

化学的安定性と高いイオン伝導性を示す フッ化物イオン伝導体の開発

大阪大学 大学院工学研究科 田村真治

Development of the Highly Fluoride Ion-conducting Solids with Chemical Stability

大気中で安定性と高いフッ化物イオン伝導性を示す新規なフッ化物イオン伝導体の開発を目指し、オキシフッ化ランタン(LaOF)のイオン伝導性について調べた。LaOFのアニオン比を意図的に変化させた $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)を合成し、それらの結晶相ならびにイオン伝導性を調べた結果、 $x < 0.1$ の試料では正方晶(α 相)と菱面体晶(β 相)との間での相転移が認められたが、組成中のF量の増加に伴い徐々に相転移が抑制され、 $x \geq 0.1$ の試料において正方晶(α 相)のLaOF相が安定化されることがわかった。さらに、組成中のF量の増加に伴い導電率が向上し、 $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$ が最も高いフッ化物イオン導電率を示すことが明らかになった。

Fluoride ion conducting property of the Lanthanum oxyfluoride (LaOF), which is expected to be a candidate solid showing both high ionic conductivity and enough chemical stability, was systematically investigated. To clarify the relationship between the F^- ion conductivity and the crystal phase of LaOF, nonstoichiometric lanthanum oxyfluorides, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$, were synthesized. Although the phase transition between tetragonal α - and rhombohedral β -phases was observed around 500 °C for the solids with $x < 0.1$, such phase transition was successfully prohibited for the solids with $x \geq 0.1$; only α -phase was held in wide temperature range. Moreover, fluoride ion conductivity was successfully improved by increasing F content in the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ solids and the highest F^- ion conductivity was obtained for the $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$ solid.

1. はじめに

現在、リチウムイオン二次電池に代わる次世代二次電池の開発が世界中で行われている。中でも、フッ化物イオン伝導体を用いた全固体電池はリチウムイオン二次電池と比較して優れた理論容量密度を有し、構成材料がすべて固体であるため液漏れや短絡の危険性がない、小型化が可能であるといった利点から、その実用化が注目されている電池の一つである¹⁻⁴⁾。これまでに多数のフッ化物イオン伝導体が二次電池用電解質として検討されており、室温で高いフッ化物イオン伝導性を示す PbSnF_4 系材料⁵⁾が最有力候補として考えられてきたが、 PbSnF_4 系フッ化物イオン伝導体は極めて還元されやすいことから、電池としての応用を考えた場合には還元耐性の付与が必要不可欠であった。しかしながら、 PbSnF_4 系材料の化学的安定性の向上は実現しておらず、化学的安定性と高いフッ化物イオン伝導性を示す新規材料の開発が望まれている。

実用上十分な化学的安定性を有し、フッ化物イオン伝導性を示す候補物質として希土類オキシフッ化物がある。希土類オキシフッ化物は構造中に酸素を含むことから、大気中で

高い安定性を有することが知られている⁶⁾。また、希土類オキシフッ化物には正方晶系の α 相と菱面体晶系の β 相の存在が報告されており⁶⁻⁹⁾、これらの結晶相間で相転移を起こす^{7,8)}ことも知られているが、相転移に関する詳細は未だ明らかにされていない。さらに、希土類オキシフッ化物のイオン伝導性に関する報告も少なく、同じ組成であっても報告されている伝導性や伝導種が異なる^{6,7)}など、希土類オキシフッ化物におけるイオン伝導性については未解明な点が多い。そのため、希土類オキシフッ化物を実用的なフッ化物イオン伝導体とするには、この材料の結晶相を決定する要因を明らかにし、相転移の抑制手法の確立が必要となる。

そこで本研究では、希土類オキシフッ化物における相転移の起源を解明し、各相を安定に保持するための条件の解明、およびそれら各相のフッ化物イオン伝導性に関する知見を得た上で、高いフッ化物イオン伝導性を示す材料の開発を目的とした。希土類オキシフッ化物の中で最も安定なオキシフッ化ランタンを選択し、そのアニオン比を意図的に変化させた $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)を合成し、それらの結晶相ならびにイオン伝導性を調べた。

2. 実験方法

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)は固相反応法により合成した。 LaF_3 および La_2O_3 を目的のアニオン比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合後、ペレット状に加圧成型し、合成空気流通下 800°C で 12 時間焼成した。得られた焼成体を粉砕し、ペレット状に再度加圧成型した後、 800°C で 12 時間焼結した。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。また、熱分析 (TG-DTA) および in-situ XRD 測定により相転移の有無を確認した。

