

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245043

研究課題名(和文) 固体中を伝導する高価数イオンに関する先駆的研究

研究課題名(英文) Studies on the high valent cation conducting solids

研究代表者

今中 信人 (IMANAKA, Nobuhito)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30192503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,700,000円、(間接経費) 10,110,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規な3価および4価イオン伝導性固体の創製を目的とし、3価イオン伝導体としてBi<sup>3+</sup>イオン伝導体を、4価イオン伝導体として、Hf<sup>4+</sup>イオン伝導体およびTe<sup>4+</sup>イオン伝導体を開発し、そのイオン伝導性を評価した。また、ナシコン型構造を有する一連のMNb(P<sub>04</sub>)<sub>3</sub> (M = Zr, Hf, Ti, Ge) に関して、そのイオン伝導性の比較および考察を行なった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the trivalent bismuth cation, tetravalent hafnium cation, and tetravalent tellurium cation conducting solids as the novel high valence cation conducting solid electrolytes, and their ion conducting properties were clearly demonstrated. Furthermore, Te<sup>4+</sup> cation conducting pathway has been also clarified by the Reitveld analysis. Moreover, the tetravalent ion conductivity in the NASICON type structure has been demonstrated to be influenced by both the size and electronegativity of conducting tetravalent cation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

キーワード：固体電解質 多価イオン 3価 4価 ナシコン型構造 二次元層状構造

## 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。これは、固体中での『静電的な相互作用の強さ』で理解できる。イオンが伝導する際には結晶構造中で作用している静電的な相互作用を断ち切る必要があるが、3 価以上の高価数カチオンではアニオンとの静電的な相互作用が強く(結合が強固)、固体中を伝導することが困難なためである。

これに対し申請者は、(1) 3 価カチオンが固体内を伝導することが可能であるか明らかにすること、(2) 固体内を伝導するのであれば 3 価カチオンが伝導する純粋なイオン伝導性固体を開発すること、の二点を起点として高価数イオン伝導体に関する研究を精力的に行ってきた。1995 年に世界で初めて固体中の 3 価カチオン伝導を実証した。以降、様々な 3 価カチオン伝導体の開発に成功しており、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を明らかにした。さらに申請者は、4 価カチオンについても 2000 年に初めて固体中の伝導を実証し、これまでに  $Zr^{4+}$ 、 $Hf^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$  の 4 種類のイオンが固体中を伝導できることを明らかにしている。

このように、固体中における 3 価以上の高価数カチオン伝導は実証されたが、そのイオン伝導性、特に 4 価カチオン伝導性は依然低く、3 価の  $Al^{3+}$  イオンを除いてこれまでに実用的なイオン伝導性を示す高価数カチオン伝導体は得られていない。さらに、3 価、4 価カチオン伝導体のイオン伝導性は  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  程度であり、実用的なイオン伝導性ではないが、従来から種々提唱されているイオン伝導機構からは推測できない高い値であった。つまり、3 価以上の高価数カチオンにおいてはこれまでに考えられていない『高いイオン伝導性を与える』要因が存在していることを意味しており、高価数カチオンが固体中を伝導できる要因を解明して初めて、固体中のイオン伝導を理解することが可能となることから、高価数カチオン伝導に関する系統的な研究が望まれる。

## 2. 研究の目的

このような背景の下、本研究では『実用レベルの高いイオン導電率』を示す高価数(3、4 価)カチオン伝導体の開発、さらには『固体中を伝導できるイオンの最高価数』を明らかにし、高価数カチオンの伝導を可能にしている要因の解明を可能とする知見を得ることを目的とした。しかしながら、古典的な『固体内』イオン伝導理論では、高価数カチオンの伝導は不可能と考えられていたため、高価数カチオン伝導体に関する報告例は、1 価、2

