

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750202

研究課題名(和文) 実用領域のイオン伝導性を示す2価イオン伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of the divalent cation conducting solid electrolytes

研究代表者

田村 真治 (Tamura, Shinji)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80379122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、三次元網目構造を有する新規な2価イオン伝導体の創製を目的とし、 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_4/(4-2x)\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ および $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_4/3.9(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_5/(5+y)(\text{PO}_4)_3$ の開発を行った結果、ナシコン型構造を有する新規な $\text{Mg}^{2+}$ イオン伝導体および $\text{Sr}^{2+}$ イオン伝導体であることが明らかとなった。また、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_4/3.8\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ が400℃以下の中低温域においてこれまでで最も高い $\text{Mg}^{2+}$ イオン伝導性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop the novel divalent cation conducting solid electrolytes with three dimensional network structure, and we have demonstrated that the NASICON type  $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_4/(4-2x)\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  and  $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_4/3.9(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_5/(5+y)(\text{PO}_4)_3$  solids showed the  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  cation conduction. Furthermore, the  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_4/3.8\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  solid was revealed to have the highest  $\text{Mg}^{2+}$  conductivity below 400 °C.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

キーワード：イオン伝導体 固体電解質 2価イオン マグネシウム ストロンチウム

## 1. 研究開始当初の背景

金属や半導体を除くほとんどの固体は絶縁体であるが、固体であってもイオンの移動により電気を導く物質が存在し、それらは『固体電解質(イオン伝導性固体)』と呼ばれている。イオンの移動により電気を導くことがよく知られている電解質溶液では、電解質が溶媒中で電離することにより生じるカチオン(陽イオン)とアニオン(陰イオン)が同時に移動するのに対し、固体電解質においては固体中を一種類のイオンのみが選択的に移動する。このような特徴から、小型で安定な固体素子を形成することが可能となることから、固体電解質はセンサや化学電池の電解質材料など様々な電気化学デバイス材料への利用が期待されている。

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に存在する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( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{F}^-$ など)は室温でもよく伝導するが、2価イオン( $\text{Mg}^{2+}$ や $\text{O}^{2-}$ 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イオン半径も関係し、一般にイオン半径の小さいイオンは結晶構造中を移動しやすく、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 $\text{Mg}^{2+}$ 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間で2倍の電気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、リチウムイオン二次電池に代わる電池としてマグネシウムイオン二次電池の開発が精力的に行われており、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンは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、 $\beta''$ -アルミナ構造中の2価カチオン( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )の伝導性や、 $\beta$ -硫酸鉄( )型構造中の2価カチオン( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )の伝導性に関する研究があるが、いずれも現在の主流である $\text{Li}^+$ や $\text{H}^+$ 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、歪みのある結晶構造や層状構造をもつ固体中では母体結晶構造の影響を受けることが考えられる。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が、これまでにそのような2価カチオン伝導体は開発されていない。

## 2. 研究の目的

このような背景の下、本研究では歪みの少ない三次元網目構造であるナシコン型構造を有する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的とし、伝導2価イオン種としてイオン半径の小さな $\text{Mg}^{2+}$ イオンまたはイオン半径の大きな $\text{Sr}^{2+}$ イオンを選択し、 $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_4(4-2x)\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  および  $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_4/3.9(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$  の開発を行った。

## 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。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{NbCl}_5$ 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。

$(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_4/3.9(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$  は液相法により合成した。化学量論量の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の各硝酸溶液、 $\text{HfCl}_4$  と $\text{NbCl}_5$  の各エタノール溶液、および $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  水溶液を混合し、130 °Cで24時間攪拌した後、溶媒を留去した。得られた粉末を空气中600 °Cで6時間仮焼した後、空气中1000 °C、1200 °C、1300 °C、さらに1300 °Cで各12時間焼成した。得られた焼成体は空气中1300 °Cで12時間焼結した。

なお、合成した試料の同定は粉末X線回折測定により行った。

## (2) 試料の測定

合成した試料の導電率は、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後、電解後の試料断面をエネルギー分散型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。

## 4. 研究成果

(1)  $\text{Mg}^{2+}$ イオン伝導体

$(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_4(4-2x)\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  のXRD測定結果から、 $x \leq 0.10$  の試料はNASICON型構造単相であったが、 $x > 0.10$  の試料ではNASICON型構造と $\text{NbPO}_5$ との混相であることがわかった。また、各試料中のNASICON型相の格子体積を算出した結果(図1)、 $x \leq 0.10$  の試料では $\text{Mg}$ 添加量( $x$ )が増加するに従い格子体積は単調に増大したが、 $x > 0.10$  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。このことから、 $\text{Hf}^{4+}$ イオン(0.085 nm)サイトへの $\text{Mg}^{2+}$ イオン(0.086 nm)の固溶限界は $x = 0.10$ であることがわかった。

