

整理番号	H29-J-031	報告者氏名	森 大輔
------	-----------	-------	------

研究課題名 アニオン配列制御による新規イオン導電体の創製

<代表研究者> 機関名： 三重大学 職名：准教授 氏名：森 大輔

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

エネルギー問題は持続可能な社会の実現において最も重要な課題の一つであり、高効率の蓄電、エネルギー変換システムの開発は問題の解決に不可欠である。マグネシウム二次電池は電荷担体として二価のイオンを使うため高容量が期待でき、マグネシウムは比較的電位が卑であることから高いエネルギー密度が期待できる。また、資源的にも豊富であり、ナトリウムやカリウムに比べ安全性ははるかに高いなどの利点がある。しかし、電解質としてグリニヤール試薬やグライム系溶媒、過塩素酸マグネシウムなどを有機溶媒に溶解したものが提案されているが、負極、正極の両方で安定に反応が進行する電解液は報告されていない。そこで本研究では無機マグネシウムイオン導電性材料の探索を行った。本研究では新規マグネシウムイオン導電体の候補として、複合アニオン化合物に着目した。近年、複合アニオン化合物は機能性材料としての研究が精力的に進められており、優れた特性を示す物質が多数発見されている。アニオンの複合化により、イオン間の相互作用を変化させることで、高いイオン導電性の発現につながると期待される。試料の合成は、固相法およびイオン交換法により行った。イオン交換の母体として、はじめに $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ を検討した。 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ と MgCl_2 水溶液または MgSO_4 水溶液を、テフロン内筒を持つ圧力容器内に封入し、150-240 °C、12-20 時間熱処理を行った。180-220 °C でイオン交換処理を試みた試料では、同定できない何らかの生成物が生じたが、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の回折図形については、反射位置のシフトや反射の強度比の大きな変化などは見られなかった。また、240 °C でイオン交換処理を試みた試料では、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の分解が見られたことから、反応温度が高すぎたためイオン交換反応が進行せず、試料が分解したと考えられる。他に母体として $\text{Na}_4\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{F}_6$ 、 LiMgSO_4F 、 $\text{LiMgNaCuSO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{F}$ の合成およびイオン交換を試みたが、目的とする物質は得られなかった。マグネシウムを含む化合物において、マグネシウムは比較的歪みの少ない $\text{Mg}(\text{O}, \text{F})_6$ 八面体を形成する傾向が見られるのに対し、本研究で母体として用いた複合アニオン化合物では、ナトリウムやリチウムはより大きく歪んだ多面体の位置を占有していたため、イオン交換反応を行った際の熱安定性に劣り構造変化や分解などの反応が主に進行したものと考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

現段階では特にありません。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

エネルギー問題は持続可能な社会の実現において最も重要な課題の一つであり、高効率の蓄電、エネルギー変換システムの開発は問題の解決に不可欠である。特に繰り返し充放電が可能な二次電池は風力や太陽光などの自然エネルギーの供給平準化やスマートグリッドなどのエネルギーの有効利用を図る上で欠かすことの出来ないシステムである。近年、高エネルギー密度、高出力密度という利点から、モバイル機器などで広く使われてきたリチウムイオン二次電池は、電気自動車や風力等の系統連携用の電源など大型用途への展開が進められている。需要の拡大に伴い、さらなる高エネルギー化、高容量化が求められているが、現状のリチウムイオン二次電池ではこれ以上の飛躍的な容量の増加は望めず、リチウムは資源の偏在による調達リスクやコストの点でも制約が大きい。そこで、次世代電池としてリチウム-空気電池や全固体電池、多価イオンを用いた二次電池の研究が進められている。

マグネシウム二次電池は電荷担体として二価のイオンを使うため高容量が期待でき、マグネシウムは比較的電位が卑であることから高いエネルギー密度が期待できる。また、資源的にも豊富であり、ナトリウムやカリウムに比べ安全性はるかに高いなどの利点がある。しかしながら、現状では電池として機能する材料はほとんど見つかっておらず、探索もあまり進んでいない状況であり、負極、正極、電解質の全てでこれまでのリチウム電池の技術の転用だけでは解決できない問題を抱えている。特に電解質については、グリニヤール試薬やグライム系溶媒、過塩素酸マグネシウムなどを有機溶媒に溶解したものが提案されているが、負極、正極の両方で安定に反応が進行する電解液は報告されていない。また、これらの電解液は反応性が高く安全性に問題がある。また、高電位または低電位で分解が生じるなどの電位窓の問題や有機溶媒を用いるため作動温度が制約されるなどリチウムイオン二次電池と同様の問題が生じる。よって、マグネシウム二次電池においても、性能、安全性の点から、化学的、熱的な安定性および広い電位窓が期待される電解質材料として無機結晶物質が望まれる。しかしながら、実用的に十分な高いイオン導電性を持つマグネシウムイオン導電体はこれまで発見されていない。そこで、イオン導電性、安全性に優れた無機固体電解質の開発が強く望まれている。

