

## 論文の内容の要旨

論文題目     **ReO<sub>3</sub> 型骨格構造を有する Nb - W 系酸化物の  
合成及びリチウムイオン輸送特性**

氏名     山田 博俊

近年リチウムイオン伝導固体に関する研究が応用・基礎の両面から盛んに行われている。より優れた特性を持つリチウムイオン伝導体の開発には、固体構造内におけるイオン伝導機構の解明が不可欠である。リチウムイオン伝導性を示す様々な結晶構造のなかで、ReO<sub>3</sub> 型骨格構造は三次元方向にリチウムイオン伝導パスを有しており速いイオン伝導が期待でき、またリチウムイオンサイトが単純格子を形成していることから、イオン伝導機構解明のためのモデル構造の一つとして興味を持たれる。本研究では ReO<sub>3</sub> 型構造を持つ物質へリチウムインターカレーションによって得られる物質を用いることとしたが、ReO<sub>3</sub> 型構造を有する物質の多くはリチウム挿入に伴い構造が変化するために、構造とイオン伝導機構を調べるのには適さない。これに対して Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> 系酸化物は、相転移が起こりにくくなることが期待され、広いリチウム組成範囲にわたって、イオン輸送特性について調べることが可能である。また、この物質は過酸化ポリ酸を前駆体とするソフト化学的合成によって、広いニオブ組成範囲で ReO<sub>3</sub> 型構造の固溶体が得られる。以上の理由から、本研究では ReO<sub>3</sub> 型構造のニオブ-タングステン系酸化物を用いて、構造とリチウムイオン輸送特性の評価を行うことを目的とした。また Li-Nb-W 系酸化物では、リチウムがドナーとして、

ニオブがアクセプターとなることから、組成を制御することによって固体電解質化することが期待される。そこで Li-Nb-W 系における固体電解質の合成を試み、イオン輸送特性について評価を行った。以下は本論文の内容の概略である。

第一章は序章である。リチウムイオン伝導固体に関する研究の背景及び概要を説明し、本研究を行う目的及びイオン伝導体研究分野における位置付けについて述べた。また本研究で用いた合成法である、過酸化ポリ酸及びソフト化学の概念について説明をした。

第二章では、 $\text{ReO}_3$  型構造をもつニオブータングステン系複合酸化物の合成及び構造について詳細なキャラクターゼーションを行った。また前駆体である過酸化ポリニオブータングステン酸についてもキャラクターゼーションを行った。その結果、本合成法で得られた  $\text{ReO}_3$  型構造酸化物は準安定相であることを示した。固相反応よりも低温での合成が可能であり、またニオブ組成比  $x$  が  $0 \leq x < 0.25$  という広い範囲で得られることを明らかにし、過酸化ポリ酸及びソフト化学的合成法の可能性の大きさを示した。第二章において得られた  $\text{ReO}_3$  型ニオブータングステン系酸化物をもちいて、第三章から第六章にわたって  $\text{ReO}_3$  型構造とリチウムイオンとの関係について研究を行った。

第三章では、 $\text{ReO}_3$  型構造のニオブータングステン系複合酸化物のリチウムインターカレーションを行い、リチウム挿入に伴う構造変化や電位特性を調べた。インターカレーションは、化学的手法と電気化学的手法を用いて行った。その結果、この物質は可逆にリチウム挿入・脱離することが可能であり、インターカレーションホストとしても有効な物質であることがわかった。母構造である  $\text{WO}_3$  と比較すると、ニオブの添加により分極が抑えられ、より多くのリチウム挿入が可能であった。またインターカレーション条件によって正方晶から立方晶への構造相転移が起こる場合と起こらない場合があることを明らかにした。これは正方晶から立方晶へ転移する際の核となる部分が生成する速度が遅いためであり、比較的穏やかな反応条件では、相転移をしないで、 $y \sim 1$  程度までリチウムが挿入された。平衡状態に近い条件では、正方晶の試料 ( $x > 0.06$ ) はリチウム組成比  $y$  に対して、 $y < 0.2$  では正方晶、 $0.2 < y < 0.3$  では正方晶と立方晶の二相共存、 $y > 0.3$  では立方晶であった。