図1に $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の600℃における導電率の組成依存性を示す。Mg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( $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )が得られることがわかった。これは、格子体積の増大に伴いイオン伝導経路が拡大したことに加え、伝導種である $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度が増加したためと考えられる。一方、 $x > 0.10$ の試料では導電率は低下したが、これは不純物相である $\text{NbPO}_5$ が $\text{Mg}^{2+}$ イオンの伝導を阻害したためと考えられる。

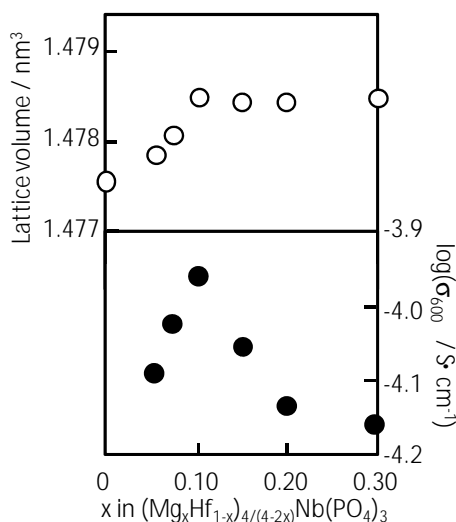


図1  $(\text{Mg}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の格子体積および600℃における導電率の組成依存性

最大の導電率を示した $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種を決定するために、900℃において分解電圧(1.0V)以上の直流電圧(4V)を印加し、電気分解を行った。電解後の試料断面のEDX線分析の結果、Hf、Nb、Pは均一に分布していたのに

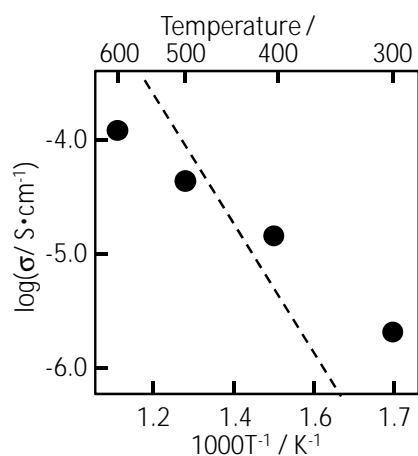


図2  $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$  (●) および  $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$  (---) の導電率の温度依存性

対し、Mgのみカソード側表面近傍に偏在していたことから、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の伝導イオン種は $\text{Mg}^{2+}$ イオンであることが明らかとなった。

図2に $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の導電率の温度依存性を示す。また、比較のためβ-硫酸鉄型構造を有する $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$ の導電率も併せて示す。 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ は400℃以下の中低温域において $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$ を超える導電率を示した。これは、NASICON型構造を有する $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の格子歪みがβ-硫酸鉄型構造の $\text{Mg}_{0.7}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_4(\text{PO}_4)_6$ より小さいため、格子中をイオンが伝導しやすくなったことにより、活性化エネルギーが低下したためと考えられる。

## (2) Sr<sup>2+</sup>イオン伝導体

まず、Sr<sup>2+</sup>イオンの最適量を調べるため、W<sup>6+</sup>を含まない $(\text{Sr}_x\text{Hf}_{1-x})_{4/(4-2x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ を合成した。XRD測定および導電率測定の結果、 $x \leq 0.05$ の試料ではNASICON型単相試料が得られ、かつ $x = 0.05$ の試料が最大の導電率(900℃で $2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )を示すことが明らかとなった。そこで、Sr<sup>2+</sup>イオン伝導性の向上を目指し、 $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0.05$ )のNb<sup>5+</sup>イオンサイトをW<sup>6+</sup>イオンで部分置換した $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ を合成した。XRD測定結果より、 $y \leq 0.15$ 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、 $y > 0.15$ の組成では不純物相として $\text{HfP}_2\text{O}_7$ の生成が確認された。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3)、 $y \leq 0.15$ の単相領域においてはW置換量( $y$ )の増加に伴い格子体積が単調に減少したのに対し、 $y > 0.15$ の混相領域では格子体積は一定であった。以上の結果から、 $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ のNb<sup>5+</sup>イオン(0.078

