

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248058

研究課題名(和文) 実用領域のイオン伝導性を示す2価カチオン伝導性固体の創製

研究課題名(英文) Development of divalent cation conducting solids

研究代表者

今中 信人 (Imanaka, Nobuhito)

大阪大学・工学研究科 ・教授

研究者番号：30192503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規な2価イオン伝導性固体の創製を目的とし、伝導2価イオン種としてイオン半径および電気陰性度ともに小さなMg²⁺、Ca²⁺、およびZn²⁺イオンを選択した。また、高いイオン伝導性を実現するために結晶構造には三次元網目構造のナシコン型構造を選択し、一連の(Hf_{1-x}Mx)₄/(4-x)Nb(P₄)₃ (M = Mg, Ca, Zn) に関して、そのイオン伝導性を評価した結果、いずれの試料においても以前に報告されている2価イオン伝導体と比較して高いイオン伝導性を示すことが明らかとなった。さらに、合成した試料中のM₂+イオン伝導を電気分解法により直接実証することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the divalent cation conducting solid electrolytes, (Hf_{1-x}Mx)₄/(4-x)Nb(P₄)₃ (M = divalent cations), showing high ion conductivity by strictly selecting the well-ordered three-dimensional network structure of NASICON type structure. As the conducting cation species (M), we focused on Mg²⁺ and Ca²⁺ and Zn²⁺, which have relatively small ionic size and low electronegativity among the divalent cations that should realize smooth ion migration even in rigid crystal lattice. All the solid electrolytes developed showed extraordinary high divalent M₂+ ion conductivity compared with those for the solids which have been reported, and their ion conducting properties were clearly demonstrated by the dc and ac conductivity measurement in various atmosphere whose oxygen partial pressure is widely varied, and dc electrolysis method. Furthermore, the quantitative M₂+ migration in each solid has also been demonstrated by modified Tubandt electrolysis method.

研究分野：無機材料化学

キーワード：固体電解質 2価イオン ナシコン型構造

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。

ところで、固体中におけるイオンの伝導性は伝導イオン種の価数に大きく依存し、高価数のイオンほど周囲の対イオンとの静電的相互作用が強くなるため、固体中の伝導は困難になる。例えば、固体中では 1 価イオン (Li^+ , Na^+ , F^- など) は室温でもよく伝導するが、2 価イオン (Mg^{2+} や O^{2-} など) は高温でのみ伝導する。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。そのため、2 価カチオンの中でも比較的イオン半径が小さい Mg^{2+} 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質量で 2 倍の電気量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も重要な研究となる。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期待されることから、 Li^+ イオン二次電池に代わる次世代電池 (ポストリチウムイオン電池) として Mg^{2+} イオン二次電池の開発が精力的に行われており、 Mg^{2+} イオンは現在最も注目を集めているイオンの一つである。

これまでに報告されている 2 価カチオン伝導体に関する研究例としては、 β'' -アルミナ構造や、 β -硫酸鉄 (III) 型構造中の 2 価カチオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) の伝導性に関する研究^{3, 4)}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、さらなる 2 価カチオン伝導性の向上が要求される。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。図 1 に示すように、 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いるため、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持つ固体電解質の開発が必須となる。歪みの少ない三次元網目構造の一つに、 β -硫酸鉄 (III) 型構造と類似の構造であるナシコン型構造 (図 1 参照) が知られているが、これまで、2 価カチオンを伝導イオン種とし、高い

