

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04659

研究課題名(和文) リジッドな結晶骨格を持ったフッ化物イオン伝導体の開発

研究課題名(英文) Exploration of novel fluoride anion conductors with rigid frameworks

研究代表者

岡 研吾 (Oka, Kengo)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：80602044

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)：新しいリジッドな結晶構造を持つイオン伝導体について研究を行った。主にPbやBiを含む化合物に着目した。酸フッ化物 $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$ は、フッ化物イオン伝導体として報告のある材料である。従来固相反応で合成されていたこの材料に対して、我々は酸化物 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ をベースとしたトポタクティックなフッ化反応により、低温かつ非常に短時間で合成可能なことを発見した。この特性は、高いフッ化物イオン伝導性に由来するものであることも実験的に確認できた。また、アパタイト型化合物 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ についても、フッ化物イオンの不定比性が存在しており、それに由来するフッ化物イオン伝導特性が期待できることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、安定かつ強固な酸化物骨格を持った化合物におけるフッ化物イオン伝導特性に着目して研究を行った。フッ化物イオン伝導体は、新しいフッ化物イオン二次電池に必要な材料として注目を集めている。従来は、フッ化物イオンのみをもつ化合物が正極材料として着目されていたが、フッ化物イオンの脱離吸収過程における化学的安定性に問題があった。本研究で見いだした $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$ および $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ は、安定な酸素骨格を持ち、フッ素の脱離吸収の繰り返しに関して安定である。PbやBiは6s孤立電子対を安定的に有する元素であり、その特性が安定なフッ化物イオンの保持に寄与している可能性が期待される。

研究成果の概要(英文)：Fluoride anion conductors with rigid frameworks were investigated. We focused mainly on compounds containing Pb and Bi. The oxyfluoride  $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  has been reported as a fluoride anion conductor. While this material has been conventionally synthesized by solid-phase reactions, we have found that it can be synthesized at low temperatures and in a very short time by a topotactic fluorination reaction based on the oxide  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . We have also experimentally confirmed that this property is due to the high fluoride anion conductivity. For the apatite-type compound  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ , it was also found that the fluoride ionic non-stoichiometry exists, and that the fluoride ionic conductivity is expected to derive from this non-stoichiometry.

研究分野：固体化学

キーワード：フッ化物イオン伝導体 複合アニオン化合物 酸フッ化物 ビスマス 鉛

### 1. 研究開始当初の背景

固体中を電子ではなくイオンが移動するイオン伝導体は、電池材料における固体電解質やセンサーとして大いに注目を集めている材料である。その一種にフッ化物イオンが伝導種となるフッ化物イオン伝導体が挙げられる。リチウムイオン二次電池と同様に、フッ化物イオンの脱離吸収を応用した二次電池は、高いエネルギー密度から新しい電池材料として注目されている。このフッ化物イオン電池の発展と実用化には、高いフッ化物イオン伝導性と化学的安定性を併せ持つを示す材料が不可欠である。

エネルギーを扱う電池材料は、取り回しの容易さと安全性という観点から、全固体で安定な二次電池を作製することが望まれている。そのためには、高いイオン伝導性を示す固体電解質が不可欠である。現在、固体のフッ化物イオン伝導体として最も性能の高い材料として知られているのが鉛とフッ素を含む  $\text{PbSnF}_4$  などの材料である。 $\text{PbSnF}_4$  は室温付近で  $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$  の伝導性を示し、金属レイヤー間に存在するフッ化物イオン位置の自由度の高さがイオン伝導性の起源であると解釈されている。フッ化物イオン伝導体フッ化物イオン伝導体については、40 年弱前に発見された  $\text{PbSnF}_4$  よりも高性能な材料は、未だ発見されていないのが現状であった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、新たな固体フッ化物イオン伝導体を探索するアプローチとして、アニオンサイトの複合化に着目した。二次電池に必応とされる固体電解質には、高いイオン伝導性に加えて、フッ化物イオンの伝導に対する安定性も要求される。そこで、本研究課題では、金属と酸化物イオンでリジッドな骨格を作りだし、その間隙をフッ化物イオンが安定的に伝導する物質の探索を試みた。また、 $\text{PbSnF}_4$  の高いフッ化物イオン伝導性から、Pb の持つ  $6s^2$  孤立電子対による立体障害効果が高いフッ化物イオン伝導特性実現の鍵となると着目し、 $6s^2$  孤立電子対を持つ Pb や Bi を含む酸フッ化物の合成およびイオン伝導特性の評価を試みた。そのようにして、新しいフッ化物イオン伝導体を得ることにより、高性能なフッ化物イオン伝導体合成の物質設計指針を得ることを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