イオン導電体の設計指針として、三次元の骨格構造を持ち可動イオンが移動できるチャンネルがあること、伝導イオンの位置と経路となる空隙位置のポテンシャル差が小さいことが挙げられる。これまでに電解液をも凌駕する高いイオン導電性が報告されているリチウム、銀、銅のイオン導電体では、一価のイオンが電荷担体となっており、これらのイオン導電体中では、イオンの拡散経路内で結晶学的な位置と空隙位置とのポテンシャル差が非常に小さく、可動イオンは複数サイトに分布しているようなイオンの配置をとる。一方で、二価のイオンであるマグネシウムは固体内で骨格を形成するアニオンとの静電相互作用が強く、イオン伝導の経路となる空隙位置とのポテンシャル差が大きく移動の活性化エネルギーが大きくなるため、拡散が難しいと考えられる。

そこで本研究では新規マグネシウムイオン導電体の候補として、複合アニオン化合物に着目した。近年、複合アニオン化合物は機能性材料としての研究が精力的に進められており、優れた特性を示す物質が多数発見されている。アニオン置換による物性変化は、主にカチオン-アニオン間の化学結合がアニオンの性質によって共有結合性またはイオン性へ変化することに起因すると考えられる。電解質材料においても、アニオンの複合化によりイオン間の相互作用を変化させることで、高いイオン導電性の発現につながると期待される。本研究ではマグネシウム二次電池の固体電解質として、これまで高いイオン導電性を示す物質が報告されていない、無機マグネシウムイオン導電性材料の探索を行った。

試料の合成は、固相法およびイオン交換法により行った。イオン交換法はトポケミカル反応を利用して、ホスト化合物の骨格構造を維持したままゲストイオンの出入りにより新規物質を合成する手法である。比較的低温で反応が進行するため、イオン伝導に適したチャンネル構造および可動イオンとの結合性に影響するアニオン配列を維持したまま、物質の合成が可能になると考えられる。また、通常の合成では得られない準安定相を得ることが可能であり、新規物質の探索にも適している。

イオン交換の母体として、はじめに $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ を検討した。 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ は空間群 $I4/mmm$ の

正方晶で、アルミニウムイオンは AlO_4F_2 八面体の中心に位置し、 AlO_4F_2 八面体は 2 つの八面体が頂点共有で連なった $\text{Al}_2\text{O}_8\text{F}_3$ ユニットの形成する。これらのユニットが頂点共有により PO_4 四面体と交互に連なっている。その結果、[100]方向および[110]方向にトンネルを持つ三次元の骨格構造を形成している。ナトリウムイオンは 3 個のフッ化物イオンと 3 個の酸化イオンによって形成される三角プリズム型の多面体の中心位置を部分的に占有している。ナトリウムイオンが占める多面体は面共有により連なっており、それらの位置を通じてイオンが拡散することが期待される。母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の合成を行った。原料として NaF と AlPO_4 を所定の比で混合後、ペレット成形し、空气中、 680°C で 12 時間焼成を行った。粉末 X 線回折測定の結果、原料である AlPO_4 の反射がわずかに見られたが、ほとんど不純物のない $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ が得られた。次に $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ について MgCl_2 水溶液および MgSO_4 水溶液中でのマグネシウムとのイオン交換を試みた。 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ と MgCl_2 水溶液をテフロン内筒を持つ圧力容器内に封入し、 $150\text{--}240^\circ\text{C}$ 、12-20 時間熱処理を行った。反応終了後は回収した試料を蒸留水で洗浄した。得られた試料を粉末 X 線回折測定により同定した。 150°C でイオン交換処理を試みた試料では、回折図形の変化は見られず、マグネシウムとのイオン交換反応は起こらなかった。 $180\text{--}220^\circ\text{C}$ でイオン交換処理を試みた試料では、同定できない反射が観測された。何らかの生成物が生じたと考えられるが、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の回折図形については反射位置のシフトや反射の強度比の大きな変化などは見られなかった。よって、イオン交換反応は進行していないと考えられる。また、 240°C でイオン交換処理を試みた試料では、主相として AlPO_4 、他に不純物として Mg_2POF_4 と未知の生成物の反射が観測されたことから、反応温度が高すぎたために $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ が分解したと考えられる。以上のことから MgCl_2 水溶液を用いた場合、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ についてナトリウムからマグネシウムへのイオン交換反応は進行しなかった。そこで、 MgSO_4 水溶液を用いて $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ のイオン交換を試みた。 200°C 、12 時間でイオン交換処理を試みた試料について、粉末 X 線回折測定を行ったところ、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の他に $\text{Na}_2\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_3$ の反射が見られた。異なる溶液を用いることで、反応後に得られる生成物に違いが見られたが、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の回折パターンにはシフトや強度比などの変化は見られず、イオン交換反応が進行していないことが分かった。