価イオン伝導体と比較すると極めて少ない。そのため、本研究の最終目標である高価数カチオンの伝導を可能にしている要因の解明には、質・量ともに充実したデータが必要となるため、本研究では、これまで申請者らが精力的に行ってきた 3 価、4 価カチオン伝導体に関する研究成果を踏まえた新しい高価数カチオン伝導体の開発を行った。

本研究では、3 価イオン伝導体として、 $Bi^{3+}$  イオン伝導体である  $(Bi_{0.05}Zr_{0.95})_{4+x}P_{3.95}TaP_{3-x}Si_xO_{12}$  を、4 価イオン伝導体として、 $Hf^{4+}$  イオン伝導体である  $Hf_{1-x/4}(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5/5.2}P_{3-x}W_xO_{12}$  および  $Te^{4+}$  イオン伝導体である  $Te_2MoO_7$  を開発し、そのイオン伝導性を評価した。さらに、NASICON 型構造を有する一連の  $MNb(PO_4)_3$  ( $M = Zr, Hf, Ti, Ge$ ) に関して、そのイオン伝導性の比較および考察を行なった。

## 3. 研究の方法

## (1) 試料の合成

$(Bi_{0.05}Zr_{0.95})_{4+x}P_{3.95}TaP_{3-x}Si_xO_{12}$  は、金属錯体重合法により合成した。化学量論比の  $Bi_2O_3$  及び  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  の硝酸溶液と  $Si(OC_2H_5)_4$  及び  $TaCl_5$  の各エタノール溶液をクエン酸水溶液(CA) (モル比:  $[CA] = 2\{[Bi^{3+}] + [Zr^{4+}] + [Ta^{5+}] + [P^{5+}] + [Si^{4+}]\}$ ) に加え、80 で 12 時間攪拌した。その後、 $(NH_4)_2HPO_4$  水溶液を滴下し、さらにエチレングリコール(EG) (モル比:  $[EG] = 4[CA]$ ) を加え、150 で 14 時間攪拌することでクエン酸とエチレングリコールの重合反応を行い、白色ゲルを得た。溶媒を蒸発させた後、350 で 6 時間自己燃焼させることで得た粉末を空気流通下 700 で 6 時間仮焼した。得られた粉末をペレット状に加圧成型し、空気流通下 1300 で 12 時間二回焼成した。得られた焼成体は、粉碎後再びペレット状に加圧成型した後、空気流通下 1300 で 12 時間焼結した。

$Hf_{1-x/4}(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5/5.2}P_{3-x}W_xO_{12}$  は、固相反応法により合成した。化学量論量の  $Hf(SO_4)_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$  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 °C で 6 時間仮焼した。その後、ペレット状に加圧成型し、空気中、1200 °C で 6 時間、さらに 1300 °C で 6 時間焼成することで  $Hf_{1-x/4}(Nb_{0.8}W_{0.2})_{5/5.2}P_{3-x}W_xO_{12}$  を得た。得られた試料を粉碎し、再びペレット状に加圧成型した後、空気中、1300 °C で 12 時間焼結した。

$Te_2MoO_7$  は、 $TeO_2$  および  $MoO_3$  をカチオン比が 1.8:1 となるように秤量、遊星型ボールミルにより 3 時間混合した後、ペレット状に加圧成型し、空気流通下 500 で 12 時間焼成することにより得た。

## (2) 試料の同定および測定

得られた試料の同定は粉末 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。

#### 4. 研究成果

##### (1) $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4+x/3.95}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$

$(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4+x/3.95}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  の XRD 測定結果を図 1 に示す。 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  は  $\beta$ -硫酸鉄型構造を有しているが、 $\text{Si}^{4+}$  イオンの添加により NASICON 型構造に帰属されるピークが確認され、 $x = 0.05$  および  $0.1$  の試料では NASICON 型構造単相となった。これは、歪んだ構造である  $\beta$ -硫酸鉄型構造にイオン半径の大きい  $\text{Si}^{4+}$  イオンが導入されることで歪みが緩和され、NASICON 型構造に変化したためと考えられる。一方、 $x > 0.1$  の試料では NASICON 型構造に加えて  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  に帰属されるピークも確認され、混相となることがわかった。また、各試料における NASICON 型構造の格子体積を算出した結果、 $x \leq 0.1$  の試料では Si 添加量が増加するに従い格子体積は単調に増大したが、 $x > 0.1$  の試料においては更なる格子の拡大は確認されなかったことから、 $\text{P}^{5+}$  イオン ( $0.031 \text{ nm}$ ) サイトへの  $\text{Si}^{4+}$

