

平成22年3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20750168  
 研究課題名 (和文) ナノ細孔内における固体電解質の構造とイオン導電機構の解明  
 研究課題名 (英文) Structure and Ionic Conduction of Solid Electrolyte Confined in Nanopores  
 研究代表者  
 山田 博俊 (YAMADA HIROTOSHI)  
 長崎大学・工学部・准教授  
 研究者番号：10359961

研究成果の概要 (和文)：本研究では、ナノヘテロ界面におけるイオン伝導体の構造の精密化を行い、構造とイオン導電性との相関解明を目的とした。特異的なイオン伝導挙動を示すヨウ化銀・アルミナメゾ多孔体の系に置いては、細孔内におけるヨウ化銀が非晶質化しており、 $\alpha$ -AgIと同様に固定化されたIイオンのフレームワーク中を熔融状態にあるAgイオンが自由に動き回れる状態にあると結論付けた。またイオン伝導体と電極活物質界面における構造およびイオン伝導性についても研究を行い、固体電解質/電極活物質界面では、イオンの化学ポテンシャル差により組成の変化が生じ、イオン伝導挙動が変化することを見出した。

研究成果の概要 (英文)：In this study, structure and ionic conductivity at nano hetero interfaces are studied. As for AgI/mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  system, which shows peculiar ionic conduction, it was revealed that AgI confined in nanopores is amorphous and molten Ag ions move in a rigid I-ion framework freely like Ag ion in  $\alpha$ -AgI. For the interface of solid electrolyte and electrochemically active materials, difference of chemical potentials of ions induces change in composition and ionic conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：イオン交換体・伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

イオン導電性固体は、二次電池や燃料電池などのエネルギー貯蔵・変換デバイスをはじめ、センサーやエレクトロクロミックデバイ

スなどに広く用いられている。中でもエネルギー・環境問題の深刻化に伴い、電気自動車用二次電池の開発や高効率な燃料電池の開発が盛んに行われている。多くのイオン導電

体においては、結晶中にドーピングされた異種元素により、空孔や格子間原子などの欠陥が高濃度で生じ、その欠陥を介してイオンが動く。このようなドーピングでは、異種元素の固溶領域が広いことが求められる。これに対して、イオン導電体の界面効果により欠陥が生成する機構が知られている。アルミナなどの絶縁体とイオン導電体との複合体では、結晶中のイオンの一部が絶縁体表面に捕捉される。電荷を補償するべく、生じた欠陥は、結晶側界面近傍に空間電荷層を形成するため、界面近傍では高いイオン導電率を示す。

申請者は、これまでイオン導電体をメゾ多孔性酸化物の細孔内に充填することにより、ナノメートルサイズのイオン導電体/絶縁体の複合体 (Fig. 1 参照) を作製し、その構造とイオン導電挙動について研究を行ってきた。AgBr, AgI, LiI などの銀またはリチウムイオン導電体を細孔内に充填した複合体の構造およびイオン導電性は、化合物によって異なる特性が観察された。AgBr/アルミナナノ複合体は、純粋な AgBr と比べて約 3 桁も高いイオン導電率を示した。このイオン導電率の上昇は、先述した空間電荷層モデルによって良く説明された。すなわち、イオン導電の活性化エネルギーに変化が無く、上昇度は界面面積に比例していた。一方 AgI/アルミナナノ複合体では、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と室温の銀イオン導電体としては非常に高い値を示した (Fig. 2 参照)。この値は空間電荷モデルから予測される以上にイオン導電率が高く、純粋な AgI と比べて、約 4 桁も上昇した。熱分析や構造解析の結果から、ナノサイズ化した AgI においては結晶構造が変化していることが示唆された。すなわち、融解や構造相転移に伴うエンタルピーが非常に小さく、また特定の面指数の X 線回折ピークの幅に広がりが見られていた。さらに  $^{109}\text{Ag}$  MAS NMR 測定からも、従来の AgI 中の Ag イオンの状態とは異なる状態であることを明らかにしている。固体電解質として高いイオン導電率を示しており、また活性化エネルギーにも違いが見られることから、未知の構造において新たなイオン導電機構が存在していると考えられる。また LiI/アルミナ複合体では、結晶構造が変化していることが示唆されたが、イオン導電率の上昇は一桁程度にとどまった。

