

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05077

研究課題名(和文)希土類オキシフッ化物における相転移の起源解明と抑制

研究課題名(英文)Control of phase transition of the rare earth oxyfluorides

研究代表者

田村 真治 (TAMURA, Shinji)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80379122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類オキシフッ化物に関する構造的特性とそれらのイオン伝導性を明らかにするため、試料中のアニオン比(O/F)を意図的に変化させた $R_{01-x}F_{1+2x}$ (R：希土類)を合成した。R=Laの試料では、 $x=0.1$ の組成において相転移が抑制できた。また、 $x=0.4$ において最大の導電率が得られた。相転移の抑制はLaサイトを2価カチオンで部分置換することでも達成でき、部分置換量の増大により導電率も向上した。一連のROFに関しては、希土類の種類により生成相が異なること、相転移が抑制できる組成が変化することが判明し、正方晶をとるROFにおいて比較的高い導電率が得られる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

本研究で明らかとなった希土類オキシフッ化物の結晶相と相転移、さらには結晶相とフッ化物イオン伝導性との関係に関する知見は、これまで未解明であったオキシフッ化物の物性を理解する上で極めて重要な基礎的知見を与えた。本知見は、上記学術的な意義のみならず、今後開発が活発となるフッ化物イオン電池への有力候補となる金属オキシフッ化物材料の開発にも多いに貢献できる知見となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, $R_{01-x}F_{1+2x}$ (R: rare earths) with intentionally varied anion ratios (O/F) in the samples were synthesized in order to clarify structural properties of rare earth oxyfluorides and their ionic conductivity. Phase transition of $R_{01-x}F_{1+2x}$ can be suppressed at compositions of x higher than equal to 0.1. The maximum conductivity was obtained at $x=0.4$. The suppression of the phase transition was also achieved by partial substitution of La sites with divalent cations, and the conductivity increased with increasing the amount of partial substitution. For a series of ROFs, it was found that the formation phase differs depending on the type of rare earths, and that the composition at which the phase transition can be suppressed varies, and that relatively high conductivity can be obtained in ROFs with a tetragonal crystal structure.

研究分野：無機材料化学

キーワード：フッ化物イオン 固体電解質 希土類 相転移

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

現在、世界各国で研究開発が進められている次世代二次電池の一つにフッ化物イオン伝導型全固体電池がある。これまで電解質材料としては、室温で 10 mS/cm の高いイオン伝導性を示す PbSnF₄ 系材料が最有力候補として考えられていたが、PbSnF₄ 系フッ化物イオン伝導体は極めて還元されやすく、電池としての利用を考えた場合、還元耐性の付与が必要不可欠であった。他のフッ化物イオン伝導体に関する研究も行われているが、カチオン種と比較して固体中での伝導が困難なアニオン種であるフッ化物イオンにおいて、PbSnF₄ 系材料と同程度のイオン伝導性を示す材料の開発は現実的には厳しく、還元耐性を有するフッ化物イオン伝導体の開発が望まれている。

化学的安定性を有し、フッ化物イオン伝導性を示すことが期待できる物質として、希土類オキシフッ化物 (ROF: R=希土類) があるが、その報告例が少ないことに加え、同じ組成であっても「酸化物イオンが伝導している」または「フッ化物イオンが伝導している」との異なる報告、また報告されているイオン伝導性も異なるなど、希土類オキシフッ化物におけるイオン伝導については未解明な点が多い。これは、例えばオキシフッ化ランタンの場合、正方晶系の α 相と菱面体晶系の β 相が存在しているためと思われる。既報の論文においても、オキシフッ化ランタンには α 相と β 相が存在し、そのフッ化物イオン伝導性は大きく異なることが既に報告されているが、測定前後の結晶相の確認もされず「本当に α 相や β 相の試料だったのか？」との疑念が残る。オキシフッ化ランタンを含む希土類オキシフッ化物は、その化学的安定性と高いフッ化物イオン伝導性の観点から、次世代フッ化物イオン伝導型全固体電池材料として有望視されるが、実用化のためには、それらのフッ化物イオン伝導についての基礎研究が不十分であり、その解明が必要であった。

2. 研究の目的

上記背景を鑑み、本研究では希土類オキシフッ化物の構造的および熱力学的特徴を詳細に調べ、さらには各結晶相を安定に保持する試料の合成条件の確立および、それらの相の真のフッ化物イオン伝導性を評価することを目的とした。相転移の起源および抑制方法については未だ報告例が無いことから、本相転移とそれに伴うイオン伝導性の大幅な変化の機構解明は、固体化学分野においても意義ある基礎的知見の発見につながるだけでなく、世界各国でしのぎを削っている次世代フッ化物イオン伝導型全固体電池開発に貢献できるものとなる。