3. 結果と考察

Fig.1 に合成した $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の XRD 測定結果を示す。 $x \leq 0.4$ の試料はいずれも、 α -LaOF 相 (正方晶) に帰属されるピークのみが観測され単相であったが、 $x=0.5$ の試料では、 α -LaOF 相 (正方晶) に帰属されるピークに加え、 LaF_3 相に帰属されるピークも観測され混相であった。 α -LaOF 相単相として得られた $x \leq 0.4$ の試料の XRD パターンから算出した格子体積の組成依存性を Fig.2 に示す。得られた試料の格子体積は、 x の増

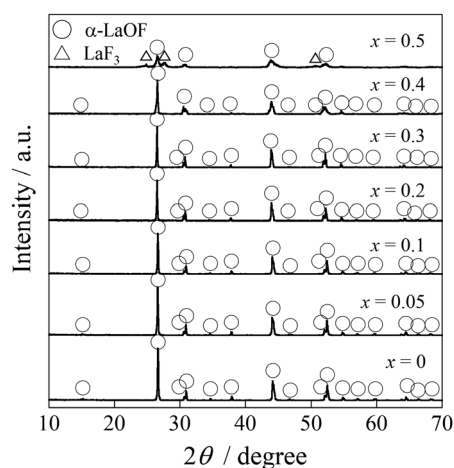


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solids at room temperature

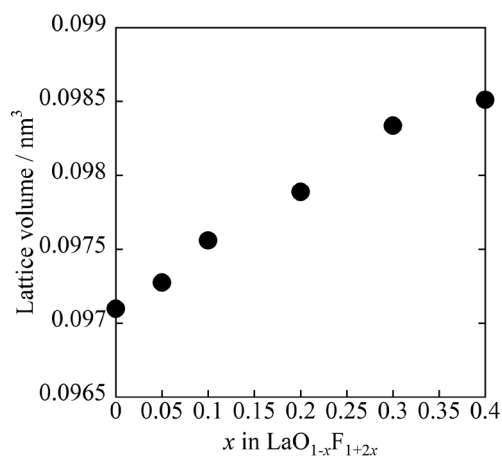


Fig. 2. Compositional dependence of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) solids

加に伴い単調に増加した。これは、過剰なF⁻イオンがLaOFの格子内あるいは格子間に挿入されたためと考えられる。

相転移の有無を確認するため、 α -LaOF相単相として得られた $x \leq 0.4$ の試料のin-situ XRD測定を行った。Fig.3にLaOF($x=0$)の800°Cから300°Cの降温過程におけるXRDパターンを示す。600°C以上では α -LaOF相(正方晶)であったが、500°C以下では β -LaOF相(菱面体晶)であったことから、LaOF($x=0$)は、500°C付近で α -LaOF相(正方晶)と β -LaOF相(菱面体晶)の相転移が起こることがわかった。しかしながら、焼成直後の試料は室温で α -LaOF相として同定されていたことから、焼成直後の α -LaOF相の試料を400°Cで所定の時間保持し、時間経過に伴う結晶相の変化を調べた(Fig.4)。その結果、400°Cで30分保持すると β -LaOF相(菱面体晶)への転移が一部認められ、1時間後には β -LaOF相(菱面体晶)単相となったことから、LaOF($x=0$)中のイオンの変位には時間を要し、 α -LaOF相(正方晶)から徐々に β -LaOF相(菱面体晶)へ相転移することが明らかになった。なお、 $x=0.05$ においても同様に相転移が認められた。一方、 $x \geq 0.1$ の試料では、800°Cから300°Cのすべての温度で α -LaOF相(正方晶)の単相であり、400°Cでの保持による相転移も観測されなかった。さらに、LaOFの単相試料($x \leq 0.4$)の熱分析(Fig.5)を行った結果、 $x \leq 0.05$ の試料では、500°C付近で相転移を示

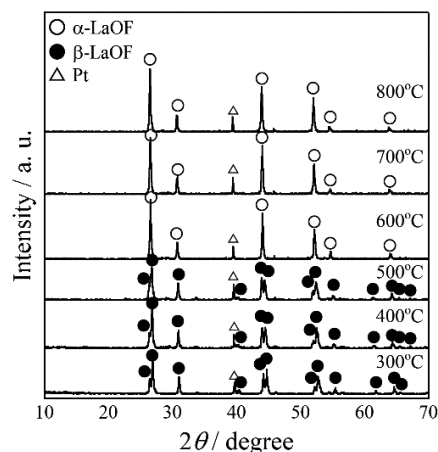


Fig.3. In-situ XRD patterns of the LaOF ($x=0$) solid in cooling step from 800°C to 300°C