イオン伝導性を示すナシコン型固体電解質は得られていない。

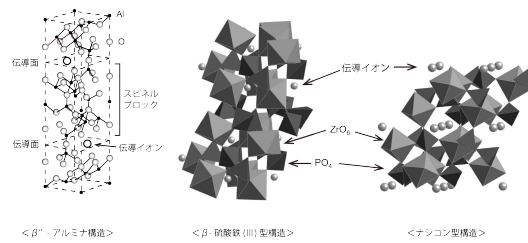


図 1 β'' -アルミナ構造、 β -硫酸鉄 (III) 型構造、およびナシコン型構造

2. 研究の目的

そこで本研究では、ナシコン型構造を始めとする等方的な三次元網目構造を有する 2 価カチオン伝導体の開発、およびそれらのイオン伝導性の評価を目指した。ところで、固体中でのイオン伝導は、母体の結晶構造、格子体積、伝導イオン種の価数やサイズに依存することはよく知られているが、伝導種の電気陰性度にも依存することが明らかとなっている。電気陰性度が小さい伝導イオン種は共有結合性よりも結合力の弱いイオン結合性が支配的となり、高いイオン伝導性を示すことが期待できる。そこで本研究では、伝導 2 価カチオン種として Mg^{2+} (イオン半径: 0.086 nm、電気陰性度: 1.31)、 Ca^{2+} (0.114 nm、1.00) のアルカリ土類金属イオン、および遷移金属の中で比較的 2 価の価数を安定にとる Zn^{2+} (0.088 nm、1.65) イオンを選択した。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成

$(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は、液相法により合成した。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HfCl_4 、 NbCl_5 の各エタノール溶液と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硝酸溶液を化学量論比で秤量し、130 °C で 24 時間攪拌した。その後、溶媒を留去して得られた粉末を、空气中 600 °C で 6 時間仮焼した後、空气中 1100 °C で 6 時間、1200 °C で 6 時間、1300 °C で 6 時間、1300 °C で 6 時間、1300 °C で 6 時間焼成することにより $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/4-2x}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ を得た。得られた試料はペレット状に加圧成型した後、空气中 1300 °C で 12 時間焼結した。

$(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ についても同様に、出発原料に $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の各硝酸水溶液、 HfCl_4 、 NbCl_5 の各エタノール溶液、及び $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 水溶液を用いた液相法により合成した。

$(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の各硝酸溶液および HfCl_4 、 NbCl_5 の各エタノール溶液を用いて合成した。カチオン比が化学量論比となるように各溶液を混合した後、130 °C で 24 時間攪拌した。その

後、130°C で溶媒を留去して得られた粉末を600°C 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°C で6時間焼成した後、1200°C で6時間焼成を5回繰り返すことにより $(\text{Ca}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ を得た。また、得られた焼成体はペレット状に加圧成型した後、空気流通下1200°C で12時間焼結した。

$(\text{Zn}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は、 ZnO 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の各硝酸溶液および HfCl_4 、 NbCl_5 の各エタノール溶液を用いて合成した。カチオン比が化学量論比となるように各溶液を混合した後、130°C で24時間攪拌した。その後、溶媒を留去して得られた粉末を600°C 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°C で6時間焼成した後、1200°C で6時間、さらに1300°C で6時間焼成を2回繰り返すことにより $(\text{Zn}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ を得た。

(2) 試料の同定および測定

試料の同定は粉末 X 線回折 (XRD) 測定により行い、試料の導電率は交流インピーダンス法により測定した。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。電解後の試料断面について、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で線分析を行うことにより、構成元素の分布を調べた。また、焼結体試料3枚を用いた Tubandt 電気分解により、試料中の2価イオン伝導を定量的に実証した。

4. 研究成果

(1) $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$

$(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の粉末 X 線回折 (XRD) 測定の結果、 $x \leq 0.10$ の試料において、NASICON 型構造に帰属される回折ピークのみが観測され、単相であることがわかった。一方、 $x > 0.10$ の試料においては、NASICON 型構造に加えて、 NbPO_5 に帰属される回折ピークも観測され、混相であった。

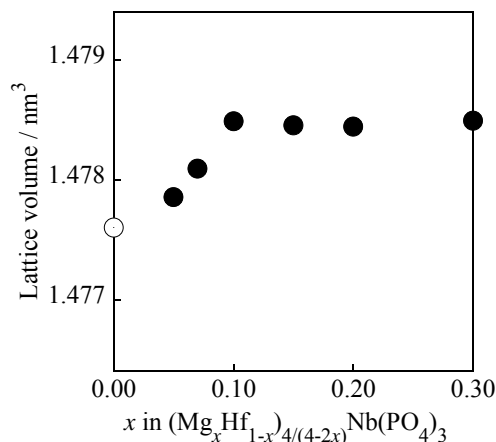


図 2 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の格子体積の組成依存性

図 2 に XRD パターンより算出した格子体積の組成依存性を示す。 $x \leq 0.10$ の単相領域において、 Mg^{2+} イオン添加量 (x) の増加に伴い格子体積の増加が確認された。これは Hf^{4+} イオン (イオン半径: 0.085 nm) サイトに、よりイオン半径の大きな Mg^{2+} イオン (イオン半径: 0.086 nm) が部分置換したためと考えられる。一方、 $x > 0.10$ の試料において更なる格子体積の増大は見られなかったことから、 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の Hf^{4+} イオンサイトへの Mg^{2+} イオンの固溶限界は $x = 0.10$ であることが明らかになった。