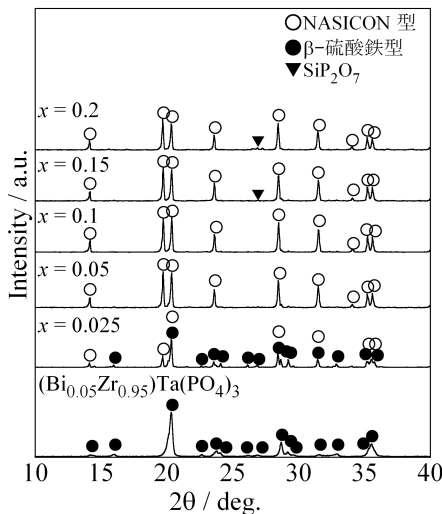


図 1  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4+x/3.95}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  の XRD パターン

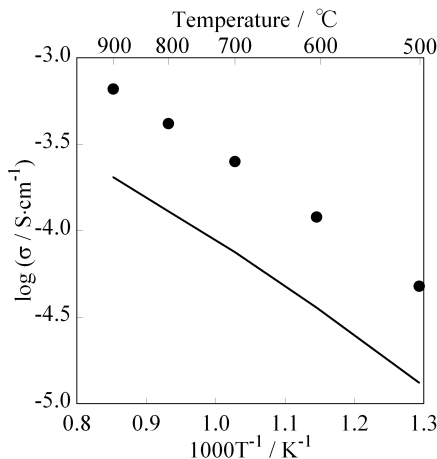


図 2  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4+x/3.95}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  の導電率の温度依存性 (図中の実線は、母体である  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  の導電率)

イオン ( $0.040 \text{ nm}$ ) の固溶限界組成は  $x = 0.1$  であることが明らかになった。

$(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4+x/3.95}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  の導電率を測定した結果、固溶限界組成である  $x = 0.1$  の試料において最大の導電率 ( $900$  において  $6.61 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) が得られた。図 2 に  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4.1/3.95}\text{TaP}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1$ ) の導電率の温度依存性を、母体である  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  の導電率とともに示す。 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4.1/3.95}\text{TaP}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$  の  $900^\circ\text{C}$  における導電率は  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  と比較して約  $3.6$  倍高く、また、活性化エネルギー ( $57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) も  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  ( $59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) と比較して低下することがわかった。これは、 $(\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_{4/3.95}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$  に  $\text{Si}^{4+}$  イオンを導入することで  $\beta$ -硫酸鉄型構造から歪みの少ない NASICON 型構造となったことに加えて、イオン半径の大きい  $\text{Si}^{4+}$  イオンの導入により、 $\text{Bi}^{3+}$  イオン伝導経路が拡大したためと考えられる。

##### (2) $\text{Hf}_{1-x/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$

$\text{Hf}_{1-x/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$  の XRD 測定から、 $0.05 \leq x \leq 0.25$  の組成において NASICON 型構造に帰属されるピークのみが観測された。また、NASICON 型単相が得られた試料の XRD パターンから格子体積を算出した結果、 $\text{P}^{5+}$  イオンサイトへの  $\text{W}^{6+}$  イオン置換量 ( $x$ ) の増加に伴い格子体積は単調に増加した。これは、 $\text{Hf}_{1-x/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$  の  $\text{P}^{5+}$  イオン ( $0.031 \text{ nm}$ ) サイトに、よりイオン半径の大きい  $\text{W}^{6+}$  イオン ( $0.056 \text{ nm}$ ) が部分置換したためと考えられる。