フッ化物イオン伝導を担う上で、重要なのは構造中にイオン伝導の経路を持つことである。そこで、本研究では、層状の構造を持つ化合物として、層状酸フッ化物ペロブスカイト  $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  と  $\text{Bi}_3\text{SrO}_5\text{F}$  に着目して研究を行った。これらの化合物は、真空封管中での固相反応法で合成をした。得られた物質に対して、主に放射光粉末 X 線回折およびインピーダンス測定を行い、結晶構造とイオン伝導挙動を評価した。

### 4. 研究成果

$\text{Bi}_3\text{SrO}_5\text{F}$  は層状の結晶構造を持つことが報告されている化合物である。この結晶構造は  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  型構造と呼ばれる層状の化合物群と同様であることが報告されている。これまで知られている構造モデルでは、Bi と Sr がランダムに入り交じっているモデルが仮定されており、カチオンの秩序配列については実験的に明らかになっていない状況であった。そこで、本研究では、放射光粉末 X 線回折を行い、詳細に結晶構造を検討し、カチオンの秩序配列などが存在しないかを調べた。しかし、カチオンの秩序配列を示すような超格子反射は観測されず、Bi/Sr がランダムに入り交じっている構造モデルが正しいことが示された。さらに、その構造モデルを用いて、マキシマムエントロピー法で電子密度分布の描画を行ったところ、 $\text{Bi}_3\text{SrO}_5\text{F}$  にはアニオン層の間隙サイトに電子密度が存在するという結果が得られた (Fig. 1)。この結果は、 $\text{AFe}_2\text{O}_4$  の組成に対し、 $\text{Bi}_3\text{SrO}_5\text{F}$  では、アニオンが 12%程度過剰に存在するためであると考えられる。

アニオン層の間隙に過剰に入ったアニオンが存在することから、それがイオン伝導を担うことを期待して、インピーダンス測定を行った。しかし、その伝導率は 500 K でも  $9.26 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  と非常に低い値であり、期待していたイオン伝導は観測されなかった。

$\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  については、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 粉末を用いたトポタクティックなフッ化処理による、酸化物  $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  からの合成を試みた。PVDF を用いたトポタクティックなフッ化処理により、400 °C かつ 10 分間程度の短時間で、酸化物から酸フッ化物への構造変化

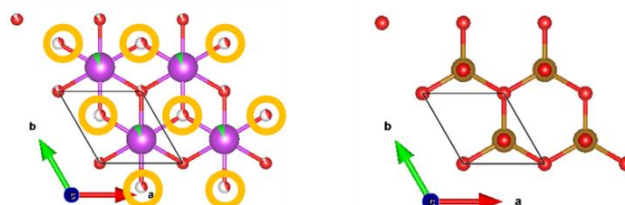


Fig. 1 (左)  $\text{Bi}_3\text{SrO}_5\text{F}$  の精密化した結晶構造。アニオンの存在する ab 面内の配置を示す図。紫および緑は Bi と Sr、赤は O/F を示す。オレンジで囲った部分の間隙サイトに電子密度が観測された。(右) 理想的な  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  構造の ab 面。カチオンは面内でアニオンに 3 隣接されており、間隙にアニオンは存在しない。