図 3 に $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の 600°C における導電率の組成依存性を示す。 $x \leq 0.10$ の単相領域において、 Mg^{2+} イオン添加量 (x) の増加に伴い導電率は増加し、固溶限界組成である $x = 0.10$ の試料において最大の導電率が得られた。一方、混相であった $x > 0.10$ の試料においては、 Mg^{2+} イオン添加量 (x) の増加に伴い導電率は減少した。これは、不純物相である NbPO_5 が Mg^{2+} イオン伝導を阻害したためと考えられる。

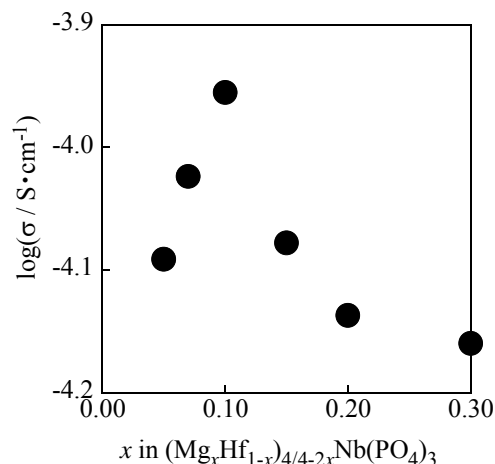


図 3 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の組成依存性

$(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種を同定するため、試料に分解電圧以上の直流電圧を印加することにより、強制的にカチオンを移動させる直流電気分解を行った。 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導種が Mg^{2+} イオンである場合、分解電圧以上の電圧を印加することにより、次のような反応が起こると考えられる。電気分解は、900°C、7日間、印加電圧 4 V の条件で行い、電気分解後の試料断面に対しエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による線分析を行い、断面の元素分布を調べた結果、 Hf 、 Nb 、及び P は試料全体に均一に分布していたのに対し、 Mg のみが試料カソード側表面近傍に偏在していることがわかった。このことは、試料中を Mg のみが移動していたことを示しており、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導種は Mg^{2+} イオンであることが明らかになった。

図 4 に、最大の導電率を示した $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 及び $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ の導電率と共に示す。400°C 以下の中低温領域において、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率は β -硫酸鉄 (III) 型構造を持つ $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 及び $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ の導電率と比較し、高い値を示した。これは、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーが 63.9 kJ mol^{-1} であり、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 及び $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ の活性化エネルギー (110 kJ mol^{-1} ³⁰⁾ 及び 92.0 kJ mol^{-1} ³⁴⁾) に比べ低いことから、中低温領域では、NASICON 形構造の歪みが β -硫酸鉄 (III) 型構造よりも小さく、格子中をイオンが伝導しやすくなった結果、高い導電率が得られたと考えられる。

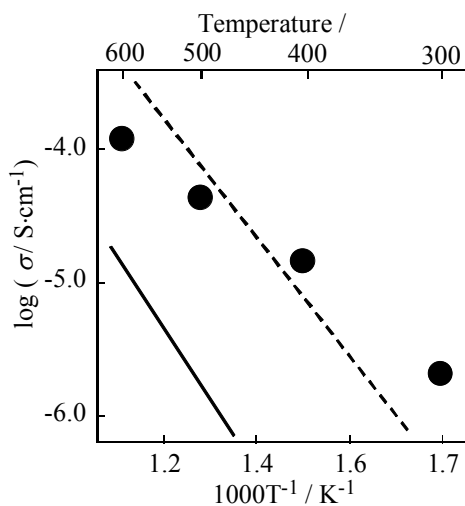


図 4 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ (●)、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (- -) 及び $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (· · ·) の導電率の温度依存性

