

博士論文(課程博士)

ふりがな	のむら かつひろ
氏名	野村 勝裕
本籍	愛知県

専攻名	物質工学専攻
-----	--------

指導教官	永長久彦 教授
------	---------

審査員主査	永長久彦 教授
-------	---------

審査員	和田弘子 教授
-----	---------

審査員	吉田忠義 教授
-----	---------

学位授与年月日	平成 5年 3月23日
---------	-------------

学位記番号	第 97 号
-------	--------

博 士 論 文

リン酸ジルコニウム系固体電解質  
に関する研究

1993年

野 村 勝 裕

## 目 次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 リン酸ジルコニウム系固体電解質	2
1.2.1 結晶構造	3
1.2.2 イオン導電性	6
1.3 ゾルーゲル法	10
1.4 ゾルーゲル法によるリン酸ジルコニウム系固体電解質の合成	11
1.5 交流法による固体電解質の評価	12
1.5.1 導電性と誘電性	12
1.5.2 固体電解質の周波数応答	13
1.5.3 交流法による固体電解質の評価	13
1.6 リン酸ジルコニウム系固体電解質の交流周波数応答	15
1.7 本研究の目的	15
1.8 参考文献	16
第2章 $M^I Zr_2(PO_4)_3$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション	45
2.1 緒言	45
2.2 実験方法	45
2.2.1 試料の合成	45
2.2.2 キャラクタリゼーション	46
2.3 結果	51
2.3.1 元素分析	51
2.3.2 結晶構造	51
2.3.3 全導電率	53
2.3.4 電子輸率測定	54
2.3.5 示差熱分析	54
2.3.6 密度測定	55
2.3.7 SEM像観察	55

2.4	考察	55
2.4.1	結晶構造	55
2.4.2	導電挙動	56
2.5	結論	59
2.6	参考文献	60
第3章 $M^{\text{III}}Zr_4(PO_4)_6$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション		78
3.1	緒言	78
3.2	実験方法	78
3.2.1	試料の合成	78
3.2.2	キャラクタリゼーション	79
3.3	結果	81
3.3.1	元素分析	81
3.3.2	結晶構造	81
3.3.3	全導電率	82
3.3.4	電荷担体の決定	83
3.3.5	示差熱分析	84
3.3.6	密度測定	84
3.3.7	SEM像観察	85
3.4	考察	85
3.4.1	結晶構造	85
3.4.2	導電挙動	86
3.5	結論	89
3.6	参考文献	90
第4章 $M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション		107
4.1	緒言	107
4.2	実験方法	107
4.2.1	試料の合成	107
4.2.2	キャラクタリゼーション	108



4.3	結果	109
4.3.1	元素分析	109
4.3.2	結晶構造	109
4.3.3	全導電率	110
4.3.4	電子輸率測定	111
4.3.5	示差熱分析	111
4.3.6	密度測定	111
4.3.7	S E M像観察	111
4.4	考察	111
4.4.1	結晶構造	111
4.4.2	導電挙動	112
4.5	結論	113
4.6	参考文献	114
第5章 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系固体電解質の 合成とキャラクタリゼーション		123
5.1	緒言	123
5.2	実験方法	123
5.2.1	試料の合成	123
5.2.2	キャラクタリゼーション	124
5.3	結果	125
5.3.1	元素分析	125
5.3.2	結晶構造	125
5.3.3	全導電率	126
5.3.4	電子輸率測定	127
5.3.5	示差熱分析	127
5.3.6	密度測定	127
5.3.7	S E M像観察	127
5.4	考察	128
5.4.1	結晶構造	128

5.4.2	導電挙動	128
5.5	結論	129
5.6	参考文献	130
第6章	$\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系および $\text{Zn}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系固体電解質の合成とキャラクタリゼーション	140
6.1	緒言	140
6.2	実験方法	140
6.2.1	試料の合成	140
6.2.2	キャラクタリゼーション	141
6.3	結果	142
6.3.1	元素分析	142
6.3.2	結晶構造	142
6.3.3	全導電率	142
6.3.4	電子輸率測定	143
6.3.5	示差熱分析	143
6.3.6	密度測定	143
6.3.7	SEM像観察	143
6.4	考察	144
6.4.1	結晶構造	144
6.4.2	導電挙動	144
6.5	結論	145
6.6	参考文献	145
第7章	$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 固体電解質の単結晶X線構造解析	153
7.1	緒言	153
7.2	実験方法	153
7.2.1	単結晶の作製方法	153
7.2.2	単結晶X線構造解析	154
7.2.3	X線光電子スペクトル (XPS)	155

7.3	結果	155
7.3.1	単結晶の作製条件	155
7.3.2	$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の結晶構造	155
7.4	考察	156
7.5	結論	157
7.6	参考文献	158
第8章 リン酸ジルコニウム系固体電解質の導電機構		170
8.1	緒言	170
8.2	周波数分散解析	170
8.2.1	解析方法	170
8.2.2	解析結果	174
8.2.3	リン酸ジルコニウム系固体電解質における導電機構の考察	176
8.3	固体電解質を合成する際の指針	177
8.3.1	バルク部分の設計指針	177
8.3.2	粒界部の設計指針	180
8.4	結論	180
8.5	参考文献	182
第9章 応用		192
9.1	緒言	192
9.2	起電力型炭酸ガスセンサーの基本構成と作動原理	192
9.3	実験方法	194
9.3.1	$\text{CO}_2$ センサーの作製	194
9.3.2	$\text{CO}_2$ センサーの評価法	195
9.4	結果と考察	196
9.5	結論	197
9.6	参考文献	197

第10章 総括	203
著者発表の論文	206
謝辞	208

## 第1章 緒論

### 1.1 はじめに

電場の作用のもとに電荷が移動し、電流を生じる現象を導電現象と呼ぶ。固体中を電荷が移動する場合、その電荷の担体は、電子（正孔）またはイオンのいずれかである。電子のみが電荷担体となる場合を電子導電、イオンのみの場合をイオン導電と呼ぶ。また、両者が導電にあずかる場合を混合導電と呼ぶ。

固体内のイオン導電に関する研究の歴史は意外に古く、1897年に登場したネルンストグロワー（安定化ジルコニアの酸化物イオン導電を利用する発光体）まで遡ることが出来る。その後、前世紀末から今世紀初頭にかけては、各種の金属ハロゲン化物が研究され、多くの化合物において陽イオンの導電現象が発見された。その中で特に注目されるのが、Tubandtらによるヨウ化銀（AgI）の研究である。彼らは、AgIが149℃で $\beta$ 相から $\alpha$ 相へ相転移を起こし、それと同時にこの $\alpha$ 相が、その熔融体とほぼ同程度の高い導電率（150℃で約  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）を示すことを見いだした。これが、最初のいわゆる超イオン導電体（Super Ionic Conductor）である。

1920年代から1940年代にかけては、熱力学に立脚するイオン導電理論が形成されて行った時期である。まず1923年にJoffeにより格子欠陥の概念が提出され、1926年にはFrenkel欠陥モデルが、1930年にはSchottky欠陥モデルが発表された。そして、その後C. Wagnerらが、さらにこれらの理論を発展させた。

1950年以降は、これまでの基礎に立脚した新材料の開発、並びにそれらを用いた応用デバイスの研究に力が注がれるようになった。1962年にウエスティングハウス社からジルコニア高温形燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cells）が発表された。1967年には固体電解質史上画期的な二つの発見、すなわちKummerらによる高 $\text{Na}^+$ イオン導電体 $\beta$ -アルミナの発見、およびBradleyら、Owensらによる高 $\text{Ag}^+$ イオン導電体 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ の発見があった。そして1976年には、本研究の源流とも言えるナシコン（NASICON = Na Super Ionic Conductorの略称、一般式 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )) がGoodenoughらによって開発された。また同年、自動車の空燃比制御用のジルコニア酸素センサーが初めて実用化されている。さらに1979年には、ポリ（エチレンオキシド）とアルカリ金属塩とが一種の錯体を作り、高陽イオン導電性を示すことを見いだされ、新たな研究分野を開いた。その

後、現在1990年代に至るまで、基礎から応用まで、非常に広範囲にわたって世界中で研究が進められている<sup>1-6)</sup>。

こうした歴史を経て、研究開発が進められてきた固体電解質であるが、社会の情報化が進む中、近年ますます高いイオン導電性や安定性を持つ新材料の開発が望まれている。これまでの研究により、個々の固体電解質については結晶構造と導電機構の間の関係がある程度まで明らかになってきている。しかし、新材料の開発となると、現時点では明確な設計指針の基に固体電解質の開発を行うという状態には至っておらず、多くの試行錯誤が必要とされている。このような状況に鑑み、本研究は固体電解質開発に当たっての設計指針を提供することを目的とし、リン酸ジルコニウム系固体電解質をモデルに、骨格構造と導電イオン種との関係について現象論的な検討を行なった。

## 1. 2 リン酸ジルコニウム系固体電解質

ナシコン型固体電解質で代表されるリン酸ジルコニウム系固体電解質は、 $\text{AO}_6$  八面体および $\text{BO}_4$  四面体から成る骨格構造を有する三次元導電体である（ここで、Aは酸素6配位サイトを占有する原子を、Bは酸素4配位サイトを占有する原子を表す）。

この骨格構造を有する化合物の研究は、1967年Matkovicら<sup>7)</sup>が行った一連の $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3$ 型化合物 ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) の単結晶X線回折に遡る。この論文には、一連の $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{M}^{\text{I}}\text{Hf}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3$ がいずれも同じ結晶構造をとり、 $\text{R}\bar{3}\text{c}$ （または $\text{R}3\text{c}$ ）の空間群を有することが記されている。そして翌1968年には、Hagmanら<sup>8)</sup>によって $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の単結晶X線構造解析が、1969年にはSljukicら<sup>9)</sup>により $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の単結晶X線構造解析が行われている。1970年から1975年にかけては、Masseら<sup>10)</sup>による $\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$  および $\text{Ag}$ ) の研究などがある。

1976年のHong<sup>11)</sup>並びにGoodenough・Hongら<sup>12)</sup>によるナシコン型固体電解質の発見によって、このリン酸ジルコニウム系化合物は、一躍世界中の研究者から注目されるようになる。それ以来、青野・足立らの $\text{Li}^+$ イオン導電体に関する研究<sup>13-15)</sup>、小野らの $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ および $\text{NH}_4^+$ イオン導電体の水熱合成に関する研究<sup>16-19)</sup>、児守・斉藤・中村らの界面導電に関する研究<sup>20-22)</sup>、高橋らのZr置換による高 $\text{Na}^+$ イオン導電体の合成に関する研究<sup>23)</sup>、永井・金澤らの高 $\text{Na}^+$ イオン導電体の合成に関する研究<sup>24-27)</sup>、ドイツのAlpen

らのナシコン型固体電解質の導電率の組成依存性に関する研究<sup>28-31)</sup>、フランスのBoilot・Collinらのナシコン、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 型固体電解質に関する研究<sup>32-40)</sup>、フランスのColombanらのゾルーゲル法によるナシコンの低温合成に関する研究<sup>34-39, 41-46)</sup>、アメリカのClearfieldらの $\alpha$ -リン酸ジルコニウムからのナシコンの合成、水熱合成による $\text{H}^+$ 導電体の合成および中性子線回折によるナシコンの結晶構造に関する研究<sup>47-53)</sup>、フランスのDelmas・Hagemullerらの高 $\text{Na}^+$ イオン導電体の合成および構造に関する研究<sup>54-58)</sup>、ドイツのKreuer・Kohlerらのナシコン型固体電解質に関する広範囲の研究<sup>59-63)</sup>、ロシアのMaksimovらの広範囲にわたるナシコン型固体電解質の単結晶X線構造解析<sup>64-68)</sup>、フランスのTran Quiらのナシコン型および $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の固体電解質の単結晶構造解析<sup>69-72)</sup>など、世界中の研究者によって固体電解質としての研究が進められている。また、1980年代からは、太田・山井らの低熱膨張セラミックスに関する研究<sup>73-76)</sup>、アメリカのRoyらによる低熱膨張性セラミックスおよび核廃棄物固定材料としての研究<sup>77-81)</sup>も進められており、現在までに報告されているリン酸ジルコニウム系化合物は、類似の骨格構造を含めると総計200種類を超える。この節では、類似化合物を含め、リン酸ジルコニウム系固体電解質の結晶構造およびイオン導電性についての総括を行う。

### 1. 2. 1 結晶構造

リン酸ジルコニウム系固体電解質の結晶構造としては、これまでにナシコン型構造、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造およびラングバイン石 (langbeinite) 型構造の3種類が報告されている。これらの結晶構造には、いずれも $\text{AO}_6$ 八面体2個と、 $\text{BO}_4$ 四面体3個とから成る“ランタン (lantern)”ユニットが存在する。以下、これら3つの結晶構造について詳述する。

#### (a) ナシコン型構造

この構造は、リン酸ジルコニウム系固体電解質で最も多く見られる結晶構造である。1976年にGoodenough、Hongらが発見したナシコン型固体電解質<sup>11, 12)</sup>にちなんで、この名称で呼ばれている。この結晶構造の特徴は以下の様である(写真1-1、図1-1参照)<sup>6, 82)</sup>。

- ①  $\text{BO}_4$ 四面体と $\text{AO}_6$ 八面体がお互いに頂点を全て共有し合い、 $[\text{A}_2(\text{BO}_4)_3]^{n-}$ の化学式で示される骨格構造を形成している。よって、架橋結合は $\text{A-O-B}$ のみである。1つの四面体の周りには4個の八面体が、1つの八面体の周りには6個の四面体が存在

する。この骨格構造の基本単位は、2個の $\text{AO}_6$ 八面体と3個の $\text{BO}_4$ 四面体から成る“ランタン”ユニット( $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{18}$ )である(図1-1(b)参照)。

- ② 大抵のナシコン型化合物は高温でのみ、三方晶系(菱面体晶系=六方晶系)(空間群 $R\bar{3}c$ )をとる。低温では、骨格構造に歪みが生じて対称性が低下し、単斜晶系(空間群 $C2c$ )となる。両者の回折線は、以下のようなミラー指数の関係で結び付けられる。

$$h_m = h_{\text{hex}} - k_{\text{hex}}, \quad k_m = h_{\text{hex}} + k_{\text{hex}}, \quad l_m = 1/3(l_{\text{hex}} - h_{\text{hex}} + k_{\text{hex}})$$

ここで添え字のmは単斜晶系を、hexは六方晶系を表す。また、三方晶系と単斜晶系の結晶軸の関係は図1-1(c)に示されている。

- ③  $R\bar{3}c$ (六方晶系表示)の $c$ 軸方向に、 $\text{O}_3\text{AO}_3-\text{M}-\text{O}_3\text{AO}_3$ の繰り返しから成る“柱”が形成されている。ここにMは骨格の隙間に存在するゲストカチオンを表す。構造間のこの柱を一本の円柱に例えれば、円柱の集合体は $c$ 軸方向からみて六方最密充填を成している。このそれぞれの円柱を結び付けているのがB原子であり、4つの酸素原子に配位している。1つのB原子は3つの円柱を結び付けている(図1-1(a)参照)。
- ④ ゲストカチオンは、骨格構造の負電荷を補償する形で、格子の隙間に存在する。ゲストカチオンが占め得るサイトとしては、M1からM4までの4種類のサイトがある。M1サイトは2つの $\text{AO}_6$ で挟まれた大きく歪んだ八面サイト( $\text{M1O}_6$ )( $R\bar{3}c$ 表示で6*b*位置)であり、単位化学式当たり1個存在する。M2サイトは円柱と円柱の間に存在し、8個の酸素原子によって取り囲まれている( $R\bar{3}c$ 表示で18*e*位置)。このM2サイトは単位化学式当たり3個存在する。M3位置は $\text{AO}_6$ のAのサイトに相当するサイトであり、単位化学式当たり2個存在する。M4サイトは、2つの $\text{AO}_6$ に挟まれた“ランタン”ユニットの中央に当たり、単位化学式当たり1個存在する(図1-1(b)参照)。

$\text{MA}_2(\text{BO}_4)_3$ 型化合物では、ゲストカチオンは全てM1サイトを占有する。ゲストカチオンの数が増えるにつれてM2サイトが占められるようになり、 $\text{M}_3\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ 型化合物では、全てのM1サイトとM2サイトの3分の2が占有される。さらにゲストカチオンの数が多い $\text{M}_4\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ では、全M1サイトおよび全M2サイトが占有される。

これまでに報告されているナシコン型化合物を表1-1に示す。

### (b) $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造

この構造は、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>40)</sup>、 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>66)</sup>、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>83)</sup>などに見いだされており、 $\beta$ 硫酸鉄(III)( $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )<sup>84)</sup>、またはタングステン酸スカン



ジウム ( $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ )<sup>85)</sup>と類似の骨格構造である。この結晶構造は、以下のような特徴を有する(写真1-2、図1-2参照)<sup>86)</sup>。

- ① ナシコン型構造と同様に、 $\text{BO}_4$ 四面体と $\text{AO}_6$ 八面体の頂点共有による、一般式  $[\text{A}_2(\text{BO}_4)_3]^{n-}$ の骨格構造をとる。架橋結合は $\text{A}-\text{O}-\text{B}$ のみであり、1つの四面体の周りには4個の八面体が、1つの八面体の周りには6個の四面体が存在する。そして、“ランタン”ユニット( $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{18}$ )がその基本ユニットである。ナシコン型構造と $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の違いは、“ランタン”ユニットのスタッキングの仕方にある(図1-1(c)と図1-2(b)参照)。図1-1(c)では、“ランタン”ユニットの向きは全て同じであるが、図1-2(b)では、それが $a$ 軸方向に交互に並んでいることが分かる。
- ③  $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造を取る $\text{M}_3\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ 化合物のいくつかは、単斜晶系( $\alpha$ 相：低温相) $\rightleftharpoons$ 単斜晶系( $\beta$ 相：中温相) $\rightleftharpoons$ 斜方晶系( $\gamma$ 相：高温相、超イオン導電相)の相転移を示す。この相転移は、④に示す様に、ゲストカチオンの再配列によって起こり、骨格構造自体はほとんど変化しない。
- ④ ゲストカチオンは、骨格構造の負電荷を打ち消す形で、格子間空隙に存在する。ゲストカチオンの占め得るサイトとしては、M1からM3までの3種類がある。M1サイトは $\text{MO}_4$ 正四面体を形成する酸素4配位サイト、M2とM3は三方両錐を形成する酸素5配位サイトであり、いずれも( $Pbcn$ 表示で) $c$ 軸方向のほぼ五角形の経路内に存在する(図1-2(a)参照)。 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ では、ゲストカチオンは以下のような挙動を取ることが報告されている<sup>86)</sup>。 $\alpha$ 相では、 $\text{Li}^+$ イオンはM1、M2およびM3サイトの半数を完全に(100%ずつ)占有し、温度が高くなるにつれ、M3サイトの $\text{Li}^+$ イオンは4配位のM1sサイトに移動し、 $\beta$ 相となる。さらに温度が高くなると、M2サイトに存在していた $\text{Li}^+$ イオンが( $Pbcn$ 表示で) $b$ 軸方向に移動し、M2およびM3サイトを平均的に(25%ずつ)占有するようになる( $\gamma$ 相)。超イオン導電相( $\gamma$ 相)での主な導電経路は( $Pbcn$ 表示で) $b$ 軸方向であり、M2およびM3サイトの $\text{Li}^+$ イオンのみが導電に関与する(図1-2(c)参照)。

これまでに報告されている、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造を有する化合物を表1-2に示す。

### (c) ラングバイン石型構造

この構造は、小野らにより水熱法によって合成された $\text{KTi}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>82)</sup>などに見いだされている構造であり、ラングバイン石

( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) と類似の構造である。この構造の特徴は以下に述べる通りである (図 1-3 参照)。

- ① ナシコン型構造と同様に、骨格構造の基本単位は“ランタン”ユニットである。
- ② 結晶系は立方晶系である。
- ③ 三方晶系のナシコン型化合物では、 $O_3AO_3-M-O_3AO_3$  の円柱は ( $R\bar{3}c$  表示で)  $c$  軸方向に見られるが、この構造では、立方体にみられる 4 つの 3 回回転軸方向に、お互いに交差しない 4 種類の円柱が組合わさっている。この円柱は  $O_3AO_3-M-\square-O_3AO_3$  から構成されている ( $\square$  は  $M$  が入り得る空孔を表す)。この円柱をお互いに結び付けているのが 4 配位の  $B$  原子である。
- ④ ナシコン型構造では、ゲストカチオンの占め得る  $M1$  および  $M2$  サイトの数は、化学式  $MA_2(BO_4)_3$  当り 4 個であるが、この構造では化学式当り 2 個である。この 2 個のサイトは全体として大きなサイズの楕円体形をしている。

これまでに報告されている、ラングバイン石型構造を有する化合物を表 1-3 に示す。

### 1. 2. 2 イオン導電性

本節では、リン酸ジルコニウム系固体電解質に関してこれまでに報告されているイオン導電性に関する知見を、ナシコン型および  $\beta$  硫酸鉄 (III) 型構造について置換サイト毎にまとめ、イオン導電性と結晶構造の関係について定性的に述べる。

#### (a) ナシコン型化合物

一般に固体電解質の導電率 ( $\sigma$ ) は、可動イオン濃度 ( $n$ ) と電荷量 ( $q$ ) と移動度 ( $\mu$ ) の積で表すことが出来る ((1-1) 式)。

$$\sigma = n \times q \times \mu \quad (1-1)$$

そこで、何等かの形で、これら 3 つの量 ( $n$ 、 $q$ 、 $\mu$ ) を増すことが出来れば、導電率を大きくする事が可能となる。

ナシコン型化合物の基本式は、 $MA_2(BO_4)_3$  で表すことができ、 $A$  サイト (八面体サイト) または  $B$  サイト (四面体サイト) のイオンを、同じ (または異なる) 価数のイオンで置換することにより、(1-1) 式の移動度 ( $\mu$ ) または (及び) 可動イオン濃度 ( $n$ ) を大きくすることが出来る。さらに詳細に述べるならば、ナシコン型構造の導電経路は、 $M1-M2-M1$  であり、 $AO_6$  八面体の 3 つの酸素が形成する歪んだ三角形の中心付近

にボトルネックが存在する（図1-1(d)参照）<sup>60,61)</sup>。よって、何等かの形でこのボトルネックの大きさを変化させ、可動イオンの移動に適した大きさにすれば、移動度 ( $\mu$ ) が向上し、導電率の向上が可能となる。また、格子間イオンの濃度を増すことにより、可動イオン濃度 ( $n$ ) を大きくすることが出来れば、導電率の向上が期待出来る。以下、①～④にこれまでに報告されているナシコン型固体電解質の代表的な例を挙げ、イオン導電性と結晶構造との関係をまとめる。

#### ① Aサイトのイオンを同価数のイオンで置換する場合

Winandらが報告している、 $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$  および  $\text{Ge}$ )<sup>87)</sup> の導電率のアレニウスプロットを図1-4に示す。この導電率は、銀電極を用い、複素インピーダンス法により測定されたものである。置換イオンのイオン半径を考えると、 $\text{M}^{4+}$  イオンが  $\text{Zr}^{4+}$  (0.86 Å) のとき、最も導電率が高い。 $\text{M}^{4+}$  イオンの大きさが  $\text{Zr}^{4+}$  より小さくなると ( $\text{Hf}^{4+}$  (0.85 Å)、 $\text{Sn}^{4+}$  (0.83 Å)、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.75 Å)、 $\text{Ge}^{4+}$  (0.67 Å)) いずれも導電率は小さくなる。以上の事から、一連の  $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$  の内では、 $\text{M}^{\text{IV}}$  が  $\text{Zr}^{4+}$  イオンの時に最もイオン導電に適した骨格サイズとなることが分かる。

#### ② Aサイトのイオン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) を異なる価数のイオンで置換する場合

青野らの報告している、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$  系 ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}$  および  $\text{La}$ )<sup>13)</sup> の格子定数の組成依存性を図1-5(a)に、25 °Cにおける導電率の組成依存性を図1-5(b)に示す。また、図1-5(c)には、気孔率の組成依存性を示す。なお、導電率のデータは金電極を用い、複素インピーダンス法により測定されたものである。

図1-5(a)から、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.75 Å) をより小さいイオン  $\text{Al}^{3+}$  (0.68 Å) で置換した場合、格子定数は  $a$  軸、 $c$  軸ともに  $X=0.4$  まで直線的に減少することが分かる（固溶限界は  $X=0.4$ ）。 $\text{Ti}^{4+}$  より僅かに大きい  $\text{Cr}^{3+}$  (0.76 Å)、 $\text{Ga}^{3+}$  (0.76 Å) または  $\text{Fe}^{3+}$  (0.79 Å) で置換した場合、 $X=0.6$  まで副生成物を生じる事なく、格子定数が徐々に大きくなる。より大きい  $\text{Sc}^{3+}$  (0.88 Å) または  $\text{In}^{3+}$  (0.94 Å) で置換した場合には、格子定数が  $X \approx 0.3$  まで急激に大きくなり、さらに大きい  $\text{Lu}^{3+}$  (1.00 Å)、 $\text{Y}^{3+}$  (1.04 Å) または  $\text{La}^{3+}$  (1.17 Å) で置換した場合には固溶しない。

図1-5(b)から、いずれの系においても、 $\text{M}^{\text{III}}$  置換により大きく導電率が増大し、Cr系

を除き  $X=0.3$  付近で導電率が極大値を示すことが分かる。Sc、In、Fe、CrおよびGa系のように、置換により固溶体を形成して格子定数が増大する系はもちろんであるが、固溶体を形成しないY、La系においても同様に導電率は増大している。

また、図1-5(c)から、固溶体を形成しない系においても、 $Ti^{4+}$ を $M^{III}$ で置換することにより気孔率が大きく減少することが分かる。

以上の事から、まず第一に、イオン置換は、ほぼ同じ大きさのイオンに対しては広い組成範囲にわたり可能であることが分かる。次に、 $Li_{1+x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$ 系の導電率は、 $M^{III}$ 置換による格子間の可動イオン濃度の増大によってだけでなく、試料の気孔率の減少によっても大きく向上することが分かる。

### ③ Aサイトのイオン ( $Zr^{4+}$ ) を異なる価数のイオンで置換する場合

高橋らが報告している  $Na_{3+0.04x}Zr_{2-0.02x}M^{II}_{0.02x}Si_2PO_{12}$ 系 ( $M^{II}=Mg$ およびZn)、 $Na_{3+0.02x}Zr_{2-0.02x}M^{III}_{0.02x}Si_2PO_{12}$ 系 ( $M^{III}=Y$ ) および  $Na_{3+0.02x}Zr_{2-0.02x}M^V_{0.02x}Si_2PO_{12}$ 系 ( $M^V=V$ 、Nb、Ta)<sup>23)</sup>の導電率のアレニウスプロットを図1-6(a)~(d)に示す。データは10 kHzの交流ブリッジ法により、銀電極を用い、窒素雰囲気中で測定したものである。

Mg系 (図1-6(a)) は、 $X=15$ まで固溶体を形成する。 $X=2$ で導電率が最大となりナシコン ( $NaZr_2PSi_2O_{12}$ ) より導電率が高くなる。 $X=2$ 以上では導電率は低くなる。 $Mg^{2+}$  (0.86 Å) は  $Zr^{4+}$  (0.86 Å) と同じイオン半径を有する。試料の見かけ密度は、理論密度の90%以上である。

Zn系 (図1-6(b)) は、 $X=15$ まで固溶体を形成するが、200 °C以上では、いずれの組成もナシコンより導電率が低い。 $Zn^{2+}$  (0.88 Å) は  $Zr^{4+}$  (0.86 Å) よりわずかにイオン半径が大きい。試料の見かけ密度は、理論密度の約80~90%である。

Y系 (図1-6(c)) では、 $X=5$ まで固溶体を形成する。 $X=5$ で導電率が最大となり、ナシコンより導電率が高くなる。 $Y^{3+}$  (1.04 Å) は  $Zr^{4+}$  (0.86 Å) よりかなりイオン半径が大きい。

V、NbおよびTa系 (図1-6(d)) では、いずれも $X=5$ まで固溶体を形成する。V系では $X=2$ 、5ともにナシコンより導電率が高い。Nb系、Ta系では $X=2$ がナシコンより導電率が高い。 $V^{5+}$  (0.68 Å)、 $Nb^{5+}$  (0.78 Å)、 $Ta^{5+}$  (0.78 Å) とともに、イオン半径は  $Zr^{4+}$  (0.86 Å) より小さい。試料の見かけ密度は、いずれも理論密度の90%以上で

ある。

以上より、Na-(Zr-M)-P-Si-O系では、③の系よりも広範囲の大きさのカチオンと固溶体を形成し、固溶限界付近で最も導電率が高くなることが分かる。また、 $Zn^{2+}$ は $Mg^{2+}$ とほぼ同じイオン半径を持つにもかかわらず、異なる挙動を取る。これは、両カチオンの分極率等の違いによるものと予想される。

#### ④ Bサイトのイオン ( $P^{5+}$ ) を異なる価数のイオン ( $Si^{4+}$ ) で置換する場合

図1-7(a)に $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) (ナシコン) 系<sup>6)</sup>の導電率のアレニウスプロットを示す。この図から、 $x=2$ で導電率が最も高くなることが分かる。また $x=2$ 付近の組成では、150℃から200℃にかけて相転移を起こすことが分かる。なお、このナシコン系は全組成 ( $0 \leq x \leq 3$ ) で固溶体を形成し、試料のみかけ密度も理論密度の80~90%を超えることが確認されている。

また、図1-7(b)に様々な方法で合成したナシコン系固体電解質の導電率 (300℃) および活性化エンタルピーの組成依存性を示す<sup>6)</sup>。 $x=2$ 付近で導電率が最も高くなり、活性化エンタルピーも最も小さくなることが分かる。

以上の事から、 $P^{5+}$  (0.31 Å) をより大きな $Si^{4+}$  (0.40 Å) で置換することにより、骨格構造のサイズが大きくなり、さらに電荷補償の形で可動 $Na^+$ イオン濃度が増えるため、導電率が大きく向上するものと理解出来る。しかし、 $x=2$ を超えると、今度は逆に $Na^+$ イオンの移動に必要な格子間の空のサイトの数が少なくなり、導電率が減少することが分かる。