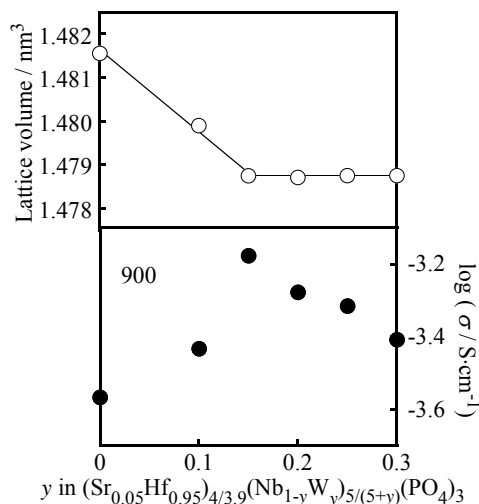


図3  $(\text{Sr}_{0.05}\text{Hf}_{0.95})_{4/3.9}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)_{5/(5+y)}(\text{PO}_4)_3$ の格子体積および600℃における導電率の組成依存性

nm) サイトへの  $W^{6+}$  イオン (0.074 nm) の固溶限界は  $y = 0.15$  であることが明らかになった。

図 3 に  $(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}(Nb_{1-y}W_y)_{5/(5+y)}(PO_4)_3$  の  $900^\circ C$  における導電率の組成依存性を示す。 $y \leq 0.15$  の単相領域では  $W$  添加量 ( $y$ ) の増加に伴い導電率は向上し、固溶限界組成である  $y = 0.15$  の試料において最大の導電率 ( $900^\circ C$  で  $6.7 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ ) が得られた。これは、 $Nb^{5+}$  イオンサイトをより高価数の  $W^{6+}$  イオンで部分置換した結果、 $Sr^{2+}$  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、 $y > 0.15$  の混相領域では  $W$  添加量 ( $y$ ) の増加に伴い導電率は低下した。これは不純物相である  $HfP_2O_7$  が  $Sr^{2+}$  イオン伝導を阻害したためと考えられる。

図 4 に最大の導電率を示した  $(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}(Nb_{0.85}W_{0.15})_{5/5.15}(PO_4)_3$  ( $y = 0.15$ ) の導電率の温度依存性を  $(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$  および  $SrZr_4(PO_4)_6$  の導電率とともに示す。 $(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}(Nb_{0.85}W_{0.15})_{5/5.15}(PO_4)_3$  の導電率は  $900^\circ C$  において  $(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$  と比較して約 2.6 倍、 $SrZr_4(PO_4)_6$  に対しては約 3300 倍高い値を示した。

$(Sr_{0.05}Hf_{0.95})_{4/3.9}(Nb_{0.85}W_{0.15})_{5/5.15}(PO_4)_3$  の伝導イオン種を同定するため、空气中  $900^\circ C$  において試料の分解電圧 (1.6V) 以上の直流電圧 (6V) を印加することで電気分解を行った。電解後の試料断面の元素分布をエネルギー分散型 X 線分析により調べた結果、Sr のみがかソード側表面近傍に偏在していたことから、伝導イオン種は  $Sr^{2+}$  イオンであることが明らかになった。

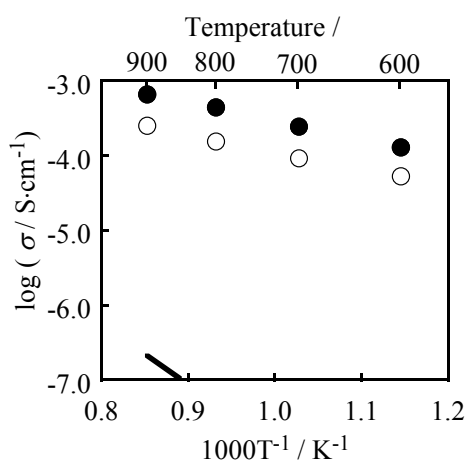


図 2  $(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO_4)_3$  (●) および  $Mg_{0.7}(Zr_{0.85}Nb_{0.15})_4(PO_4)_6$  (---) の導電率の温度依存性

## 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 1 件)

Divalent  $Sr^{2+}$  Cation Conducting Solid Electrolyte with NASICON-type Structure, S. Tamura, Y. Okada, and N. Imanaka, *Electrochemistry*, in press.

〔学会発表〕(計 2 件)

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、東京、2014 年 6 月 17-18 日。

2 価のストロンチウムイオン伝導性固体電解質、岡田 吉浩・田村 真治・今中 信人、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 3-5 日。

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

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