(2) $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$

さらなる Mg^{2+} イオン伝導性の向上を目的に、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の Nb^{5+} イオンサイトをより高価数カチオンである W^{6+} イオンで部分置換することで、 Mg^{2+} イオンと O^{2-} イオンとの間に働く静電的相互作用を低減させた $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ を合成し、そのイオン伝導性を調べた。

$(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ の粉末 X 線回折 (XRD) 測定の結果、 $y \leq 0.20$ の試料において、NASICON 型構造に帰属される回折ピークのみが観測され、単相であることがわかった。一方、 $y > 0.20$ の試料においては、NASICON 型構造に加えて、 HfP_2O_7 に帰属される回折ピークも観測され、混相であった。さらに、XRD パターンより算出した格子体積の組成依存性から、 $y \leq 0.20$ の単相領域において、 W^{6+} イオン添加量 (y) の増加に伴い格

子体積の減少が確認された。これは Nb^{5+} イオン (イオン半径: 0.078 nm) サイトに、よりイオン半径の小さな W^{6+} イオン (イオン半径: 0.074 nm) が部分置換したためと考えられる。一方、 $y > 0.20$ の試料において更なる格子体積の増大は見られなかったことから、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ の Nb^{5+} イオンサイトへの W^{6+} イオンの固溶限界は $y = 0.20$ であることが明らかになった。また、 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の場合と同様、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ においても固溶限界組成である $y = 0.20$ の試料において最大の導電率が得られ、混相であった $y > 0.20$ の試料においては、 W^{6+} イオン添加量 (y) の増加に伴い導電率は減少した。これは、不純物相である HfP_2O_7 が Mg^{2+} イオン伝導を阻害したためと考えられる。

図 5 に、最大の導電率を示した $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を、 $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ 及び $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率と共に示す。 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の 600°C における導電率は、母体である $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ と比較して約 3.3 倍高い値を示した。これは、より高価数カチオンである W^{6+} イオンを導入したことで、 Mg^{2+} イオンと O^{2-} イオンとの間の静電的相互作用が低減されたためと考えられる。また、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは 62.7 kJ mol^{-1} となり、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の値 (63.9 kJ mol^{-1}) と比較してわずかに減少した。このことから、 W^{6+} イオンの導入により Mg^{2+} イオンと O^{2-} イオン間の静電的相互作用が低減し、格子中をイオン伝導しやすくなったと考えられる。一方、 β -硫酸鉄 (III) 型構造を持つ $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ と比べると、600°C 以下においては

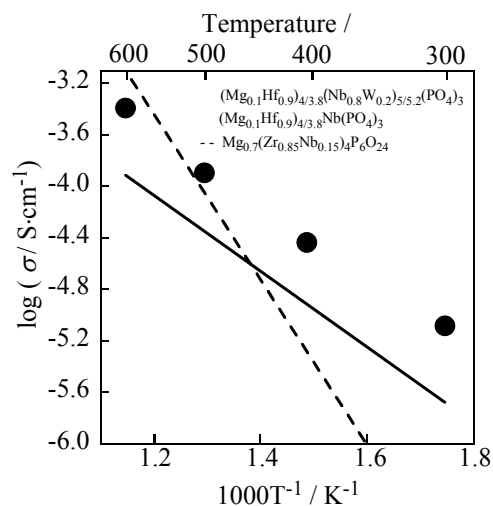


図 5 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 及び $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ の導電率の温度依存性

(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5/5.2}(PO₄)₃ の導電率は低い値を示したが、500°C 以下の中低温領域では Mg_{0.7}(Zr_{0.85}Nb_{0.15})₄P₆O₂₄ を超える導電率を示した。これは、NASICON 型構造を有する (Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO₄)₃ が β-硫酸鉄 (III) 型構造を有する Mg_{0.7}(Zr_{0.85}Nb_{0.15})₄P₆O₂₄ に比べ、伝導イオン種である Mg²⁺ イオンの量が少ないために 600°C 以上の温度域では導電率が低下するが、中低温領域では NASICON 形構造の歪みが β-硫酸鉄 (III) 型構造よりも小さく、かつ W⁶⁺ イオンの導入により Mg²⁺ イオンと O²⁻ イオン間の静電的相互作用が低減したため、格子中をイオンが伝導しやすくなり、高い導電率が得られたと考えられる。