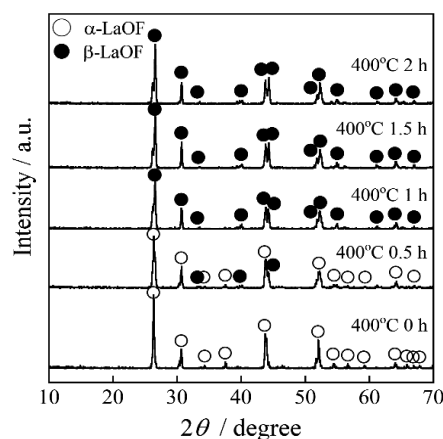


Fig.4. In-situ XRD patterns of the LaOF ($x=0$) solid held at 400°C

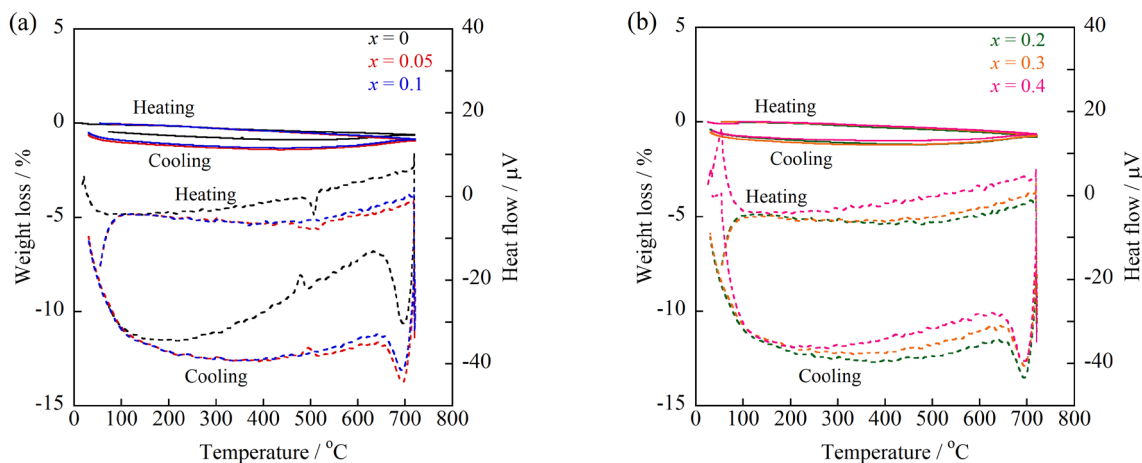


Fig.5. TG-DTA analysis results for the solids with (a) $0 \leq x \leq 0.1$ and (b) $0.2 \leq x \leq 0.4$

す昇温時の吸熱ピーク、降温時の発熱ピークがそれぞれ観測され、かつそのピーク強度は x の増加とともに減少した。一方、 $x \geq 0.1$ の試料においては発熱および吸熱ピークが観測されなかった。以上の結果より、LaOF の組成中の F 量を増加させることで α 相が安定化されるようになり、 $x \geq 0.1$ の組成において相転移が抑制できることがわかった。これは、過剰な F⁻ イオンが格子間もしくは格子内に存在することで、構造内でのイオンの変位が抑制されたためと考えられる。

Fig. 6 に LaOF 単相試料の交流導電率の温度依存性を示す。相転移を示した $x \leq 0.05$ の試料では、500°C 付近で導電率の不連続性が認められたが、 $x \geq 0.1$ の試料の導電率は直線的な温度依存性を示した。また、LaOF 中の組成中の F 量を増加させることで導電率は向上し、LaO_{0.6}F_{1.8} において最大の導電率が得られた。これは、キャリア濃度が増大したことに加え、過剰な F⁻ イオンを介したイオン伝導パスが新たに形成されたためと考えられる。

最大の導電率を示した LaO_{0.6}F_{1.8} の伝導イオン種の同定をするため、試料焼結体を 3 枚 (アノード側から A, B, C とする) 重ねて Pt バルク電極で挟み、直流電圧を印加して強制的に伝導イオン種を移動させた後、各ペレットの重量変化を調べる改良型 Tubandt 電気分解を行った。大気中 300°C において、試料の分解電圧 (300°C で 1.0V) 以上の直流電圧 10V を 7 日間印加し電気分解を行った。LaO_{0.6}F_{1.8} がフッ化物イオン伝導体である場合、カソード側のペレット C では式 (1) に示す反応が起こり、生成した F⁻ イオンが電位勾配に従いアノード側へと伝導する。その結果、カソード側ペレットの重量は減少すると考えられる。中央の試料 B では、この試料が F⁻ イオン伝導体である場合、カソード側から伝導してきた F⁻ イオンが試料中を伝導するのみであるため、重量変化は起こらないと考えられる。中央の試料を通過した F⁻ イオンはアノード側の試料を通過し、Pt アノード電極に到達し、式 (2) に示す反応が起こる。ところで、LaO_{0.6}F_{1.8} は固溶限界組成であるため、伝導してきた過剰な F⁻ イオンは LaOF 構造に取り込むことができないため、試料は分解し、LaF₃ として析出する。その結果、アノード側のペレット A (LaO_{0.6}F_{1.8}) の重量は増加すると考えられる。