図 3 に  $\text{Hf}_{1-x/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$  の  $600$  における導電率の組成依存性を、格子体積変化と共に示す。 $\text{W}$  置換量 ( $x$ ) の増加に伴い導電率は増加し、 $\text{Hf}_{3.85/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{2.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.15$ ) において最大の導電率が得られた。これは、格子体積の増加により  $\text{Hf}^{4+}$  イオンの伝導経路が拡大したことに加えて、 $\text{P}^{5+}$  イオンサイトがよ

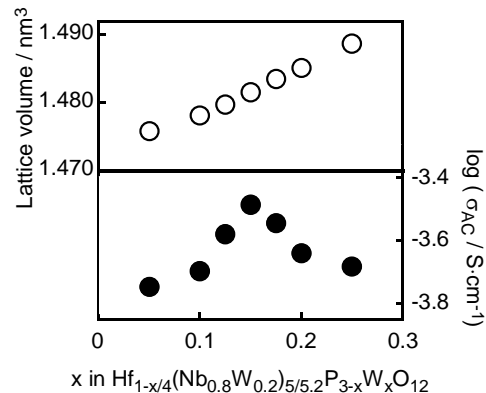


図 3  $\text{Hf}_{1-x/4}(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{5/5.2}\text{P}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$  の  $600$  における導電率および格子体積の組成依存性

り高価数の  $W^{6+}$  イオンで部分置換されたことで、 $Hf^{4+}$  イオンと  $O^{2-}$  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、 $x > 0.15$  の試料では、 $W$  置換量 ( $x$ ) の増加に伴い導電率は減少したが、これは、伝導種である  $Hf^{4+}$  イオンに対して格子が大きくなりすぎ、 $Hf^{4+}$  イオンが伝導経路の中央部に位置することができず、最近接の  $O^{2-}$  イオンに強く引きつけられることで伝導しにくくなったためと考えられる。このことから、NASICON 型相における  $Hf^{4+}$  イオン伝導に最適な格子体積は  $x = 0.15$  の試料における格子体積 ( $1.482 \text{ nm}^3$ ) であることが明らかになった。

### (3) $Te_2MoO_7$

$Te_2MoO_7$  には結晶性の  $\alpha$  相とアモルファスの  $\beta$  相が存在することが知られているが、合成した試料は、XRD 測定結果から結晶性の  $\alpha$  相単相 ( $P2_1/c$ ) であることが判明した。また、 $\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  の導電率測定の結果、400 以上の高温領域において、これまでに報告した NASICON 型 4 価イオン伝導体に匹敵する高い導電率 ( $530$  で  $1.0 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) を有することがわかった。なお、導電率の酸素分圧依存性、直流電気分解、Tubandt 電気分解により、 $\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  中の伝導イオン種は 4 価の  $Te^{4+}$  イオンであることが明らかとなった。

$\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  中における  $Te^{4+}$  イオンの伝導経路を明らかにするため、500 での XRD 測定結果に対してリートベルト法により構造解析を行なった結果、500 においても室温と同じく空間群  $P2_1/c$  を有する単斜晶系に帰属され、構造変化は認められなかった。また、室温および 500 における格子定数を比較した結果、500 における格子定数は、いずれも室温の場合よりも増加しており、格子の膨張が確認された。そこで、 $\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  の結晶構造の対称性を考慮し、 $TeO_2$  層内の (012) 面内における原子間距離および電子密度分布を調べた結果 (図 4)、考えられる経路の内、経路 (C), (D), (E) が  $Te\text{-}Te$  間距離が短く、かつ経路間の電子密度分布が小さい経路である