(3) (Ca_xHf_{1-x})_{4/(4-2x)}Nb(PO₄)₃

上記の Mg²⁺ イオン伝導体と同様、(Ca_xHf_{1-x})_{4/(4-2x)}Nb(PO₄)₃ の XRD 測定結果から、 $x \leq 0.05$ の試料では NASICON 型単相試料が得られたが、 $x > 0.05$ の試料においては NASICON 型相と NbPO₅ との混相となることがわかった。 $x \leq 0.05$ の試料では Ca 添加量 (x) が増加するに従い格子体積は単調に増加し、かつ導電率も単調に増加し、固溶限界組成である $x = 0.05$ 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。これは、格子体積の増大に伴い伝導経路が拡大したことに加え、伝導イオン種である Ca²⁺ イオン濃度が増加したためと考えられる。一方、混相であった $x > 0.05$ 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 NbPO₅ が Ca²⁺ イオン伝導を阻害したためと考えられる。このことから、Hf⁴⁺ イオン (0.085 nm) サイトへの Ca²⁺ イオン (0.114 nm) の固溶限界は $x = 0.05$ であることが明らかになった。

最大の導電率を示した (Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ の導電率の温度依存性を、NASICON 型構造を有する CaZr₄(PO₄)₆ の導電率と併せて図 6 に示す。(Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ の 600°C における導

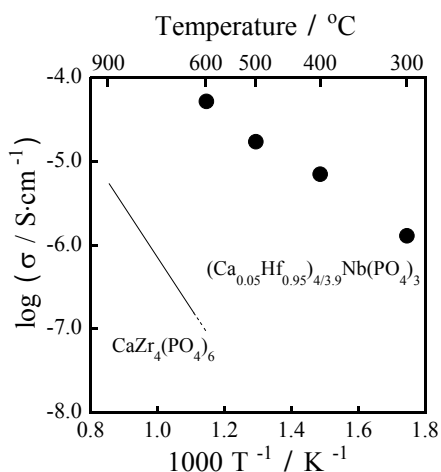


図 6 (Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ 及び CaZr₄(PO₄)₆ の導電率の温度依存性

電率は、CaZr₄(PO₄)₆ と比較して約 1400 倍高い値を示した。さらに、(Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ の活性化エネルギーは 55.8 kJ·mol⁻¹ であり、CaZr₄(PO₄)₆ (146 kJ·mol⁻¹) と比較して低いことがわかった。これは、NASICON 型構造を有する (Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ が CaZr₄(PO₄)₆ より多くの高価数カチオンで構成されており、伝導イオン種である Ca²⁺ イオンとアニ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。

なお、(Ca_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO₄)₃ の伝導イオン種が Ca²⁺ イオンのみであることは Mg²⁺ イオン伝導体と同様、種々の酸素分圧雰囲気中での交流および直流導電率測定、ならびに直流電気分解および Tubandt 電気分解により実証した。

(4) (Zn_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(PO₄)₃

(Zn_xHf_{1-x})_{4/4-2x}Nb(PO₄)₃ の XRD 測定を行った結果、 $x \leq 0.10$ の試料では NASICON 型単相試料が得られたのに対し、 $x > 0.10$ の試料においては不純物相として NbPO₅ が生成することがわかった。また、単相領域 ($x \leq 0.10$) においては Zn 添加量 (x) が増加するに従い導電率は増加し、固溶限界組成である $x = 0.10$ の試料において最大の導電率 ($\sigma = 2.67 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) が得られた。これは、格子体積の増大に伴い伝導経路が拡大したことに加え、伝導イオン種である Zn²⁺ イオンの濃度が増加したためと考えられる。一方、 $x > 0.10$ の混相試料においては、 $x = 0.10$ の試料と比較して導電率が低下した。これは、不純物相である NbPO₅ が Zn²⁺ イオン伝導を阻害したためと考えられる。