#### (b) $\beta$ 硫酸鉄(III)型化合物

$\beta$  硫酸鉄(III)型固体電解質は、これまで $LiZr_2(PO_4)_3$ および $Li_3A^{\text{III}}_2(B^{\text{V}}O_4)_3$  ( $A^{\text{III}}=Ti, Cr, Fe, In, Sc, B^{\text{V}}=P, As$ )<sup>66,71,83,88)</sup>が報告されている。 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造をとる $Li_3A^{\text{III}}_2(B^{\text{V}}O_4)_3$ 化合物の、超イオン導電相 ( $\gamma$  相) における主なイオン導電経路は、 $M2-M3$ である<sup>86)</sup>。この構造においても、ナシコン型構造に用いたのと同様な手法で導電率の向上が可能であることが予想される。以下に2つの系のイオン伝導性と結晶構造との関係を示す。

### ①Aサイトのイオンを同価数のイオンで置換する場合

図1-8(a)に、Winandらが報告している $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ 系 ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$ )<sup>88)</sup>の導電率のアレニウスプロットを示す。データは銀電極を用い、複素インピーダンス法により測定したものである。 $\text{Sc}^{3+}$  (0.88 Å)  $\rightarrow$   $\text{Fe}^{3+}$  (0.92 Å)  $\rightarrow$   $\text{In}^{3+}$  (0.94 Å) と置換イオンのイオン半径が大きくなるにつれて、導電率が大きくなるのが分かる。これは、骨格構造が大きくなり、 $\text{Li}^+$ イオンの移動が容易になったためと考えられる。

### ②Bサイトのイオンを同価数のイオンで置換する場合

図1-8(b)-(d)に、Winandらが報告している $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ 系、 $\text{Li}_3\text{Sc}^{\text{III}}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ 系および $\text{Li}_3\text{In}^{\text{III}}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ 系の導電率のアレニウスプロットを各々示す<sup>88)</sup>。データは銀電極を用い、複素インピーダンス法により測定したものである。いずれの系でも、 $\text{P}^{5+}$  (0.31 Å) をより大きな $\text{As}^{5+}$  (0.48 Å) で置換するにつれて導電率は1~2桁大きくなり、それと共に相転移が曖昧になって来る。特定の置換量 (Fe系では $X=2$ 、Sc系では $X=1$ 、In系では $X=1$ ) を超えると逆に導電率は小さくなる。これは、各系で $\text{Li}^+$ イオンの導電に関して、骨格構造に最適な大きさがあることを示唆するものである。

## 1. 3 ゾルーゲル法

ゾルーゲル法は、金属の有機（および無機）化合物の溶液を、加水分解・重縮合反応等により金属酸化物または金属水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、ゲルの加熱によって酸化物の固体を作製する方法である<sup>89)</sup>。

ゾルーゲル法による無機化合物合成の歴史は、1946年のケイ酸エステルの加水分解によるゲルの作製に遡る。しかし、現在のゾルーゲル法の研究の盛況を作り出すきっかけとなったのは、1971年のDislich<sup>90)</sup>のガラスを作る研究と、1969年のMazdiyasniら<sup>91)</sup>の多結晶焼結体を作る研究と言えよう。Dislichは、金属アルコキシドの加水分解・重縮合を利用して粉末ゲル粒子を作り、それを原料としホットプレスにより620 °Cという低温で透明なパイレックスガラスを調製した。また、Mazdiyasniらは、金属アルコキシドの加水分解・重縮合によって得た粉末を原料とし、粉末成形体を焼成することにより、従来の固相反応法を利用する場合よりも約350 °C低い温度で $\text{BaTiO}_3$ や透明な $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 多結

晶体を十分緻密に焼結出来ることを示した。さらに1980年にYoldasら<sup>92)</sup>がアルコキシドの加水分解により $\beta$ -アルミナのコーティング膜を作製したのを皮切りに、固体電解質の合成方法としても採用され始め、1985年にはBoilotら<sup>93)</sup>がナシコンおよびリシコンを金属アルコキシドを出発物質として合成している。

ゾルーゲル法の特徴としては次のようなことが挙げられる。

- ① ガラス及び多結晶焼結体を低温で合成出来る。
- ② 多成分系においても、分子・原子レベルでの均質性が容易に達成出来る。
- ③ 従来の方法で作製できない新しい組成のガラスおよびセラミックスの合成が可能である。
- ④ 微粒子で単分散性の原料を調製することが出来るので、粒径の揃った高性能の焼結体を得ることが出来る。
- ⑤ 機能性材料を、スパッタリングや気相化学蒸着（CVD）法に比べ、高い生産効率で合成出来る。

このような優れた特徴を多数有するめ、ゾルーゲル法は機能性ガラス、機能性セラミックスの合成方法として急速に広まりつつある。

#### 1. 4 ゾルーゲル法によるリン酸ジルコニウム系固体電解質の合成

前節で述べたように、ゾルーゲル法は固体電解質の原料粉末の合成方法として非常に優れたものである。ゾルーゲル法の出発物質としては、反応性の高さなどの理由により、これまで金属アルコキシドが多く用いられてきた。しかし、硝酸塩、オキシ塩化物、塩化物などの無機金属化合物を出発物質とした例も数多く有り、金属アルコキシドを用いた場合と同様に、低温で均質性の高いセラミックスの合成が可能であると報告されている<sup>89)</sup>。

図1-9に、これまでに報告されている、ゾルーゲル法によるリン酸ジルコニウム系化合物の合成例を示す。(a)は出発物質としてアルコキシドのみを用いた場合<sup>43)</sup>、(b)は出発物質のアルカリおよびリン源に無機塩を用いた場合<sup>43)</sup>、(c)はアルカリ、リン、ケイ素源に無機塩を用いた場合<sup>43)</sup>、(d)は出発物質に無機塩のみを用いた場合<sup>80)</sup>である。本研究においては、合成の容易さ・経済性等を考慮し、出発物質として無機塩を使用することにした。

## 1. 5 交流法による固体電解質の評価

固体電解質の電氣的あるいは電気化学的評価を行う際、まず最初に問題になるのは、導電率の測定である。固体電解質においては電荷担体がイオンであり、電極での分極効果を見逃すことができないため、通常直流4端子法または交流法を用いて導電率の評価を行う。本節では、まず最初に、固体電解質の電氣的評価を行う上で理解しておく必要がある、導電性と誘電性についての概念を簡単に述べる。次に、固体電解質の周波数応答について記述し、続いて、交流法による固体電解質の評価について簡単に触れ、その特徴および解析方法を述べる。そして、最後に交流法をリン酸ジルコニウム系固体電解質に適用する際の留意点を述べる<sup>94,95)</sup>。

なお、本節で述べる交流法によって得られる導電率の値は、イオン導電率と電子導電率を合わせた全導電率である。よって固体電解質の厳密な電氣的評価としては、さらに輸率測定などを行い、電荷担体を決定する必要がある。これについては、第2章および第3章の実験方法の節で詳述する。

### 1. 5. 1 導電性と誘電性

一般に、荷電粒子（電子、イオンなど）の関与する現象を電気現象と呼ぶ。この電気現象を、外部から電場を印加した場合の荷電粒子の動きに着目して分類すると、導電現象と誘電現象に分けることが出来、各々の性質を導電性、誘電性と呼ぶ（図1-10参照）。導電性は、自由に電場（ $E$ ）に対して応答する、拘束されていない荷電粒子（イオン、電子）が示す性質であり、荷電粒子が長い距離を動き、電流（ $I$ ）を形成する能力である。電場（ $E$ ）と電場によって生じた電流密度（ $i$ ）は、導電率（ $\sigma$ ）により次式で関係づけられる。

$$i = \sigma \times E \quad (1-2)$$

〔 $i$ ：電流密度（ $A \cdot cm^{-2}$ ）、 $\sigma$ ：導電率（ $S \cdot cm^{-1}$ ）、 $E$ ：電界（ $V \cdot cm^{-1}$ ）〕

これに対して誘電性は、電場（ $E$ ）に対して正電荷と負電荷とが結合し、一体となって応答する電荷対（双極子）の性質であり、荷電粒子がある限定された微視的な距離だけ変位し、電気分極（ $P$ ）を形成する能力である。電場（ $E$ ）と電場によって生じた電気分極（ $P$ ）は、誘電率（ $\epsilon$ ）によって（1-3）式で関係づけられる。



$$P = \varepsilon \times E \quad (1-3)$$

[  $P$  : 電気分極 ( $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、 $\varepsilon$  : 誘電率 ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、 $E$  : 電界 ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ]

全ての物質は、この二つの性質（導電性と誘電性）を併せ持っている。この事は固体電解質の場合も例外ではない。イオン結合性化合物である固体電解質は、少なくとも低温においては電氣的に絶縁体（誘電体）でもある。従って、固体電解質の電気現象について検討を行う場合には、導電性のみならず誘電性についても考慮する必要がある<sup>96)</sup>。

### 1. 5. 2 固体電解質の周波数応答

図1-10に、固体電解質の交流電場に対する応答の模式図を示す。図の上半分は導電現象、下半分は誘電現象である。導電現象では、電場の周波数が高くなるにつれ、荷電粒子（イオン）の動く距離が短くなり、それと同時に動く速度が速くなる。つまり、一種の振動状態となる<sup>95,97)</sup>。

誘電現象では、荷電粒子の応答速度によって、IからIVの様な分極を生じる可能性があり、低周波数側から空間電荷分極（I）、双極子分極（II）、原子分極（III）、電子分極（IV）となる。Iの空間電荷分極は、物質中に可動電荷（固体電解質では可動イオン）が存在するときに現れる分極であり、多結晶の固体電解質の粒子と粒子の接触部分、固体電解質／電極界面などに荷電粒子の蓄積が起こるために生じる分極である。この分極はイオン分極ともいわれる。IIの双極子分極は、物質中に有極性分子などの双極子モーメントが電場の変化とともに向きを変えることより生じる分極である。IIIの原子分極は、陽イオン、陰イオンの相対位置の変化によって生じる分極である。またIVの電子分極は、原子を構成する電子雲の原子核に対する相対位置の変化に基づく分極である<sup>95,97)</sup>。

固体電解質の評価に用いられる交流法では、通常数mHzから数MHzの周波数範囲で測定が行われる。よって、交流法により固体電解質の誘電現象を検討する際には、空間電荷分極（I）および双極子分極（II）を考えれば十分なことが分かる。

### 1. 5. 3 交流法による固体電解質の評価

従来、固体電解質の導電率の評価には、電解質溶液の場合と同様、交流ブリッジ（測定周波数1kHz）が多く用いられてきた。しかし、一般に固体電解質の導電率にはかなりの周波数分散が存在するため、ある一つの周波数での導電率を代表点とすることは、データの信頼性に欠けることになる。そこで、最近では周波数を掃引し、各周波数における交流

インピーダンスの値を複素平面（もしくはボーデ(Bode)線図）上にプロットし、その軌跡の等価回路解析により固体電解質を評価することがしばしば行われている。

交流法による固体電解質の評価に、複素平面解析が適用されたのは比較的新しく、1969年のBauerle<sup>98)</sup>による安定化ジルコニア／白金電極系の研究が最初である。Bauerleは、この系の周波数応答を複素アドミッタンス平面の軌跡として詳細に検討を行っている。その後、Armstrongら<sup>99)</sup>、McDonaldら<sup>100)</sup>、Westら<sup>101,102)</sup>、Jonscherら<sup>103)</sup>、松井<sup>104)</sup>などにより交流法の研究が進められ、現在では様々な種類の固体電解質の評価に用いられている。

固体電解質／電極系の複素インピーダンス解析では、交流法で得られたデータを複素平面上にプロットし、この軌跡と同じ形を描く電氣的等価回路に置き換えて評価をすることが多い。この等価回路としては、図1-11(a)に示されるような、単純な抵抗(R)とコンデンサー(C)を組み合わせた回路(R-C回路)がよく用いられる。しかしながら、実際の測定データの描く軌跡は、単純なR-C回路で表すことの出来る形とは異なる軌跡になることがしばしばある。また、実際に得られた軌跡が複数のR-C素子に対応する現象か、一組のR-C素子による現象かを、回路解析の段階で特定出来るとは限らない。等価回路解析を行う場合、この点を考慮し、他の情報も利用してモデルを考えることが必要である。図1-11(b)に示す様に、単純なR-C回路以外に周波数依存性の素子を導入して解析を行う場合もある。この場合にも、解析を複雑にしないように、出来るだけ簡単で、しかも適用範囲の広い等価回路が望まれる<sup>105)</sup>。

また、以下に示すような4つの関係式を用いて、複素インピーダンス解析以外に、複素アドミッタンス、複素誘電率および複素モジュラス解析を併用して解析を行うこともある<sup>102)</sup>。

$$\text{複素アドミッタンス} \quad Y^* = Y' + j Y'' = G_p + j B \quad (1-4)$$

$$\text{複素インピーダンス} \quad Z^* = (Y^*)^{-1} = R_s - j X = Z' - j Z'' \quad (1-5)$$

$$\text{複素誘電率} \quad \varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (1-6)$$

$$\text{複素モジュラス} \quad M^* = (\varepsilon^*)^{-1} = M' + j M'' \quad (1-7)$$

## 1. 6 リン酸ジルコニウム系固体電解質の交流周波数応答

リン酸ジルコニウム系固体電解質の交流周波数応答を検討する場合には、前節で述べた理想的な交流周波数応答からのずれを考慮するだけでなく、以下に述べる点についても注意する必要がある。1.2節に示したように、リン酸ジルコニウム系固体電解質は $[Zr_2(PO_4)_3]^{n-}$ のアニオン骨格の間隙に、電荷補償の形で可動カチオンが存在するという構造を有する。このようなフレームワーク構造では、可動カチオンとアニオン骨格の間に一種の双極子が形成されるため、固体電解質のバルク内に誘電性が現れ得る<sup>106)</sup>。また、リン酸ジルコニウム系固体電解質のようにフレームワーク構造をとり、導電率が比較的小さい固体電解質については、温度が低く印加する電場の周波数が高い場合には、カチオンの動きが電場の周波数に追従出来なくなり、カチオンの動きは占有サイト内に限られることになるため、誘電性が導電性にとって代わる事も有り得る<sup>107)</sup>。

## 1. 7 本研究の目的

材料開発の分野においては、近年、ますます高機能性、高安定性を有する材料の開発が求められている。このような状況は、固体電解質の分野においても同様であり、より高いイオン導電性、安定性を有する新材料の開発が望まれている。しかしながら、現時点では明確な設計指針の基に固体電解質の開発を行うという状態には至っておらず、多くの試行錯誤を繰り返した上での新材料の開発というのが現状である。

そこで本研究では、このような状況に鑑み、固体電解質の設計のまず第一歩として、骨格構造と導電イオンとの関係について現象論的に検討を行い、イオン伝導を支配する因子を抽出し、さらに導電機構を考察し、固体電解質開発に当たっての一つの指針を提供することを目的とする。骨格構造としては、様々な性質（価数、イオン半径、分極率など）を有するイオンを取り込むことができ、構造上三次元の導電経路を有するリン酸ジルコニウム骨格を取り上げることとする。また、導電イオンとしては、これまでに数多くの報告がある一価カチオンのみならず、二価、さらには三価のカチオンについても検討を行い、骨格構造内のイオン導電特性に新たな光を当てる。

第2章から第4章にかけては、種々の $MZr_2(PO_4)_3$ 型固体電解質（ $M$ ＝一価、二価及び三価金属）をゾルゲル法で合成し、元素分析、粉末X線回折、全導電率測定、輸率測

定、示差熱分析およびSEM像観察によるキャラクタリゼーションを行い、導電機構と構造との関係を明らかにする。

第5章および第6章では、 $M_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ 型固体電解質 ( $M=Li$ 、 $1/2Mg$ および $1/2Zn$ ) をゾルゲル法で合成し、キャラクタリゼーションを行い、導電機構と構造との関係を明らかにする。

第7章では、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の $ZnZr_4(PO_4)_6$ について単結晶X線構造解析を行い、骨格内で可動イオンが占めるサイト等を明らかにする。

第8章では、リン酸ジルコニウム系固体電解質の導電機構を明らかにするために、交流法によって得られたデータの周波数分散解析を行い、イオン導電に関与する可動イオンの濃度及びホッピング速度の評価を行う。また第2章から第7章で得られた知見に基づき、導電機構とゲストカチオンの種類および構造の関係を総合的に解明し、固体電解質を合成する際の指針を示す。

第9章では、本研究で得られた二価カチオン導電性固体電解質の応用上の可能性を探る目的で、これを用いた起電力型 $CO_2$ センサーを作製し、その基本特性を調べる。電解質としては、 $MgZr_4(PO_4)_6$ を用い、 $CO_2$ 分圧の変化に対する応答性を500℃付近で測定する。

第10章は、本研究の総括である。

## 1. 8 参考文献

- 1) P. Hagenmuller and W. Van Gool Ed., "Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications", Academic Press, New York, 1978.
- 2) E.C. Subbarao Ed., "Solid Electrolytes and Their Applications", Plenum Press, New York, 1980.
- 3) S. Chandra, "Superionic Solids - Principles and Applications", Elsevier North-Holland, New York, 1981.
- 4) 工藤徹一、笛木和雄: 固体アイオニクス、講談社サイエンティフィク、1986.
- 5) A.L. Lasker and S. Chandra Ed., "Superionic Solids and Solid Electrolytes - Recent Trend", Academic Press, New York, 1989.

- 6) T. Takahashi Ed., "High Conductivity Solid Ionic Conductors - Recent Trends and Applications", World Scientific, Singapore, 1989.
- 7) B. Matkovic, B. Prodic and S. Scavnicar, *Croat. Chem. Acta*, 39, 145, (1967).
- 8) L.O. Hagman and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1822 (1968).
- 9) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic and D. Anderson, *Zeit. Krist.*, 130, 148 (1969).
- 10) M.R. Masse, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 93, 500 (1970).
- 11) H.Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11, 178 (1976).
- 12) J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong, and J.A. Kafalas, *Ibid.*, 11, 203 (1976).
- 13) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1023 (1990).
- 14) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Solid State Ionics*, 40/41, 38 (1990).
- 15) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Ibid.*, 47, 257 (1990).
- 16) A. Ono, *J. Mat. Sci.*, 19, 2691 (1984).
- 17) A. Ono, *J. Solid State Chem.*, 56, 260 (1985).
- 18) A. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3039 (1985).
- 19) M. Ohta, F.P. Okamura, K. Hirota, and A. Ono, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 511 (1986).
- 20) Y. Saito, T. Asai, O. Nakamura, and Y. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 35, 241 (1989).
- 21) Y. Saito, J. Mayne, K. Ado, Y. Yamamoto, and O. Nakamura, *Ibid.*, 40/41, 72 (1990).
- 22) 児守克典、山本善史、斉藤唯理亜、中村治、電気化学、59, 623 (1991).
- 23) T. Takahashi, K. Kuwabara, and M. Shibata, *Solid State Ionics*, 1, 163 (1980).
- 24) M. Nagai, S. Fujitsu, and T. Kanazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 476 (1980).

- 25) M. Nagai, S. Fujitsu, T. Kanazawa, and H. Yanagida, *J. Mat. Sci*, 16, 1633 (1981).
- 26) K. Yamashita, S. Okura, T. Umegaki, and T. Kanazawa, *Solid State Ionics*, 26, 279 (1988).
- 27) K. Yamashita, T. Nojiri, T. Umegaki, and T. Kanazawa, *Ibid.*, 40/41, 72 (1990).
- 28) U Von Alpen, M.F. Bell, and W. Wichelhaus, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1317 (1979).
- 29) U Von Alpen, M.F. Bell, and H.H. Hofer, Extended Abstracts, SSI3, 223 (1980).
- 30) U Von Alpen, M.F. Bell, and H.H. Hofer, *Solid State Ionics*, 3/4, 215 (1981).
- 31) U Von Alpen, M.F. Bell, and H.H. Hofer, *Ibid.*, 7, 345 (1982).
- 32) J.P. Boilot, G. Collin, and R. Comes, *Ibid.*, 5, 307 (1981).
- 33) J.P. Boilot, G. Collin, and R. Comes, *Ibid.*, 9/10, 829 (1983).
- 34) D. Petit, Ph. Colomban, G. Collin, and J.P. Boilot, *Mat. Res. Bull.*, 21, 365 (1986).
- 35) J.P. Boilot, G. Collin, and Ph. Colomban, *Ibid.*, 22, 669 (1987).
- 36) J.P. Boilot, G. Collin, and Ph. Colomban, *J. Solid State Chem.*, 73, 160 (1988).
- 37) G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot, and Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 28-30, 427 (1988).
- 38) G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot, and Ph. Colomban, *Ibid.*, 28-30, 437 (1988).
- 39) J.P. Boilot, Ph. Colomban, and G. Collin, *Ibid.*, 28-30, 403 (1988).
- 40) F. Sudreau, D. Petit, and J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.*, 83, 78 (1989).
- 41) Ph. Colomban, M. Barj, and G. Lucazeau, *Solid State Ionics*, 5, 193 (1981).
- 42) M. Barj, H. Perthuis, and Ph. Colomban, *Ibid.*, 9/10, 845 (1983).
- 43) H. Perthuis and Ph. Colomban, *Mat. Res. Bull.*, 19, 621 (1984).
- 44) O. Bouquin, H. Perthuis, and Ph. Colomban, *J. Mat. Sci. Lett.*, 4, 956 (1985).

- 45) Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 21, 97 (1986).
- 46) J.P. Boilot, Ph. Colomban, and G. Collin, *Ibid.*, 18/19, 974 (1986).
- 47) A. Clearfield, P. Jirustithipong, R.N. Cotman, and S.P. Pack, *Mat. Res. Bull.*, 15, 1603 (1980).
- 48) A. Clearfield and S.P. Pack, *Ibid.*, 18, 1343 (1983).
- 49) A. Clearfield, B.D. Roberts, and M.A. Subramanian, *Ibid.*, 19, 219 (1984).
- 50) M.A. Subramanian, B.D. Roberts, and A. Clearfield, *Ibid.*, 19, 1471 (1984).
- 51) P. Rudolf, A. Clearfield, and J.D. Jorgensen, *Solid State Ionics*, 21, 213 (1986).
- 52) P.R. Rudolf, A. Clearfield, and J.D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.*, 72, 309 (1988).
- 53) P.J. Squattrito, P.R. Rudolf, P.G. Hinson, A. Clearfield, K. Volin, and J.P. Jorgensen, *Solid State Ionics*, 31, 31 (1988).
- 54) C. Delmas, R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu, and G. Le Flem, *C. R. Acad. Sc.*, 287C, 169 (1978).
- 55) C. Delmas, J.C. Viola, G. Le Flem, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 16, 83 (1981).
- 56) C. Delmas, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller, F. Cherkaoui, and R. Brochu, *Ibid.*, 16, 285 (1981).
- 57) G. Lucazeau, M. Barj, J.L. Soubeyroux, A.J. Dianoux, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 18/19, 959 (1986).
- 58) C. Delmas, F. Cherkaoui, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 21, 469 (1986).
- 59) H. Kohler, H. Schulz, and O. Melnikov, *Ibid.*, 18, 1143 (1983).
- 60) H. Kohler and H. Schulz, *Ibid.*, 20, 1461 (1985).
- 61) H. Kohler and H. Schulz, *Ibid.*, 21, 23 (1986).
- 62) K.D. Kreuer, H. Kohler, U. Warhus, and H. Schulz, *Ibid.*, 21, 149 (1986).
- 63) K.D. Kreuer and U. Warhus, *Ibid.*, 21, 357 (1986).
- 64) B.A. Maksimov, O.K. Melnikov, T.A. Zhdanora, V.V. Ilyukhin, and A.N.V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, 25, 143 (1980).

- 65) B.A. Maksimov and A.N.V. Belov, *Ibid.*, 26, 1026 (1981).
- 66) I.P. Kondratyuk, M.I. Sirota, B.A. Maksimov, L.A. Muradyan, and V.I. Simonov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 31, 348 (1986).
- 67) B.A. Maksimov, L.A. Muradyan, E.A. Genkina, and V.I. Simonov, *Sov. Phys. Dokl.*, 31, 370 (1986).
- 68) E.A. Genkina, B.A. Maksimov, S.E. Sigarev, and I.A. Verin, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 36, 352 (1991).
- 69) D. Tran Qui, J.J. Copponi, and J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.*, 29, 219 (1981).
- 70) D. Tran Qui, J.J. Copponi, M. Goudrand, and J.C. Joubert, *Solid State Ionics*, 5, 305 (1981).
- 71) D. Tran Qui and S. Hamdoune, *Acta Crystallogr.*, C43, 397 (1987).
- 72) D. Tran Qui, S. Hamdoune, J.L. Soubeyroux, and E. Prince, *J. Solid State Chem.*, 72, 309 (1988).
- 73) I. Yamai and T. Oota, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 273 (1985).
- 74) T. Oota and I. Yamai, *Ibid.*, 69, 1 (1986).
- 75) 太田敏孝、山井巖、窯業協会誌、95, 531 (1987).
- 76) T. Oota, D. Jin, and I. Yamai, *J. Mat. Sci.*, 24, 4239 (1989).
- 77) R. Roy, E.R. Vance, and J. Alamo, *Mat. Res. Bull.*, 17, 585 (1982).
- 78) R. Roy, D.K. Agrawal, J. Alamo, and R.A. Roy, *Ibid.*, 19, 471 (1984).
- 79) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo, and D.K. Agrawal, *J. Mat. Sci.*, 22, 17 (1987).
- 80) S.Y. Limaye, D.K. Agrawal, and H.A. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C232 (1987).
- 81) S.Y. Limaye, D.K. Agrawal, R. Roy, and Y. Mehrotra, *J. Mat. Sci.*, 26, 93 (1991).
- 82) 小野 晃, 科学技術庁 無機材質研究所研究報告 第43号、p.40 (1985).
- 83) F d'Yvoire, M.P. Screpel, E. Bretey, and M. de la Rochere, *Solid State Ionics*, 9/10, 851 (1983).



- 84) Y. Piffard, A. Verbaere, and M. Kinoshita, *J. Solid State Chem.*, 71, 121 (1987).
- 85) Wang and S-J. Hwu, *Ibid.*, 90, 377 (1991).
- 86) A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, S.N. Doronin, E.A. Genkina, A.K. Ivanov-shits, I.P. Kondratyuk, B.A. Maksimov, O.K. Melnikov, L.N. Muradyan, V.I. Simonov, and V.A. Timofeeva, *Solid State Ionics*, 38, 31 (1990).
- 87) J.M. Winand, A. Rulmont, and P. Tarte, *Ibid.*, 93, 341 (1991).
- 88) J.M. Winand, A. Rulmont, and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, 87, 83 (1990).
- 89) 作花済夫、ゾルーゲル法の科学、第1章～第3章、アグネ(1988).
- 90) H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 363 (1970).
- 91) K.S. Mazdiyasn, R.T. Dolloff, and J.S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 523 (1969).
- 92) B.E. Yoldas and D.P. Patlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 640 (1985).
- 93) J.P. Boilot and Ph. Colomban, *J. Mat. Sci. Lett.*, 4, 27 (1985)
- 94) 岩原弘育、日本化学会編”機能性セラミックスの設計”、II-2-D イオン導電性、学会出版センター(1981).
- 95) 電気学会編、”誘電体現象論”、第2章、第4章、オーム社(1973).
- 96) 浜野健也、木村脩七編、ファインセラミックス基礎科学、第7章、朝倉書店(1990).
- 97) 日本化学会編、”実験化学講座(第4版)”9巻、第4章、丸善(1991).
- 98) J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657 (1969).
- 99) R.D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 52, 413 (1974).
- 100) J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 61, 3977 (1974).
- 101) I.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 58, 429 (1975).
- 102) I.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, *Ibid.*, 74, 125 (1976).
- 103) A.K. Jonscher, *Nature*, 267, 673 (1977).
- 104) N. Matsui, *Interface Science*, 86, 353 (1979).

- 105) 松井 昇、第7回固体イオニクス研究会講演要旨集、p.16-26 (1992).
- 106) P.G. Bruce and A.R. West, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 662 (1983).
- 107) V.B. Kalinin, B.I. Lazoryak, and S.Y. Stefanovich, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 28, 154 (1983).
- 108) N.G. Chernorukov, I.A. Korshunov, and T.V. Prokofeva, *Ibid.*, 23, 475 (1978).
- 109) M. Alami, R. Brochu, J.L. Soubovrov, P. Gravereau, G. Le Flem, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 90, 185 (1991).
- 110) S. Wang and S.J. Hwu, *Ibid.*, 90, 185 (1991).
- 111) S-ch. Li and Z-x. Lin, *Solid State Ionics*, 9/10, 835 (1983).
- 112) Z-x. Lin, Y.H-jun, L.S-chun, and T. S-bao, *Ibid.*, 18/19, 549 (1986).
- 113) B.E. Taylor, A.D. English, and T. Berzins, *Mat. Res. Bull.*, 12, 171 (1977).
- 114) B.V.R. Chowdari, K. Radhakrishnan, K.A. Thomas, and G.V. Subba Rao, *Ibid.*, 24, 221 (1989).
- 115) Z.x-Lin, H.J.Yu, S.C.Li, and S.B. Tian, *Solid State Ionics*, 31, 91 (1988).
- 116) K. Byrappa, J.S. Prasad, S. Strikantaswamy, and G.S. Gopalakrishna, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1081 (1986).
- 117) K. Byrappa, G.S. Gopalakrishna, and A.B. Kulkarni, *Ibid.*, 5, 519 (1986).
- 118) K. Byrappa, S. Strikantaswamy, G.S. Gopalakrishna, A.B. Kulkarni, and J. Shashidharaprasad, *Solid State Ionics*, 24, 1 (1987).
- 119) J.L. Rodrigo and J. Alamo, *Mat. Res. Bull.*, 26, 475 (1991).
- 120) K.H. Lii, J.J. Chem, and S.L. Wang, *J. Solid State Chem.*, 78, 93 (1989).
- 121) A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 26, 207 (1991).
- 122) Z.x. Lin, S.C. Li, S.B. Tian, and H.J. Yu, *Scientia Sinica*, A27, 889 (1984).
- 123) A. Clearfield, R. Guerra, and A. Oskavsson, *Mat. Res. Bull.*, 18, 1561 (1983).
- 124) J.M. Winand, A. Rulmont, and P. Tarte, *J. Mat. Sci.*, 25, 4008 (1990).
- 125) T. Asai, K. Ado, Y. Saito, H. Kageyama, and O. Nakamura, *Solid State Ionics*, 35, 319 (1989).
- 126) E.M. Vogel, R.J. Cava, and E. Rietman, *Ibid.*, 14, 1 (1984).