3. 研究の方法

本研究では、希土類オキシフッ化物の構造的、熱力学的特徴とイオン伝導性との相関を明らかにすることを目的とし、オキシフッ化ランタン (LaOF) の相転移に関する知見を得た上で、他の希土類オキシフッ化物に関する構造的特性とそれらのイオン伝導性を明らかにした。なお、相転移の起源を調べるため、試料中のアニオン比 (O/F) を意図的に変化させた RO_{1-x}F_{1+2x} (R: 希土類) も合成した。ROF の構造的特徴を正確に評価するため、組成ずれを起こしにくい方法として固相反応法により試料を合成した。合成した試料の結晶相は粉末 X 線回折により同定し、伝導イオン種は、応募者のグループにて確立している直接的なイオン伝導の実証方法 (不可逆電極を用いた電気分解、改良型 Tubandt 電気分解) を適用した。

4. 研究成果

図 1 に合成した LaO_{1-x}F_{1+2x} (0 ≤ x ≤ 0.5) の XRD 測定結果を示す。x ≤ 0.4 の組成では、いずれも正方晶 α -LaOF 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 = 0.5 の組成では正方晶 α -LaOF 相に加え、LaF₃ 相の混相試料であった。 α -LaOF 相単相として得られた x ≤ 0.4 の試料の XRD パターンから格子体積を算出した結果、x の増加に伴い格子体積は単調に増加した。このことから、過剰な F⁻ イオンが LaOF の格子内に挿入されたことが示唆された。

相転移の有無を確認するため、 α -LaOF 相単相として得られた x ≤ 0.4 の試料の in-situ XRD 測定を行った。図 2 に LaOF (x = 0) の 800 から 300 の降温過程における XRD パターンを示す。600 以上では正方晶 α -LaOF 相であったが、500 以下では菱面体晶 β -LaOF 相であったことから、LaOF (x =

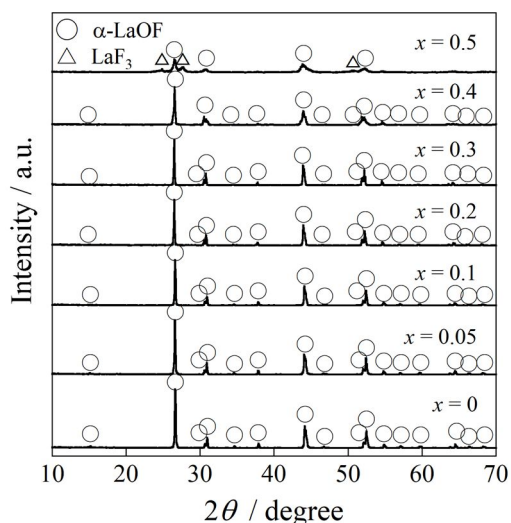


図 1 LaO_{1-x}F_{1+2x} (0 ≤ x ≤ 0.5) の XRD パターン

0) は、500 付近で α 相と β 相の相転移が起こることがわかった。また、LaOF の単相試料 ($x \leq 0.4$) の熱分析を行った結果、 $x \leq 0.05$ の試料では、500°C 付近で相転移を示す昇温時の吸熱ピーク、降温時の発熱ピークがそれぞれ観測され、かつそのピーク強度は x の増加とともに減少した。一方、 $x \geq 0.1$ の試料においては発熱および吸熱ピークが観測されなかったことから、LaOF の組成中の F 量を増加させることで α 相が安定化されるようになり、 $x \geq 0.1$ の組成において相転移が抑制できることがわかった。

図 3 に LaOF 単相試料の交流導電率の温度依存性を示す。相転移を示した $x \leq 0.05$ の試料では、500 付近での導電率の不連続性が認められたが、 $x \geq 0.1$ の試料の導電率は直線的な温度依存性を示した。また、LaOF 中の組成中の F 量を増加させることで導電率は向上し、LaO_{0.6}F_{1.8} において最大の導電率が得られた。

最大の導電率を示した LaO_{0.6}F_{1.8} の伝導イオン種は、試料焼結体を 3 枚重ねて Pt バルク電極で挟み、直流電圧を印加して強制的に伝導イオン種を移動させた後、各ペレットの重量変化を調べる改良型 Tubandt 電気分解により同定した。大気中 300 において直流電圧 10 V を 7 日間印加し電気分解を行った結果、理論通り、アノード側試料での重量増加およびカソード側試料の重量減少が認められたことから、LaO_{0.6}F_{1.8} の伝導イオン種はフッ化物イオンであることが明らかとなった。

