

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750208

研究課題名 (和文) 高価数イオンを伝導種とする固体電解質の開発

研究課題名 (英文) Studies on High-valent Cation Conducting Solid Electrolytes

研究代表者

田村 真治 (TAMURA SHINJI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：80379122

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、新規な4価イオン伝導体の開発を目指し、これまでに申請者らが開発に成功した Zr^{4+} 、 Hf^{4+} イオンに加え、価数変化を起こしやすい、または共有結合性が強い4価イオン種である Ti^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} イオンを伝導種とする新規な固体電解質の開発に成功した。本研究の成果により、結晶構造および構成元素を適切に選択することで様々な4価イオン種が固体中を伝導できることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：

We have developed novel solid electrolytes in which high-valent tetravalent cation conducts. In this study, we have succeeded in demonstrating such Ti^{4+} , Ge^{4+} , and Sn^{4+} , which were believed to be inappropriate candidate for migrating species in solids due to their easy valence change and/or covalent character, by selecting the crystal structure and its constituents.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

キーワード：イオン伝導、固体電解質、ナシコン型構造、4価イオン

1. 研究開始当初の背景

固体中をイオンが伝導する『固体電解質』に関する研究は1890年頃から行われているにも関わらず、1995年までの100年間に発見された固体中の伝導イオン種は11種類の1価イオンと10種類の2価イオンの計21種類のみであった。さらに、20世紀末の固体電解質分野における研究は、新しい伝導イオン種の発見よりむしろデバイスへの応用に関する研究が主流であり、特に近年はエネルギー

問題や環境問題が大きく取り沙汰され、これらの問題を解決することを目的とした新規物質の開発が活発に行われてきている。しかし、依然として21種類のイオン種しか発見されていなかったことに加え、それらの多くは反応性に富む1価や2価イオンであったことから、安定な化合物が少なく、デバイスへ応用された材料はほとんど無い。このような現状を鑑みると、新しい材料の探索が必要であるにも関わらず、世界的に見ても新規伝導

イオン種の探索に関しては停滞の感は否めない。

これに対し、申請者らは 1995 年に世界で初めて固体中の 3 価イオン伝導を実証して以来、様々な 3 価イオン伝導体の開発に成功している。これらの業績により固体中のイオン伝導が発見されて以来 100 年経過して初めて 3 価イオンまでが固体中を伝導できることが明らかとなった。また、3 価イオン伝導体の一部は実用レベルのイオン導電率が得られており、これにより電気化学デバイスに利用できる材料の選択肢が広がっている。

一方、4 価イオンについては近年になってジルコニウムイオン (Zr^{4+}) が固体中を伝導することが判明したが、ジルコニウムイオン以外の 4 価イオン (ハフニウムイオン (Hf^{4+}) やチタンイオン (Ti^{4+}) など) も固体中を伝導するののかについては全く調べられていなかった。

2. 研究の目的

このような背景の下、本研究では Zr^{4+} や Hf^{4+} イオン以外の 4 価イオンを伝導種とする新規な 4 価イオン伝導体の開発を目的とした。しかしながら、 Zr^{4+} や Hf^{4+} イオン以外の 4 価イオンはいずれも、価数変化を起しやすいため、または共有結合性が強いことから、固体中を伝導することが困難であることから、結晶構造およびその構成元素を厳選することで、他の 4 価イオンが固体中を伝導できるか否かを調べた。

3. 研究の方法

Ti^{4+} イオン伝導体 ($Ti(Nb_{1-x}W_x)_{5(5+x)}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)) は、化学量論量の TiO_2 (アナターゼ型)、 Nb_2O_5 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 及び WO_3 を、遊星型ボールミルを用いて 3 時間混合し、空気中 $600^\circ C$ で 6 時間仮焼した後、ペレット状に加圧成型し、空気流通下、 $1000^\circ C$ で 12 時間、続いて $1200^\circ C$ で 12 時間焼成することで得た。