- 127) W. Wang, Z. Zhong, X. Ou, and J. Zhao, *Ibid.*, 28-30, 442 (1988).
- 128) W. Wenji, C. Jiahong, and Y. Xinzhang, "Solid State Ionics Devices",  
Ed. by B.V.R. Chowdari and S. Radhakrishna, pp.445, World Scientific,  
Singapore (1988)
- 129) K. Byrappa, J.S. Prasad, S. Srikantaswamy, and G.S. Gopalakrishna, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 701 (1986).
- 130) K. Byrappa, J.S. Prasad, S. Srikantaswamy, and G.S. Gopalakrishna, *Ibid.*,  
5, 1104 (1986).
- 131) A. Clearfield, P.G. Hinson, P.R. Rudolf, and P.J. Squattrito, "Solid State Ionics", Edt. G. Nazri, R.A. Huggins, and D.F. Shriver, pp. 251,  
Materials Reserch Society, Pittsburgh (1989).
- 132) W.H. Baur, J.R. Dygas, D.H. Whitmore, and J. Faber, *Solid State Ionics*,  
18/19, 935 (1986).
- 133) O. Tillemet, J. Angenault, J.C. Coutunier, and M.Quarton, *Ibid.*, 44, 299  
(1991).
- 134) Y. Isogai, Y. Yamamoto, Y. Saito, and O. Nakamura, *Chem. Express*, 6,  
149 (1991).
- 135) P.R. Rudolf, M.A. Subramanian, A. Clearfield, and J.D. Jorgensen, *Mat. Res. Bull.*, 20, 643 (1985).
- 136) R.J. Cava, E.M. Vogel, and D.W. Johnson JR., *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C157  
(1982).
- 137) Z.X. Lin and S.B. Tian, *Solid State Ionics*, 9/10, 809 (1983).
- 138) Z.X. Lin, H.J. Yu, S.B. Tian, and S.C. Li, *Ibid.*, 40/41, 59 (1990).
- 139) V.A. Efremov and V.B. Kalinin, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 23, 393 (1978).
- 140) F. d'Yvoire, M.D. Screpel, and E. Bretey, *Solid State Ionics*, 18/19, 502  
(1986).
- 141) A. Feltz and S. Barth, *Ibid.*, 9/10, 817 (1983).
- 142) D.K. Agrawal and R. Roy, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 139 (1986).
- 143) R. Salmon, C. Parent, M. Vlasse, and G.Le Flem, *Mat. Res. Bull.*, 14, 85  
(1979).

- 144) D. Tran Qui, J.J. Capponi, M. Gondrand, and J.C. Joubert, *Solid State Ionics*, 5, 305 (1981).
- 145) R.G. Sizova, A.A. Voronkov, N.G. Shumyatskaya, V.V. Ilyukhin, and N.V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, 17, 618 (1973).
- 146) R.G. Sizova, V.A. Blinov, V.A. Kuznetsov, A.A. Vorenkov, V.V. Ilyukin, and N.V. Belov, *Ibid.*, 23, 103 (1978).
- 147) G.D. Ilyushin, L.N. Demyanets and L.L. Vistin, *Ibid.*, 30, 909 (1985).
- 148) A.El Jazouli, C. Parent, J.M. Dance, G. Le Flem, P. Hagenmuller, and J.C. Viala, *J. Solid State Chem.*, 74, 377 (1988).
- 149) J.P. Boilot, G. Collin, and R. Comes, *Ibid.*, 50, 91 (1983).
- 150) A. Leclaire, A. Benmoussa, M.M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *Ibid.*, 78, 227 (1989).
- 151) E.S. Lunazheva, B.A. Maksimov, O.K. Melnikov, and L.A. Muradyan, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 34, 363 (1989).
- 152) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, and D. Anderson, *Z. Krist.*, 130, 148 (1968).
- 153) J.C. Couturier, J. Angenault, and M. Quarton, *Mat. Res. Bull.*, 26, 1009 (1991).
- 154) A.La Ginestra, C. Ferragira, and P. Patrono, *Ibid.*, 14, 1099 (1979).
- 155) J. Angenault, J.C. Coutyrier, and M. Quarton, *Ibid.*, 24, 561 (1989).
- 156) A. Mbandza, E. Bordes, and P. Courtine, *Ibid.*, 20, 251 (1985).
- 157) A. El Jazouli, *C.R. Acad. Sci.*, 300, 493 (1985).
- 158) P.C. Yao and D.J. Fray, *Solid State Ionics*, 8, 35 (1983).
- 159) A. Ono, *J. Mat. Sci. Lett.*, 4, 936 (1985).
- 160) G. Le Polles, A. El Jazouli, R. Olazcuaga, J.M. Dance, G Le Flem, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 22, 1171 (1987).
- 161) A. El Jazouli, M. Alami, R. Brochu, J.M. Dance, G. Le Flem, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 71, 444 (1987).
- 162) S. Senbhageraman and A.M. Umarji, *Ibid.*, 85, 169 (1990).

表1-1 (1) これまでに報告されているナシコン型化合物 (1)

		占有サイト		文献	
M 1	M 2	A	B		
1. Li化合物					
1. Li		$\text{Ti}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	10など
2. Li		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7など
3. Li		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{As}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	108
4. Li		$\text{Hf}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7など
5. Li		$\text{Ge}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	109
6. Li		$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ge}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
7. Li		$\text{Sn}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
8. Li		$\text{Sn}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Zr}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
9. Li		$\text{Ge}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Zr}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
10. Li		$\text{Zr}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
11. Li		$\text{Sn}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ge}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	87
12. Li		$\text{Hf}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	114
13. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	110
14. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{In}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	111など
15. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ga}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	112など
16. Li	$\text{Li}_{2x}$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Mg}^{\text{II}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	112など
17. Li	$\text{Li}_2$	$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}\text{Si}^{\text{IV}}_2$	$\text{O}_{12}$	11
18. $\text{Li}_{1-x}$		$\text{Zr}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ta}^{\text{V}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	114
19. $\text{Li}_{1-x}$		$\text{Zr}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Nb}^{\text{V}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	114
20. $\text{Li}_{1-x}$		$\text{Hf}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ta}^{\text{V}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	113
21. $\text{Li}_{1-x}$		$\text{Hf}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Nb}^{\text{V}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	113
22. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Cr}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	115
23. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Al}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13など
24. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Sc}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13など
25. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Y}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13など
26. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{La}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13など
27. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13
28. Li	$\text{Li}_x$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ru}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	13

表1-1 (2) これまでに報告されているナシコン型化合物 (2)

		占有サイト				文献
M 1	M 2	A	B			
2. Na化合物 (1)						
1. Na <sub>0.5</sub>		Nb <sup>V</sup> <sub>0.75</sub> Nb <sup>V</sup> <sub>0.25</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		121
2. Na		Ti <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		8など
3. Na		Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		7など
4. Na		Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		108
5. Na		Zr <sup>IV</sup> Mn <sup>II</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		116
6. Na		Zr <sup>IV</sup> Ni <sup>II</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		117など
7. Na		Zr <sup>IV</sup> Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		118
8. Na		Hf <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		7
9. Na		Ge <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		8
10. Na		Sn <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		119
11. Na		Mo <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		120
12. Na		Ti <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ge <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
13. Na		Ti <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Sn <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
14. Na		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Sn <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
15. Na		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ge <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
16. Na		Ti <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Zr <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
17. Na		Sn <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ge <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		87
18. Na		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Yb <sup>III</sup> <sub>x</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> P <sup>V</sup> <sub>1+x</sub>	O <sub>12</sub>		122
19. Na <sub>1+4x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		123
20. Na <sub>1+2x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Mg <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		74など
21. Na <sub>x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub> Ca <sup>II</sup> <sub>(1-x)/2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		25
22. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Y <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		24など
23. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Cr <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		55など
24. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> In <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		56など
25. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Yb <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		55など
26. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Sc <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		124
27. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Al <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		124
28. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ga <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		124
29. Na <sub>1+x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		124
30. Na	Na <sub>4x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-3x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2x</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		125
31. Na	Na <sub>4x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-3x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2x</sub> Co <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		125
32. Na	Na <sub>4x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-3x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2x</sub> Ni <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		125
33. Na <sub>x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>1+x</sub> Nb <sup>V</sup> <sub>1-x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>		25など

表1-1 (3) これまでに報告されているナシコン型化合物 (3)

占有サイト					文献
M 1	M 2	A	B		
2. Na化合物 (2)					
34. Na <sub>1-x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Nb <sup>V</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	74
35. Na <sub>1</sub>	Na <sub>x</sub>	Hf <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub> P <sup>V</sup> <sub>3-x</sub>	O <sub>12</sub>	126
36. Na <sub>1</sub>	Na <sub>x</sub>	Hf <sup>IV</sup> <sub>2-y</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>y</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub> P <sup>V</sup> <sub>3-x</sub>	O <sub>12</sub>	127
37. Na <sub>1-x</sub>		Zr <sup>IV</sup> <sub>2-y</sub> Sm <sup>V</sup> <sub>y</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub> P <sup>V</sup> <sub>3-x</sub>	O <sub>12</sub>	128
38. Na	Na <sub>0.5</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-y</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>y</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>0.5</sub> P <sup>V</sup> <sub>2.5</sub>	O <sub>12</sub>	22など
39. Na	Na <sub>0.5</sub>	Hf <sup>IV</sup> <sub>2-y</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>y</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>0.5</sub> P <sup>V</sup> <sub>2.5</sub>	O <sub>12</sub>	22など
40. Na	Na <sub>0.8+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>1.2</sub> Yb <sup>III</sup> <sub>0.8</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub> P <sup>V</sup> <sub>3-x</sub>	O <sub>12</sub>	122
41. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Al <sup>III</sup> )Ti <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	129
42. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Co <sup>II</sup> )Ti <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	116
43. Na	Na	La <sup>III</sup> Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	130
44. Na	Na	Sc <sup>III</sup> Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	131
45. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Al <sup>III</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	130
46. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Co <sup>II</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	130
47. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Cr <sup>II</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	130
48. Na	Na	(Nd <sup>III</sup> -Co <sup>II</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	130
49. Na	Na	(Ce <sup>III</sup> -Co <sup>II</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	116
50. Na	Na	(La <sup>III</sup> -Fe <sup>II</sup> )Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	118
51. Na	Na	Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub> P <sup>V</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	132
52. Na	Na <sub>1+x+y</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>1-y</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>x</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>1-x+y</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	133
53. Na	Na <sub>1.5</sub>	Hf <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>1.5</sub> P <sup>V</sup> <sub>1.5</sub>	O <sub>12</sub>	134
54. Na	Na <sub>x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3-x</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	O <sub>12</sub>	12など
55. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	12など
56. Na	Na <sub>2.17</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>1.93</sub>	P <sup>V</sup> <sub>1.1</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>1.9</sub>	O <sub>12</sub>	52
57. Na	Na <sub>1.5</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>1.8</sub> Sc <sup>III</sup> <sub>0.2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>1.7</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>1.3</sub>	O <sub>12</sub>	53
58. Na	Na <sub>1.88</sub>	(Zr <sup>IV</sup> <sub>1.68</sub> Na <sub>0.32</sub> )	P <sup>V</sup> <sub>1.16</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>1.84</sub>	O <sub>12</sub>	135など
59. Na	Na <sub>2.1</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>1.78</sub>	P <sup>V</sup> <sub>1.76</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>1.24</sub>	O <sub>12</sub>	59
60. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23など
61. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Sn <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23など
62. Na	Na <sub>2-x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> As <sup>V</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	136
63. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ge <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	136
64. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Th <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	136
65. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Hf <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	136
66. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Yb <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>1+x</sub> Si <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub>	O <sub>12</sub>	137

表1-1 (4) これまでに報告されているナシコン型化合物 (4)

		占有サイト				文献
M 1	M 2	A	B			
2. Na化合物 (3)						
67. Na	Na <sub>2+2x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Mg <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
68. Na	Na <sub>2+2x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Zn <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
69. Na	Na <sub>2+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Yb <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>x</sub>	O <sub>12</sub>	138	
70. Na	Na <sub>2+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Y <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
71. Na	Na <sub>2+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> V <sup>V</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
72. Na	Na <sub>2+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Nb <sup>V</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
73. Na	Na <sub>2+x</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Ta <sup>V</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> Si <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	O <sub>12</sub>	23	
74. Na	Na <sub>2</sub>	Ti <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	54	
75. Na	Na <sub>2</sub>	V <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	54	
76. Na	Na <sub>2</sub>	Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	54など	
77. Na	Na <sub>2</sub>	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	54など	
78. Na	Na <sub>2</sub>	Sc <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	139など	
79. Na	Na <sub>2</sub>	Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88など	
80. Na	Na <sub>2</sub>	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88など	
81. Na	Na <sub>2</sub>	In <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88	
82. Na	Na <sub>2</sub>	Sc <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88	
83. Na	Na <sub>2</sub>	Al <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	140	
84. Na	Na <sub>2</sub>	Ga <sup>III</sup> <sub>2</sub>	As <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	140	
85. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> Mn <sup>II</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	141	
86. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> Mg <sup>II</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	141など	
87. Na	Na <sub>2</sub>	Zr <sup>IV</sup> Zn <sup>II</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	141	
88. Na	Na <sub>2-x</sub> Ca <sub>2/x</sub>	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	142	
89. Na	Na <sub>2-x</sub> Ca <sub>2/x</sub>	Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	142	
90. Na	Na <sub>2+x</sub>	Cr <sup>III</sup> <sub>2-x</sub> Mg <sup>II</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	58	
91. Na	Na <sub>2+3x</sub>	Yb <sup>III</sup> <sub>2-x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	143	
92. Na	Na <sub>2+3x</sub>	Sc <sup>III</sup> <sub>2-x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	144	
93. Na	Na <sub>3</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	Si <sup>IV</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	145など	
94. Na	Na <sub>3</sub>	Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	Ge <sup>IV</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	146	
95. Na	Na <sub>3</sub>	Hf <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	Ge <sup>IV</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	147	
96. Na	Na <sub>3</sub>	Nb <sup>V</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	148	
97. Na	Na <sub>4</sub>	Zr <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	149	



表1-1 (5) これまでに報告されているナシコン型化合物 (5)

		占有サイト		文献	
M 1	M 2	A	B		
3. K化合物					
1. K		$\text{Ti}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	10など
2. K	$\text{K}_{1-x}$	$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	150
3. K	K	$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	151
4. K		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	152など
5. K		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{As}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	108
6. K	$\text{K}_2$	$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}\text{Si}^{\text{IV}}_2$	$\text{O}_{12}$	11
7. K		$\text{Hf}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7
8. K	$\text{K}_2$	$\text{Cr}^{\text{III}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	83
9. K	$\text{K}_2$	$\text{Fe}^{\text{III}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	83
4. Rb化合物					
1. Rb		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7など
2. Rb		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{As}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	108
3. Rb		$\text{Hf}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7
5. Cs化合物					
1. Cs		$\text{Ti}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	10
2. Cs		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7など
3. Cs		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{As}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	108
4. Cs		$\text{Hf}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	7
6. Tl化合物					
1. Tl		$\text{Ti}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	10
7. Ag化合物					
1. Ag		$\text{Ti}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	10など
2. Ag		$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Zr}^{\text{IV}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	153
3. $\text{Ag}_{1+x}$		$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Sc}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	153
4. $\text{Ag}_{1+x}$		$\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	153
5. Ag		$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	154
6. Ag	$\text{Ag}_2$	$\text{Zr}^{\text{IV}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}\text{Si}^{\text{IV}}_2$	$\text{O}_{12}$	11など
7. Ag	$\text{Ag}_x$	$\text{Zr}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Sc}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	155
8. Ag	$\text{Ag}_x$	$\text{Zr}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	83
9. Ag	$\text{Ag}_2$	$\text{Cr}^{\text{III}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	83
10. Ag	$\text{Ag}_2$	$\text{Fe}^{\text{III}}_2$	$\text{P}^{\text{V}}_3$	$\text{O}_{12}$	83

表1-1 (6) これまでに報告されているナシコン型化合物 (6)

	占有サイト				文献
	M 1	M 2	A	B	
8. Cu化合物					
1. Cu <sup>I</sup>			Ti <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	156など
2. Cu <sup>I</sup> <sub>x</sub>			Nb <sup>V</sup> <sub>1-x</sub> Ti <sup>IV</sup> <sub>1+x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	157
3. Cu <sup>I</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	158など
9. NH <sub>4</sub> 化合物					
1. NH <sub>4</sub>			Ti <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	17など
2. NH <sub>4</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	49など
3. NH <sub>4</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Y <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	159
4. NH <sub>4</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> Al <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	159
5. NH <sub>4</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2-x</sub> In <sup>III</sup> <sub>x</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	159
10. H (H <sub>3</sub> O) 化合物					
1. H			Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	49
2. H <sub>0.5</sub> Cu <sup>I</sup> <sub>0.5</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	160など
3. H <sub>3</sub> O			Zr <sup>IV</sup> <sub>2</sub>	P <sup>V</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	50など
11. Ca化合物					
1. Ca <sup>II</sup>			Ti <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	78など
2. Ca <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108など
3. Ca <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	As <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108
4. Ca <sup>II</sup> <sub>1+x</sub> Sr <sup>II</sup> <sub>x</sub>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	81
12. Sr化合物					
1. Sr <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108など
2. Sr <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	As <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108
13. Ba化合物					
1. Ba <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108など
2. Ba <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	As <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108
14. Mn化合物					
1. Mn <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108など
2. Mn <sup>II</sup>			Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	As <sup>V</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108

表 1-1 (7) これまでに報告されているナシコン型化合物 (7)

占有サイト					文献
M 1	M 2	A	B		
15. Cu化合物					
1. Cu <sup>II</sup>		Ti <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub>	O <sub>24</sub>	82
2. Cu <sup>II</sup>		Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub>	O <sub>24</sub>	108など
3. Cu <sup>II</sup>		Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	As <sup>V</sup> <sub>6</sub>	O <sub>24</sub>	108
16. Cd化合物					
1. Cd <sup>II</sup>		Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub>	O <sub>24</sub>	161
17. Pb化合物					
1. Pb <sup>II</sup>		Zr <sup>IV</sup> <sub>4</sub>	P <sup>V</sup> <sub>6</sub>	O <sub>24</sub>	161
18. La化合物					
1. La <sup>III</sup>		Zr <sup>IV</sup> <sub>6</sub>	P <sup>V</sup> <sub>9</sub>	O <sub>36</sub>	162

表 1-2 (1) これまでに報告されているβ硫酸鉄(III)型化合物 (1)

占有サイト				文献	
M 1	M 2	A	B		
1. Li化合物					
1. Li		Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	12など
2. Li	Li <sub>2</sub>	In <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	71など
3. Li	Li <sub>1.72</sub>	(Ti <sup>Ⅲ</sup> Ti <sup>Ⅳ</sup> )	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	110
4. Li	Li <sub>2</sub>	Cr <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	83など
5. Li	Li <sub>2</sub>	Sc <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	66など
6. Li	Li <sub>2</sub>	Fe <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	83など
7. Li	Li <sub>2</sub>	Fe <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	As <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88
8. Li	Li <sub>2</sub>	In <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	As <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88
9. Li	Li <sub>2</sub>	Sc <sup>Ⅲ</sup> <sub>2</sub>	As <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub>	O <sub>12</sub>	88

表1-2 (2) これまでに報告されている $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型化合物(1)

	占有サイト				文献
	M 1	M 2	A	B	
2. Mg化合物					
1. Mg <sup>Ⅱ</sup>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>4</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	80など
3. Co化合物					
1. Co <sup>Ⅱ</sup>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>4</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108
2. Co <sup>Ⅱ</sup>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>4</sub>	As <sup>Ⅴ</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108
4. Zn化合物					
1. Zn <sup>Ⅱ</sup>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>4</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108など
2. Zn <sup>Ⅱ</sup>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>4</sub>	As <sup>Ⅴ</sup> <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	108

表1-3 これまでに報告されているラングバイン石型化合物

	占有サイト				文献
	M 1	M 2	A	B	
1. Li化合物					
1. Li			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82
2. Na化合物					
1. Na			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82
3. K化合物					
1. K			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82
4. NH <sub>4</sub> 化合物					
1. NH <sub>4</sub>			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82
5. H <sub>3</sub> O化合物					
1. H <sub>3</sub> O			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82
2. H			Zr <sup>Ⅳ</sup> <sub>2</sub>	P <sup>Ⅴ</sup> <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	82

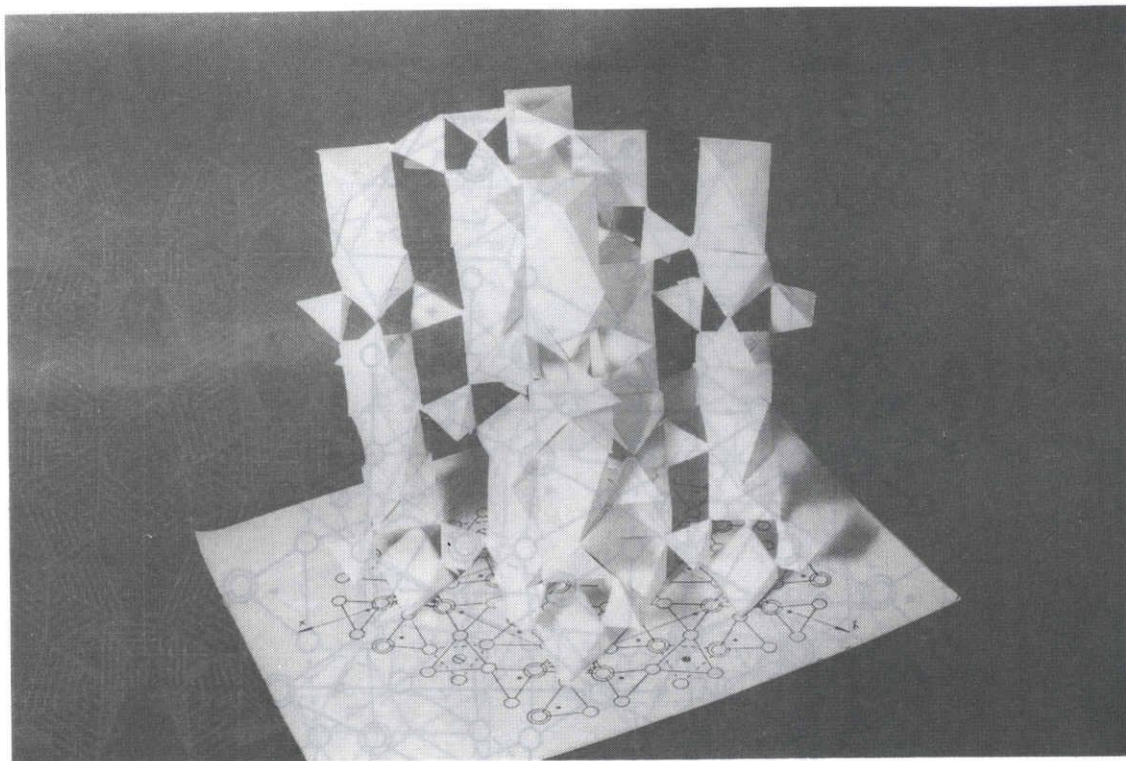


写真 1-1 ナシコン型構造

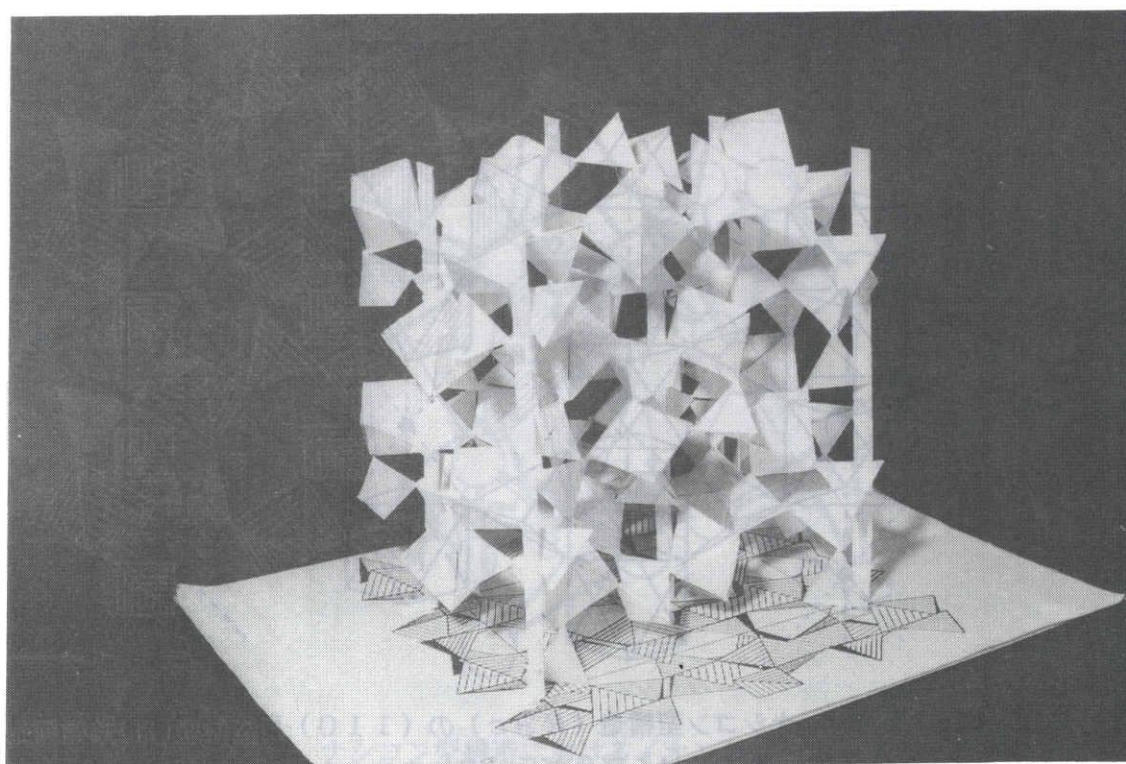


写真 1-2  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造

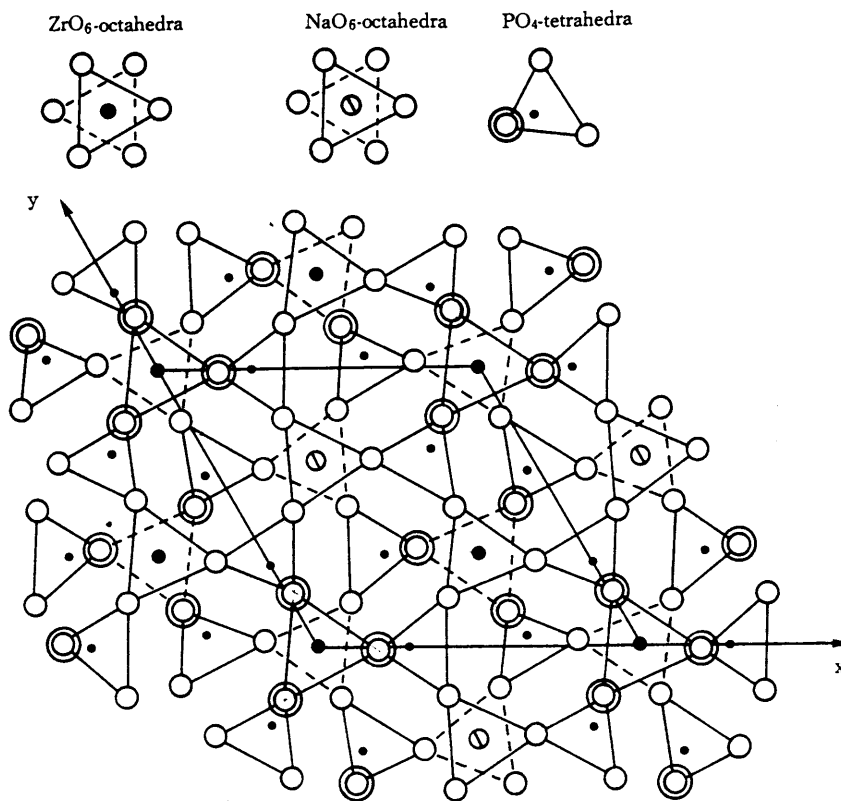


図1-1(a) ナシコン型構造 ( $R\bar{3}c$ ) の (001) 面への投影図 <sup>8)</sup>

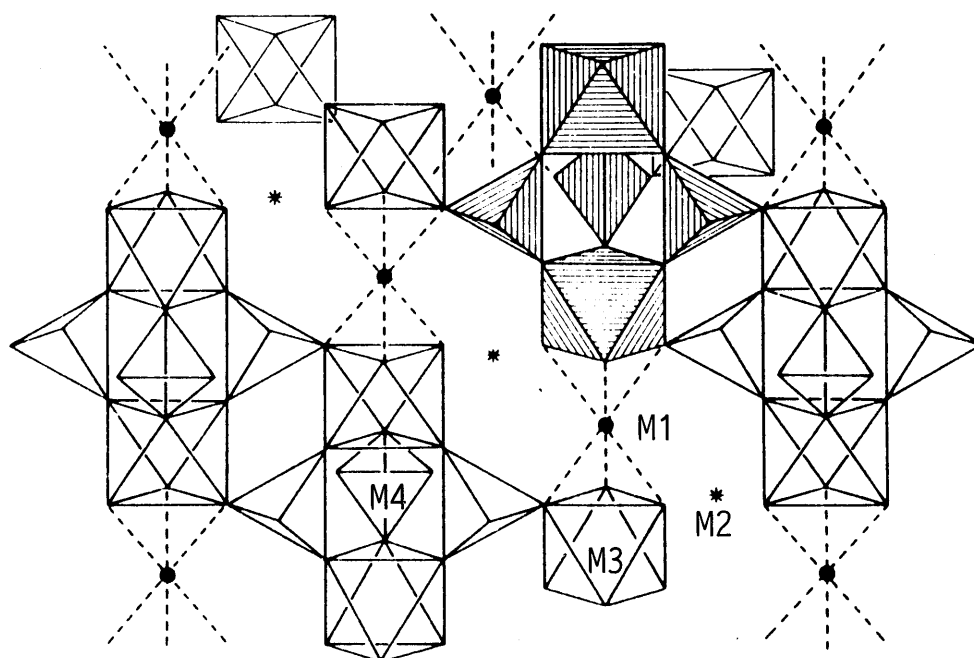


図1-1(b) ナシコン型構造 ( $R\bar{3}c$ ) の (110) 面への投影図 <sup>6)</sup>  
 (影をつけた部分がランタンユニットを、M1からM4は  
 ゲストカチオンが占有可能なサイトを表す)