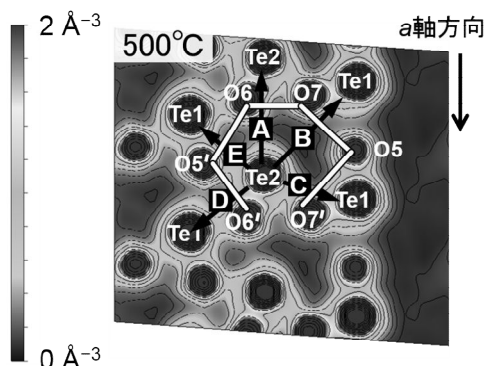


図 4  $\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  における(012)面内の電子密度分布

ことがわかった。その結果、これら 3 経路を経由することで、 $\alpha\text{-}Te_2MoO_7$  中の  $TeO_2$  層内には  $a$  軸および  $b$  軸方向に  $Te^{4+}$  イオンが伝導できる伝導経路が存在することが判明した。

### (4) $MNb(PO_4)_3$ ( $M = Zr, Hf, Ti, Ge$ ) のイオン伝導性比較

NASICON 型構造における相対的な伝導経路の大きさを評価するため、次式で表される  $A$  値という概念を導入した。

$$A \text{ 値} = (\text{伝導イオン種の体積}) / (\text{格子体積})$$

図 5 に、 $MNb(PO_4)_3$  ( $M = Zr, Hf, Ti, Ge$ ) における  $A$  値、活性化エネルギー、600 °C での導電率、および伝導種の電気陰性度と、伝導種のイオン半径との関係を示す。伝導種のイオン半径が減少するに従い、 $A$  値と活性化エネルギーは直線的に低下した。これは、 $A$  値が減少、即ち伝導種に対する相対的な格子サイズが拡大したことで、伝導イオンが隣接サイトに移動する際のボトルネックが拡大したためと考えられる。一方、導電率は、 $A$  値や活性化エネルギーとは異なり、直線的な変化を示さないことから、伝導種の電気陰性度と強く相関していると考えられる。そこで、600 °C における導電率と伝導種の電気陰性度との関係を調べたところ (図 6)、伝導種の電気陰性度が減少するに従い、導電率は単調に増加した。これは、伝導種の電気陰性度が小さいほど、伝導 4 価カチオンと周囲の  $O^{2-}$  イオンとの結合力が弱くなるために、固体中をイオンが移動しやすくなるためと考えられ

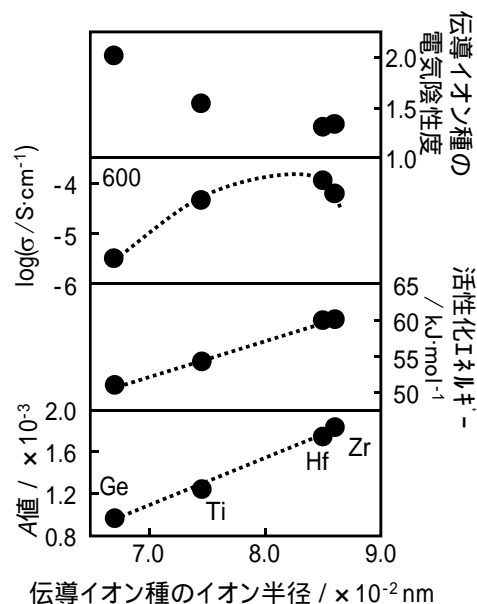


図 5  $MNb(PO_4)_3$  ( $M = Zr, Hf, Ti, Ge$ ) の  $A$  値、活性化エネルギー、導電率、および伝導イオン種の電気陰性度と、伝導イオン種のイオン半径との関係

る。従って、導電率は、 $A$  値で表した伝導経路の大きさよりも、伝導種の電気陰性度に主に依存することが明らかになった。

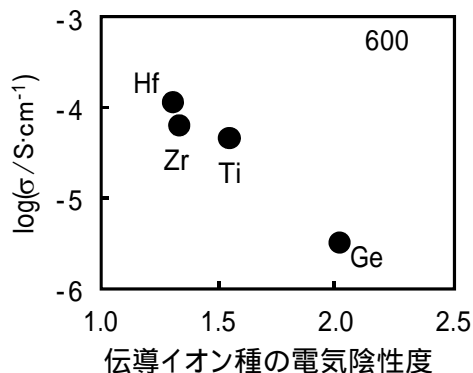


図6 MNb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Zr, Hf, Ti, Ge)の導電率と伝導イオン種の電気陰性度との関係

## 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6件) 全て査読あり

The First Combined Experimental and Theoretical Evaluation of Tetravalent Cation Conduction in a Solid, N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4300-4304 (2013).