## 2. 研究の目的

本研究では、ヨウ化銀を中心とするイオン伝導体を多孔構造を有する絶縁体 (アルミナなど) の細孔内に充填することによりナノサイズ化されたイオン伝導体の構造の精密化を行い、構造とイオン導電性との相関解明を目的とした。イオン導電体におけるナノサイ

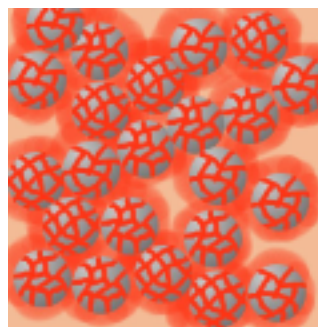


Fig. 1 イオン導電体/絶縁体ナノ複合体の模式図。灰色はナノ細孔を有する絶縁体。薄いオレンジ色はバルクのイオン導電体相。濃いオレンジ色は、界面の影響を受けたイオン導電体相を表す。

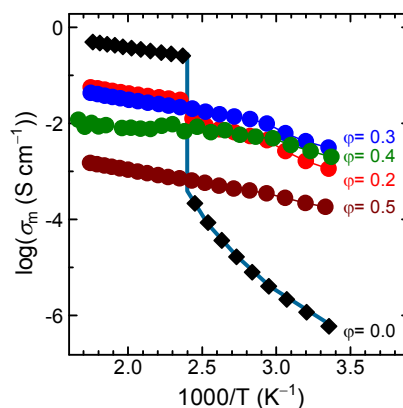


Fig. 2 ヨウ化銀/アルミナナノ複合体の銀イオン導電率の温度依存性。φはアルミナの体積分率を表す。純 AgI(φ = 0.0)におけるイオン導電率の変化は相転移(147°C)による。

ズ効果を明らかにし、新たなイオン導電機構を見出し、高イオン導電性材料開発の指針を得ることを目指した。また固体電解質と電極活物質のナノヘテロ界面における構造とイオン伝導性についても研究を行った。

## 3. 研究の方法

- (1) AgI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合体の局所構造解析  
アルミナメゾ多孔体 (平均細孔径: 6 nm) とヨウ化銀を混合して  $600^\circ\text{C}$  に熱することにより、ヨウ化銀をアルミナ細孔中に充填した。局所構造の評価は  $^{109}\text{Ag}$  NMR および XAFS により行った。 $^{109}\text{Ag}$  NMR の室温にて  $\text{AgNO}_3$  水溶液を参照試料に用いた。また XAFS は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の NW-10A にて、Ag 及び I の K 吸収端に対して透過法により測定した。測定は室温及び  $30 \text{ K}$  で行った。
- (2)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -電極活物質複合体の構造とイオン伝導機構解明  
 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  は市販の試薬 (粒径  $1\sim 10 \mu\text{m}$ ) を遊星型ボールミルにより粉碎し、ナノサイズ化

した。粒径は、FE-SEM 及び窒素吸脱着等温線から求めた。また結晶構造は X 線回折により調べた。

第二相として用いた  $\text{TiO}_2$  は、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  (平均粒径 11 nm) を乾燥処理した。また  $\text{TiO}_2$  より Li イオンの化学ポテンシャルが高い  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  は、上記の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に  $n\text{-BuLi}$  を用いて化学的に Li を挿入することによって得た。

また  $\text{TiO}_2$  より Li イオンの化学ポテンシャルが低い試料として、 $\text{FePO}_4$  を調整した。 $\text{FePO}_4$  微粒子は、ゾルゲル法により作製した  $\text{LiFePO}_4$  を遊星型ボールミルで粉砕した  $\text{LiFePO}_4$  微粒子 (約 200 nm) から化学的に Li を脱離することにより得た。Li の脱離は、文献に従い、 $\text{LiFePO}_4$  微粒子をアセトニトリル中に分散させ、ニトロニウムテトラフルオロボレートを加え、室温で 3 日間攪拌して行った。これらの活物質微粒子と  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  微粒子とを、乳鉢中で混合したのち、遊星型ボールミルを用い、乾式で 150 rpm, 2 h 混合した。上記の操作はいずれも Ar 雰囲気中にて行った。複合体中の活物質の体積分率を 40 vol.-% とした。導電率測定は交流法により Ar 雰囲気中で 200~350° C で行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の局所構造解析