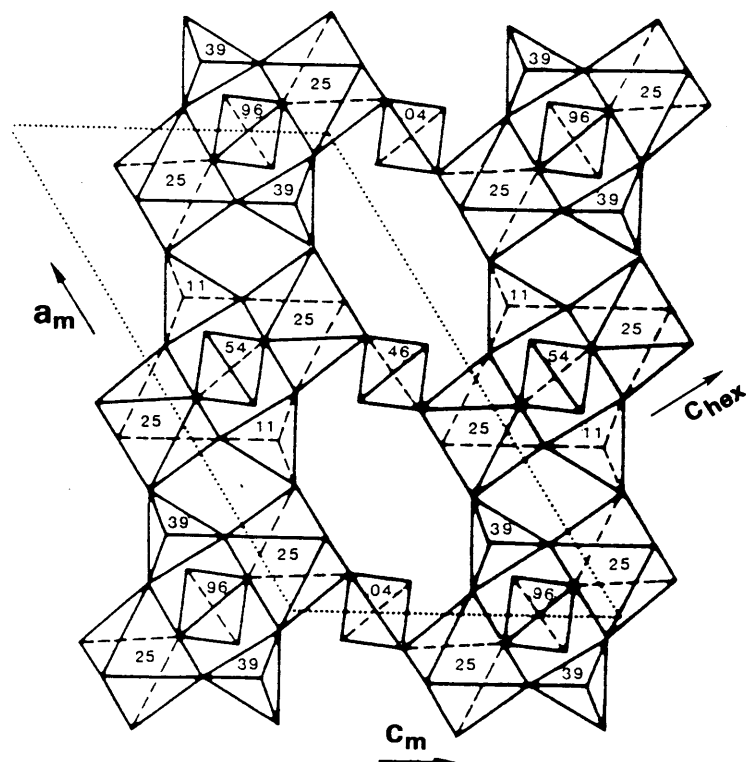


図1-1(c) ナシコン型構造 ( $C2c$ ) の  $(010)$  面への投影図 <sup>84)</sup>  
 ( $R\bar{3}c$  の  $c_{hex}$  軸と  $C2c$  の  $a_m$  および  $c_m$  軸の関係も同時に示す  
 図の中の数字は  $C2c$  の  $b_m$  軸方向の座標(%表示)を表す)

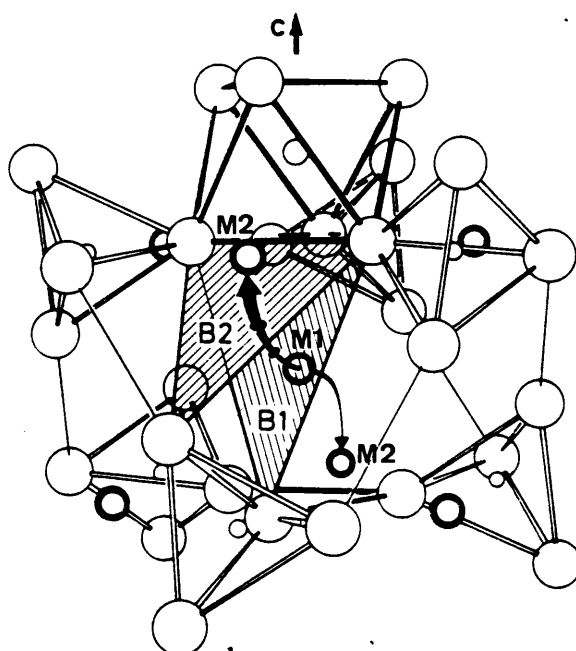


図1-1(d) ナシコン型構造におけるイオン導電のボトルネック <sup>60)</sup>  
 (B1、B2は導電経路のボトルネックを、M1、M2は  
 可動カチオンの占有サイトを表す)

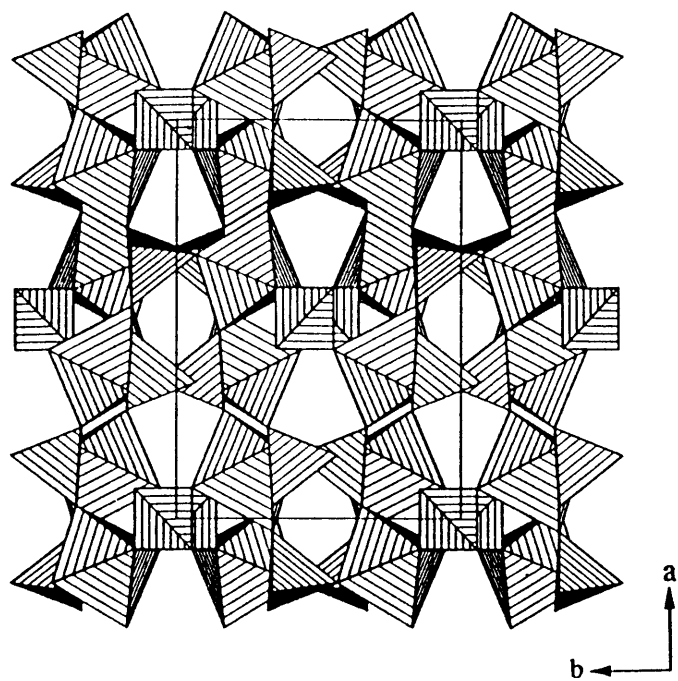


図1-2(a)  $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造 ( $Pbcn$ ) の  $(001)$  面への投影図 <sup>85)</sup>

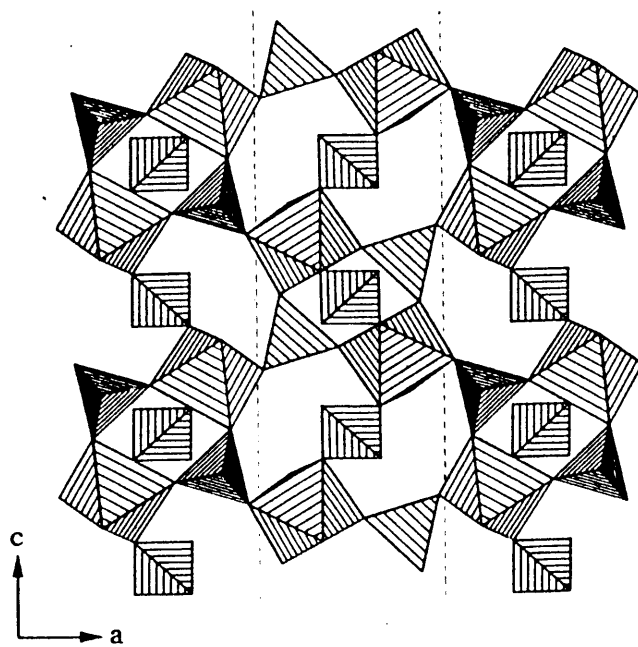


図1-2(b)  $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造 ( $Pbcn$ ) の  $(010)$  面への投影図 <sup>85)</sup>



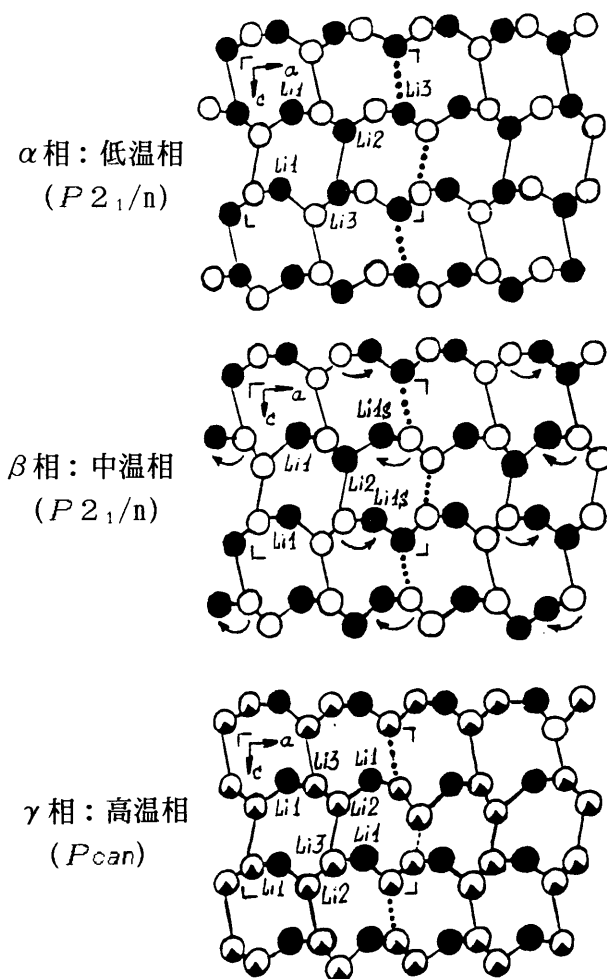


図1-2(c)  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造をとる  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  の3つの相  
 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  相) におけるLiイオンのサイト占有率  
 ((○)空、(◐)25%占有、(●)100%占有)<sup>86)</sup>

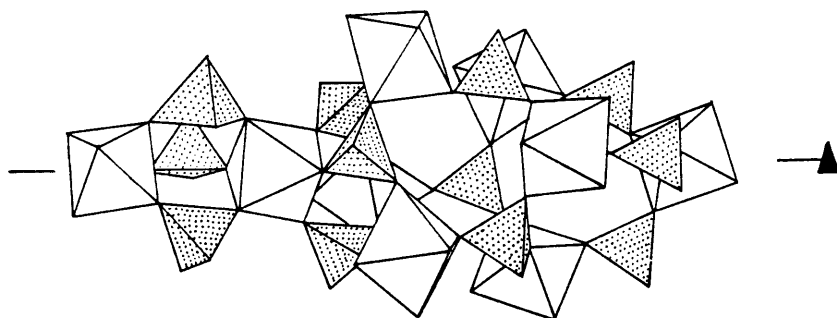


図1-3 ラングバイン石型構造のゲストカチオンを取り囲むサイト (概念図)<sup>82)</sup>

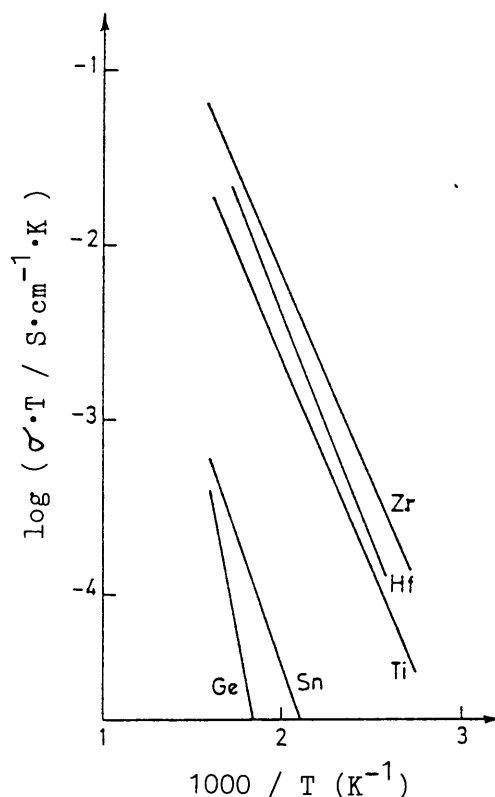


図 1-4  $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ge}$ ) の導電率のアレニウスプロット<sup>87)</sup>

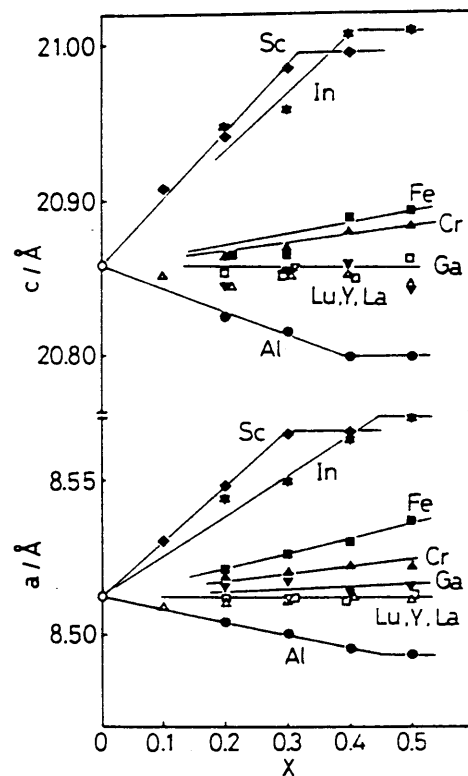


図 1-5(a)  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}(\bullet), \text{Cr}(\blacktriangle), \text{Ga}(\blacktriangledown), \text{Fe}(\blacksquare), \text{Sc}(\blacklozenge), \text{In}(\star), \text{Lu}(\nabla), \text{Y}(\triangle), \text{La}(\square)$ ) の格子定数<sup>13)</sup>

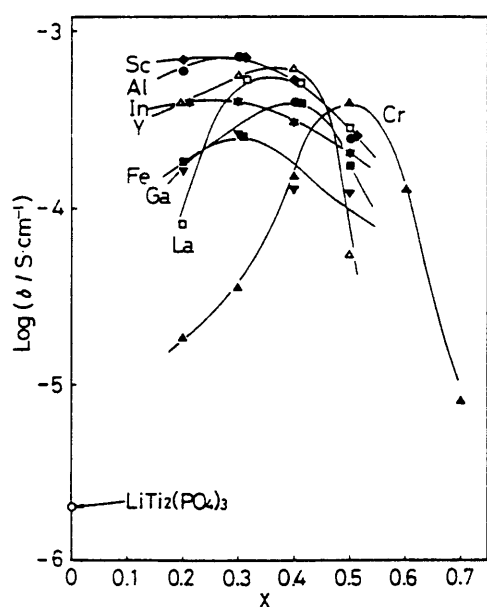


図 1-5(b)  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ 系の導電率の組成依存性<sup>13)</sup>

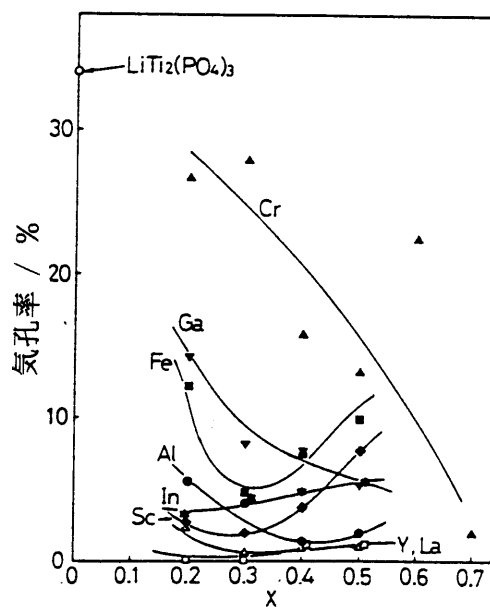


図 1-5(c)  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ 系の気孔率の組成依存性<sup>13)</sup>

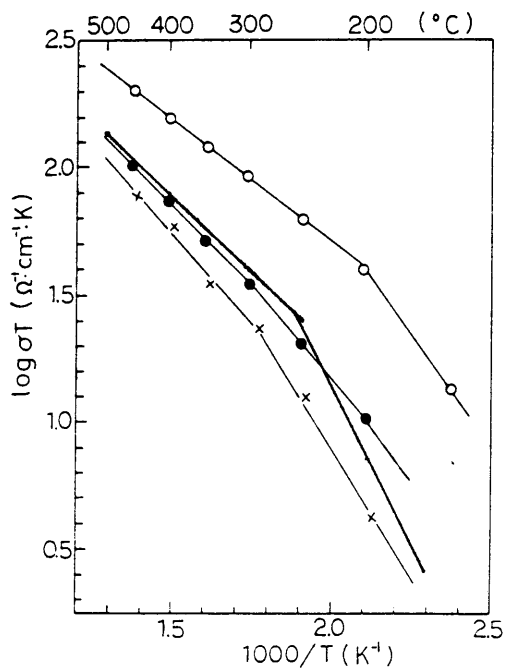


图1-6(a)  $\text{Na}_3+0.04\text{XZr}_2-0.02\text{XMg}_0.02\text{XSi}_2\text{PO}_{12}$   
( $\text{X}=2(\bigcirc), \text{X}=5(\bullet), \text{X}=15(\times)$ )<sup>23)</sup>

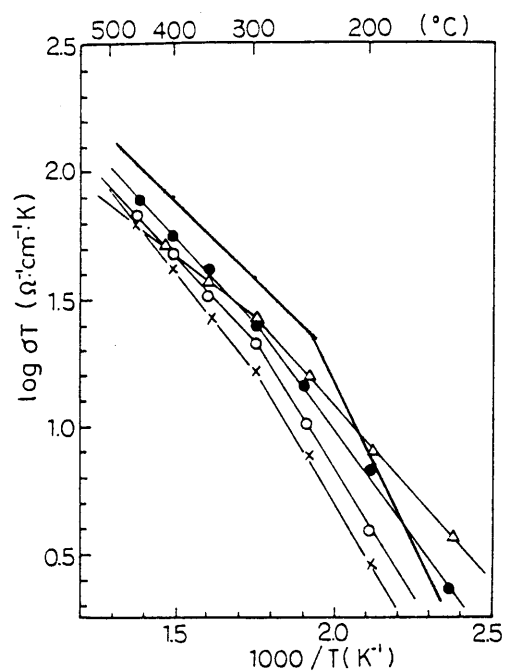


图1-6(b)  $\text{Na}_3+0.04\text{XZr}_2-0.02\text{XZn}_0.02\text{XSi}_2\text{PO}_{12}$   
( $\text{X}=2(\bigcirc), \text{X}=5(\bullet), \text{X}=10(\triangle), \text{X}=15(\times)$ )<sup>23)</sup>

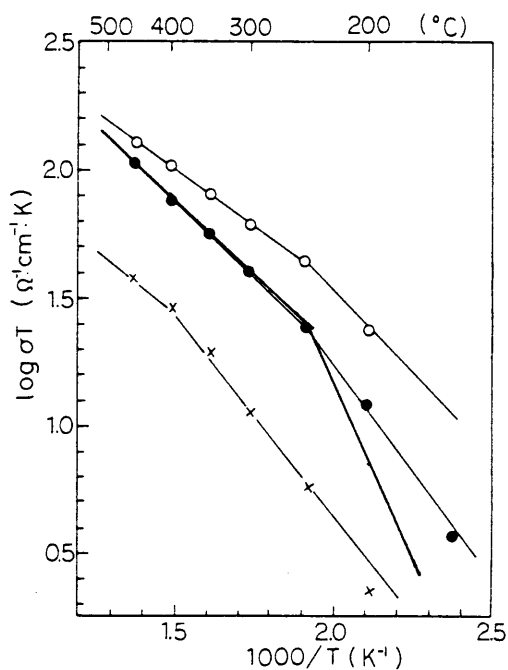


图1-6(c)  $\text{Na}_3+0.02\text{XZr}_2-0.02\text{XY}_0.02\text{XSi}_2\text{PO}_{12}$   
( $\text{X}=2(\bullet), \text{X}=5(\bigcirc), \text{X}=15(\times)$ )<sup>23)</sup>

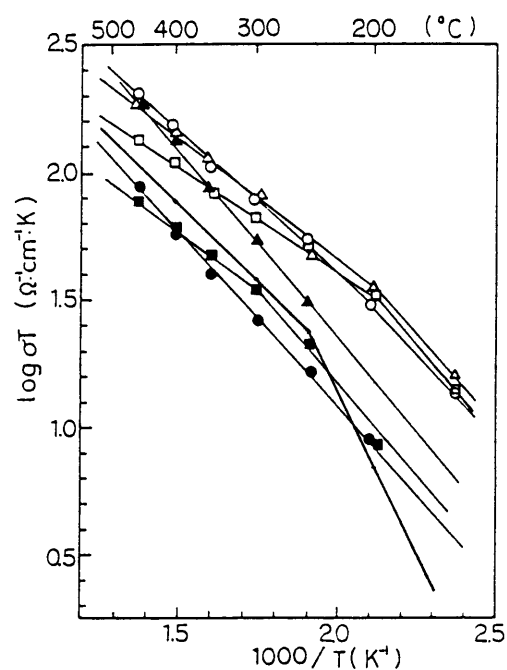


图1-6(d)  $\text{Na}_3-0.02\text{XZr}_2-0.02\text{XM}_0.02\text{XSi}_2\text{PO}_{12}$   
( $\text{M}=\text{Nb}, \text{X}=2(\bigcirc), \text{M}=\text{Nb}, \text{X}=5(\bullet), \text{M}=\text{Ta}, \text{X}=2(\square),$   
 $\text{M}=\text{Ta}, \text{X}=5(\blacksquare), \text{M}=\text{V}, \text{X}=2(\triangle), \text{M}=\text{V}, \text{X}=5(\blacktriangle)$ )<sup>23)</sup>

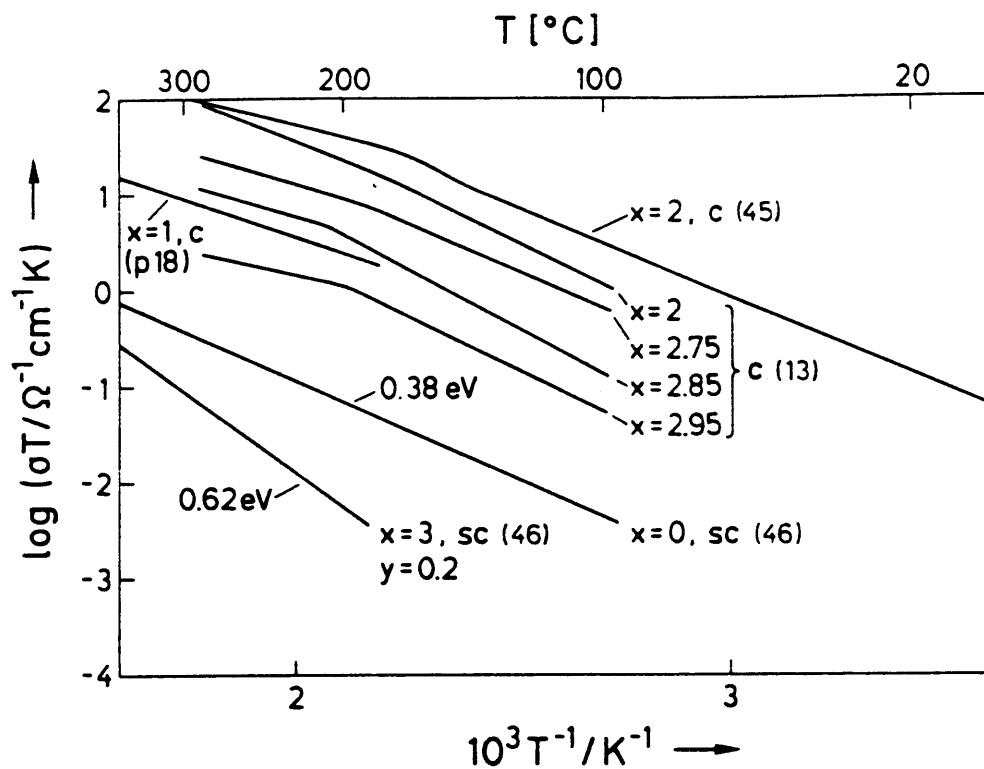


図1-7(a)  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) の導電率のアレニウスプロット <sup>6)</sup>

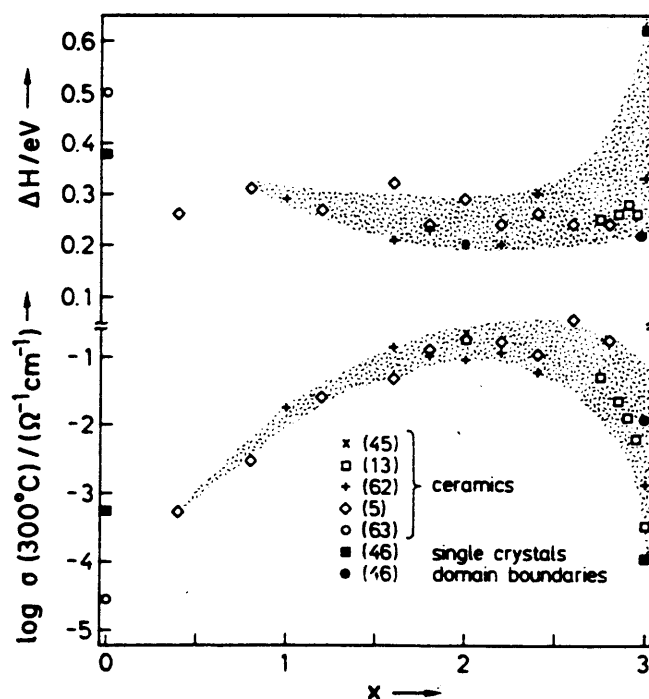


図1-7(b)  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) の300 °Cでの導電率と活性化エンタルピー <sup>6)</sup>

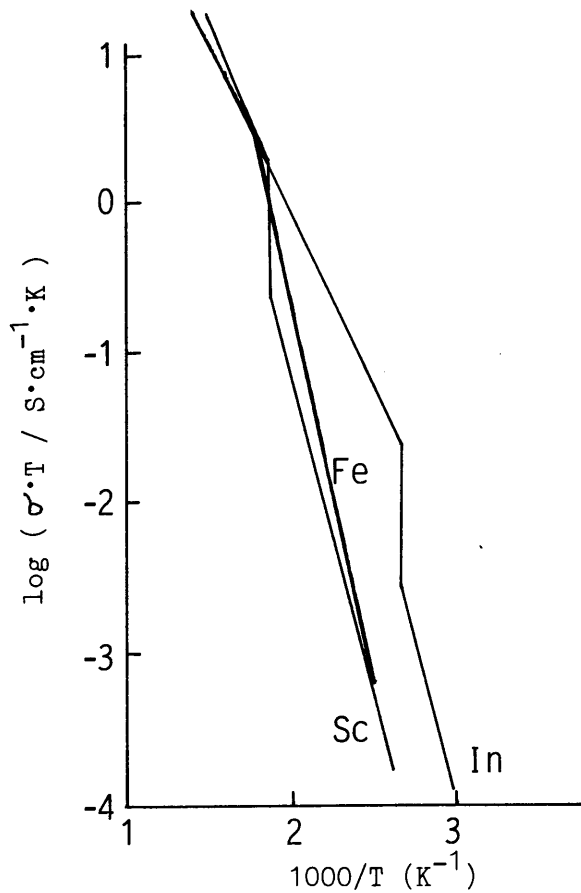


図1-8(a)  $\text{Li}_3\text{M}^{22}(\text{P}_0\text{O}_4)_3$  ( $\text{M}^{22} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}$ ) の導電率のアレニウスプロット <sup>88)</sup>

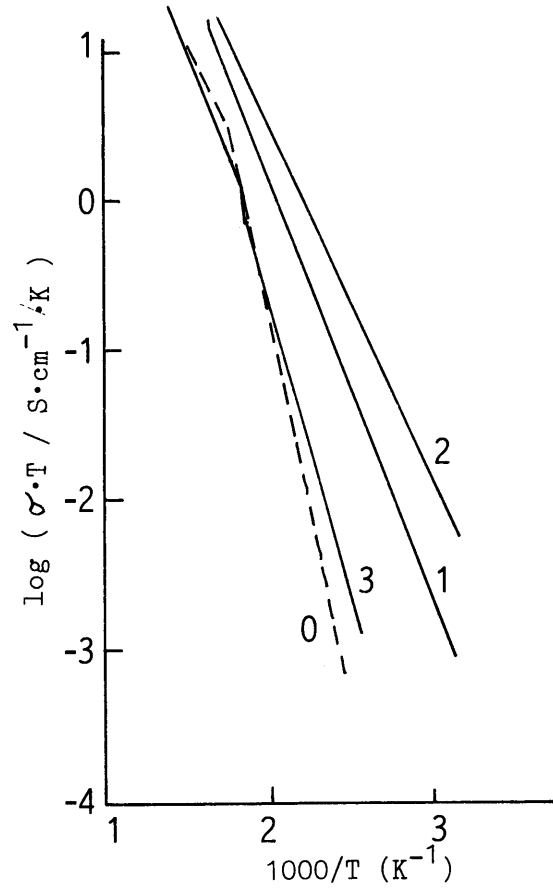


図1-8(b)  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{P}_0\text{O}_4)_{3-x}$  の導電率のアレニウスプロット <sup>88)</sup>

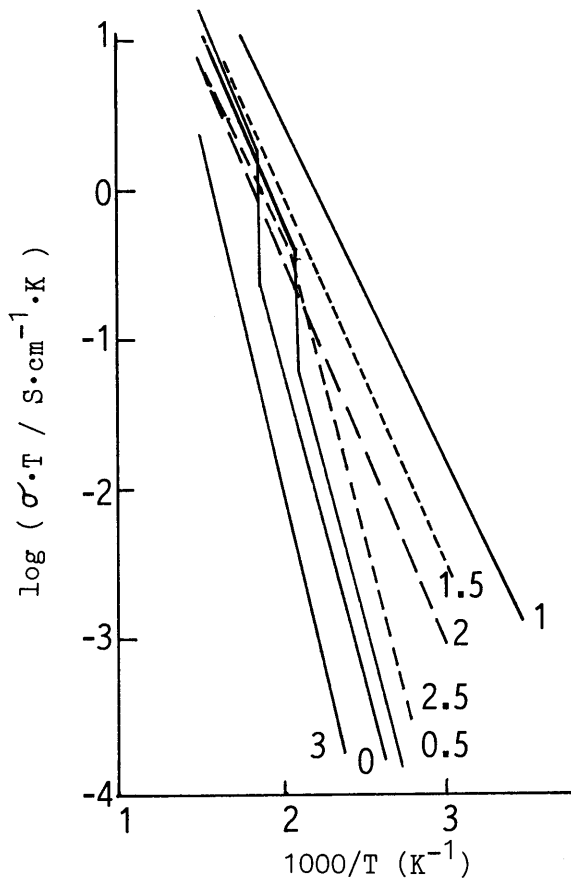


図1-8(c)  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{P}_0\text{O}_4)_{3-x}$  の導電率のアレニウスプロット <sup>88)</sup>