Ge^{4+} イオン伝導体 ($Ge_{1+x/4}Nb_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.3$)) は、 $GeCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ の各エタノール溶液と $(NH_4)_2HPO_4$ の硝酸溶液を化学量論比で混合し、 $130^\circ C$ で 24 時間攪拌後、溶媒を留去し、得られた粉末を $600^\circ C$ で 6 時間仮焼した後、試料粉末をペレット状に加圧成型し、空気中 $1100^\circ C$ で焼成することにより得た。

Sn^{4+} イオン伝導体 ($Sn(Nb_{1-x}W_x)_{5(5+x)}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)) は、化学量論量の SnO_2 、 Nb_2O_5 、 $(NH_4)_2HPO_4$ および WO_3 を、遊星型ボールミルを用いて 3 時間混合し、空気中 $600^\circ C$ で 6 時間仮焼した後、ペレット状に加圧成型し、空気流通下、 $1200^\circ C$ で 12 時間、さらに $1200^\circ C$ で 12 時間焼成することで得た。

試料の同定は粉末 X 線回折 (XRD) 測定により行い、導電率は焼結体表面に Pt スパッタを施した後、交流インピーダンス法を用いて測定した。また、試料の電子伝導性を検討するため、種々の酸素分圧下における交流導電率を測定した。さらに、伝導イオン種を直接同定するため、焼結体に分解電圧以上の電圧を印加し、直流電気分解を行った。電気分解後の試料断面における構成元素の分布を、電子線マイクロアナライザ (EPMA) またはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて調べた。

4. 研究成果

(1) $Ti(Nb_{1-x}W_x)_{5(5+x)}(PO_4)_3$ の XRD 測定から、 $x \leq 0.2$ の組成では NASICON 型構造に帰属されるピークのみが観測されたが、 $x > 0.2$ の組成では不純物相として $Ti_2P_2O_7$ 及び WO_3 に帰属されるピークも確認された。また、XRD パターンから NASICON 型相の格子体積を算出した結果 (図 1)、 $x \leq 0.2$ の単相領域では W 置換量 (x) の増加に伴い格子体積が減少したのに対し、 $x > 0.2$ の混相領域では格子体積は一定であり、さらなる減少は見られなかった。以上の結果から、 $TiNb(PO_4)_3$ の Nb^{5+} イオン (0.078 nm) サイトへの W^{6+} イオン (0.074 nm) の固溶限界は $x = 0.2$ であることがわかった。

また、図 1 に $Ti(Nb_{1-x}W_x)_{5(5+x)}(PO_4)_3$ ($x = 0-0.3$) の $800^\circ C$ における導電率の組成依存性も同時に示す。単相領域 ($x \leq 0.2$) では W 置換量 (x) の増加に伴い導電率は向上し、固溶限界組成である $Ti(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5.0/5.2}(PO_4)_3$ ($x = 0.2$) において最大の導電率 ($\sigma = 3.65 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) が得られ、母体である $TiNb(PO_4)_3$ と比較して約 2.2 倍高い値を示した。これは、より高価数の W^{6+} イオンが Nb^{5+} イオンサイト

