

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750240

研究課題名（和文） アニオン伝導性層状無機化合物のイオン伝導性に関する基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental Research on Anion Conductive Layered Materials

研究代表者

宮崎 晃平 (MIYAZAKI KOHEI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10512783

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では次世代の電気化学的エネルギー変換デバイスに必要なアニオン伝導性無機固体電解質である層状複水酸化物（Layered double hydroxide: LDH）のイオン伝導性を向上させるため、イオン伝導メカニズムの解明を目指した。LDH 中の三価カチオンの組成比が増えるに従って直線的に伝導度が上昇するのではなく、限られた組成比においてのみ急激に伝導性向上が見られることが分かった。カチオン組成の変化に対して、LDH の形態や表面積にはほとんど変化が見られなかったことから、キャリア増加以外の効果が急激なイオン伝導性向上に寄与したと結論づけた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we investigated the mechanism of ion conduction of layered double hydroxides (LDHs) as a novel anion conductor for the next-generation electrochemical energy devices. LDHs with controlled cation ratios were synthesized by the co-precipitation method. Electrochemical impedance measurements showed that LDHs displayed a sharpened increase in ionic conductivity when the trivalent cation proportion was 0.33 ($M^{3+}/M^{2+} = 2$). Any change in LDH particle morphology and surface area was not observed, regardless of the change in cation ratios. We therefore concluded that some influences other than the increase in carrier density are predominant to determine the ion conductivities of LDHs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学（電気化学、無機化学）

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：イオン伝導体

1. 研究開始当初の背景

固体電解質を用いたアルカリ形燃料電池の構築実現のためには、新しい電解質の探索および開発が必要となる。新規電解質には（1）二酸化炭素の影響を受けず、（2）塩基性雰囲気下で安定であり、（3）高いイオン伝導性を有することが求められる。そこで本研究では、それらの特徴を有する無機化合物の一つである層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide: LDH）に着目した。

LDH はハイドロタルサイト化合物とも呼ばれる粘土化合物の一種である。LDH は金属水酸化物のホスト層と、アニオン種、水分子から構成される化合物である。最も一般的な LDH は二価と三価のカチオン種から構成され、組成式は $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][An^-]_{x/n} \cdot zH_2O$ で表される。カチオン種には $M^{II} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ など、そして $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$ などが報告されている。また、アニオン

種には $A^{n-} = OH^-, Cl^-, Br^-, OH^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ などが報告されている。LDH は気体吸着材料やイオン交換体として盛んに研究されてきた。しかし近年、OH⁻伝導性を有するとの報告がなされたため、アルカリ形燃料電池の電解質材料としての応用が期待されるようになった。さらに、LDH は二酸化炭素による劣化の影響がほとんどないと考えられる。その理由は、LDH は無機固体ゆえに、二酸化炭素存在下でもそれは吸着するのみで、キャリアである OH⁻とは直接反応しないと考えられるためである。また、その合成法は塩基条件下で行われるので、そもそも塩基性雰囲気での安定性も十分に保たれていると考えられる。

2. 研究の目的

新規アニオン伝導体として期待される LDH にも課題は存在している。それは OH⁻イオン伝導度の低さである。アルカリ形燃料電池用電解質として盛んに研究されている炭化水素系の高分子膜は伝導度数 10^{-1} mS cm^{-1} であるのに対し、LDH は $1 \times 10^{-3} \sim 1$ mS cm^{-1} 程度である。アルカリ形燃料電池の新しい固体電解質材料として LDH は非常に有用と考えられるが、この低いイオン伝導性を克服しない限り、応用化はありえない。そこで、高いイオン伝導度を有する LDH の開発が求められている。そのためには現在、その詳細が明らかとなっていないイオン伝導機構の解明が必要不可欠となる。

そこで本研究では、LDH のイオン伝導機構の解明を目指した。主に LDH を構成する三価金属カチオンの割合を変化させ、伝導度を交流インピーダンス法により測定し、カチオン割合と伝導度の相関性を系統的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

共沈法により MgAl-LDH を作製した。Mg(NO₃)₂ · 6H₂O と Al(NO₃)₃ · 9H₂O を所定の割合になるように超純水中に溶解させた (溶液 A)。また、NaOH と NaCO₃ 超純水中に溶解させて塩基性水溶液を作製した (溶液 B)。超純水に室温で pH を一定に保つように溶液 A と溶液 B を交互に滴下した結果、白いスラリーを得た。このスラリーを 100 °C で還流したのち、超純水で洗浄し、100 °C で常圧乾燥させた。得られた固体をメノウ乳鉢で粉碎し、篩にかけ、白色粉末を得た。