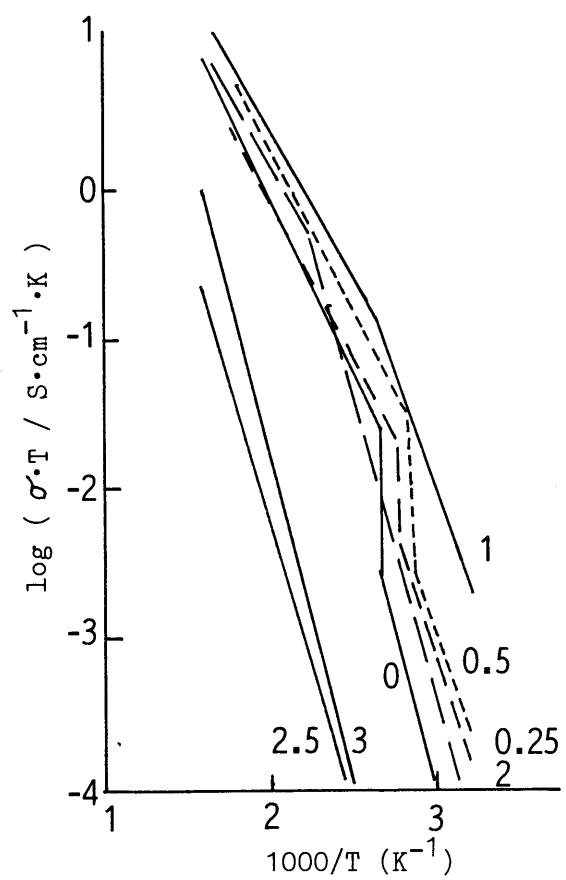
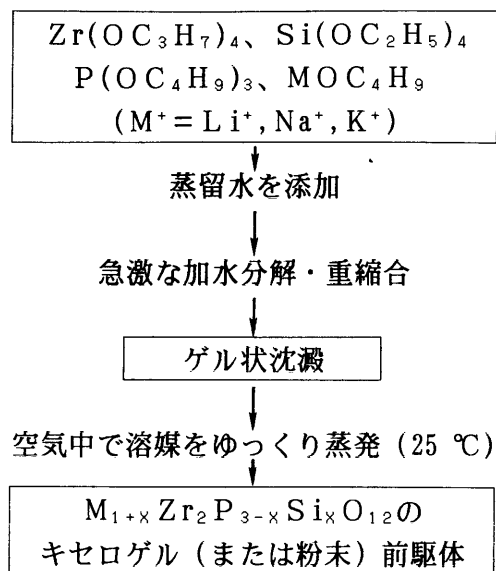
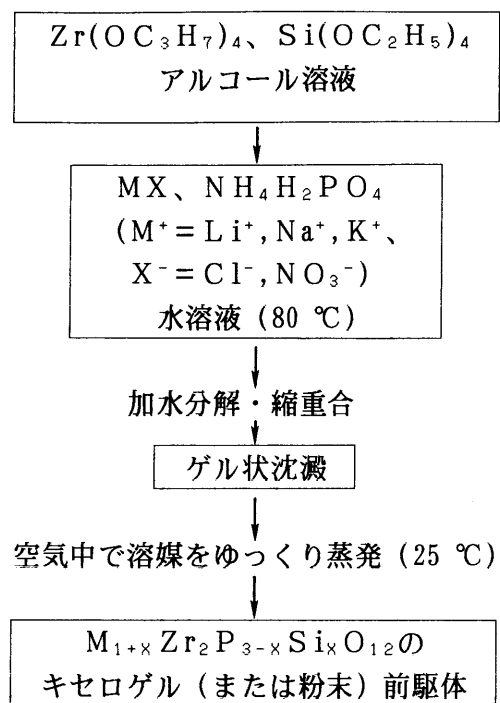


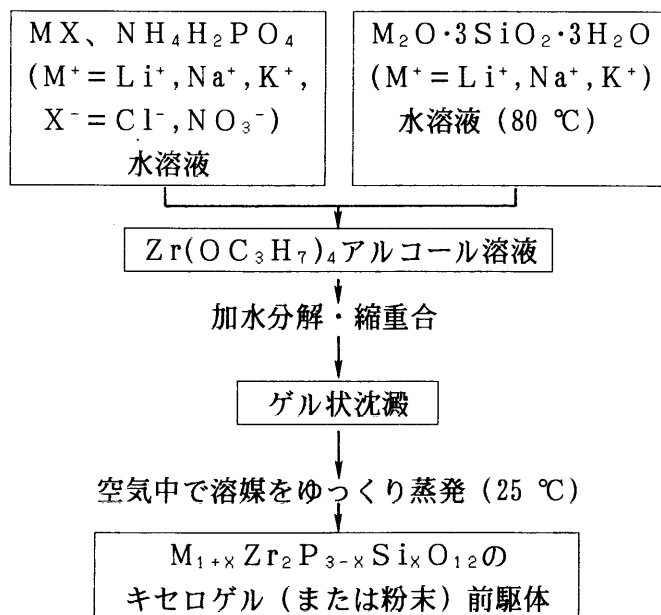
図1-8(d)  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{P}_0\text{O}_4)_{3-x}$  の導電率のアレニウスプロット <sup>88)</sup>



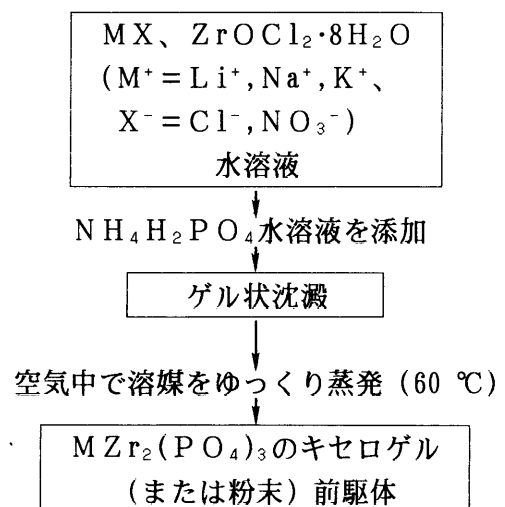
(a) アルコキシドのみを用いた  
ゾル-ゲル法



(b) ジルコニウムイソプロポキシド、  
テトラエトキシシランおよび無機  
金属塩を用いたゾル-ゲル法



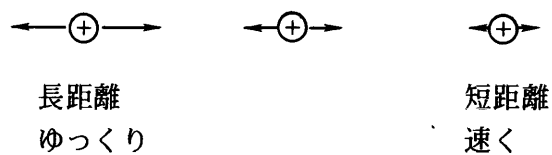
(c) ジルコニウムイソプロポキシドと無機  
金属塩を用いたゾル-ゲル法



(d) 無機金属塩のみを用いた  
ゾル-ゲル法

図1-9 ゾル-ゲル法によるリン酸ジルコニウム系固体電解質前駆体の合成

(a) 導電性



(b) 誘電性

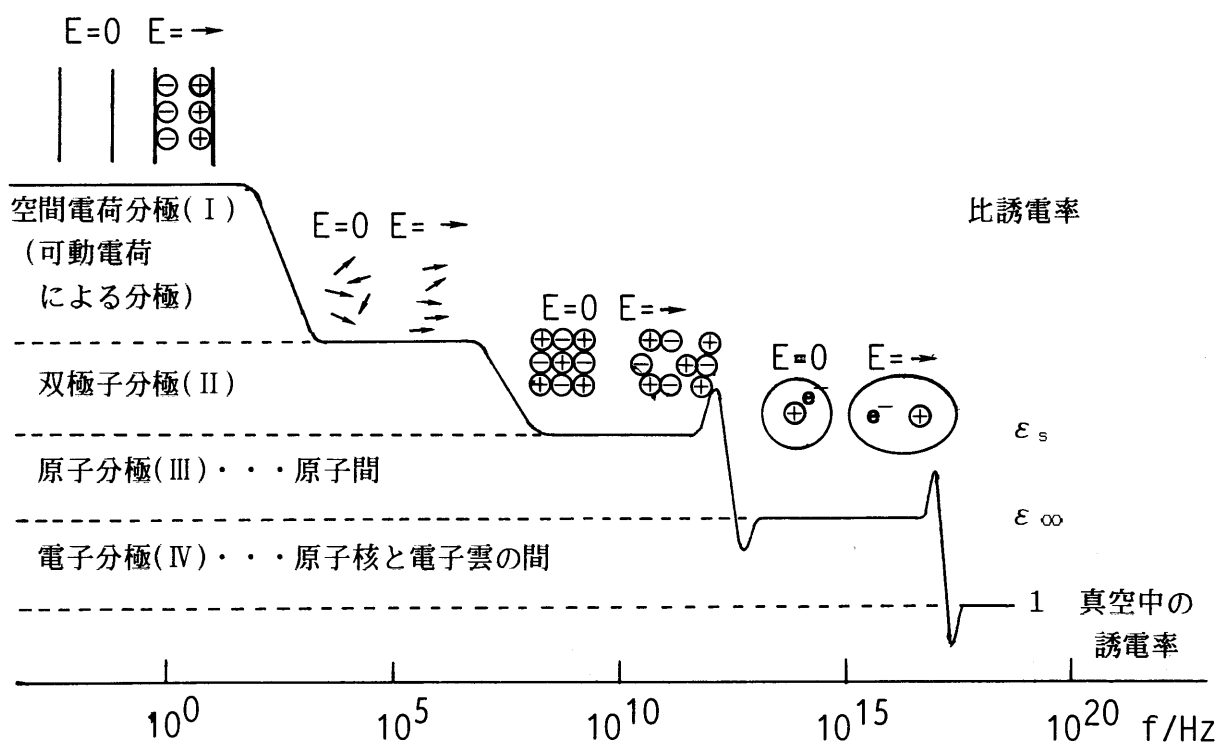


図 1-10 固体電解質の交流電場に対する応答

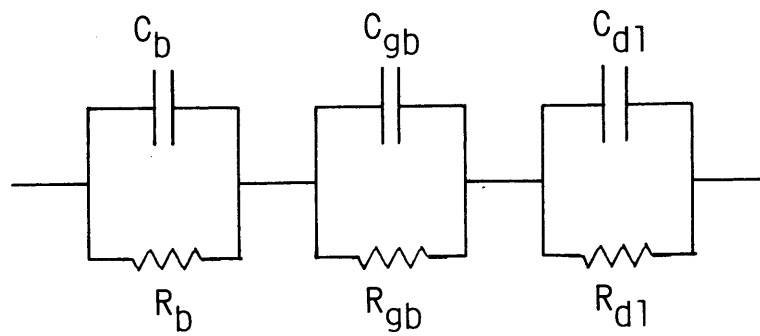


図 1-11(a) 固体電解質／電極系の等価回路（R-C等価回路）  
 (b、gbおよびdlは、それぞれバルク、粒界および  
 固体電解質／電極界面を表す)

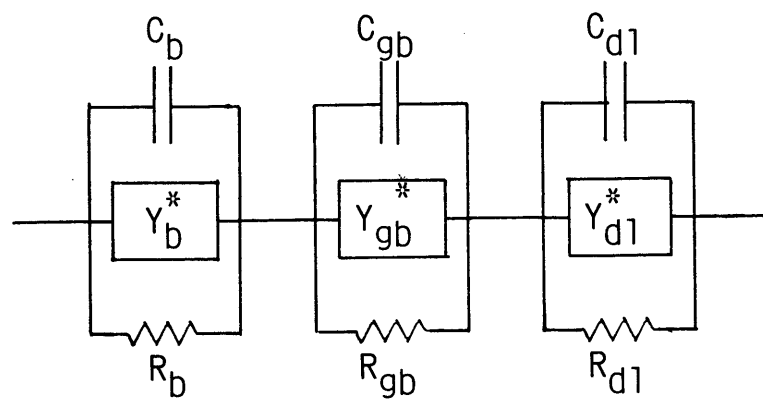


図 1-11(b) 固体電解質／電極系の等価回路（周波数依存性の回路素子( $Y^*$ )  
 を含む等価回路）(b、gbおよびdlは、それぞれバルク、粒界  
 および固体電解質／電極界面を表す)



## 第2章 $M^I Zr_2(PO_4)_3$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション

### 2.1 緒言

この章では、6種類の $M^I Zr_2(PO_4)_3$ 型固体電解質 ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ ) (以下、 $M^I ZP$ と略す)について、結晶学的および電気化学的な検討を行う。

これらの化合物については、第1章で示したように、結晶構造、導電率等について既に幾つかの報告がなされている。しかし、それらのほとんどは比較的低温(せいぜい500℃くらいまで)での実験結果を報告したものである。本研究では、リン酸ジルコニウム骨格内のイオン導電挙動について、一価イオンのみならず、二価イオン、三価イオンについても検討を行うため、従来報告されているよりも広い温度範囲にわたって、種々のデータが必要となる。

そこで、この章では $M^I ZP$ 型固体電解質をゾルーゲル法で合成し、元素分析、粉末X線回折、全導電率測定(室温から900℃)、電子輸率測定(500℃および800℃)、示差熱分析(室温から1000℃)、密度測定およびSEM像観察によるキャラクタリゼーションを行い、導電機構と構造との関係を明らかにする。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料の合成

焼結用試料粉末の合成は、図2-1に示すゾルーゲル法を用いて行った。まず、一価金属の硝酸塩( $M^I NO_3$ ) (または一価金属の塩化物( $M^I Cl$ ))と二塩化酸化ジルコニウム( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) (または二硝酸酸化ジルコニウム( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ))を化学量論比で、約 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度まで、再蒸留した脱イオン水に溶解させ、1時間攪拌した。次に、攪拌中のこの水溶液に、適量のリン酸二水素アンモニウム水溶液(濃度約 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、1時間攪拌済み)をビュレットを用いて滴下し、1時間攪拌を続けた。生成したゲルを70℃で48時間乾燥し、アルミナ乳棒・乳鉢を用いて粉碎した後、500~600℃で24時間仮焼した。その後、自動乳鉢を用いて、数時間エタノール中湿式粉碎を行い、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の原料粉末を得た。なお、反応容器にはPTFEボトルを使用し、合成時に試料組成の変化が最小限になるように努めた。

ゾルーゲル法で合成した試料粉末を、KBr錠剤成形器を用い、まず9.8 MPaで一軸プレスし、次いで343～490 MPaで静水圧プレスし、直径0.5～1.2 cm、厚さ0.1～1.0 cmのタブレットを作った。得られたタブレットは、揮発成分の蒸発を最小限にするため、タブレットと同一組成の粉末内に埋め、空气中900、1000、1100または1200 °Cで6～24時間焼成し、キャラクタリゼーション用の試料に供した。なお、試料の合成には以下に示す試薬および装置を用いた。

〔試薬〕

硝酸リチウム（特級）	$\text{LiNO}_3$	ナカライテスク(株)製
硝酸ナトリウム（特級）	$\text{NaNO}_3$	キシダ化学(株)製
硝酸カリウム（特級）	$\text{KNO}_3$	キシダ化学(株)製
塩化ルビジウム（特級）	$\text{RbCl}$	ナカライテスク(株)製
塩化セシウム（特級）	$\text{CsCl}$	ナカライテスク(株)製
硝酸銀（特級）	$\text{AgNO}_3$	和光純薬工業(株)製
二塩化酸化ジルコニウム（特級）	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
二硝酸酸化ジルコニウム（特級）	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三津和化学(株)製
リン酸二水素アンモニウム（特級）	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ナカライテスク(株)製

〔装置〕

自動乳鉢	日陶科学(株)製 ANM1000
錠剤成形器	島津製作所製 KBr錠剤成形器
静水圧プレス	桜井医機工業所製

## 2.2.2 キャラクタリゼーション

### ① 化学分析

仮焼後および焼結後の試料の化学組成を調べるため、アルカリ金属元素（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム）については原子吸光分析により、銀、ジルコニウムおよびリン元素についてはICP発光分光分析により定量を行った。

分析用試料の調製法としては、まず試料をアルミナ乳棒・乳鉢を用いて粉碎した。得られた粉末試料約50 mgにフッ化水素酸0.5 cm<sup>3</sup>、濃塩酸0.5 cm<sup>3</sup>を加え、溶解させた。次に4 % ほう酸6 cm<sup>3</sup>を添加し、水で全量を100 cm<sup>3</sup>とした後、超音波バス中に数時間放置し、透明な試料溶液を得た。

この様にして得られた試料溶液を用い、検量線法または標準添加法によりアルカリ金属、銀、ジルコニウム、リン元素についての定量を行った。標準溶液は、リン元素を除き、市販の原子吸光分析用標準液（1000 ppm）を用いて調製した。その中には各元素共存としたときの試料溶液と同濃度の酸類を含む。なお、リンの標準溶液は、市販のリン酸二水素アンモニウム（特級試薬）から調製した。分析に使用した試薬および装置は以下の通りである。

〔試薬〕

フッ化水素酸（特級）	H F	弘田化学工業製
塩酸（特級）	H C l	和光純薬工業(株)製
ホウ酸（特級）	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub>	和光純薬工業(株)製
リン酸二水素アンモニウム（特級）	N H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> P O <sub>4</sub>	ナカライテスク(株)製
原子吸光分析用 L i 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 N a 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 K 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 R b 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 C s 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 A g 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製
原子吸光分析用 Z r 標準液（1000 ppm）		キシダ化学(株)製

〔装置〕

超音波バス	神明台工業(株)製	UA-50D
原子吸光光度計	セイコー電子工業製	SAS 727
I C P 発光分光分析装置	セイコー電子工業製	SPS 7000

〔測定波長〕（I は原子線を、II はイオン線を表す）

リチウム I . . . 670.784 nm	セシウム I . . . 852.110 nm
ナトリウム I . . . 588.995 nm	銀 I . . . 328.068 nm
カリウム I . . . 766.491 nm	リン I . . . 213.618 nm
ルビジウム I . . . 780.023 nm	ジルコニウム II . . . 339.198 nm

② 粉末 X 線回折

合成した試料の同定、相転移の確認および格子定数の算出のため、空气中、室温および

高温（100、200、400、600、800および1000℃）で、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を内部標準物質として、粉末X線回折を行った。高温X線回折においては、試料温度を設定温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に保った。使用装置および測定条件は以下の通りである。

#### 室温での測定

〔装置〕X線回折装置      理学電機 RAD-IIA

#### 〔測定条件〕

対陰極	: Cu	フィルター	: Ni
管電圧	: 40 kV	管電流	: 20 mA
DS, SS	: $1^\circ$	RS	: 0.05 mm
測定範囲	: $10^\circ \sim 70^\circ (2\theta)$	走査速度	: $0.05^\circ/\text{step}$
計数管	: S.C.	内部標準	: $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 高温（100、200、400、600、800および1000℃）での測定

〔装置〕X線回折装置      日本電子 JDX-7E

高温試料台      日本電子 DX-G0H-V2

#### 〔測定条件〕

対陰極	: Cu	フィルター	: Ni
管電圧	: 40 kV	管電流	: 20 mA
DS, SS	: $1^\circ$	RS	: 0.1 mm
測定範囲	: $10^\circ \sim 70^\circ (2\theta)$	走査速度	: $0.5^\circ/\text{min}$
計数管	: G-M計数管	内部標準	: $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### ③ 全導電率測定

試料の全導電率を評価するために、交流法によるインピーダンス測定を行った。まず試料タブレットの表面をエメリーペーパー（＃1500）で研磨し、アセトンで数十秒間超音波洗浄した。その後、金蒸着または白金ペースト焼き付け（830℃で10分間）により電極を形成し、白金板をリードに用いた。試料タブレットと白金板との接触を良くするため、測定セルには約5 kgの重りを乗せた（図2-2参照）。

試料の恒温保持のために、図2-2に示すような電気炉を用いた。電気炉の測温にはK（CA）熱電対を用い、サイリスタ制御の温調器により炉内温度を設定温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保った。各測定は、電気炉内の温度が一定温度になってから最低20分経った後に行った。

なお、試料温度は、温調用とは別に試料近傍に設置したP R熱電対を用いて測定した。

インピーダンス測定回路としては図2-3に示すような回路を用いた。金属被膜抵抗（多摩電気工業製 M F F 型）を基準抵抗とし、コンピューター制御の周波数応答アナライザー（F R A）を用い、0.2 Hz～2 MHzの周波数範囲にわたり、空气中またはアルゴン気流（100 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>）中、室温から900 ℃の温度範囲で交流測定を行った。測定系に試料以外のインピーダンスを介在させないため、できるだけリード線を短くした。また、シールド線には3 D-2 V同軸ケーブルを使用した。測定回路（試料）への印加電圧は250 mV以下とした。このようにして得られた測定データを、複素平面プロットおよびボーデプロットして等価回路解析を行い、固体電解質の抵抗値（ $R$ ）を決定した。得られた抵抗値（ $R$ ）を用い、次式により全導電率（ $\sigma_t$ ）を算出した。導電率測定に当たっては、同じ組成の試料について最低2回の測定を、昇温、降温について行い、データの再現性の確認を行っている。

$$\sigma_t = L / (R \times S) \quad (2-1)$$

〔 $\sigma_t$ ：全導電率（S・cm<sup>-1</sup>）、 $L$ ：試料長（cm）、 $S$ ：試料断面積（cm<sup>2</sup>）、 $R$ ：抵抗値（ $\Omega$ ）〕

なお実験に用いた材料、装置などは以下の通りである。

〔電極材料〕

金線 $\phi 0.5$	石福金属興業(株)製
白金ペースト U-3400	N.E. CHEMCAT Co.製

〔装置〕

超音波洗浄装置	神明台工業(株)製 UA-50D
真空蒸着装置	大亜真空技研(株)製 DS-312U
温度調節器	大倉電気(株)製 EC-5600
周波数応答アナライザー	Schlumberger製 Solartron1255
制御用コンピューター	日本電気(株)製 PC-9801 RX

④ 電子輸率測定

全導電率（ $\sigma_t$ ）の内、電子導電率（ $\sigma_e$ ）の占める割合を調べるため、直流分極法<sup>1,2)</sup>による電子導電率の測定を行った。試料タブレットには、全導電率測定を行った直後のものを用いた。恒温用電気炉は、全導電率測定と同一のものを使用した。測定回路は図2-4

に示したものをを用いた。アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  または  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  で、試料に数十 mV から数百 mV の一定直流電圧 ( $E$ ) を印加し、試料に流れる電流値の経時変化を記録計で記録した。電流値が変化しなくなった時点 (電圧印加後、12 から 48 時間後) の電流値を、電子電流の値 ( $I_e$ ) とした。 $I_e - E$  プロットの傾き ( $R_e$ ) から、(2-2) 式を用いて電子導電率 ( $\sigma_e$ ) を計算した。さらに (2-3) 式を用いて電子輸率 ( $t_e$ ) を算出した。

$$\sigma_e = L / (R_e \times S) \quad (2-2)$$

[  $\sigma_e$ : 電子導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、 $L$ : 試料長 (cm)、 $R_e$ : (電子導電による) 抵抗値 ( $\Omega$ )、 $S$ : 試料断面積 ( $\text{cm}^2$ ) ]

$$t_e = (\sigma_e / \sigma_t) \times 100 \quad (2-3)$$

[  $t_e$ : 電子輸率 (-)、 $\sigma_e$ : 電子導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、 $\sigma_t$ : 全導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ]

測定に用いた装置を以下に記す。

〔装置〕

プログラマブル直流電圧／電流発生装置	タケダ理研(株)製	TR-6141
無抵抗電流計	北斗電工(株)製	HM-104
記録計	松下通信工業(株)製	VP-6621A

## ⑤ 示差熱分析

試料の熱的性質(相転移など)を調べるため、以下のような装置および測定条件で示差熱分析を行った。

〔装置〕

理学電機(株)製	高温型 T G - D T A 装置	DTA-8121BH
----------	--------------------	------------

〔測定条件〕

測定温度: 昇温時 室温 ~  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (昇温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

降温時  $1000 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  (降温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

雰囲気: 空気雰囲気

基準物質:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

## ⑥ 密度測定

焼結体の見かけ密度〔重量／(固体の体積+閉気孔の体積)〕を求めるため、ピクノメーター(容積25 cm<sup>3</sup>)を用い、アルキメデス法により密度測定を行った。測定は、焼結後のペレット約500 mgを数mm角の大きさに砕き、溶媒としてn-ブタノールを用い、温度30℃で行った。

## ⑦ SEM像観察

試料の微細構造に関する知見を得るため、焼結体の表面および破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。観察に当たっては、まず焼結体を適当な大きさに破断し、アセトンで超音波洗浄した。その後試料を銀ペーストで試料台に固定し、導電性付与(チャージアップ防止)のため、真空蒸着装置を用いて試料表面に金を蒸着した。蒸着後、試料を走査型電子顕微鏡にセットし、微細構造を観察した。使用した材料および装置を以下に記す。

〔蒸着に用いた材料〕

金線	φ0.5	石福金属興業(株)製	
銀ペースト		Du Pont社製	#4817

〔装置〕

超音波洗浄器	神明台工業(株)製	UA-50D
真空蒸着装置	大亜真空技研(株)製	DS-312U
走査型電子顕微鏡	日本電子(株)製	JEOL-820

## 2.3 結果

### 2.3.1 元素分析

M<sup>I</sup>ZP (M<sup>I</sup>=Li、Na、K、Rb、CsおよびAg)の仮焼後および焼結後の試料について、アルカリ金属、銀、ジルコニウムおよびリンの元素分析を行った結果、測定誤差範囲内で目的組成の化合物が合成できていることが確認出来た。

### 2.3.2 結晶構造

図2-5に、空气中900~1200℃で6時間焼結したLiZPの室温での粉末X線回折図形

を示す。回折図形には、目的物の $\text{LiZP}$ の回折線のみが観測された。900℃焼結試料は単斜晶系( $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造)に、1200℃焼結試料は単斜晶系(ナシコン型構造)に指数付けできた。(単斜晶系 $\text{LiZP}$ のJCPDSカードは存在しないため、Kijowskiら<sup>3)</sup>の $\text{Mg-Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ のデータ、菱面体晶系 $\text{LiZP}$ のデータ<sup>4)</sup>をもとに指数付けを行った。更にSudreauら<sup>5)</sup>の報告している単斜晶系 $\text{LiZP}$ の格子定数の値をもとに、回折線の現れる角度( $2\theta$ )を自作のコンピュータプログラムを用いて計算し、ミラー指数の確認を行った。)1000℃および1100℃焼結試料は $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造とナシコン型構造の混合物であった。単一相が得られた900℃および1200℃焼結試料については、高温X線回折を併せて行った。その結果、900℃焼結試料では回折線に明確な変化は見られなかったが、1200℃焼結試料では室温から100℃の間で顕著な変化が観測された。図2-6に、1200℃で6時間焼結した $\text{LiZP}$ (ナシコン型構造)の室温および高温(100、400および800℃)での粉末X線回折図形を示す。室温で測定した回折図形は単斜晶系に、100℃以上での回折図形は三方晶系(=菱面体晶系)<sup>4)</sup>に指数付けできた。以上の結果はSudreauら<sup>5)</sup>の報告と一致している。

図2-7(a)および(b)に、 $\text{M}^{\text{I}}\text{ZP}$ ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ および $\text{Ag}$ )の室温での粉末X線回折図形を示す( $\text{Na}$ および $\text{Ag}$ 化合物は1100℃、6時間焼結試料。 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ および $\text{Cs}$ 化合物は1000℃、6時間焼結試料)。いずれの化合物の回折図形においても、副生成物の回折線は確認されなかった。これらの化合物は、JCPDSカード<sup>6-9)</sup>をもとにいずれも三方晶系(ナシコン型構造)に指数付けできた。(  $\text{RbZP}$ はJCPDSカードが存在しないため、Matkovicら<sup>10)</sup>の報告している格子定数の値をもとに、回折線の現れる角度( $2\theta$ )を自作のコンピュータプログラムを用いて計算し、指数付けを行った。)また、これらの化合物の高温での粉末X線回折図形に変化は見られなかった。

表2-1に、図2-5および図2-7に示した $\text{M}^{\text{I}}\text{ZP}$ ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ および $\text{Ag}$ )の結晶構造、結晶系、格子定数、単位胞体積およびゲストカチオンのイオン半径<sup>11)</sup>を示す。各化合物の格子定数は、これまでに報告されている値<sup>6-10)</sup>と実験誤差範囲内で一致している。 $\text{Li}$ 化合物( $\text{Li}^+=0.90\text{ \AA}$ )のみが、焼結温度によりナシコン型および $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる。 $\text{Li}^+$ よりもゲストカチオンが大きい $\text{Na}$ 化合物( $\text{Na}^+=1.16\text{ \AA}$ )から $\text{Cs}$ 化合物( $\text{Cs}^+=1.81\text{ \AA}$ )はナシコン型構造をとり、ゲストカチオンのイオン半径が大きくなるにつれて、 $a$ 軸方向にわずかに縮み、 $c$ 軸方向に大きく伸びる事が分かる(図2-8参照)。



### 2. 3. 3 全導電率

#### (a) 複素インピーダンスプロットの解釈

図2-9に、複素インピーダンスプロットの典型例として、NaZP (1100 °C、6時間焼結試料、金蒸着、空気雰囲気中で測定) のそれを示す。(d) の350 °Cでのプロットには、高周波数側にほぼ原点を通る半円が、低周波数側に大きな半円の一部が現れている。温度が高くなるにつれて高周波数側の円弧が現れなくなり、(b) の750 °Cのプロットでは、完全になくなっているのが分かる<sup>12)</sup>。図2-9の軌跡の各部分をバルク、粒界および固体電解質／電極界面部分に同定するために、一次近似として図1-11(a) に示したR-C等価回路を仮定し、解析を進めた。その結果、以下の①～⑤に示す様な現象が観測されたため、図2-10のような等価回路を採用し、高周波数側の半円を固体電解質(バルクおよび粒界部) のインピーダンス、低周波数側の半円を固体電解質／電極界面のインピーダンスと帰属した。