が起こることを確認した。さらに、XRD-DSC 装置を用いて、反応仮定を XRD の時間変化で追跡したところ、300 °C 程度まで加熱されたところで、反応が起こり始め、350 °C に上昇した直後には、ほぼ完了していることがわかった。また、さらに 350 °C で維持した場合、PVDF はすでに消費された状態であることから、空気中での加熱となるため、徐々に元の酸化物の構造へ戻っていくことがわかった (Fig. 2)。

非常に短時間で酸フッ化物への構造変化が起こったことから、高いフッ化物イオン伝導性が期待された。よって、試料片に対してインピーダンス測定を行った (Fig. 3)。見積もった試料片の伝導率は、300 K で、 $1.53 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$  と比較的低い抵抗値を示した。しかしながら、インピーダンスカーブの高周波領域に電極成分由来の立ち上がりが見られなかったことから、電子伝導の寄与も相当にあることが推察される。実際、合成した試料の色は黒く、V が 5 価ではなく、それよりも価数の低い状態であることが示唆された。

以上より、酸化物  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  に対して、PVDF を用いたトポタクティックなフッ化処理を行えば、623 K 程度の低温で、わずか 10 分で酸フッ化物  $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  が変化することを確認できた。固体における原子拡散を考えた場合、非常に短時間で反応が完了していることから、高いフッ化物イオンの移動度があることが推察される。しかし、反応時間および反応条件にたいして、得られた酸フッ化物  $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  の格子定数が変化することが確認され、フッ化物イオンの量に不定比性が存在することが明らかとなった。また、フッ化物イオンの不定比性に対応する V の 5 価からの還元のため、電子伝導の寄与も存在することが示唆された。

本研究課題では、6s 軌道に電子を持つ Bi に着目し、その 6s 孤立電子対を応用したフッ化物イオン伝導体の物質探索を行った。結果として、高いフッ化物イオンの伝導度が存在していることを示唆する振る舞いは得られたが、同時に電子伝導の寄与も存在することがわかった。これはフッ化物イオン量の不定比性由来と考えられる。よって、同様に、Bi や Pb を含む安定な層状の化合物もしくは低次元的な構造を持つ化合物に着目し、その間隙に対するトポタクティックなフッ化物イオンの脱離・伝導挙動に着目した材料探索を行えば、新しいフッ化物イオン伝導体を得られる可能性が見いだされた。

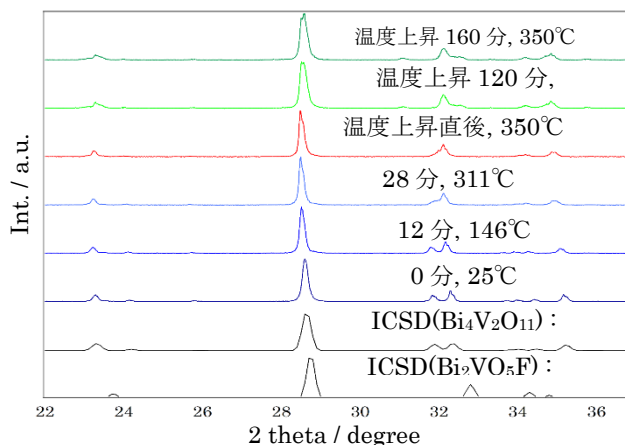


Fig. 2  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  に PVDF を加えた試料を 350 °C まで、加熱した際の粉末 XRD パターン時間変化。

