(NH₄)₂HPO₄の各硝酸水溶液、NbCl₅、HfCl₄の各エタノール溶液を秤量し、130℃で24時間攪拌を行った。130℃で溶媒留去した後、600℃で6時間仮焼した。その後、得られた粉末試料をペレット状に加圧成型し、空気流通下、1100℃で6時間焼成した後、1200℃で6時間焼成を6回行った。また、得られた焼成体をペレット状に加圧成型した後、空気流通下1200℃で12時間焼結した。

Ca_{(1-x)/2}Zr_{2-x}Nb_x(PO₄)₃ (x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9)は固相反応法により合成した。化学量論比のCaCO₃、ZrO(NO₃)₂·2H₂O、Nb₂O₅、(NH₄)₂HPO₄を秤量し、混合した後、空気雰囲気下600℃で6時間仮焼した。その後、ペレット状に加圧成型し、空気流通下1100℃で6時間焼成した後、1200℃で6時間、1300℃で6時間焼成を行った。また、得られた焼成体をペレット状に加圧成型した後、空気流通下1300℃で10時間焼結した。

(Ni_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(PO₄)₃ (x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.10)は液相合成により得た。Ni(NO₃)₂、(NH₄)₂HPO₄の各硝酸溶液およびHfCl₄、NbCl₅の各エタノール溶液を秤量し、130℃で24時間攪拌した。130℃で溶媒留去した後、600℃で6時間仮焼した。得られた粉末試料をペレット状に加圧成型し、空気流通下1100℃で6時間焼成した後、1200℃で6時間、さらに1300℃で6時間焼成を4回繰り返した。また、得られた焼成体をペレット状に加圧成型した後、空気流通下1300℃で12時間焼結した。

相の同定は粉末X線回折(XRD)測定により行った。試料の導電率は、焼結体表面にPtスパッタを施し、空气中600℃から300℃までの降温過程において、交流インピーダンス法によ

り測定した。

4. 研究成果

【 $(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$)】

$(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) の XRD 測定の結果、 $x \leq 0.05$ の試料では NASICON 型相に帰属されるピークのみが観測され、単相であったが、 $x > 0.05$ の試料においては NASICON 型相に帰属されるピークに加え、 NbPO_5 に帰属されるピークが確認され、混相であることがわかった。また、 $(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ における NASICON 型相の格子体積を調べた結果、 $x \leq 0.05$ の単相領域において、 Ca^{2+} イオン添加量が増加するに従い格子体積の増加が確認された。これは、 Hf^{4+} イオンサイトに、より大きな Ca^{2+} イオンが部分置換したためと考えられる。一方、混相であった $x = 0.07, 0.10$ の試料において、格子体積の増加が確認されなかったことから $(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の Ca^{2+} イオンの固溶限界は $x = 0.05$ であることがわかった。さらに、 $x \leq 0.05$ の単相領域において、 Ca^{2+} イオン添加量が増加するに従い導電率は増加し、 $x = 0.05$ の試料において最大の導電率 ($\sigma = 5.21 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) が得られた。 Ca^{2+} イオン添加量の増加に伴い格子体積が増加し、伝導経路は拡大したため、導電率が増加したと考えられる。一方、混相であった $x = 0.07, 0.10$ の試料においては、 $x = 0.05$ の試料と比較して導電率は低下した。これは不純物相である NbPO_5 が Ca^{2+} イオン伝導を阻害したためと考えられる。最大の導電率を示した $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率は、NASICON 型構造を有する $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の導電率と比較して、 600°C で約 1400 倍高い導電率を示した。また、 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは $55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) と比較して低い値を示した。

最大の導電率を示した $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種を同定するため、交流導電率の酸素分圧依存性、交流導電率に対する直流導電率の比の経時変化、分解電圧測定、直流電気分解、Tubandt 電気分解を行った結果、 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種は Ca^{2+} のみであり、そのイオン輸率は 0.99 以上であることが明らかとなった。

【 $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9$)】

得られた $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9$) の XRD パターンから、 $x \leq 0.7$ の試料は NASICON 型構造に帰属されるピークのみが観測され単相試料であることがわかった。一方、 $x > 0.7$ の試料は NASICON 型構造に加え、不純物に帰属されるピークも観測され混相試料であることがわかった。XRD パターンより算出した $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ における NASICON 型相の格子体積の組成依存性から、 $x \leq 0.7$ の単相領域においては、 Nb^{5+} イオン添加量が増加するに従い格子体積の減少が確認された。これは、 Zr^{4+} イオンサイトによりイオン半径の小さな Nb^{5+} イオンが部分置換したためと考えられる。一方、混相であった $x > 0.7$ の試料においてさらなる格子の縮小が確認されなかったことから、 $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ における Zr^{4+} イオンサイトへの Nb^{5+} イオンの固溶限界は $x = 0.7$ であることが明らかになった。また、 $(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ と同様、固溶限界組成である $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.3}\text{Nb}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ において最大の導電率が得られた。

図 1 に最大の導電率を示した $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.3}\text{Nb}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を、上記 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率とともに示す。 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.3}\text{Nb}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ は、 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ と比較して高い導電率を示した。さらに、 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.3}\text{Nb}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは $46.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ (焼結温度 1200°C , $55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) と比較して低いことがわかった。これは、 $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ と比較して、 $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ の焼結温度がより高く、焼結性が向上したためと考えられる。なお、 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{1.3}\text{Nb}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種が Ca^{2+} のみであることは、上記と同様、種々の分析により明らかにしている。