- ① 試料の断面積を一定に保ち、厚みを変化させた場合、複素インピーダンス軌跡の高周波数側の半円の大きさが試料の厚みにほぼ比例して大きくなった<sup>13)</sup>。
- ② 測定回路に印加する交流電圧を50 mVから5 Vまで変化させたところ、低周波数側の半円の大きさが印加電圧の増加と共に小さくなった。これは、固体電解質／電極界面の非オーミックな挙動と理解できる<sup>14)</sup>。
- ③ 金蒸着により電極を形成した試料と、白金ペースト焼付けにより電極を形成した試料では、低周波数側の半円のみ大きさが変化した<sup>13)</sup>。
- ④ 各半円の頂点の周波数( $f$ ) と半円の直径に当たる抵抗値( $R$ ) から  $C = 1 / (2 \times \pi \times f \times R)$  の関係式を用いて、容量成分( $C$ ) を計算した結果、高周波数側の円弧は約  $10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、低周波数側のそれは約  $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$  となった。これらの値は、これまでに報告されているナシコン固体電解質のバルクおよび固体電解質／電極界面の容量値とほぼ一致している<sup>15, 16)</sup>。
- ⑤ 粒界部の寄与がかなり大きいと考えられるセル定数約  $5 \text{ cm}^{-1}$  の試料を用いた場合でも、高周波数側の円弧は2つの円弧に分離せず、バルクおよび粒界部のインピーダンスを分けることは出来なかった。これは、試料の均質性が高いためと考えられる<sup>15)</sup>。

NaZP以外のM<sup>I</sup>ZP試料についても、複素インピーダンス平面上に同様な軌跡が現れた。等価回路解析の結果、NaZPで見られたのと同様な現象が観測されたため、図2-10の等価回路を採用し、高周波数側の半円を固体電解質のインピーダンス、低周波数側の半

円を固体電解質／電極界面のインピーダンスと帰属した。

#### (b) 導電率

図2-11に、空気雰囲気中で測定した $M^I Z P$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )の導電率のアレニウスプロットを示す。アルゴン気流中で測定した導電率は空気雰囲気中でのそれとほぼ一致した。図2-11に示してある各試料の焼結条件は以下の通りであり、この焼結条件で最も高導電率を示す試料が得られた ( $Li Z P$ : 1200 °Cで6時間焼結、 $Na Z P$ : 1100 °C、6時間、 $K Z P$ 、 $Rb Z P$ および $Cs Z P$ : 1000 °C、6時間、 $Ag Z P$ : 1100 °C、6時間)。また、表2-2に $M^I Z P$ の900 °Cにおける導電率、見かけの活性化エネルギー、可動カチオンのイオン半径<sup>11)</sup>および電子分極率<sup>17)</sup>をまとめた。図2-11および表2-2から、 $M^I Z P$ の導電率は可動カチオンのイオン半径とともに、 $\log(\sigma \cdot T)$ の値で、-1.45 ( $Cs Z P$ ) から2.25 ( $Li Z P$ ) まで約3.7桁変化することが分かる。見かけの活性化エネルギーは、 $Ag Z P$ を除き、可動カチオンのイオン半径とともに大きくなることが分かる。

また、 $Li Z P$ では、900 °C焼結試料 ( $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造) については300 °C付近に、1200 °C焼結試料 (ナシコン型構造) については50 °C付近に、アレニウスプロットの傾きに不連続な部分が現れた。

#### 2.3.4 電子輸率測定

表2-3に $M^I Z P$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ ) の800 °C、アルゴン気流中における電子輸率測定の結果を示す。純粋なイオン導電体の判断基準として、電子輸率 ( $t_e$ ) が0.01以下<sup>18)</sup> という条件を採用するならば、 $Li, Na, Ag$ および $K$ 化合物は純粋なイオン導電体であり、 $Rb$ および $Cs$ 化合物は僅かに電子導電性が生じていることが分かる。

#### 2.3.5 示差熱分析

$Li Z P$ について、50~70 °Cおよび(または) 310 °C付近で熱の出入り (昇温時には吸熱、降温時には発熱) が確認された。表2-4に $Li Z P$ の焼結温度、相転移温度と2.3.2で明らかになった結晶構造の関係を示す。この表から、ナシコン型構造の $Li Z P$ は50 °C付近で相転移 (単斜晶系 $\rightleftharpoons$ 三方晶系) を起こすことが分かる。また、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の $Li Z P$ は310 °C付近で相転移 (単斜晶系 $\rightleftharpoons$ 斜方晶系と予想される) を起こすことが分かる。

LiZP以外の化合物については、室温から1000℃の温度範囲で、熱の出入りは確認されなかった。

### 2.3.6 密度測定

図2-12に、 $M^I ZP$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )の6時間焼結試料の焼結温度と相対密度(見かけ密度/X線結晶学的密度)の関係を示す(LiZPの1000℃および1100℃焼結試料は、ナシコン型構造と $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の混合相のため相対密度を示していない。)。この図から、LiZPは1200℃焼結試料が、NaZP、KZPおよびRbZPは1000℃焼結試料が、CsZPおよびAgZPは1100℃焼結試料が最も相対密度が大きくなることが分かる。

### 2.3.7 SEM像観察

写真2-1に、900℃～1200℃で6時間焼結したKZPのSEM像を示す。900℃焼結試料では1 $\mu m$ 以下の微細粒子が密に凝集しているのが分かる。1000℃、1100℃および1200℃で焼結した試料のSEM像も、900℃で焼結した試料のそれと同様な状態であり、大きな違いは見られない。

写真2-2に、900℃～1200℃で6時間焼結したCsZPのSEM像を示す。900℃焼結試料、1200℃焼結試料とも、1 $\mu m$ 以下の微細粒子が密に凝集している。1200℃焼結試料の方がわずかに粒径が大きくなっているのが分かる。

この他のLiZP、NaZP、RbZPおよびAgZPにおいても、KZP、CsZPと同様な挙動が観測された。

## 2.4 考察

### 2.4.1 結晶構造

表2-5に、6種類の $M^I ZP$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )のゲストカチオンのイオン半径<sup>11)</sup>、試料の焼結温度、結晶構造、結晶系および相転移温度をまとめて示した。

ゲストカチオンのイオン半径が0.90 ÅであるLiZPのみが、低温焼結で $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造となる。LiZPに関する報告はこれまでも幾つか見られるが、それらが報告して

いる結晶構造は合成条件により大きく変化している<sup>5,18-22)</sup>。その原因として、合成時に骨格構造の隙間に $\text{H}_2\text{O}$ 分子または $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンが入るため<sup>19,22)</sup>、 $\text{Li}^+$ イオンの占有するサイトが異なるため<sup>22)</sup>等の報告が見られるが、いずれも明確な説明を与えてはいない。著者はこの現象の根本原因を、リン酸ジルコニウム骨格構造に対して $\text{Li}^+$ イオンが小さ過ぎる事にあると考える。1.2.1に記したように、ナシコン型構造をとる $\text{M}^1\text{ZP}$ 化合物では、ゲストカチオンは6配位のM1サイトを占めることが報告されている。しかしながら、骨格構造に対してゲストカチオンが小さくなり過ぎると、6配位のM1サイトを占有することが不安定になり、その結果、より安定な低配位数(4配位)を持つ $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとろうとすることが予想される。 $\text{Li}^+$ イオンの大きさは、ナシコン型構造 $\rightleftharpoons \beta$ 硫酸鉄(III)型構造のいわば“臨界サイズ”であることが上述の実験結果から予想される。

一方、ゲストカチオンのイオン半径が1.16から1.81 Åである、Na、K、Rb、CsおよびAg化合物では、ゲストカチオンが安定に6配位のM1サイトを占有し、ナシコン型構造を維持していることが予想される。これらの化合物については、合成方法によらず、いずれも実験誤差範囲内ではほぼ同じ格子定数を有する三方晶系ナシコン型構造となることが報告されている(第1章、表1-1参照)<sup>10)</sup>。

## 2.4.2 導電挙動

2.3.3に記したように、複素インピーダンス解析の結果得られた $\text{M}^1\text{ZP}$ の導電率は、バルクと粒界部を併せた固体電解質全体としての導電率である。しかしながら、2.3節の実験結果から分かるように、導電挙動と粉末X線回折および示差熱分析の結果の間には非常に良い対応関係が見られる。よって、本実験で得られた導電率は、固体電解質のバルク部分(すなわち結晶構造)の性質を良く反映しているものと考えられることができる。

### (a) 気孔率およびイオン輸率補正

一般に多結晶体の固体電解質の導電率(バルク+粒界部の導電率)は、気孔率によって変化することが知られている<sup>23)</sup>。ナシコン型固体電解質においても、導電率の大きな気孔率依存性<sup>24)</sup>が知られている。ゆえに、気孔率の異なる試料間で導電率を比較する際には、何等かの形で気孔率補正を行うことが必要となる。本研究では(2-4)~(2-7)式に示した4つの補正式<sup>25,26)</sup>を用いて、導電率の気孔率補正を行った結果、 $\text{M}^1\text{ZP}$ においては(2-4)式を用いた場合にもっともうまく補正が出来ることが明らかになった。よって、ここでは一次近似として(2-4)式を用いて気孔率補正を行った( $\sigma_m$ には図2-11の導電

率値を使用)。

気孔を電場に対して垂直な円筒とみなしうる場合

$$\sigma_0 = \sigma_m(1 + \varepsilon)/(1 - \varepsilon) \quad (2-4)$$

気孔を電場に対して平行な円筒とみなしうる場合

$$\sigma_0 = \sigma_m/(1 - \varepsilon) \quad (2-5)$$

気孔を均一に分散した球とみなしうる場合

$$\sigma_0 = \sigma_m(1 + 0.5\varepsilon)/(1 - \varepsilon) \quad (2-6)$$

気孔を均一に分散した立方体とみなしうる場合

$$\sigma_0 = \sigma_m(1 + 0.5\varepsilon)/(1 - \varepsilon)^{2/3} \quad (2-7)$$

ここで、 $\sigma_0$ は導電率の補正值、 $\sigma_m$ は導電率の実測値、 $\varepsilon$ は気孔率を示す。さらに、(2-4)式によって求めた $\sigma_0$ に、イオン輸率( $t_i$ )( $=1 - t_e$ ) (電子輸率( $t_e$ )は表2-2の値を用いた)を掛けることによってイオン輸率補正を行った。

(b) 可動カチオンの性質がイオン導電に及ぼす影響

固体電解質のイオン導電挙動を検討する際には、可動カチオンの有する性質と骨格構造の有する性質を共に考慮する必要がある。そこでまず、可動カチオンの性質がイオン導電に及ぼす影響を明らかにするために、図2-13にナシコン型構造をとる $M^IZP$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )の900℃における導電率(気孔率およびイオン輸率補正を行ったもの)を、可動カチオンのイオン半径<sup>11)</sup>および電子分極率<sup>17)</sup>の関数としてプロットした。

可動カチオンのイオン半径のみに注目した場合、 $Li^+$  (0.90 Å)  $\rightarrow Na^+$  (1.16 Å)  $\rightarrow Ag^+$  (1.29 Å)  $\rightarrow K^+$  (1.29 Å)  $\rightarrow Rb^+$  (1.66 Å)  $\rightarrow Cs^+$  (1.81 Å) とイオン半径が大きくなるにつれ、導電率が、 $\log(\sigma \cdot T)$  で2.47 ( $LiZP$ ) から-1.18 ( $CsZP$ ) まで約3.7桁、徐々に小さくなるのが分かる(アルカリ金属系列)。この挙動は、導電経路のボトルネックの大きさが可動カチオンの大きさによらずほぼ一定と仮定した場合、可動カチオンのイオン半径が大きくなるにつれ、ボトルネックを通過する際のエネルギー障壁が大きくなるためと解釈できる。

また、可動カチオンの電子分極率のみに注目した場合、 $Ag^+$ を除き、分極率が大きくなるにつれ、導電率が小さくなるのが分かる。分極率の定義は、「電場の中におかれた原

子、分子、イオンに誘起される電気的雙極子モーメント ( $p$ ) と電場の強さ ( $E$ ) との比<sup>27)</sup>であり、分極率が大きいということは雙極子モーメントを生じ易いということの意味する。つまり、可動カチオンの電子分極率は、イオンの大きさと電子雲の歪み易さの2つの要素で決まる。よって一般に、導電率は電子分極率 ( $\propto$  イオン半径) に反比例することが推測される。このことから、 $\text{Ag}^+$ を除く一連のM<sup>I</sup>ZPの導電率の電子分極率依存性は妥当な結果といえよう。一方、図2-13から、 $\text{Ag}^+$ の電子分極率はイオン半径の割に大きいことが分かる ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ との比較)。このイオン半径の割に電子雲が歪み易いという性質は、 $\text{Ag}^+$ イオンが骨格構造のアニオン場を移動する際に、ポテンシャル障壁を小さくすることが予想され、その結果AgZPに高導電率および低活性化エネルギーをもたらしたと考えられる。

また、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ および $\text{Ag}^+$ イオンの電子構造は、いずれも閉殻構造であり、電子雲の形状は球形と見なすことが出来る。よって、これらのイオン間の電子構造の違いは考慮する必要が無いものと考えられる。

以上のことから、リン酸ジルコニウム骨格内のイオン導電においては、(電子導電と異なり) 骨格構造中をイオンが移動する必要があるため、可動カチオンの性質の内、イオン半径の大きさが主として導電率に影響を及ぼすことが理解できる。

(c) 骨格構造の性質がイオン導電に及ぼす影響

#### ① ナシコン型構造

ナシコン型構造をとるM<sup>I</sup>ZPでは、ゲストカチオン (すなわち可動カチオン) はM1サイトを占める<sup>18)</sup>。そして、イオン導電のボトルネックは、M1サイトを形成する6個の酸素原子の内の3つが形成する、歪んだ三角形のほぼ中心に位置することが知られている

(1.2.1 参照)<sup>28)</sup>。これらのことから、ナシコン型構造においては、可動カチオンの大きさは単位胞の大きさを決定しているだけでなく、イオン導電のためのボトルネックの大きさをも決定していることが理解できる。

また、ナシコン型構造の単位胞の大きさは、可動カチオンが大きくなるとともに  $c$  軸方向に大きく伸び、 $a$  軸方向に僅かに縮むことが知られている (図2-7参照)<sup>29)</sup>。この現象を説明するために、Lenainら<sup>30)</sup>は $\text{ZrO}_6$ 八面体および $\text{PO}_4$ 四面体の回転モデルを提唱している。このモデルによると、可動カチオンが大きくなるにつれ、図1-1に示す構造のO(1)-Zr-O(2)およびO(1)-P-O(2)の結合角が大きくなり、その結果、ナシコン型骨格構造の歪みが大きくなる (ここで、O(1)はM1O<sub>6</sub>を形成する酸素を、O(2)はZr-O-

P結合のみを形成する酸素を表す)。この骨格構造の歪みによっても、ボトルネックの大きさが変化することが予想される。

## ② $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造

$\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる  $M^I Z P$  ( $Li Z P$ ) において、 $Li^+$  イオン(0.90 Å)は  $Zn^{2+}$  イオン(0.88 Å)とほぼ同じイオン半径を有するため、第7章の  $Zn Zr_4(P O_4)_6$  の単結晶 X線構造解析の結果からの類推により、可動カチオンは ( $Zn1$  および  $Zn2$  サイトに相当する) 5 配位サイトをとることが予想される<sup>5)</sup>。 $Li Z P$  の 900 °C 付近での見かけの活性化エネルギーを、ナシコン型構造 (1200 °C 焼結試料) および  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造 (900 °C 焼結試料) で比較した場合、前者が約 38  $kJ \cdot mol^{-1}$  であるのに対し、後者は約 35  $kJ \cdot mol^{-1}$  である。僅かではあるが、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の方が活性化エネルギーが小さいことが分かる。このことから、同じイオン半径を有する場合には、5 配位サイトの方が 6 配位サイトよりもイオン導電に適していることが予想される。

## 2. 5 結論

6 種類の  $M^I Zr_2(P O_4)_3$  型固体電解質 ( $M^I Z P$ ) ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$  および  $Ag$ ) について、結晶学的および電気化学的に検討した結果、以下のような結論を得た。

ゲストカチオンのイオン半径が 0.90 Å である  $Li Z P$  は、900 °C で焼結した場合、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造、1200 °C で焼結した場合ナシコン型構造となる。 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の  $Li Z P$  は 310 °C 付近で単斜晶系  $\rightleftharpoons$  斜方晶系と予想される相転移を起こす。ナシコン型構造の  $Li Z P$  は 50 ~ 70 °C で単斜晶系  $\rightleftharpoons$  三方晶系の相転移を起こす。一方、ゲストカチオンのイオン半径が 1.16 ~ 1.81 Å である  $Na Z P$ 、 $K Z P$ 、 $Rb Z P$ 、 $Cs Z P$  および  $Ag Z P$  は、焼結温度によらずナシコン型構造 (三方晶系) となり、室温から 1000 °C の温度範囲内で相転移を起こさない。このように、 $Li Z P$  のみ挙動が異なるのは、リン酸ジルコニウム骨格に対する  $Li^+$  イオンの大きさが、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造  $\rightleftharpoons$  ナシコン型構造の“臨界サイズ”のためと予想される。

ナシコン型構造をとる  $M^I Z P$  においては、可動カチオンの有する性質の内、イオン半径の大きさが導電率に大きな影響を及ぼす。一連のナシコン型  $M^I Z P$  の中では、 $Li Z P$  が最も高い導電率を示す。また、 $Ag^+$  イオンのように、可動カチオンの大きさの割に電子分極率が大きい場合には、同じ大きさのイオン半径を有する他の可動カチオンに比べて、よ

り高い導電率とより低い活性化エネルギーが期待できる。

ナシコン型構造をとる $M^I Z P$ においては、可動カチオンは6配位のM1サイトを占有する。その結果、可動カチオンの大きさは単位胞の大きさだけでなく、導電経路のボトルネックの大きさをも決定する。更に、M1サイトを占める可動カチオンが大きくなるにつれ、ナシコン型骨格構造に生じる歪みも大きくなる。この骨格構造の歪みもまた、ボトルネックの大きさに影響を与え、導電率を変化させることが予想される。

$\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $Li Z P$ においては、可動カチオンは5配位のサイトを占有することが予想される。 $Li Z P$ のこの5配位サイトは、ナシコン型 $Li Z P$ の6配位サイトよりもイオン導電に有利であることが予想される。

## 2. 6 参考文献

- 1) M. Menetriere, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1971 (1984).
- 2) I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 16, 2213 (1961).
- 3) A.K. Kijowski, S. Komarneni, D. Agrawal, and R. Roy, *Mat. Res. Bull.*, 23, 1177 (1988)( $MgZr_4(PO_4)_6$ の粉末X線回折データ).
- 4) JCPDSカード 30-777 ( $LiZr_2(PO_4)_3$ ).
- 5) F. Sudreau, D. Petit, and J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.*, 83, 78 (1989).
- 6) JCPDSカード 33-1312 ( $NaZr_2(PO_4)_3$ ).
- 7) JCPDSカード 35-756 ( $KZr_2(PO_4)_3$ ).
- 8) JCPDSカード 34-196 ( $CsZr_2(PO_4)_3$ ).
- 9) JCPDSカード 34-1245 ( $AgZr_2(PO_4)_3$ ).
- 10) B. Matkovic, B. Prodic, and M. Sljukic, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1777 (1968).
- 11) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, Sect.A, 32, 751 (1976).
- 12) R.D. Armstrong, T. Dickinson, and R. Whitfield, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 39, 257 (1972).
- 13) N. Matsui, *Interface Science*, 86, 353 (1979).
- 14) 鈴木豊、第16回固体イオニクス討論会講演要旨集、p.49-50 (1990).



- 15) M.L. Bayard and G.G. Barna, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 91, 201 (1978).
- 16) R.D. Armstrong, R.E. Firman, and P.M. Willis, *Discuss. Faraday Soc.*, 56, 244 (1973).
- 17) 桐山良一、桐山秀子、構造無機化学 I、第 3 版、p.242、共立出版 (1979).
- 18) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, and S. Scavincar, *Croat. Chem. Acta.*, 39, 145 (1967).
- 19) B.E. Taylor, A.D. English, and T. Berzins, *Mat. Res. Bull.*, 12, 171 (1977).
- 20) M.A. Subramanian, R. Subramanian, and A. Clearfield, *Solid State Ionics*, 18/19, 562 (1986).
- 21) M. Casciola, U. Costantino, L. Merlini, I.G-K. Andersen, and E.K. Andersen, *Ibid.*, 26, 229 (1988).
- 22) J. Alamo and J.L. Rodrigo, *Ibid.*, 32/33, 70 (1989).
- 23) W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., Sec.17, John Wiley & Sons, New-York, 1976.  
小松和蔵、佐多敏之、守吉祐介、北澤宏一、植松敬三訳、"セラミックス材料科学入門応用編"、第17章、内田老鶴圃 (1981).
- 24) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1023 (1990).
- 25) 高橋武彦、鈴木豊、電気化学、37, 782 (1969).
- 26) H.J. Juretschke, R. Landauer, and J.A. Swanson, *J. Appl. Phys.*, 27, 838 (1956).
- 27) 玉虫文一ら編、理化学辞典 第 3 版、p.1196、岩波書店 (1971).
- 28) H. Kohler and H. Schlitz, *Mat. Res. Bull.*, 20, 1461 (1985).
- 29) J. Alamo and R. Roy, *J. Mat. Sci.*, 21, 444 (1986).
- 30) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo, and D.K. Agrawal, *Ibid.*, 22, 17 (1987).

表2-1  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および  
Ag) の室温での結晶構造、結晶系、格子定数およびゲスト  
カチオンのイオン半径

物質名	結晶構造 <sup>a)</sup>	結晶系	格子定数				単位胞 体積 $V/\text{\AA}^3$	$M^+$ の イオン半径 $r/\text{\AA}$ <sup>b)</sup>
			$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$		
$LiZr_2(PO_4)_3$	$\beta$ 硫酸鉄	単斜晶系	8.83	8.92	12.40	90.8	976	0.90
$LiZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	単斜晶系	15.13	8.87	9.12	124.1	1014	0.90
$NaZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	三方晶系	8.80	--	22.82	---	1530	1.16
$AgZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	三方晶系	8.81	--	22.90	---	1539	1.29
$KZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	三方晶系	8.69	--	23.98	---	1568	1.52
$RbZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	三方晶系	8.65	--	24.45	---	1584	1.66
$CsZr_2(PO_4)_3$	ナシコン	三方晶系	8.58	--	24.97	---	1592	1.81

a)  $\beta$  硫酸鉄 =  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造、ナシコン = ナシコン型構造、b) 文献11

表2-2  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および  
Ag) の900 °Cでの導電率、見かけの活性化エネルギー、  
可動カチオンのイオン半径および電子分極率

物質名	900 °Cでの 導電率 $\log(\sigma \cdot T/S \cdot \text{cm}^{-1})$	見かけの 活性化エネルギー $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M^+$ の イオン半径 $r/\text{\AA}$ <sup>a)</sup>	$M^+$ の 電子分極率 $/10^{-24} \text{ cm}^3$ <sup>b)</sup>
$LiZr_2(PO_4)_3$	2.25	37.6	0.90	0.03
$NaZr_2(PO_4)_3$	0.84	73.0	1.16	0.24
$AgZr_2(PO_4)_3$	0.59	53.8	1.29	1.90
$KZr_2(PO_4)_3$	-0.60	72.5	1.52	1.00
$RbZr_2(PO_4)_3$	-1.20	75.4	1.66	1.50
$CsZr_2(PO_4)_3$	-1.45	87.0	1.81	2.40

a) 文献11、b) 文献17

表2-3  $M^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  および  $\text{Ag}$ ) の800 °C、アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中での電子輸率

物質名	$\sigma_t / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_e / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$t_e^{\text{a)}$	色
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$1.46 \times 10^{-1}$	$4.98 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$	白
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$2.17 \times 10^{-3}$	$4.11 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-4}$	白
$\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$1.21 \times 10^{-3}$	$5.95 \times 10^{-8}$	$4.9 \times 10^{-5}$	白
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$2.22 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-3}$	白
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-3}$	白
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$2.64 \times 10^{-5}$	$2.07 \times 10^{-6}$	$7.8 \times 10^{-2}$	白

a)  $t_e = \sigma_e / \sigma_t$

表2-4  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結温度、相転移温度および結晶構造の関係

焼結温度 / °C	相転移温度 / °C		結晶構造
900	--	312.6	$\beta$ 硫酸鉄(III)型
1000	--	310.3	$\beta$ 硫酸鉄(III)型、ナシコン型
1100	68.4	(309.5)	$\beta$ 硫酸鉄(III)型、ナシコン型
1200	51.4	--	ナシコン型

表2-5  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および  
Ag) の結晶構造、焼結温度およびゲストカチオンの  
イオン半径の関係

物質名	$M^+$ の イオン半径 $r/\text{\AA}^a)$	焼結温度 $t/^\circ\text{C}$	結晶構造	結晶系および相転移温度
$LiZr_2(PO_4)_3$	0.90	900	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(313 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系
$LiZr_2(PO_4)_3$	0.90	1200	ナシコン型	単斜晶系- (51 $^\circ\text{C}$ )-三方晶系
$NaZr_2(PO_4)_3$	1.16	900-1200	ナシコン型	三方晶系
$AgZr_2(PO_4)_3$	1.29	900-1200	ナシコン型	三方晶系
$KZr_2(PO_4)_3$	1.52	900-1200	ナシコン型	三方晶系
$RbZr_2(PO_4)_3$	1.66	900-1200	ナシコン型	三方晶系
$CsZr_2(PO_4)_3$	1.81	900-1200	ナシコン型	三方晶系

a) 文献11

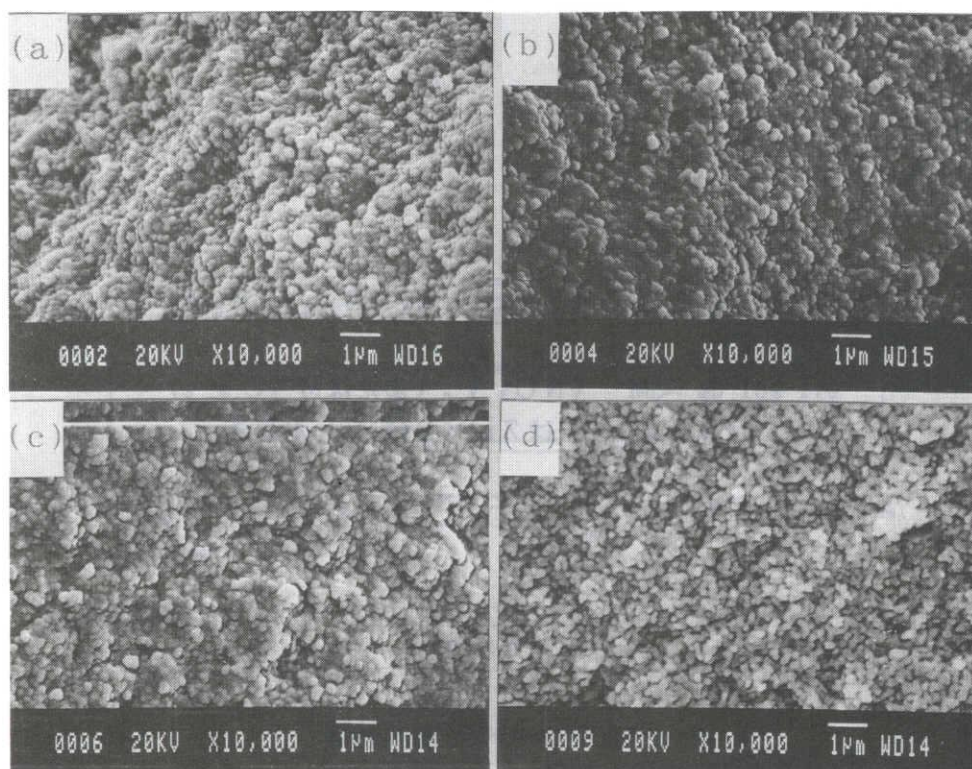


写真2-1  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  焼結体のSEM像

((a)900 °C、(b)1000 °C、(c)1100 °C、(d) 1200 °C)

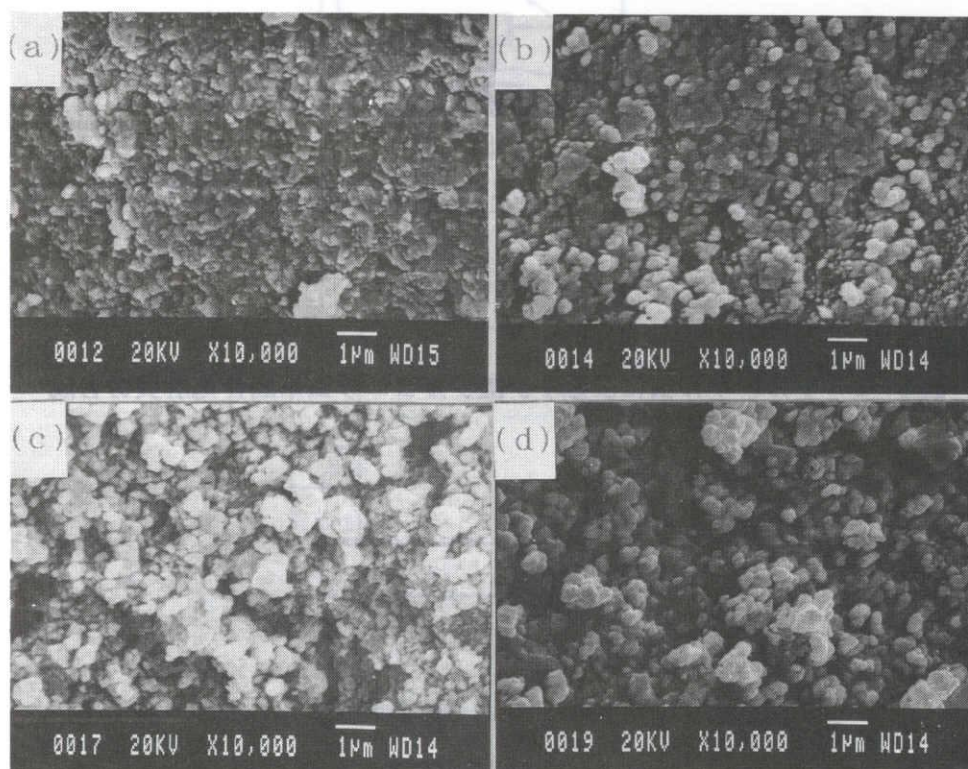


写真2-2  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  焼結体のSEM像

((a)900 °C、(b)1000 °C、(c)1100 °C、(d) 1200 °C)