$^{109}\text{Ag}$  NMR の結果 (Fig. 3)、MPA に充填された  $\text{AgI}$  の Ag イオンに起因するシグナルは -685~-695 ppm に観測され、 $\beta\text{-AgI}$  (-750~-760 ppm) および  $\gamma\text{-AgI}$  (-770~-780 ppm) とは異なる状態であり、界面において酸素に配位した Ag イオンあるいは超イオン導電相である  $\alpha\text{-AgI}$  に類似した状態であることが示唆される。一方 XANES は、酸化状態が  $\beta\text{-}$ ,  $\gamma\text{-AgI}$  とほぼ等しいことを示したことから、高温安定相の  $\alpha\text{-AgI}$  に類似した環境であると考えられる。また EXAFS (Fig. 4) では、30 K においても第一近接の Ag-I によるピーク強度は弱く、第二近接の同種イオン間のピークも見られなかった。以上の結果より、アルミナ細孔内の  $\text{AgI}$  は非晶質であり、銀イオンには複数のサイトが存在し、それらが小さなエネルギー障壁によってつながっていると考えられる。

##### (2) $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -電極活物質複合体の構造とイオン伝導機構解明

$\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-TiO}_2$  系では、複合化に伴う結晶構造の変化は見られなかった。40 vol.-% の  $\text{TiO}_2$  を含む複合体において、導電率は極大を示し、純粋な  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  よりも約 12 倍の値を示した。導電率の温度依存性 (Fig. 3) より、活性化エネルギーは組成依存性を示さないことから、イオン伝導機構はバルク  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  と同じ Li 空孔拡散によるものであることがわかる。これ

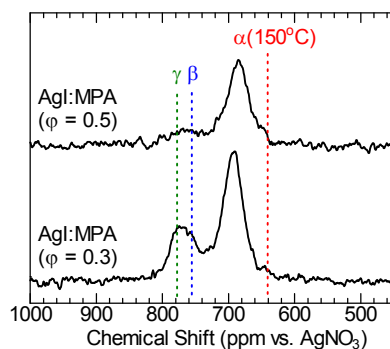


Fig.3 アルミナメゾ多孔体内の  $\text{AgI}$  の  $^{109}\text{Ag}$  NMR スペクトル.

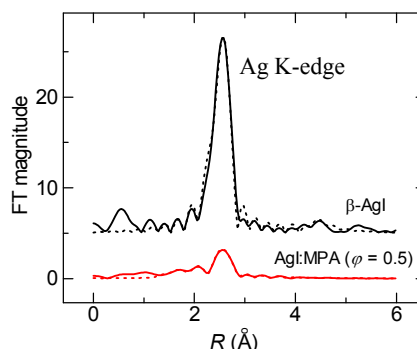


Fig. 4 アルミナメゾ多孔体内の  $\text{AgI}$  とバルク  $\text{AgI}$  の Ag K 吸収端における EXAFS の動径構造関数 (測定温度 30 K).

に対し、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_x\text{TiO}_2$  系においては、導電率は約 1/20 に低下した (Fig. 5)。活性化エネルギー、格子定数、結晶子径ともに変化は見られなかったことから、キャリア濃度の低下を示唆する。

上記の二つの系における導電率の変化は次のように考えられる。 $\text{TiO}_2$  は  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  よりも  $\text{Li}^+$  の化学ポテンシャルが低く、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  中の界面近傍の  $\text{Li}^+$  は  $\text{TiO}_2$  に引き寄せられるが、電荷の中性条件により  $\text{Li}^+$  は界面にとどまる。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  には Li 空孔が生じ、空間電荷層が形成される。空間電荷層は空孔が多く集まっており、高イオン伝導層となる。一方  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  には  $\text{Li}^+$  が含まれており、 $\text{Li}^+$  の化学ポテンシャルは高く、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  中の  $\text{Li}^+$  は界面に集まることはなく、バルクと同じ状態となる。したがって  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  自体のイオン導電率に変化はないが、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  の体積分だけ、イオン導電に寄与しない相が存在するため、複合体としてのイオン導電率は低下する。