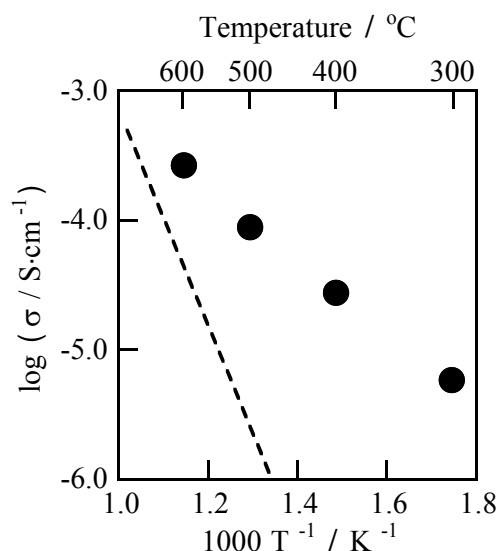


図 7 (Zn_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO₄)₃ () 及び ZnZr₄(PO₄)₆ (---) の導電率の温度依存性

図 7 に最大の導電率を示した $(\text{Zn}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を、 β -硫酸鉄 (III) 型構造を有する $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ¹⁾ の導電率とともに示す。 $(\text{Zn}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の 600°C における導電率は、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の 600°C における導電率と比較して約 6 倍 (500°C において約 39 倍) 高い値を示した。これは、NASICON 型構造を有する $(\text{Zn}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の格子歪みが β -硫酸鉄 (III) 型構造を有する $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ より小さいことから、中低温領域において格子中をイオンが伝導しやすくなったためと考えられる。

以上のように、本課題研究では、等方的なイオン伝導を実現するため、歪みの少ない三次元網目構造を有する NASICON 型構造を選択し、伝導イオン種にイオン半径が小さく、かつ電気陰性度も比較的小さい Mg^{2+} (イオン半径: 0.086 nm、電気陰性度: 1.31) Ca^{2+} (0.114 nm、1.00) Zn^{2+} (0.088 nm、1.65) イオンを選択した結果、合成したいずれの試料においても従来の試料と比較して、導電率が大幅に増大し、かつイオン伝導の活性化エネルギーも低下するが明らかとなった。

本研究により高いイオン伝導性を得るために必要となる指針: (1)歪みの少ない結晶構造、(2)等方的なイオン伝導経路、(3)高価数カチオンの存在、(4)小さな伝導イオン種、(5)小さな電気陰性度、が高いイオン伝導性を実現するためには重要であることが明らかとなった。

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 2 件)

Highly Conducting Divalent Mg^{2+} Cation Solid Electrolytes with Well-ordered Three-dimensional Network Structure, S. Tamura, M. Yamane, Y. Hoshino, and N. Imanaka, *J. Solid State Chem.*, 235, 7-11 (2016).

doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.008

Divalent Sr^{2+} Cation Conducting Solid Electrolyte with NASICON-type Structure, S. Tamura, Y. Okada, and N. Imanaka, *Electrochemistry*, 82, 830-832 (2014).

dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.82.830

〔学会発表〕(計 6 件)

Divalent Calcium Ion-conducting Novel Solid Electrolyte with Three-dimensional NASICON-type Structure, W. Lee, S. Tamura, and N. Imanaka, 9th Kyoto International Forum for Environment and Energy (9th KIFEE), 2017 年 3 月 7~10 日, Kyoto.

二価の亜鉛イオンを伝導種とする新規な

イオン伝導性固体, 吉川祐輔・田村真治・今中信人, 第 55 回日本セラミックス協会基礎科学討論会, 2017 年 1 月 12~13 日, 岡山.

二価の亜鉛イオンを伝導種とする新規な固体電解質, 吉川祐輔・田村真治・今中信人, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 2016 年 6 月 14~15 日, 東京.

二価のマグネシウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質, 山根愛未・田村真治・今中信人, 第 41 回固体イオニクス討論会, 2015 年 11 月 25~27 日, 札幌.

二価のマグネシウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質, 山根愛未・田村真治・今中信人, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27~28 日, 札幌.

二価のマグネシウムイオンを伝導種とする新規な固体電解質, 山根愛未・荒木謙一郎・田村真治・今中信人, 第 16 回化学電池材料研究会ミーティング, 2014 年 6 月 17~18 日, 東京.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今中 信人 (IMANAKA Nobuhito)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30192503

(2) 研究分担者

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

布谷 直義 (NUNOTANI Naoyoshi)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40715314