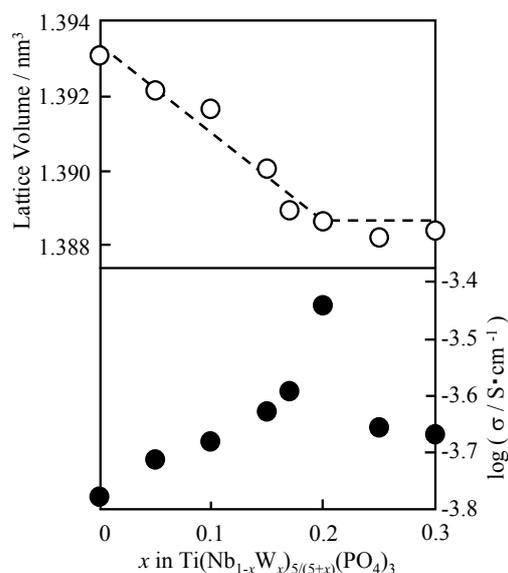


図 1 $Ti(Nb_{1-x}W_x)_{5(5+x)}(PO_4)_3$ の格子体積および $800^\circ C$ における導電率の組成依存性

を部分置換したことにより、 Ti^{4+} イオンと周囲の O^{2-} イオンとの静電的相互作用が低減されたためと考えられる。一方、混相領域 ($x > 0.2$) においては W 置換量 (x) の増加に伴い導電率は減少したが、これは不純物相が Ti^{4+} 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 $\text{Ti}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5.0/5.2}(\text{PO}_4)_3$ に対して、 800°C における交流導電率の酸素分圧 (P_{O_2}) 依存性を調べたところ、 $\text{P}_{\text{O}_2} < 10^{-11}$ Pa において Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元されたことによる電子伝導性が発現したため導電率は増加したが、 $\text{P}_{\text{O}_2} \geq 10^{-11}$ Pa では電子伝導性は発現せず、交流導電率は一定であった。また、空気雰囲気下 ($\text{P}_{\text{O}_2} = 10^4$ Pa) におけるイオン輸率は 0.99 であったことから、 $\text{P}_{\text{O}_2} \geq 10^{-11}$ Pa においてはイオン伝導が支配的であることが明らかになった。そこで、 $\text{Ti}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5.0/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種を直接同定するため、空气中 800°C において分解電圧 (1.2 V) 以上の直流電圧 (4 V) を印加し、電気分解を行った。電解後の試料断面について EPMA により線分析を行った結果、Nb、P、W は試料中均一に分布していたのに対し、Ti のみがカソード側表面近傍に偏在していた。このことは試料中を Ti^{4+} イオンのみがアノード側からカソード側に移動したことを示しており、 $\text{Ti}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5.0/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種は Ti^{4+} イオンであることが明らかになった。

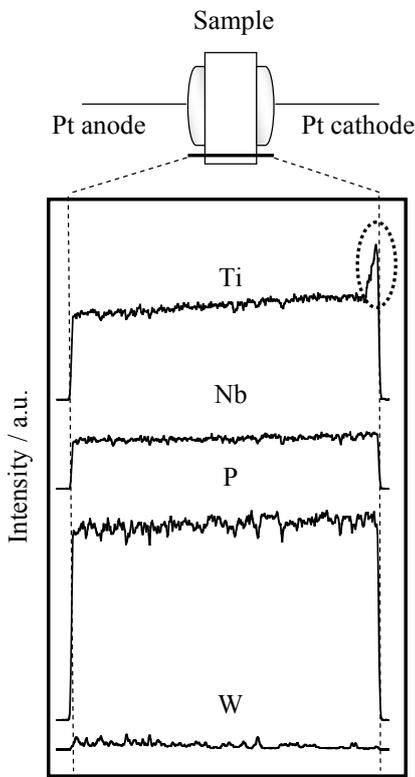


図 2 $\text{Ti}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5.0/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の電気分解後の試料断面 EPMA 線分析結果

(2) $\text{Ge}_{1+x/4}\text{NbP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ の XRD 測定結果より、 $x \leq 0.1$ の組成では NASICON 型構造に帰属されるピークのみが観測されたのに対し、 $x > 0.1$ の組成では不純物相として GeP_2O_7 と SiO_2 の生成が認められた。また、XRD パターンから NASICON 型相の格子体積を算出した結果 (図 3)、 $x \leq 0.1$ の単相領域では Si 置換量 (x) の増加に伴い格子体積が増加したのに対し、 $x > 0.1$ の混相領域では格子体積の更なる増加は見られなかった。以上の結果から、 $\text{GeNb}(\text{PO}_4)_3$ の P^{5+} イオン (0.031 nm) サイトへの Si^{4+} イオン (0.040 nm) の固溶限界は $x = 0.1$ であることがわかった。