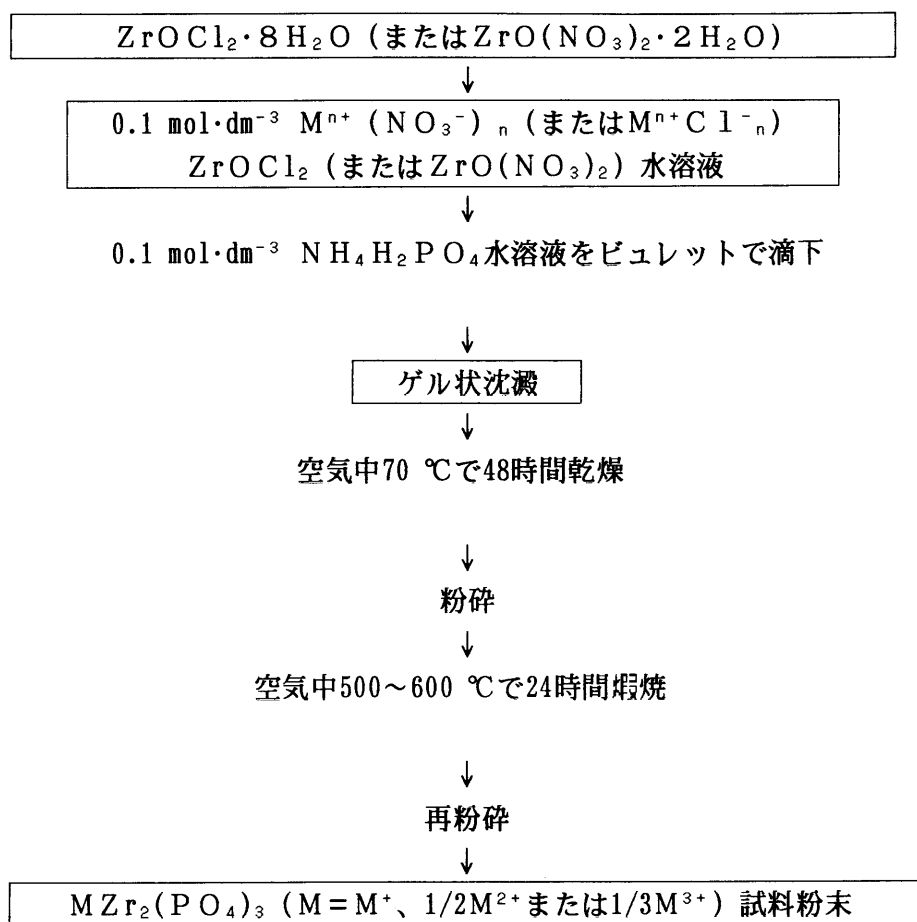


図 2-1 ゾル-ゲル法によるリン酸ジルコニウム系固体電解質の合成

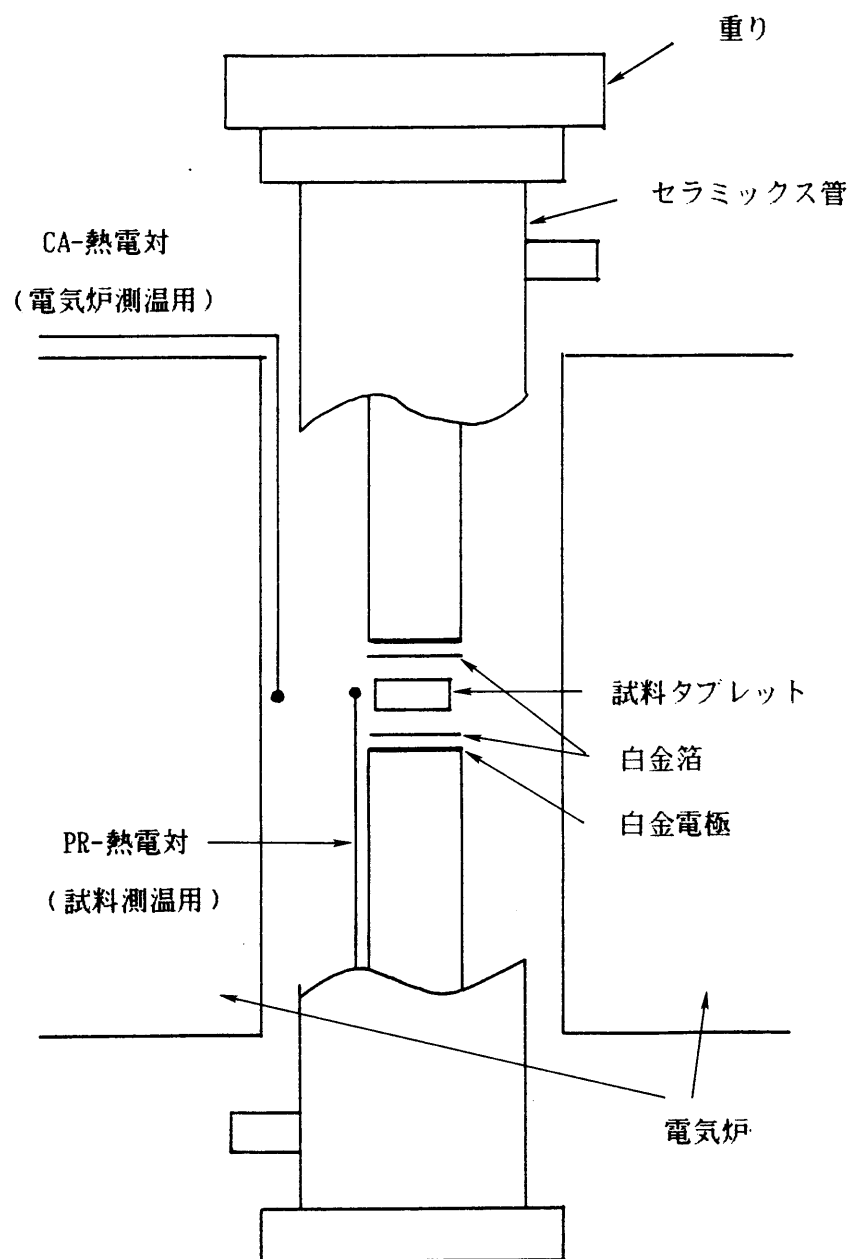


図 2-2 導率測定用セルおよび電気炉の模式図

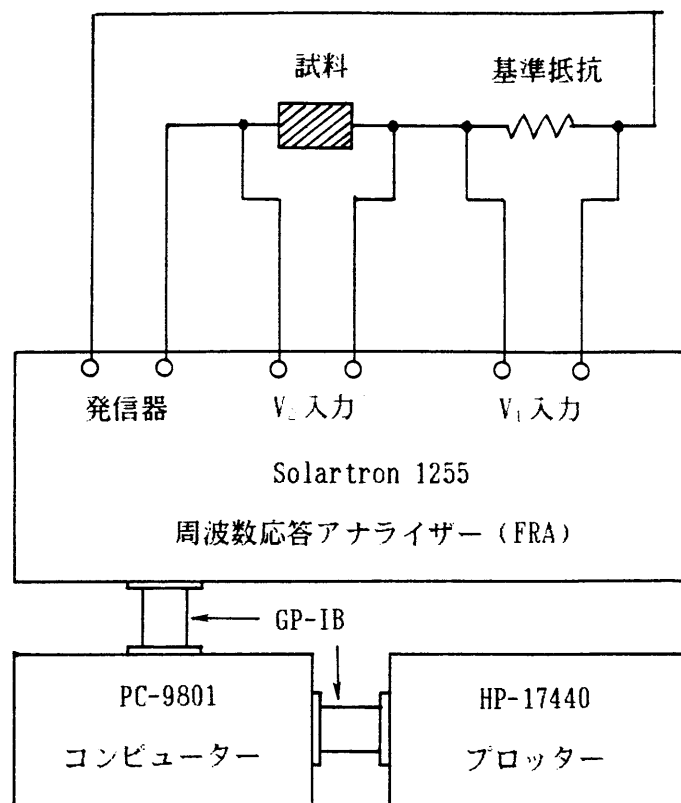


図 2-3 交流インピーダンス測定回路

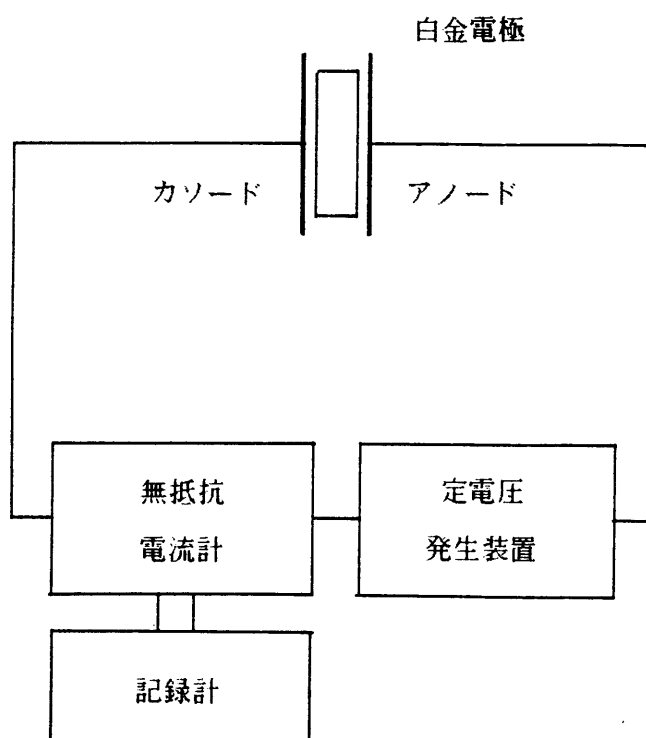


図 2-4 直流分極法測定回路



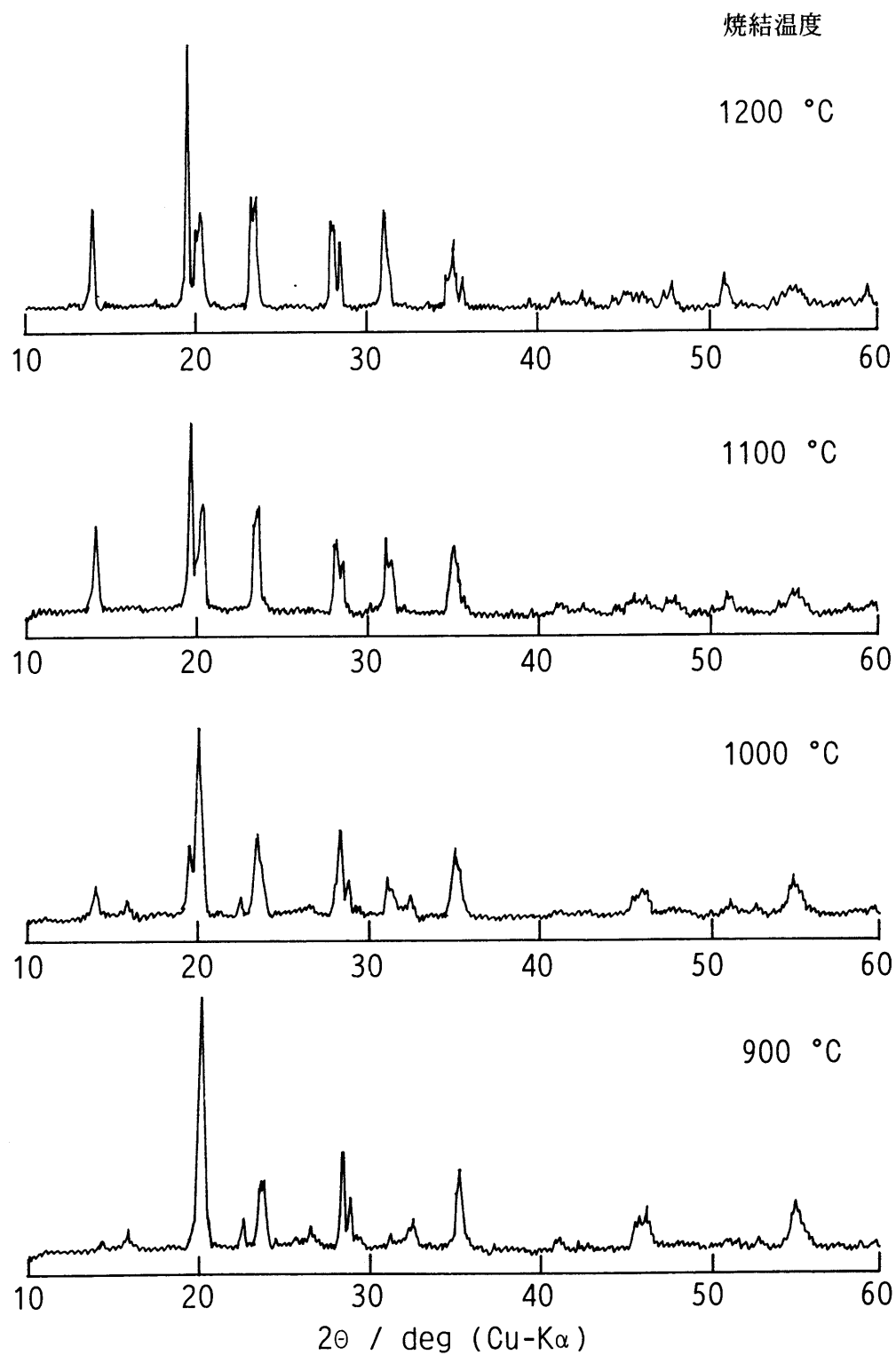


図2-5 様々な温度で焼結した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の  
室温での粉末X線回折図形

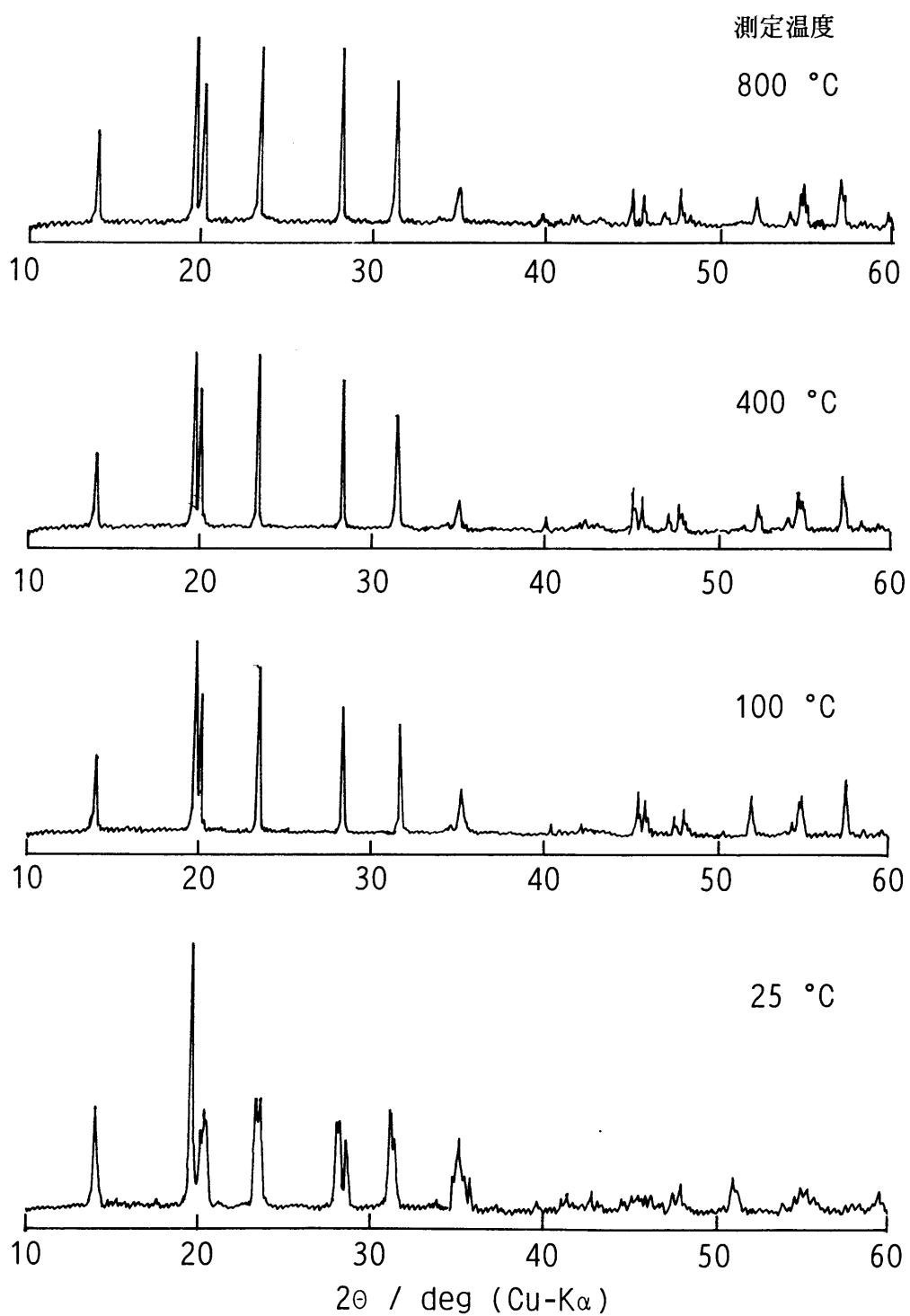


図2-6 1200 °Cで焼結した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の室温および高温  
(100、400および800 °C)での粉末X線回折図形

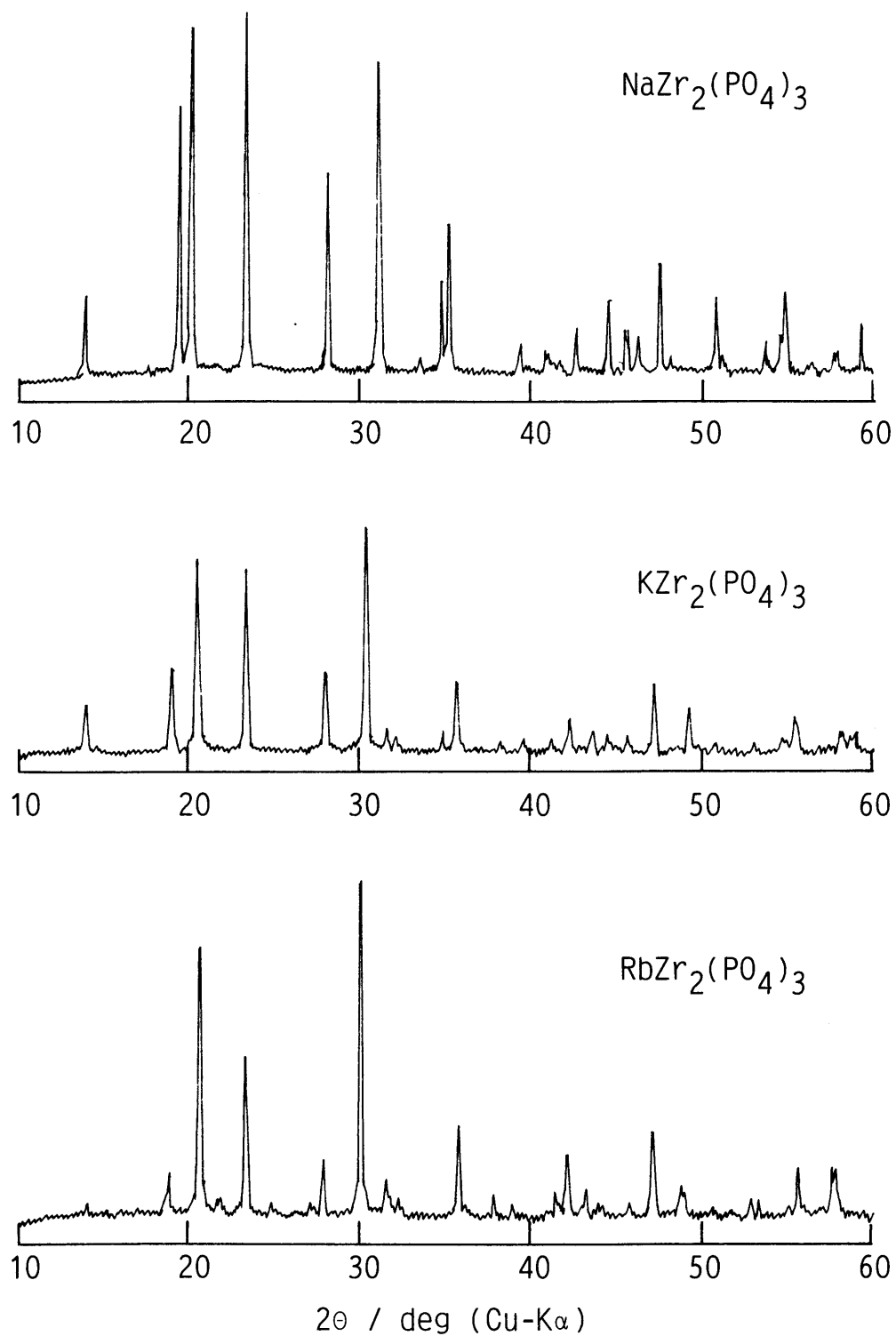


図2-7 (a)  $M^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I = \text{Na}$ 、 $\text{K}$ および $\text{Rb}$ )  
の室温での粉末X線回折図形

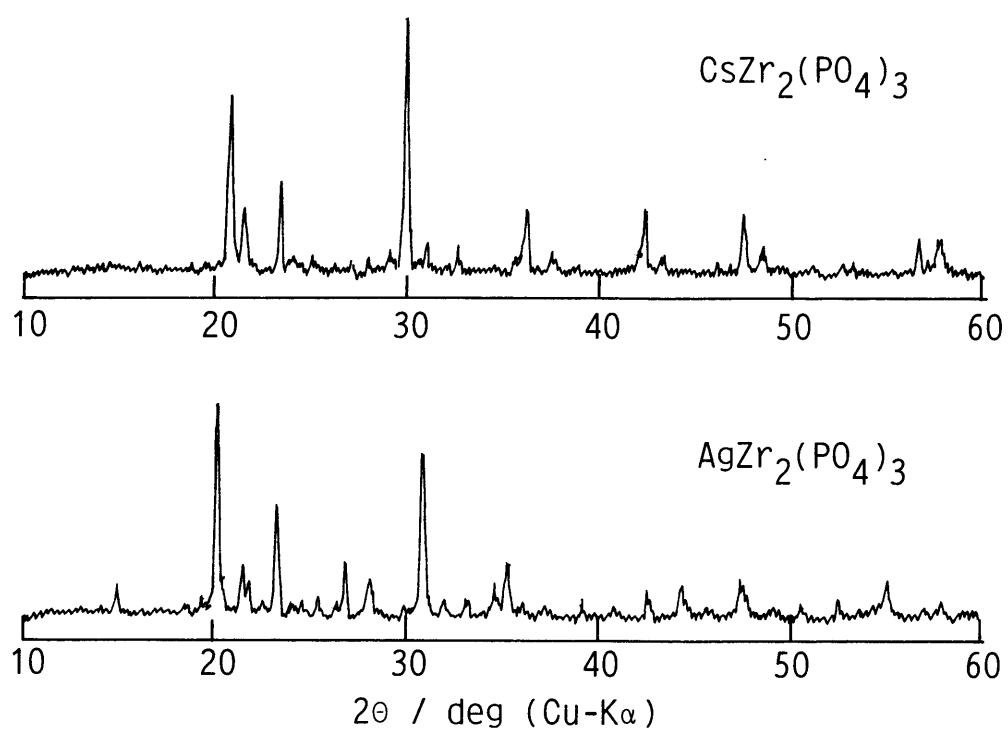


図 2-7 (b)  $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Ag}$ )  
 の室温での粉末 X 線回折図形

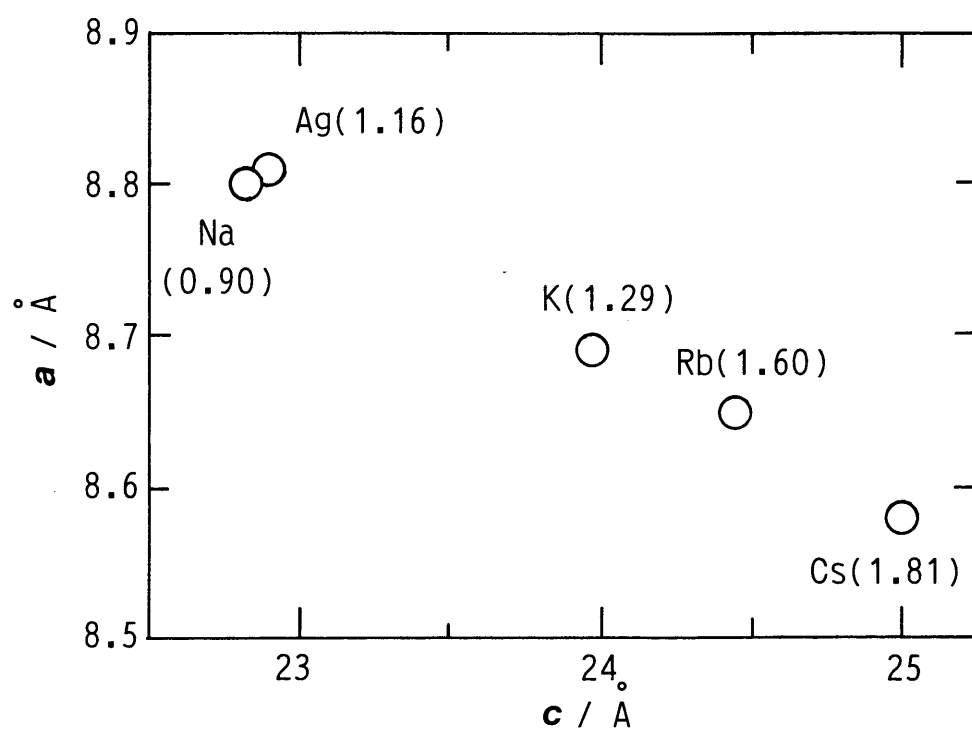


図2-8 三方晶系のナシコン型構造をとる $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I$  = Na、K、Rb、CsおよびAg) の $a$ 軸と $c$ 軸の関係 (括弧内の数字はイオン半径<sup>11)</sup>を表す)

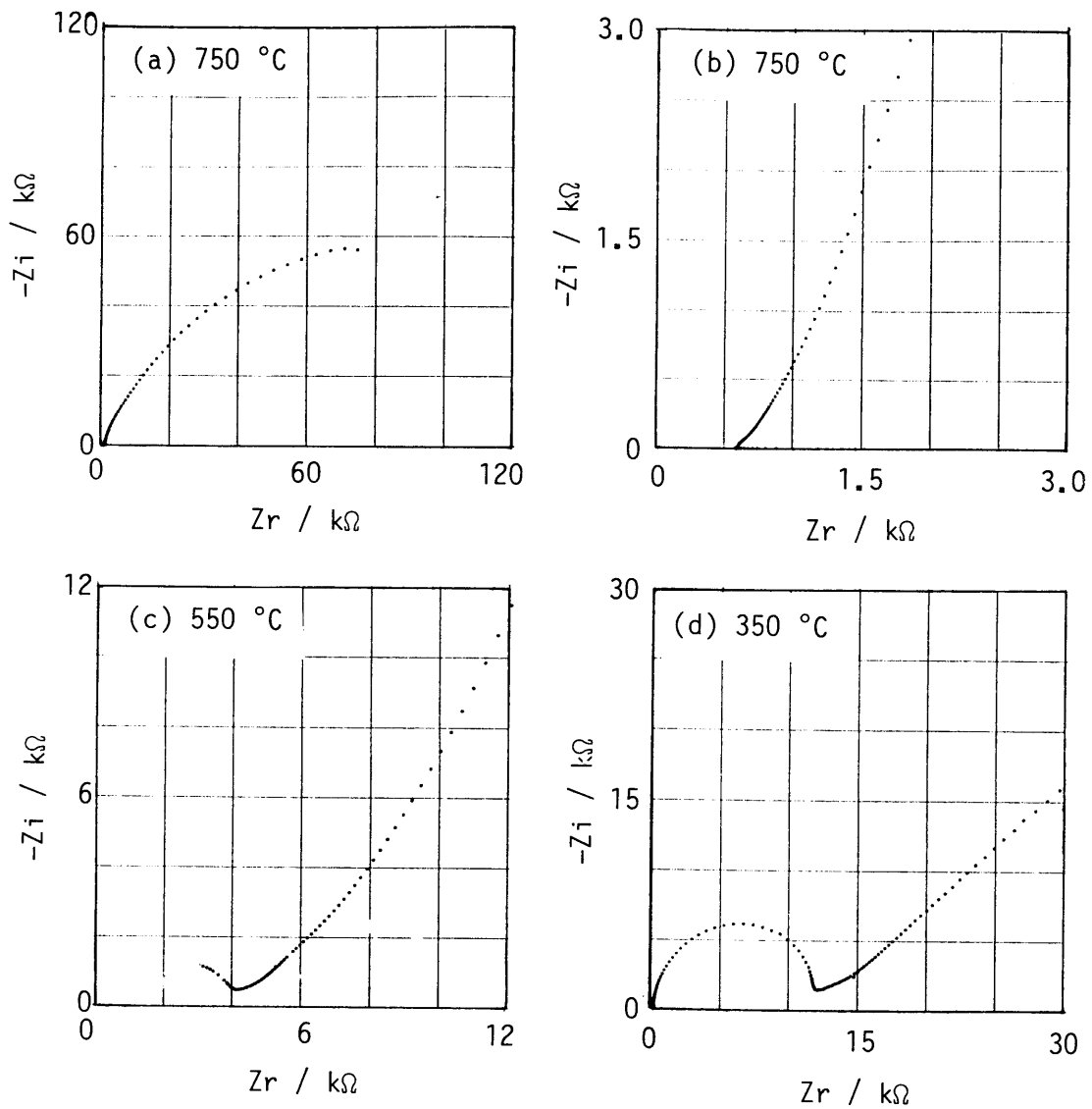


図2-9  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の複素インピーダンスプロット

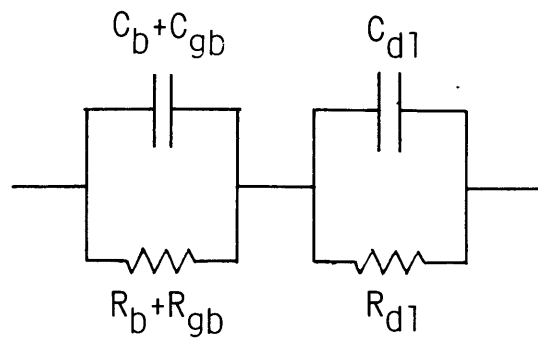


図2-10  $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ および $\text{Ag}$ ) の  $\text{R}-\text{C}$ 等価回路 (添え字のb、gbおよびdlは、それぞれバルク、粒界および固体電解質／電極界面を表す)