DOI: 10.1002/ejic.201300443

Sulfur Dioxide Gas Sensor Based on Tetravalent Zr<sup>4+</sup>-conducting Solid Electrolyte, Y. Uneme, S. Tamura, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**(1), 28-30 (2013).

DOI: 10.1246/cl.2013.28

Tetravalent Sn<sup>4+</sup> Ion Conductor Based on NASICON-type Phosphate, N. Nunotani, T. Ohsaka, S. Tamura, and N. Imanaka, *ECS Electrochem. Lett.*, **1**(4), A66-A69 (2012).

DOI: 10.1149/2.002205eel

Highly Tetravalent Hafnium Ion Conducting Solids with NASICON-type Structure, N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, *Electrochemistry*, **80**(10), 743-745 (2012).

DOI: 10.5796/electrochemistry.80.743

Development of Ammonia Gas Sensors Based on Trivalent Al<sup>3+</sup> Cation Conducting Solid Electrolyte, T. Nagai, S. Tamura, and N. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**(5), 634-641 (2012).

DOI: 10.1246/bcsj.20110284

New Bismuth Ion Conducting Solid Electrolyte, H. Katayama, S. Tamura, and N. Imanaka, *Solid State Ionics*, **192**, 134-136 (2011).

DOI: 10.1016/j.ssi.2010.05.059

〔学会発表〕(計7件)

4価のテルルイオンを伝導種とする新規な固体電解質、田村 真治・布谷 直義・今中 信人、第39回固体イオニクス討論会、熊本、2013年11月20-22日。

Tetravalent Tellurium Ion Conducting Solid Electrolyte, S. Tamura, N. Nunotani, N. Imanaka, 223<sup>rd</sup> ECS Meeting, Toronto(Canada), May 12-16, 2013.

Improvement of Tetravalent Hf<sup>4+</sup> Ion Conduction in Solids, K. Araki, S. Tamura, N. Nunotani, and N. Imanaka, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, June 2-7, 2013.

四価のハフニウムイオン伝導性固体電解質、布谷 直義・田村 真治・今中 信人、第14回化学電池材料研究会ミーティング、東京、2012年6月12-13日。

4価のハフニウムイオンを伝導種とする固体電解質、布谷 直義・田村 真治・今中 信人、電気化学会第79回大会、静岡、2012年3月29-31日。

ストロンチウムイオンを伝導種とする固体電解質、岡田 吉浩・田村 真治・今中 信人、電気化学会第79回大会、静岡、2012年3月29-31日。

アルミニウムイオン伝導体を用いた低温作動型炭酸ガスセンサ、永井 つかさ・田村 真治・今中 信人、電気化学会第79回大会、静岡、2012年3月29-31日。

〔図書〕(計3件)

Multivalence Cation Conductors, N. Imanaka and S. Tamura, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, R.F. Savinell, K. Ota, and G. Kreysa (Ed.), in press.

Tetravalent Ion Conducting Solid Electrolytes, N. Nunotani, S. Tamura, and N. Imanaka, in *Advances in Chemistry Research*, Vol. 17, Nova Science Publishers, Inc., 125-131 (2013).

多価イオン伝導体の開発とセンサへの応用、今中 信人・田村 真治、*化学と工業*, **65**(5), 390-392 (2012).

〔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 (Nobuhito IMANAKA)  
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 (Shinji TAMURA)  
大阪大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号：80379122