作製した白色粉末についてフーリエ変換赤外分光測定 (FTIR)、X 線回折測定 (XRD)、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) によりキャラクタリゼーションを行った。

この白色粉末に粘結剤としてポリテトラフルオロエチレンを加え、メノウ乳鉢でよく混練した。これを 20 MPa で 30 分間加圧し、

ペレット化した。このペレットの両面に金イオンスパッタを用いて金蒸着を行い、集電体とした。

作製したペレットを用いて二極式セルを構築した。そのセルを小型環境試験機に入れ、温度および湿度をコントロールしながら、交流インピーダンス測定を行った。

4. 研究成果

(1) LDH のキャラクタリゼーション

共沈法で作製された白色粉末の FTIR 測定結果よりいずれの Mg/Al 配合比においても炭酸イオンに由来する吸収が確認された (代表的な組成の FTIR 測定結果を図 1 に示す)。この結果から、これらの白色粉末には炭酸イオンが存在していることが分かった。

共沈法で得られた白色粉末 XRD パターンと、003 回折ピークの拡大図をそれぞれ図 2 および 3 に示す。いずれの場合も目的生成物である MgAl-LDH に帰属されるピークのみが確認された。不純物のピークは認められなかった。これらの結果から共沈法により炭酸アニオンが層間に存在する Mg-Al-CO₃-LDH が作製されたことが確認された。また、003 回折ピークを拡大すると、Al 比の増加に伴い高角度側にシフトしたことが確認された。これは三価カチオンである Al の量が増加したことによって、水酸化物層がより正に帯電し、静電相互作用によって水酸化物層とアニオン層の距離が縮んだことを表している。すなわち、MgAl-LDH に含まれる Al 比が制御されていることが示唆された。

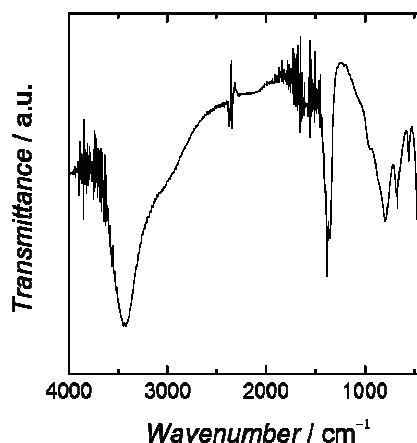


図 1. 共沈法で作製した LDH の FTIR スペクトル

また、ICP-AES の結果から、本研究で行った共沈法により出発母液の組成を反映した所定の Mg と Al 組成を有する MgAl-LDH が作製できたことを確認した。

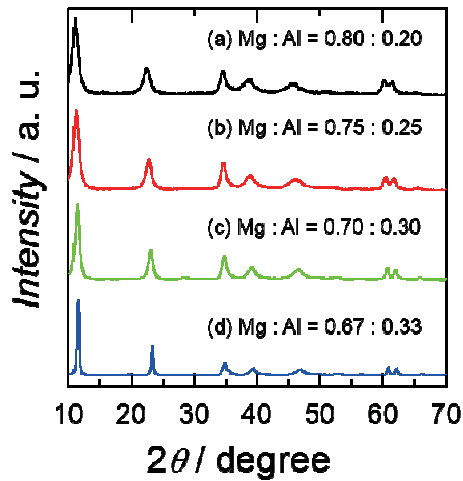


図2. 作製したLDHのXRD測定結果

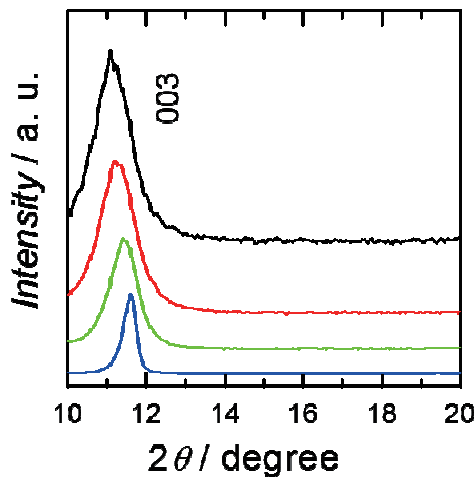


図3. 003回折付近の拡大図

続いて、作製したLDHペレットを用いて測定したNyquistプロットを図4に示す。いずれの場合においても高周波数側で一つの円弧成分、低周波数側にブロック電極の挙動が現れた。この円弧成分は温度依存性有しており、温度上昇とともに円弧の大きさが小さくなることを確認した。このことから円弧成分はイオン伝導に由来するものと考えられ、MgAl-LDHのイオン伝導抵抗に由来するものと帰属した。