また  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-FePO}_4$  系においては、導電率は上昇したが、活性化エネルギーも変化し、純  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の 1.2 eV から 0.58 eV に減少した (Fig. 3)。XRD より、格子定数が増加しており、格子体積は +1.3% 増加した。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-FePO}_4$  系に対しては、次のようなモデルが考えられる。 $\text{FePO}_4$  は  $\text{TiO}_2$  よりさらに  $\text{Li}^+$  の化学ポテンシ

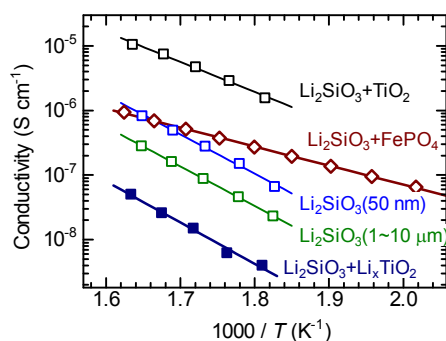


Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of composite of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_x\text{TiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-FePO}_4$ .

ルが低く、より多くの  $\text{Li}^+$  を  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  から引き寄せる。その結果、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  中には高濃度の  $\text{Li}$  空孔が誘起される。負の電荷をもつ  $\text{Li}$  空孔は互いに反発するため、格子は膨張する。この結果、空孔拡散における活性化障壁は小さくなり、活性化エネルギーが低下する。以上の結果より、固体電解質と電極活物質との界面では、イオンの化学ポテンシャル差により、空孔濃度や構造が変化し、イオン導電率に差が生じることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. I. Moriguchi, Y. Shono, H. Yamada, T. Kudo, "Colloidal Crystal-Derived Nanoporous Electrode Materials of Cut SWNTs-Assembly and  $\text{TiO}_2$ /SWNTs Nanocomposite", *J. Phys. Chem. B*, **112**(46), pp.14560-14565 (2008).
2. S. K. Das, S. Kapoor, H. Yamada, A. J. Bhattacharyya, "Effects of surface acidity and pore size of mesoporous alumina on degree of loading and controlled release of ibuprofen", *Microporous and Mesoporous Materials*, **118**(1-3), pp.267-272 (2009).
3. M. Okubo, Y. Mizuno, H. Yamada, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, "Fast Li-ion insertion into nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without domain boundaries", *ACS Nano*, **4**(2), pp.741-752 (2010).
4. H. Yamada, S. Aono, I. Moriguchi, "Organic-Inorganic Hybrid Material as New Matrices of Proton Conducting Membranes", *Chemistry Letters*, in

press.

[学会発表] (計 5 件)

1. Hirotooshi Yamada, Isamu Moriguchi, Tetsuichi Kudo, Naoaki Kuwata, Jun-ichi Kawamura, Local structure of high Ag ion conductors loaded in nanopores, PRIME 2008, Honolulu (2008.10).
2. 猿渡 勇, 山田博俊, 森口 勇, リチウムイオン伝導性固体電解質/電極活物質界面における構造とイオン伝導, 2008 年日本化学会西日本大会, 長崎 (2008.11).
3. 大賀 雄介, 山田 博俊, 森口 勇,  $\text{AgI}:\text{Al}_2\text{O}_3$  複合体の構造とイオン伝導性, 第 46 回化学関連支部合同九州大会, 北九州 (2009.07).
4. 山田 博俊, 大賀 雄介, 猿渡 勇, 森口 勇, 固体電解質・電極活物質界面におけるイオン導電挙動, 第 35 回固体イオニクス討論会, 大阪 (2009.12).
5. Yusuke Oga, Isamu Saruwatari, Hirotooshi Yamada, Isamu Moriguchi, Ionic Conduction at Interfaces of Solid Electrolytes and Electrodes, Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2010, Nagasaki (2010.01).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 博俊 (YAMADA HIROTOSHI)  
長崎大学・工学部・准教授  
研究者番号：10359961

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：