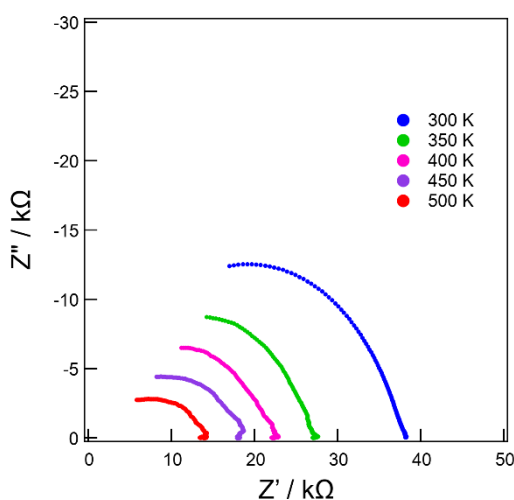


Fig. 3  $\text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}$  試料のインピーダンスカーブの温度変化。高周波領域での、虚数成分の立ち上がりが観測されず、電子伝導が寄与していることが示唆される結果となった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Oka Kengo, Ichibha Tom, Kato Daichi, Noda Yasuto, Tominaga Yusuke, Yamada Kosei, Iwasaki Mitsunobu, Noma Naoki, Hongo Kenta, Maezono Ryo, Reboredo Fernando A. | 4. 巻<br>51                  |
| 2. 論文標題<br>Anionic ordering in Pb <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> F <sub>2</sub> revisited by nuclear magnetic resonance and density functional theory       | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Dalton Transactions  | 6. 最初と最後の頁<br>15361 ~ 15369 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/d2dt00839d   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Oka Kengo, Takasu Miho, Nishiki Wataru, Nishikubo Takumi, Azuma Masaki, Noma Naoki, Iwasaki Mitsunobu  | 4. 巻<br>61                  |
| 2. 論文標題<br>Negative Thermal Expansion in Fluoroapatite Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F Enhanced by the Steric Effect of Pb <sup>2+</sup>               | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Inorganic Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>12552 ~ 12558 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.inorgchem.2c01300  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>OKA Kengo, NISHIKI Wataru, TAKASU Miho, NOMA Naoki, IWASAKI Mitsunobu  | 4. 巻<br>130                 |
| 2. 論文標題<br>Site preference of fluoride anion and potential ionic conductivity in fluorapatites A <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F (A = Pb, Ba, Sr)         | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>35 ~ 38       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2109/jcersj2.21092  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>OKA Kengo, NISHIKI Wataru, TAKASU Miho, NOMA Naoki, IWASAKI Mitsunobu  | 4. 巻<br>130                 |
| 2. 論文標題<br>Site preference of fluoride anion and potential ionic conductivity in fluorapatites A <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F (A = Pb, Sr, and Ba)     | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>35 ~ 38       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2109/jcersj2.21092  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                   |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>OKA Kengo  | 4. 巻<br>129             |
| 2. 論文標題<br>Exploring novel functional properties arose from anion order in mixed anion compounds | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>555 ~ 560 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2109/jcersj2.21070  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>K. Oka, Y. Nambu, M. Ochi, N. Hayashi, Y. Kusano, T. Aoyama, Y. Ishii, K. Kuroki, S. Mori, M. Takano, N. Noma, M. Iwasaki and H. Kageyama |
| 2. 発表標題<br>Spin reorientation in layered perovskite oxyfluoride Pb <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>2</sub>                        |
| 3. 学会等名<br>Adv. Materials Science 2023 (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>西木 渉・岡 研吾・岩崎 光伸                  |
| 2. 発表標題<br>アパタイト構造物質の組成制御における結晶構造解析とイオン伝導特性 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会関西支部第15回 学術講演会         |
| 4. 発表年<br>2021年                             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岡 研吾, 山田 幸生, 村本 翔生, 野間 直樹, 岩崎 光伸                  |
| 2. 発表標題<br>PbBiTi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Fにおける強誘電特性の発現 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム                            |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>岡 研吾, 西木 渉, 高須 美穂, 野間 直樹, 岩崎 光伸, 西久保 匠, 東 正樹 |
| 2. 発表標題<br>フッ化アバタイトPb5(V04)3Fにおける負熱膨張                   |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会2022年年会                            |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|         |         |