アニオン比を変化させることにより相転移が制御できることが明らかとなったことから、LaOF の La³⁺サイトを低価数のカチオンで部分置換することでも同様に相転移が抑制できると考え、La_{1-x}Mg_xO_{1-0.5x}F (0 \leq x \leq 0.3) を合成した。

La_{1-x}Mg_xO_{1-0.5x}F (0 \leq x \leq 0.3) では、 $x \leq 0.2$ の試料は正方晶 LaOF 相単相であったが、 $x \geq 0.25$ の試料は正方晶 LaOF 相と MgO 相混相であった。以上の結果から、LaOF への Mg²⁺イオンの固溶限界は $x = 0.2$ であることが明らかになった。単相試料が得られた $x \leq 0.2$ の試料について熱分析を行った結果、 $x \leq 0.1$ の試料では相転移が観測されたが、 $x \geq 0.15$ の試料においては相転移が観測されず、LaOF の La³⁺サイトをイオン半径が小さい Mg²⁺イオンで部分置換することでも相転移が抑制できることが明らかとなった。

図 4 に単相試料が得られた $x \leq 0.2$ の試料の導電率の温度依存性を示す。相転移を示した $x \leq 0.1$ の試料では 500 ~ 600°C において導電率の不連続性が現れたのに対し、相転移が見られなかった $x \geq 0.15$ の試料では、測定したすべての温度範囲で直線的に導電率が変化した。また、Mg²⁺イオン添加量の増加に伴い導電率が向上し固溶限界組成である La_{0.8}Mg_{0.2}O_{0.9}F ($x = 0.2$) において最大の導電率が得られ、300°C において LaOF ($x = 0$) と比べ約 46 倍高い値を示した。なお、Mg²⁺以外にも Ca²⁺や Sr²⁺で部分

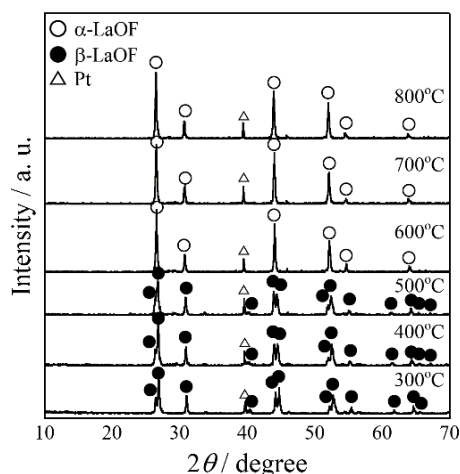


図 2 LaOF ($x = 0$) の 800°C から 300°C の降温過程におけるその場 XRD パターン

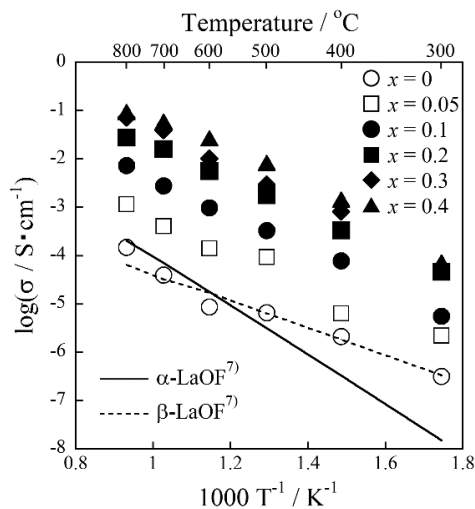


図 3 LaO_{1-x}F_{1+2x} (0 \leq x \leq 0.4) の交流導電率の温度依存性

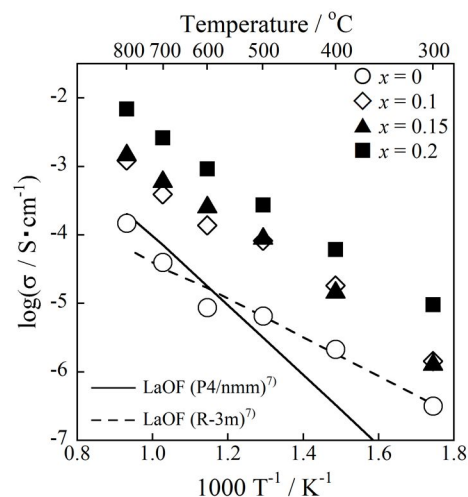


図 4 La_{1-x}Mg_xO_{1-0.5x}F (0 \leq x \leq 0.2) の導電率の温度依存性

置換した試料においても同様の結果が得られた。

LaOF においては、正方晶系の α 相と菱面体晶系の β 相が存在し、両構造間の相転移は種々の方法で制御できることが明らかとなった。そこで、一連の希土類オキシフッ化物 ROF ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}$) および組成中のアニオン比を F 過剰とした $\text{RO}_{1-y}\text{F}_{1+2y}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}$) を合成し、それらの結晶相とイオン伝導性を調べた。