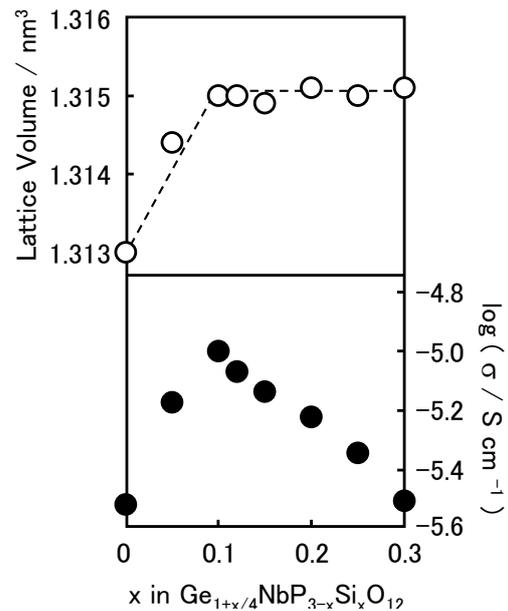


図 3 $\text{Ge}_{1+x/4}\text{NbP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ の格子体積および 600°C における導電率の組成依存性

図 3 に $\text{Ge}_{1+x/4}\text{NbP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ の 600°C における導電率の組成依存性を示す。単相領域 ($x \leq 0.1$) では Si 置換量 (x) の増加に伴い導電率は向上し、固溶限界組成である $\text{Ge}_{41/40}\text{NbP}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$) において最大の導電率 ($\sigma = 1.00 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) が得られ、母体である $\text{GeNb}(\text{PO}_4)_3$ と比較して約 2.5 倍高い値を示した。これは、よりイオン半径の大きい Si^{4+} イオンが P^{5+} イオンサイトに部分置換したことにより、 Ge^{4+} イオンの伝導経路が拡大したためと考えられる。一方、混相領域 ($x > 0.1$) においては Si 置換量 (x) の増加に伴い導電率が減少したが、これは不純物相である GeP_2O_7 と SiO_2 が Ge^{4+} イオン伝導を阻害したためと考えられる。なお、 $\text{Ge}_{41/40}\text{NbP}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$) の伝導イオン種は、直流電気分解法により Ge^{4+} イオンであることを確認した。

(3) $\text{Sn}(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)_{5/(5+x)}(\text{PO}_4)_3$ の XRD 測定から、 $x \leq 0.35$ の組成では NASICON 型構造に帰属されるピークのみが観測されたが、 $x > 0.35$ の組成では不純物相として SnP_2O_7 に帰属されるピークも確認された。また、XRD パターンから NASICON 型相の格子体積を算出した結果 (図 4)、 $x \leq 0.35$ の単相領域においては W 置換量 (x) の増加に伴い格子体積が単調に減少したのに対し、 $x > 0.35$ の混相領域では格子体積は一定であり、さらなる減少は見られなかった。以上の結果から、 $\text{SnNb}(\text{PO}_4)_3$ の Nb^{5+} イオン (0.078 nm) サイトへの W^{6+} イオン (0.074 nm) の固溶限界は $x = 0.35$ であることがわかった。

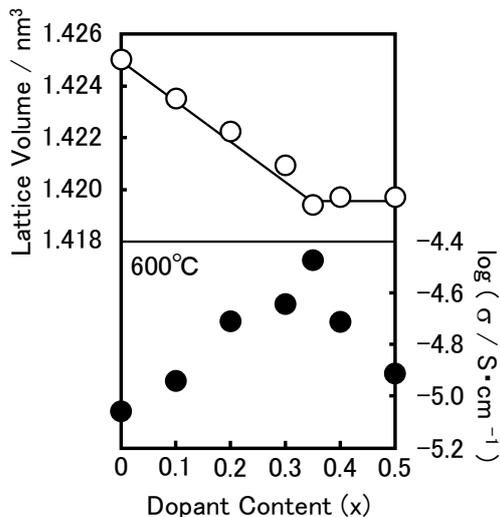


図 4 $\text{Sn}(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)_{5/(5+x)}(\text{PO}_4)_3$ の格子体積および 600°C における導電率の組成依存性

図 4 に $\text{Sn}(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)_{5/(5+x)}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の 600 °C における導電率の組成依存性を示す。NASICON 型構造単相が得られた領域 ($x \leq 0.35$) では W 置換量 (x) の増加に従い導電率は向上し、固溶限界組成である $\text{Sn}(\text{Nb}_{0.65}\text{W}_{0.35})_{5/5.35}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.35$) において最大の導電率が得られた。これは、より高価数の W^{6+} イオンが Nb^{5+} イオンサイトを部分置換したことにより、 Sn^{4+} イオンと周囲の O^{2-} イオンとの間に働く静電的相互作用が低減されたためと考えられる。一方、混相領域 ($x > 0.35$) においては W 置換量 (x) の増加に伴い導電率は減少したが、これは不純物相である SnP_2O_7 が Sn^{4+} イオンの伝導を阻害したためと考えられる。