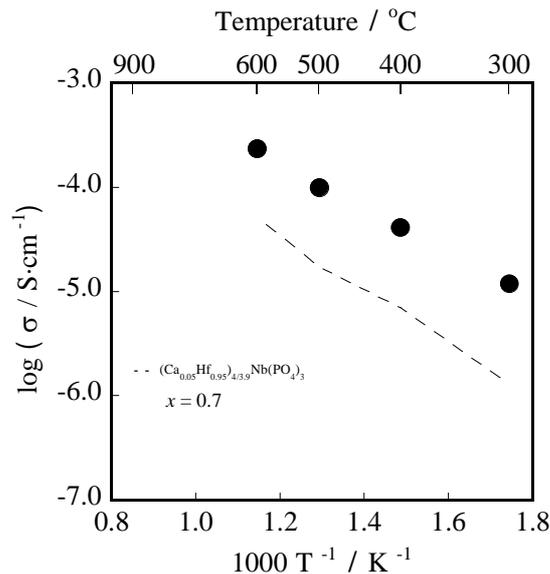


図 1 $\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ および $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性

【 $(\text{Ni}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.10$)】

上記 2 種類の Ca^{2+} イオン伝導体と同様、 $(\text{Ni}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.10$) においては、 $x \leq 0.06$ の試料において単相試料が得られ、かつ同組成以上の Ni^{2+} を含む試

料で格子体積が変化しなくなったことから、 $(\text{Ni}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の Ni^{2+} イオンの固溶限界は $x = 0.06$ であることがわかった。

図 2 に、固溶限界組成であり、かつ最大の導電率を示した $(\text{Ni}_{0.06}\text{Hf}_{0.94})_{4/3.88}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を、 β -硫酸鉄 (III) 型構造を有する $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の導電率と共に示す。 $(\text{Ni}_{0.06}\text{Hf}_{0.94})_{4/3.88}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ と比較して、600°C で約 23 倍 (500°C で約 77 倍) 高い導電率を示した。また、 $(\text{Ni}_{0.06}\text{Hf}_{0.94})_{4/3.88}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは $50.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、 $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) と比較して、低い値を示した。

Ni イオンは遷移金属であり、価数変化にともなう電子伝導が懸念されるが、交流導電率の酸素分圧依存性、交流導電率に対する直流導電率の比の経時変化を調べた結果、 $10^{-15} \sim 10^5 \text{ Pa}$ の酸素分圧領域では電子伝導は無く、イオン伝導が支配的であることが解った。また、そのイオン輸率は 0.99 以上であることも明らかとなった。なお、直流電気分解および Tubandt 電気分解により、伝導イオン種が Ni^{2+} イオンのみであることも確認した。

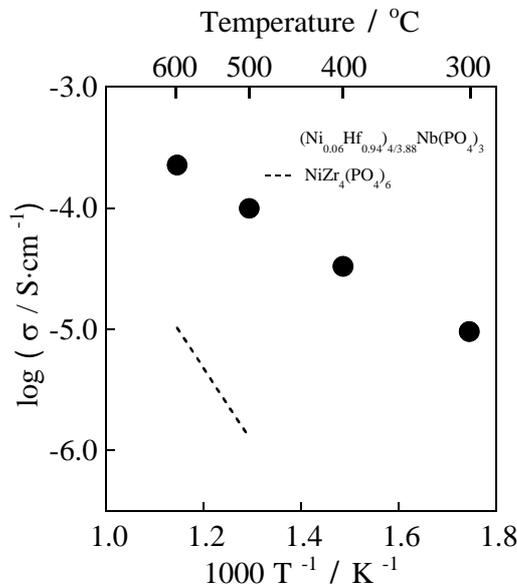


図 2 $(\text{Ni}_{0.06}\text{Hf}_{0.94})_{4/3.88}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ (•) および $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (---) の導電率の温度依存性

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. W. Lee, S. Tamura, and N. Imanaka, New Calcium ion Conducting Solid Electrolyte with NASICON-type Structure, Chem. Lett., 査読有, 46(10), 1486-1489 (2017). DOI: 10.1246/cl.170634
2. W. Lee, S. Yamauchi, S. Tamura, and N. Imanaka, Divalent Ni^{2+} Cation Conduction in NASICON-type Solid, Mater. Lett., 査読有, 234, 261-263 (2019). DOI: 10.1016/j.matlet.2018.09.095
3. W. Lee, S. Tamura, and N. Imanaka, Synthesis and Characterization of Divalent Ion Conductors with NASICON-type Structure, J. Asian Ceram. Soc., 査読有, 7(2), 221-227 (2019). DOI: 10.31080/21870764.2019.1606141

〔学会発表〕(計 2 件)

1. W. Lee, S. Tamura, and N. Imanaka, Divalent Calcium Ion-conducting Novel Solid Electrolyte with Three-dimensional NASICON Type Structure, 9th Kyoto International Forum for Environment and Energy, Kyoto (2017).
2. W. Lee, 田村真治, 今中信人, Ca^{2+} イオンを伝導種とする新規な固体電解質, 第 19 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京 (2017).