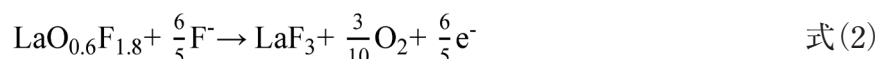
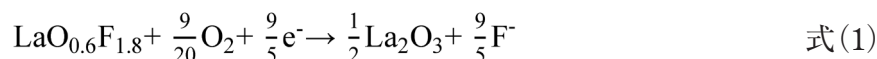


Table 1 に電気分解前後における各試料ペレットの重量変化量を示す。理論重量変化量は、LaO_{0.6}F_{1.8} が F⁻ イオン伝導体であると想定して、電気分解に要した通電量から算出した。また、実測重量変化量は測定前後の各試料の重量から算出した。アノード側のペレットでは重量増加、カソード側のペレットでは重量減少がそれぞれ観測された。理論重量

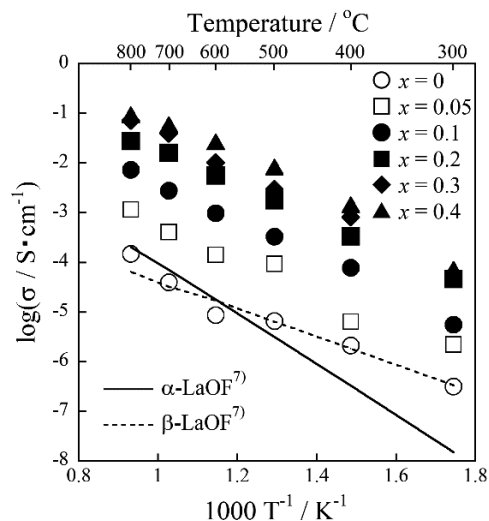


Fig. 6. Electrical conductivity of the LaO_{1-x}F_{1+2x} (0 ≤ x ≤ 0.4) solids

Table 1. Theoretical and observed weight change for each $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$ pellet (anodic side, A; center, B; cathodic side, C) during the modified Tubandt electrolysis using Pt bulk electrodes. (Electrolysis condition: applied 10V for 7 days at 300°C)

Pellet	Theoretical weight change / mg	Observe weight change / mg	Observed / Theoretical weight change
A ($\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$)	+0.22	+0.21	95.4%
B ($\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$)	0	+0.01	-
C ($\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$)	-0.22	-0.19	86.4%

変化量と比較すると、カソード側ではわずかに低い値(約 86%)であったが、アノード側では理論値の約 95%の重量変化を示した。なお、 La^{3+} イオンが伝導した場合はカソード側で重量増加(アノード側では重量減少)が、 O^{2-} イオンが伝導した場合はいずれの試料においても重量変化は起こらないため、 $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$ の伝導種は F^- イオンであることが定量的に実証された。

4. 結論

本研究では、熱的・化学的安定性を示す希土類オキシフッ化物における相転移の解明に加え、高いフッ化物イオン伝導性を示す材料の開発を目的とし、オキシフッ化ランタンのアニオン比をフッ素過剰組成にした $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を合成し、それらの結晶相ならびにイオン伝導性を調べた。その結果、組成中の F 量の増加に従い徐々に相転移が抑制され、正方晶系の α 相が安定化されることが明らかになった。また、組成中の F 量を増加させることでイオン伝導性も向上し、 $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{1.8}$ の試料が最も高い導電率を示し、300°C において母体である LaOF と比較して約 230 倍高いフッ化物イオン導電率($7.2 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)を示すことがわかった。

5. 謝辞

本研究は、令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) M.A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, 21, 17059 (2011).
- 2) A. Grenier, A.G.P. Gutierrez, H. Groult, and D. Dambournet, *J. Fluorine Chem.*, 191, 23 (2016).
- 3) F. Gschwind, G. Rodrogez-Garcia, D.J.S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, and N. Hörmann, *J. Fluorine Chem.*, 182, 76 (2016).
- 4) B. Dieudonné, J. Chable, F. Mauvy, S. Fourcade, E. Durand, E. Lebraud, M. Leblanc, C. Legein, M. Body, V. Maisonneuve, and A. Demourgues, *J. Phys. Chem. C*, 119, 25170 (2015).
- 5) V.Y. Kavun, N.F. Uvarov, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, A.B. Slobobyuk, O.V. Brovkina, and B.K. Goncharuk, *Russ. J. Electrochem.*, 41, 560 (2005).

- 6) K.T. Jacob, V.S. Saji, and Y. Waseda, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 3, 312 (2006).
- 7) J.W. Fergus and H.P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4696 (2000).
- 8) K. Niihara and S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 643 (1971).
- 9) T. Petzel, V. Marx, and B. Hormann, *J. Alloy. Compd.*, 200, 27 (1993).