Sn は 4 価以外に 2 価も取ることが知られていることから、価数変化による電子伝導性発現の可能性を検討した。最大の導電率を示した $\text{Sn}(\text{Nb}_{0.65}\text{W}_{0.35})_{5/5.35}(\text{PO}_4)_3$ に対して、600 °C における導電率の酸素分圧 (P_{O_2}) 依存性を調

べたところ、 $P_{\text{O}_2} < 10^{-13}$ Pa の強い還元雰囲気下においては、 Sn^{4+} イオンの価数変化に伴う電子伝導性が発現したが、 $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-13}$ Pa の領域では電子伝導性は発現せず、導電率は一定であり、イオン伝導が支配的 (イオン輸率: 99%) であることがわかった。空气中 800 °C において $\text{Sn}(\text{Nb}_{0.65}\text{W}_{0.35})_{5/5.35}(\text{PO}_4)_3$ の直流電気分解を行った結果、 $\text{Sn}(\text{Nb}_{0.65}\text{W}_{0.35})_{5/5.35}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種は Sn^{4+} イオンであることが明らかになった。

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) (全て査読有り)

1. N. Nunotani, M. Sawada, S. Tamura, and N. Imanaka, Enhancement of Hf^{4+} Ion Conductivity in a NASICON-Type Solid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 415-418 (2010).
2. N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, A Discovery of Tetravalent Ge^{4+} Ion Conduction in Solids, *Chem. Lett.*, 38, 658-659 (2009).
3. N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, First Discovery of Tetravalent Ti^{4+} Ion Conduction in a Solid, *Chem. Mater.*, 21, 579-581 (2009).
4. S. Tamura, T. Itano, N. Nunotani, and N. Imanaka, Highly Zr^{4+} Ion Conducting Solid Electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12, F5-F7 (2009).

[学会発表] (計 10 件)

1. 布谷直義、田村真治、今中信人、4 価のスズイオンを伝導種とする新規な固体電解質、電気化学会第 78 回大会、2011. 3. 30、神奈川県 (横浜市)
2. 布谷直義、田村真治、今中信人、四価のハフニウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質、第 36 回固体イオニクス討論会、2010. 11. 26、宮城県 (仙台市)
3. 布谷直義、田村真治、今中信人、4 価のゲルマニウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質、第 35 回固体イオニクス討論会、2009. 12. 9、大阪府 (大阪市)
4. 片山寛一、田村真治、今中信人、ビスマスイオンを伝導種とする新規な固体電解質、第 35 回固体イオニクス討論会、2009. 12. 9、大阪府 (大阪市)
5. 布谷直義、田村真治、今中信人、4 価のゲルマニウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質、2009 年電気化学秋季大会、2009. 9. 10、東京都 (小金井市)
6. S. Tamura, Sudarto, and N. Imanaka,

Trivalent Rare Earth Ion Conduction in NASICON-type Solids, 17th Conference on Solid State Ionics, 2009.7.1, Toronto, Canada

7. H. Katayama, S. Tamura, and N. Imanaka, New Bismuth Ion Conducting Solid Electrolytes, 17th Conference on Solid State Ionics, 2009.7.1, Toronto, Canada
8. N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, Tetravalent Ti^{4+} Ion Conduction in Solids, 17th Conference on Solid State Ionics, 2009.7.1, Toronto, Canada
9. 布谷直義、田村真治、今中信人、4 価のチタンイオンを伝導種とする新規な固体電解質、第 11 回化学電池材料研究会ミーティング、2009.6.9、東京都（千代田区）
10. 田村真治、Sudarto、今中信人、ナシコン型構造を有する希土類イオン伝導体、第 26 回希土類討論会、2009.5.28、北海道（札幌市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田村 真治 (TAMURA SHINJI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：80379122