$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ について、ナトリウムからマグネシウムへの交換が進行しないのは、ナトリウム (1.02 \AA (6 配位)) とマグネシウム (0.72 \AA (6 配位)) のイオン半径の違いが大きいからではないかと考え、リチウム (0.76 \AA (6 配位)) とのイオン交換を検討した。固相法により $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の合成を検討した。原料として LiF と AlPO_4 を所定の比で混合後、ペレット成形し、空气中、 680°C で 12 時間焼成を行った。粉末 X 線回折測定の結果、原料である AlPO_4 の他に Li_3PO_4 および LiAlPO_4F の反射が見られた。一方で、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ と類似の回折パターンは観測されず、目的とする $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ は得られていないことが分かった。固相法による直接合成ではイオン交換の母体となる $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ は得られなかったため、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ からのイオン交換により $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の合成を試みた。母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ と LiCl 水溶液を圧力容器中に封入し、 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 、12 時間熱処理を行った。反応終了後は回収した試料を蒸留水で洗浄した。得られた試料を粉末 X 線回折測定により同定した。 150°C でイオン交換処理を試みた試料では、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の他に Li_3PO_4 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の弱い反射がみられたが、 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の回折図形に大きな変化は見られなかった。 160°C でイオン交換処理を試みた試料では、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の他に $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の弱い反射が見られたが、 150°C のときと同様に $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の回折図形に大きな変化は見られず、イオン交換反応は進行しなかった。 $180\text{--}200^\circ\text{C}$ でイオン交換処理を試みた試料では、母体である $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の反射は見られず、 $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ が単相で得られた。よって、ナトリウムからリチウムへのイオン交換は起こったものの $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の構造は維持できず、目的とするトポタクティック反応は進行しなかった。

フルオロリン酸塩では目的とするイオン交換反応が進行しなかったため、母体としてフルオロ硫酸塩に着目した。イオン交換の母体として、 LiMgSO_4F の検討を行った。 LiMgSO_4F は空間群 $P-1$ の三斜晶で、マグネシウムイオンは MgO_4F_2 八面体の中心に位置し、 MgO_4F_2 八面体はフッ化物イオンを介して頂点共有で [001] 方向に一次元鎖を形成している。これらの一次元鎖はそれぞれ頂点共有した SO_4

四面体を介して結びつけられ、三次元骨格構造を形成している。リチウムイオンは1個のフッ化物イオンと5個の酸化物イオンによって形成される大きく歪んだ八面体位置を占有している。このリチウムイオンをマグネシウムイオンとイオン空孔に置換することで、マグネシウムの拡散経路の形成を試みた。母体である LiMgSO_4F の合成を行った。原料として Li_2CO_3 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と NH_4F を所定の比で混合後、ペレット成形し、空気中で 450°C で12時間、 550°C で12時間焼成を行った。粉末X線回折測定の結果、目的物質である LiMgSO_4F の他に不純物として $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ と LiSO_4 の反射が見られた。このことから合成の過程で揮発などによりフッ素が不足していると考え、フッ素源である NH_4F を過剰に加え合成を行った。 NH_4F を15-20%過剰に加え、 700°C で12時間で焼成したところ、 NH_4F の量が増えるにつれ、 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ と LiSO_4 の量が減少した。しかしながら、まだ不純物が見られたため、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ について水分などの影響により所定の比よりずれていると考え、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の量を過剰にして合成を行った。その結果、ほぼ単相の LiMgSO_4F を得ることが出来た。次に LiMgSO_4F について MgCl_2 水溶液中でのマグネシウムとのイオン交換を試みた。合成した LiMgSO_4F と MgCl_2 水溶液を圧力容器内に封入し、 $120\text{-}150^\circ\text{C}$ 、12時間熱処理を行った。反応終了後は回収した試料を蒸留水で洗浄した。得られた試料を粉末X線回折測定により同定した。 $120\text{-}150^\circ\text{C}$ の温度でイオン交換処理を試みた試料は、どちらの条件においても、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgF_2 の反射のみが観測されたことから、母体である LiMgSO_4F の分解が起こりマグネシウムとのイオン交換反応は進行しなかったことが分かった。他に母体として NaCuSO_4F 、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{F}$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{F}_6$ の合成およびイオン交換を試みたが、目的とする物質は得られなかった。マグネシウムイオンを含む複合アニオン化合物において、マグネシウムイオンは比較的歪みの少ない $\text{Mg}(\text{O}, \text{F})_6$ 八面体を形成する傾向が見られたのに対し、本研究で母体として用いたフルオロリン酸塩やフルオロ硫酸塩中のナトリウムイオンやリチウムイオンはより大きく歪んだ多面体の位置を占有しており、イオン交換反応を行った際の熱安定性に劣り構造変化や分解などの反応が主に進行したと考えられる。