また正方晶の試料にたいしてリチウムインターカレーションにおける開回路電位の測定やサイクリックボルタモグラムの解析から、正方晶の領域で、電位曲線に異常が現れることを明らかにし、この原因について考察を行った。いくつか考えられる原因

のうちで、リチウムの秩序配列の可能性が高いことを示した。秩序配列を起こす相互作用として、格子の歪みを介した間接的な相互作用モデルを示した。 $\text{ReO}_3$  型構造では、酸素原子が比較的広く動くことが出来るが、このためリチウムイオンのように小さなイオンが挿入されると、局所的な格子の歪みを引き起こし易い。局所的な歪みは隣接サイトのサイトエネルギー上昇を誘起し、イオン間には斥力相互作用として働き、秩序配列が起きたと結論した。

第四章では、前章までの結果を元にインターカレーションにより、構造とイオン伝導機構との関係について研究を行った。その結果ニオブ組成の増加によりリチウムイオン拡散が速くなることを明らかにし、格子定数の違いが、ボトルネックサイズの大きさを換え、拡散速度に影響を与えることを示した。またニオブ組成が増えると、格子定数の大きい物質でもイオン拡散が促進されないことを明らかにし、結晶欠陥がリチウムイオン伝導を妨げる要因であることを示した。したがってニオブによる置換は、格子定数を大きくするために拡散を速くする効果がある一方で、同じに結晶欠陥を生成するため、イオン伝導の増加が見られたのは  $x < 0.1$  であった。

また自己拡散係数がリチウム組成に対して、影響を受けることを見出した。特にリチウム組成  $y$  に対して、 $y < 0.2$  の低い領域での組成依存性が大きく、リチウム組成の増加に伴い自己拡散係数が約一桁低下することを明らかにした。これに対し前章で導かれた格子の歪みと同様の機構によって、拡散速度の低下が起こることを説明した。すなわちリチウムが存在するサイトに隣接する空のサイトは、格子の歪みによって、サイトエネルギーが上昇しており、他のイオンが移動しにくくなっていると結論した。

第五章では、リチウム-ニオブ-タングステン系における固体電解質の合成を試みた。目的とする構造・組成の物質は固相反応では得られなかったが、 $\text{ReO}_3$  型 Nb-W 系複合酸化物を前駆体として合成された。リチウムインターカレーションによって得られるペロブスカイト型 Li-Nb-W 系酸化物を、酸化処理を施すことによって合成した。得られた試料は準安定相であり、 $500^\circ\text{C}$  程度で熱分解が起こった。合成された試料を用いて交流二端子法による導電率の測定を行った。電子導電率は、元の値から比べて 6~7 桁ほど下げることが出来たが、イオン導電率の値も同レベルであり、混合伝導体であった。粒界とバルクを含めた全イオン導電率は、 $120^\circ\text{C}$  で  $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  であり、活性化エネルギーは  $0.8 \text{ eV}$  であった。

第六章では、構造とイオン伝導機構のより詳細な研究のため、単結晶の合成を

試み、イオン導電率の測定を行った。合成方法に熔融塩電解を用い、リチウム-ニオブ-タングステン系酸化物の合成を試みた。その結果ニオブ組成比が 0.15 以下で単一相の試料の合成に成功した。熔融塩電解によって得られる試料は電子伝導性が高い、混合伝導体であったため、電子ブロッキング電極を用いた直流二端子法によってイオンの導電率を測定した。その結果 [100] 方向のイオン導電率は  $1.0(1) \times 10^{-7}$  S/cm であった。 $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x})\text{TiO}_3$  の  $10^{-3}$  S/cm と比べると 4 桁程低い値であった。これは第四章で示したように、格子定数が小さくイオン伝導パスのボトルネックが狭いためである。しかし他の系で求められている格子定数と導電率の関係と比較すると、 $3.73 \text{ \AA}$  という小さい格子定数としては高い導電率を持っていたため、ランタンなどの他の A サイトカチオンがイオン伝導に大きく影響することを示す結果となった。

また単結晶の電子伝導性を抑えるために、過剰リチウムの酸化を試みた。現段階では、適切な酸化剤は見出されておらず、目的とする物質の合成には至らなかった。比較的穏やかな酸化剤及び反応条件が必要であると結論した。

第七章は終章であり、第二章～第六章までの研究によって明らかとなったことを総括した。