Mg/Al比に対する、MgAl-LDHの伝導度をプロットしたグラフを図5に示す。Alの割合 $x = 0.33$ において伝導度が極大値を有することが確認された。層間アニオン量はイオン伝導度に比例するであろうという予測に反し、この二つには明確な線形関係がないことがわかった。

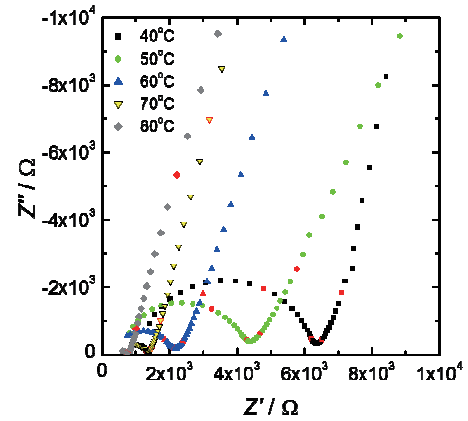


図4. 得られたLDHペレットを用いて測定したNyquistプロット

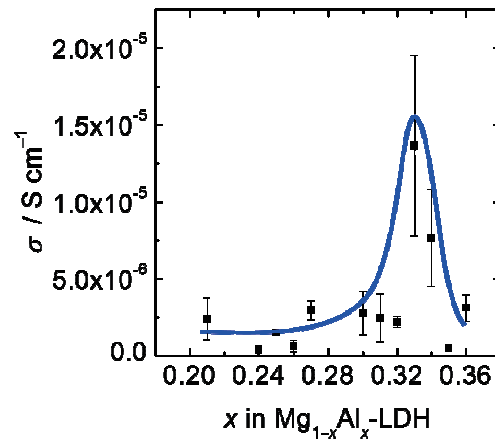


図5. イオン伝導度の組成依存性

Al割合 $x = 0.33$ における層間アニオン量は $x = 0.20$ の約1.6倍存在している。それに対し、イオン伝導度は約5倍も上昇している。また、 $x = 0.37$ においては低下している。アニオン量の増加に伴うキャリア密度の増加に由来するイオン伝導度の上昇としては、増加量が大きすぎることをわかる。このことから、キャリア密度増加以外の要因が伝導度増加に寄与していることが示唆された。

本研究で得られた成果は、新たなアニオン伝導体であるLDHのイオン伝導性向上のための設計指針となりうるものである。

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)

[学会発表] (計8件)

1. 麻田裕矢、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、層状複水酸化物のイオン伝導性に対するホスト層構造の影響、電気化学会第

- 80 回大会、2013/3/31、仙台
2. 麻田裕矢、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、ホスト層構成カチオンの異なる層状複水酸化物のイオン伝導挙動、第 38 回固体イオニクス討論会、2012/12/3、京都
 3. Y. Asada, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, Anisotropic Anion Conduction of MgAl-CO₃²⁻ Layered Double Hydroxides with Different Cation Ratios, ECS PRiME2012, 2012/10/08, Hawaii (USA)
 4. T. Abe and K. Miyazaki, (Invited) Aqueous Electrolyte-Based Metal-Air Batteries: Challenges for Rechargeable Zinc Electrodes and Reversible Air Electrodes, ECS PRiME2012, 2012/10/11, Hawaii (USA)
 5. 麻田裕矢、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、ホスト層構成カチオン比を制御した Mg-Al 系層状複水酸化物のアニオン伝導特性、電気化学会第 79 回大会、2012/03/31、浜松
 6. 宮崎晃平、奥垣智彦、西尾晃治、安部武志、須藤貢治、小谷幸成、中西真二、層状複水酸化物を用いた金属・空気二次電池空気極の電極特性、電気化学会第 79 回大会、2011/10/20、浜松
 7. 麻田裕矢、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、層状複水酸化物の合成とそのアニオン伝導性 –ホスト層構成カチオン比の影響–、第 37 回大会固体イオニクス討論会、2011/12/07、島根
 8. Y. Asada, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, Anion Conductivities of Mg-Al Layered Double Hydroxides with Different Cation Compositions, 220th ECS Meeting, 2011/10/10, Boston (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 晃平 (MIYAZAKI KOHEI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10512783