ROF ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}$) の XRD パターンを示す。 $R = \text{La}$ の試料は正方晶、 $R = \text{Pr, Nd, Sm-Er}$ の試料では菱面体晶の ROF 相に帰属されるピークのみが観測され、単相であった。一方、 $R = \text{Tm, Yb}$ の試料は、菱面体晶 ROF 相と Tm_2O_3 、または斜方晶 ROF 相および Yb_2O_3 との混相であった。また、得られた試料の相転移の有無を確認するため熱分析測定を行った結果、すべての試料において $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の間に相転移が確認された。ROF ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}$) の 300°C における導電率を測定した結果、菱面体晶が得られた試料 ($R = \text{Pr, Nd, Sm-Yb}$) においては、希土類元素の原子番号の増加に伴い導電率が増加した。これは、希土類元素の原子番号の増加に伴う格子体積の縮小により、構造中の F-F 間距離が縮小し F⁻イオンが伝導しやすくなったためと考えられる。斜方晶が生成した $R = \text{Yb}$ においては、導電率の大幅な低下が認められた。

組成中のアニオン比を F 過剰とした $\text{RO}_{1-y}\text{F}_{1+2y}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}; 0 \leq y \leq 0.4$) の XRD 測定の結果、 $R = \text{La}$ の試料は組成中のアニオン比にかかわらず正方晶 ROF の単相であった。 $R = \text{Pr}$ の試料では、 $y = 0$ では菱面体晶 ROF 単相であったが、 $y \geq 0.1$ では正方晶 ROF 単相として得られ、組成中のアニオン比を F 過剰とすることで相転移が認められた。一方、 $R = \text{Nd, Sm, Eu}$ の試料では $y \leq 0.1$ の場合、菱面体晶 ROF 相が主相として得られたものの、 $y \geq 0.2$ では斜方晶 ROF 相が主相として得られ、F 過剰組成で得られる結晶相が異なることがわかった。さらに、 $R = \text{Gd-Yb}$ の試料では $y \leq 0.2$ の場合、菱面体晶 ROF 相が主相として得られたものの、 $y \geq 0.3$ では斜方晶 ROF 相が主相として得られた。これらの試料の熱分析の結果、 $R = \text{La, Pr}$ の試料では、組成中の F 量の増加に伴い徐々に正方晶が安定化され、 $y \geq 0.1$ の組成で完全に相転移が抑制されることがわかった。同様に、F 過剰組成において斜方晶となった $R = \text{Nd, Sm, Eu}$ の試料では、組成中の F 量の増加に伴い徐々に斜方晶が安定化され、 $y \geq 0.2$ の組成で完全に相転移が抑制されることがわかった。一方、F 過剰組成において斜方晶となった $R = \text{Gd-Yb}$ の試料においては、菱面体晶が主相として得られた試料 ($y \leq 0.1$) では相転移が認められたのに対し、斜方晶が主相として得られた試料 ($y \geq 0.2$) では相転移は確認されなかった。以上のことから、いずれの希土類においても、生成相は異なるが、 y の増加とともに相転移が抑制されることが明らかとなった。 $\text{RO}_{1-y}\text{F}_{1+2y}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Yb}; 0 \leq y \leq 0.4$) の導電率測定の結果、正方晶が主相として得られた試料において比較的高い導電率を示すことがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Momai Mizuki, Tamura Shinji, Imanaka Nobuhito	4. 巻 49
2. 論文標題 Fluoride ion conducting behavior in nonstoichiometric lanthanum oxyfluoride	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 1502 ~ 1506
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2022.10.079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 百相瑞貴、石村崇人、田村真治、今中信人
2. 発表標題 フッ化セリウムを母体とするフッ化物イオン伝導体の開発
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 百相瑞貴、田村真治、今中信人
2. 発表標題 オキシフッ化ランタンのフッ化物イオン伝導特性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------