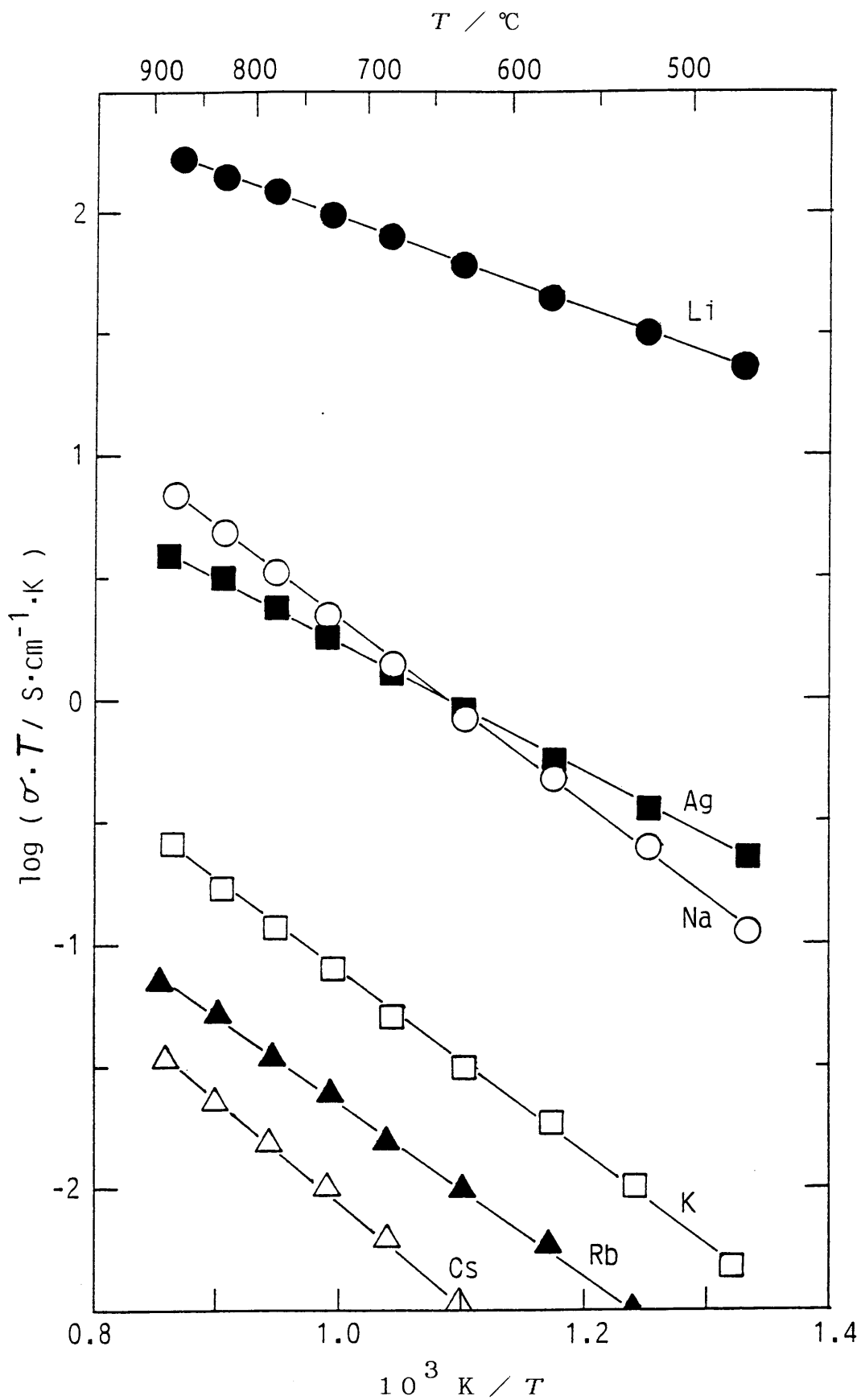


図2-11  $M^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I = \text{Li}(\bullet)$ 、 $\text{Na}(\circ)$ 、 $\text{K}(\square)$ 、 $\text{Rb}(\blacktriangle)$ 、 $\text{Cs}(\triangle)$ および $\text{Ag}(\blacksquare)$ ) の全導電率のアレニウスプロット

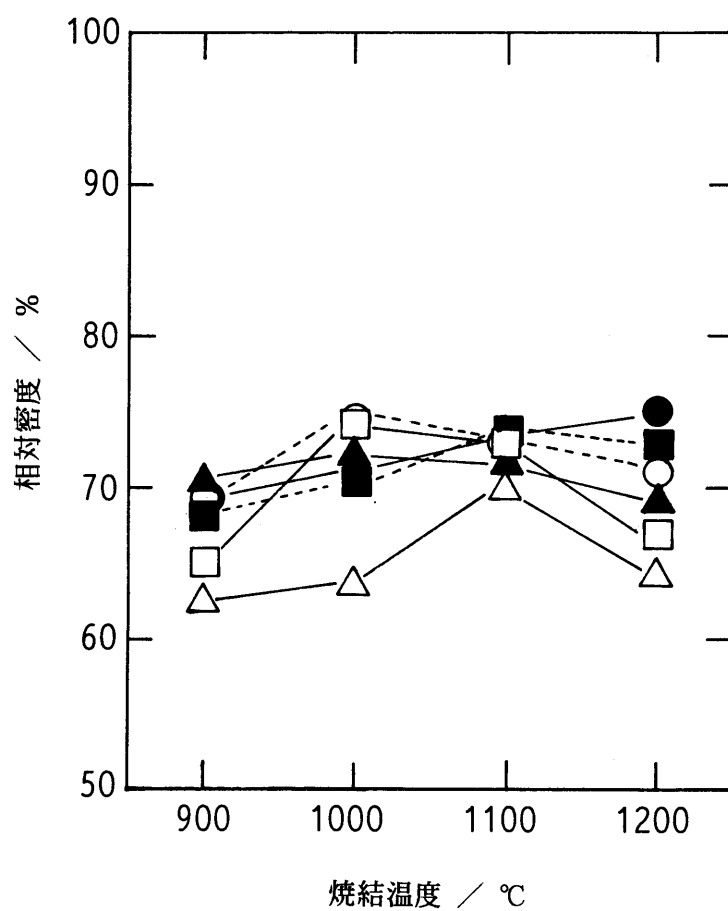


図 2-12  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li(●)$ 、 $Na(○)$ 、 $K(□)$ 、 $Rb(▲)$ 、 $Cs(△)$ および $Ag(■)$ ) の焼結温度と相対密度との関係



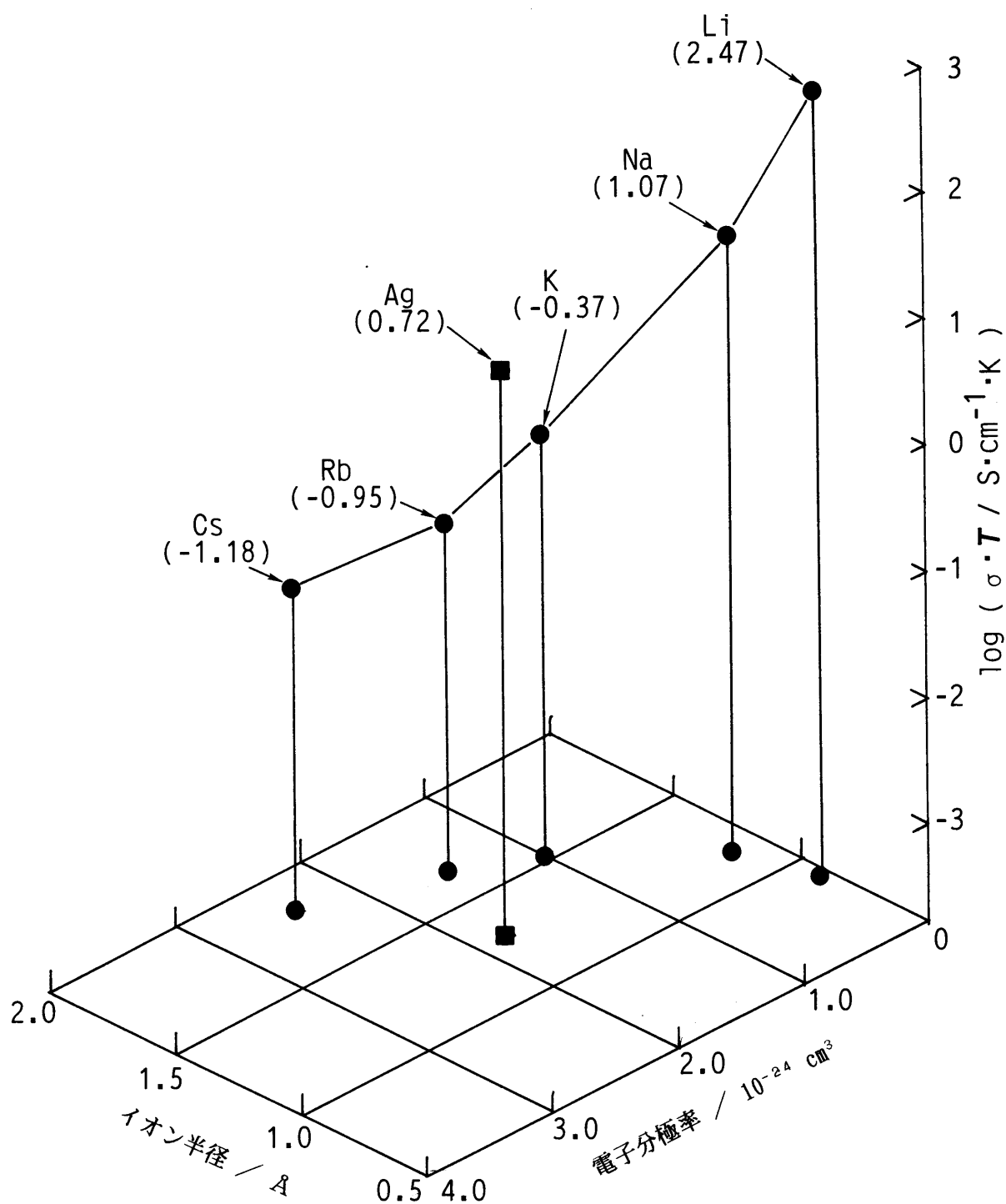


図2-13  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )  
 の導電率の可動カチオン半径<sup>7)</sup>および電子分極率<sup>17)</sup>依存性  
 (括弧内の数字は気孔率補正およびイオン輸率補正を行った、  
 900 °Cでの導電率を表す)

### 第3章 $M^{\text{II}}Zr_4(PO_4)_6$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション

#### 3.1 緒言

本章では、10種類の $M^{\text{II}}Zr_4(PO_4)_6$ 型固体電解質 ( $M^{\text{II}} = \text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ および $\text{Pb}$ ) (以下 $M^{\text{II}}ZP$ と略す) について、結晶学的および電気化学的に検討を行う。

これらの化合物は、これまでに低熱膨張セラミックス<sup>1-9)</sup>としての研究がいくつか行われているが、著者の知る限り、固体電解質としての研究は全く行われていない。この章では、一連の $M^{\text{II}}ZP$ をゾルーゲル法を用いて合成し、第2章と同様なキャラクタリゼーションを行い、導電機構と構造の関係を明らかにする。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 試料の合成

2.2.1に述べたゾルーゲル法により、試料粉末を合成した。出発物質としては二価金属の硝酸塩 ( $M^{\text{II}}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ )、二塩化酸化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) (または二硝酸酸化ジルコニウム ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ )) およびリン酸二水素アンモニウム ( $NH_4H_2PO_4$ ) を用いた。

合成した試料粉末を2.2.1と同様な方法でプレスし、空气中、900、1000、1100、1200、1300または1400℃で6時間から24時間焼成し、キャラクタリゼーション用の試料に供した。なお、試料の合成に用いた試薬は以下の通りである。

〔試薬〕

硝酸マグネシウム(特級)	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	和光純薬工業(株)製
硝酸カルシウム(特級)	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	ナカライテスク(株)製
硝酸ストロンチウム(特級)	$Sr(NO_3)_2$	ナカライテスク(株)製
硝酸バリウム(特級)	$Ba(NO_3)_2$	ナカライテスク(株)製
硝酸マンガン(特級)	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	キシダ化学(株)製
硝酸コバルト(特級)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	和光純薬工業(株)製
硝酸ニッケル(特級)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	キシダ化学(株)製

硝酸亜鉛(特級)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
硝酸カドミウム(特級)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	キシダ化学(株)製
硝酸鉛(特級)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	和光純薬工業(株)製
二塩化酸化ジルコニウム(特級)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
二硝酸酸化ジルコニウム(特級)	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	三津和化学(株)製
リン酸二水素アンモニウム(特級)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ナカライテスク(株)製

### 3. 2. 2 キャラクターゼーション

#### ① 化学分析

マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、鉛、ジルコニウム、リンの各元素について、2.2.2-①と同様な検量線法を用いたICP発光分光分析により定量を行った。なお、標準溶液は市販の原子吸光分析用標準液を用いて調製した。

#### 〔試薬〕

原子吸光分析用Mg標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Ca標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Sr標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Ba標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Mn標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Co標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Ni標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Zn標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Cd標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Pb標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Zr標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用P 標準液(1000 ppm)	キシダ化学(株)製

〔測定波長〕（Ⅰは原子線を、Ⅱはイオン線を表す）

マグネシウム	Ⅱ	・・・279.553 nm	ニッケル	Ⅱ	・・・221.647 nm
カルシウム	Ⅱ	・・・393.367 nm	亜鉛	Ⅰ	・・・213.856 nm

ストロンチウム II	・・・407.771 nm	カドミウム II	・・・226.502 nm
バリウム II	・・・455.404 nm	鉛 II	・・・220.253 nm
マンガン II	・・・259.373 nm	ジルコニウム II	・・・339.198 nm
コバルト II	・・・238.892 nm	リン I	・・・213.618 nm

## ② 粉末X線回折

2.2.2-②と同様な方法で測定を行った。

## ③ 全導電率測定

2.2.2-③と同様な方法で、0.2 Hz～2 MHzの周波数範囲内で、空气中またはアルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、500～900 °Cの温度範囲内で測定を行った。

## ④ 輸率測定

M<sup>1</sup>ZPについては電解法 (Tubandt法)<sup>10)</sup>により、焼結体のイオン輸率を測定した。図3-1に測定回路を示す。試料タブレット (直径約1.2 cm、厚さ約0.1 cm) を3枚重ね (A、B、C)、白金電極を用い、空気雰囲気中、800 °Cまたは900 °Cで2～20 Cの間、直流電解を行い、電解前後の重量変化を調べた。なお、試料が白金電極に癒着するのを防ぐために、試料と電極の間に厚さ約3 mmのSiCのディスクと厚さ0.03 mmの白金箔を挿入した。

電解法と併せて以下に述べる2つの実験を行い、イオン導電の確認を行った。1枚の試料タブレット (直径約1.2 cm、厚さ約0.1 cm) を白金電極を用い、空気雰囲気中、800 °Cまたは900 °Cで10～20 C直流電解を行い、

a) 電解前後のアノード面およびカソード面についてX線回折を行い、回折ピークの変化を調べた。

b) EPMA (Electron Probe Micro-Analyser) により、電解前後のタブレット断面の線分析を行い、元素分布の変化を調べた<sup>11)</sup>。

なお、b)の分析用試料は、タブレットをエポキシ樹脂に埋め込み、クリスタルカッターで半分切断した後、断面をアルミナ懸濁液により0.05 μmまで機械研磨して作製した。

以下に実験に用いた材料および装置を記す。

### 〔材料〕

アルミナ懸濁液パウダー (1および0.05 μm)      リファインテック(株)製

## 〔装置〕

プログラマブル直流電圧／電流発生装置	タケダ理研(株)製 TR-6141
クーロメーター	自作
X線回折装置 (JDX-7E)	日本電子(株)製
電子線X線マイクロアナライザー (JCXA-733)	日本電子(株)製
クリスタルカッター	マルトー(株)製

## ⑤ 電子輸率測定

2.2.2-④と同様な方法で、アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、600、800および900 °Cで測定した。

## ⑥ 示差熱分析

2.2.2-⑤と同様な条件で分析を行った。

## ⑦ 密度測定

2.2.2-⑥と同様な方法で測定した。

## ⑧ SEM像観察

2.2.2-⑦と同様な条件で試料を作製し、観察した。

# 3. 3 結果

## 3. 3. 1 元素分析

$M^{\text{II}}ZP$  ( $M^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd}$ および $\text{Pb}$ )の仮焼後および焼結後の試料について、二価金属、ジルコニウムおよびリンの元素定量を行った結果、測定誤差範囲内で目的組成の化合物が合成出来ていることが確認された。

## 3. 3. 2 結晶構造

図3-2に $M^{\text{II}}ZP$  ( $M^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Cd}$ および $\text{Pb}$ )の焼結体の室温での粉末X線回折図形を示す。各試料の焼結条件は以下の通りである。 $\text{Mg, Co,}$

Ni、Zn、CdおよびPb化合物：1100℃、24時間、Ca、SrおよびBa化合物：1400℃、24時間。これらの化合物のうち、MgZP、CoZP、NiZPおよびZnZPは、LiZPの900℃焼結試料とほぼ同じ回折図形（図2-5(a)参照）を示した。これらの回折図形はKijowskiら<sup>12)</sup>のMgZPのデータをもとに、単斜晶系（ $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造）に指数付けが出来た。また、CaZP、SrZP、BaZP、CdZPおよびPbZPはJCPDSカード<sup>13-15)</sup>をもとに三方晶系（＝菱面体晶系）（ナシコン型構造）に指数付けが出来た。 $\beta$ 硫酸鉄(III)型、ナシコン型化合物とも、高温での粉末X線回折図形に明瞭な変化は見られなかった。

図3-3に、空气中900～1200℃で24時間焼結したMnZPの室温での粉末X線回折図形を示す。(a)の900℃焼結試料はMgZP<sup>12)</sup>のデータをもとに単斜晶系（ $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造）に、(b)～(d)の1000℃以上で焼結した試料は三方晶系（ナシコン型構造）に指数付けが出来た。

表3-1に、図3-2および図3-3に示したM<sup>II</sup>ZP（M<sup>II</sup>=Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Co、Ni、Zn、CdおよびPb）の結晶構造、結晶系、格子定数、単位胞体積およびゲストカチオンのイオン半径<sup>16)</sup>を示す。この表から、M<sup>II</sup>ZPはイオン半径が0.97Å以下では $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造を、0.97Å以上ではナシコン型構造をとることが分かる。 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造では、ゲストカチオンのイオン半径が大きくなるにつれて、*b*軸、*c*軸がわずかに伸び、 $\beta$ がわずかに小さくなる。ナシコン型構造ではゲストカチオンのイオン半径と共に、*c*軸が伸び、*a*軸がわずかに縮むことが分かる。

### 3.3.3 全導電率

M<sup>II</sup>ZPの複素インピーダンスプロットには、M<sup>I</sup>ZPのそれと同様に、2個以下の円弧が現れた。等価回路解析の結果、M<sup>I</sup>ZPと同様な挙動が確認されたため、高周波数側の円弧を固体電解質（バルク+粒界部）のインピーダンス、低周波数側の円弧（またはスパイク）を固体電解質／電極界面のインピーダンスと帰属した（2.3.3(a)参照）。

図3-4に空気雰囲気中で測定したM<sup>II</sup>ZP（M<sup>II</sup>=Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Co、Ni、Zn、CdおよびPb）の導電率のアレニウスプロットを示す。アルゴン気流中で測定した場合にも、ほぼ同じ導電率の値が得られた。図3-4に示してある最も高い導電率が得られた試料の最適焼結条件は以下の通りである（Ni、Mg、Zn、Co、Mn、CdおよびPb化合物：1100℃、24時間焼結、Ca、SrおよびBa化合物：1400℃、24時間焼結）。また、表3

-2に  $M^{II}ZP$  のいくつかの温度における導電率および見かけの活性化エネルギーの値を示す。図3-4および表3-2から、 $M^{II}ZP$  の導電率は可動カチオンの大きさと共に、 $ZnZP$  から  $SrZP$  まで約4桁にわたって変化することが分かる。また、ゲストカチオンのイオン半径の大きさが0.97 Å以下であり、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとるNi、Mg、Zn、CoおよびMn化合物では、560~720 °Cの温度範囲内で活性化エネルギーに変化がある。さらに、ゲストカチオンのイオン半径が0.97 Å以上であり、ナシコン型構造をとるMn、Cd、Ca、Sr、PbおよびBa化合物はほぼ一定の活性化エネルギーを有することが分かる。

### 3.3.4 電荷担体の決定

#### (a) Tubandt法

表3-3に $M^{II}ZP$  ( $M^{II}=Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ およびPb) の電解法による実験結果を計算値と共に示した。表中の計算値は以下のような仮定に基づき算出したものである。つまり、二価カチオン ( $M^{2+}$ ) が導電に関与するならば、電解によりアノードでは酸素ガスが発生し、対のカチオンはカソードに移動する ( $MO = M^{2+} + 2e^- + 1/2O_2$ )。カソードでは、可動カチオンが電子を受け取ることにより生成した金属が、高温のため雰囲気中の酸素と反応して酸化物となる ( $M^{2+} + 2e^- = M, M + 1/2O_2 = MO$ )。従って、アノード側では通電電気量に応じて導電カチオンの酸化物に対応した量だけ重量が減少し、逆にカソード側ではその重量分の増加が起こる ( $Zr^{4+}$ が導電に関与する場合も同様な現象が起きると考えられる)。一方、酸素イオンのみが導電に関与する場合には、カソードで酸素の供給が行われるので、重量変化はないと考えられる。

この表から、各化合物における実測重量変化が、実験誤差範囲内で $M^{2+}$ イオンが可動イオンとして算出した計算値と一致していることが分かる。しかし、Ni、Co、MnおよびCa化合物についての実測重量変化は、 $ZrO_2$ が生成したと仮定した計算値にも相当することが分かる。

#### (b) X線回折

試料表面のX線回折により、アノード側の試料表面では、電解前後で回折ピークに変化が現れないことが確認された。一方、カソード側の試料表面では、電解後に新たに二価カチオンの酸化物 ( $MO$  または  $MO_2$ ) に相当するピークが確認された<sup>17-26)</sup>。さらにカソード側には、目視により以下のような析出物が観測された： $NiZP$  (NiO：暗緑色)、 $CoZP$  (CoO：茶色)、 $MnZP$  ( $MnO_2$ ：黒)、 $CdZP$  (CdO：茶色)、 $PbZP$

(PbO：黄色)。

#### (c) EPMA

EPMAを用いた試料断面の線分析は、電解法、X線回折の結果を支持するものであった。すなわち、電解前の試料ではアノードからカソードまで二価金属、ジルコニウム、リンの各元素が等しい濃度で分布していることが確認された。一方、電解後の試料ではカソード側で二価金属元素の濃度が大きくなっていることが確認された。

#### (d) 直流分極法

表3-4に $M^{\text{II}}ZP$  ( $M^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd}$ および $\text{Pb}$ )の800℃(または900℃)でのアルゴン気流中での電子輸率測定の結果を示す。可動カチオンのイオン半径が大きくなるにつれて、電子輸率( $t_e$ )が大きくなって行くことが分かる。電子輸率が0.01以下のものを純粋なイオン導電体と見なすならば、Ni、Mg、Zn、CoおよびMn化合物がそれに該当する。一方、Cd、Ca、Sr、PbおよびBa化合物はイオン導電が主である導電体と言うことが出来る。

上述の、電解法、X線回折、EPMA、直流分極法の結果より、 $M^{\text{II}}ZP$ のうちNi、Mg、Zn、Co、ZnおよびMn化合物は純粋なイオン導電体であり、Cd、Ca、Sr、PbおよびBa化合物は二価カチオンが主な電荷担体である導電体であることが明らかになった。

### 3.3.5 示差熱分析

DTAにより、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとるNi、Mg、Zn、CoおよびMn化合物においては、以下に示す温度で可逆的な熱の出入りが確認された： $\text{NiZP}$  (710~720℃)、 $\text{MgZP}$  (670~680℃)、 $\text{ZnZP}$  (670~680℃)、 $\text{CoZP}$  (600~620℃)、900℃で焼結した $\text{MnZP}$  (560~570℃)。これらの相転移温度は、ゲストカチオンのイオン半径が大きくなるにつれて低くなることが分かる。また、ナシコン型構造をとるMn、Cd、Ca、Sr、PbおよびBa化合物においては、室温から1000℃の間で相転移は確認されなかった。

### 3.3.6 試料密度

図3-5に各化合物の相対密度(見かけ密度/X線結晶学的密度)の焼結温度依存性を示す。Ni、Mg、Zn、CoおよびMn化合物については、1300℃以上で焼結した場合、第二相として $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ の生成が確認されたので省略されている。この図から、Ni、Mg、



Zn、CoおよびMn化合物については1100℃焼結試料が、Cd、Ca、Sr、PbおよびBa化合物については1400℃焼結試料が最も相対密度が大きくなることが分かる。

### 3.3.7 SEM像観察

写真3-1に、NiZPの900~1200℃焼結試料のSEM像を示す。900℃焼結試料では、粒径1μm以下の微粒子が密に凝集しているのが分かる。焼結温度が高くなるにつれて粒成長が起き、徐々に試料が緻密になって行く。Mg、Co、ZnおよびMn化合物でも同様な挙動が確認された。

写真3-2に1100~1400℃で焼結したBaZPのSEM像を示す。1100℃および1200℃焼結試料ではまださほど粒成長が起きていないが、1300℃および1400℃焼結試料になるとかなり粒成長が進むことが分かる。CaおよびSr化合物についても同様な挙動が観測された。

## 3.4 考察

### 3.4.1 結晶構造

表3-5に、 $M^II ZP$  ( $M^II = Ni, Mg, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb$ およびBa)のゲストカチオンのイオン半径<sup>16)</sup>、焼結温度、結晶構造、結晶系および相転移温度をまとめた。

$M^II ZP$ においては、 $MnZP$  ( $Mn^{2+} = 0.97 \text{ \AA}$ ) を境にナシコン型 $\rightleftharpoons$  $\beta$ 硫酸鉄(III)型と結晶構造が変化することが分かる。この $M^II ZP$ のゲストカチオンの大きさに伴う結晶構造の変化は、第2章で述べた $M^I ZP$ のそれとほぼ一致している(表2-4参照)( $M^I ZP$ では $LiZP$  ( $Li^+ = 0.90 \text{ \AA}$ ) で $\beta$ 硫酸鉄(III)型 $\rightleftharpoons$ ナシコン型の構造変化が起きる)。しかし、 $MnZP$ の焼結温度に伴う結晶構造の変化は、 $LiZP$ のそれよりずっと急激である。これは、 $MnZP$ のゲストカチオン-骨格構造間クーロン相互作用が $LiZP$ のそれよりかなり大きいと考えられる。以上のことから、リン酸ジルコニウム骨格におけるナシコン型 $\rightleftharpoons$  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の構造変化を起こす、ゲストカチオンの“臨界”イオン半径は0.9~0.97 Åであることが明らかになった。

$\beta$ 硫酸鉄(III)型構造においては、ゲストカチオンのイオン半径が小さくなるにつれて、相転移温度が高くなることが分かる。リン酸ジルコニウム骨格構造のZr-O結合、P-O結

合はかなり共有結合性が強いので、骨格構造の原子配列に変化が起こることは考え難い。よって、この相転移は、骨格構造内のゲストカチオンの占有するサイトが変化することによって生じる、二次の相転移（秩序⇒無秩序転移）であることが予想される。ゲストカチオンが小さくなると共に、ゲストカチオン－骨格構造間のクーロン相互作用が大きくなるため、骨格構造内でのカチオンの再配列により高い温度が必要になると推測される。

ナシコン型構造の $M^{\text{II}}ZP$ における、ゲストカチオンの占有サイトを検討するために、 $MnZP$ 、 $CdZP$ 、 $CaZP$ 、 $SrZP$ 、 $PbZP$ および $BaZP$ の格子定数（ $a$ 軸および $c$ 軸長）を、前章で示した $M^{\text{I}}ZP$ （ $M^{\text{I}}=Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ および $Ag$ ）のそれと共に、プロットした（図3-6）。第2章で述べたように、ナシコン型構造においてゲストカチオンが $M1$ サイトを占める場合には、ゲストカチオンが大きくなるにつれて、 $a$ 軸がわずかに縮み、 $c$ 軸が大きく伸びる。図3-6に示した $M^{\text{II}}ZP$ の軸長の変化はこの挙動を示しており、このことから、 $M^{\text{II}}ZP$ においてもゲストカチオンは $M1$ サイトを占めることが予想される。また、この図から、 $M^{\text{II}}ZP$ の軸長が $M^{\text{I}}ZP$ のそれと比べて、 $a$ 軸、 $c$ 軸ともわずかに短いことが分かる。これは、 $M^{\text{I}}ZP$ に比べて $M^{\text{II}}ZP$ の方がゲストカチオン－骨格構造間のクーロン相互作用が大きいことと、 $M^{\text{II}}ZP$ の単位胞当りのゲストカチオン数が $M^{\text{I}}ZP$ のその半分のことが原因と考えられる。

### 3.4.2 導電挙動

図3-4に示した $M^{\text{II}}ZP$ の導電率は、バルクと粒界部を合わせた固体電解質全体の導電率である。しかし、この導電率の挙動は粉末X線回折および示差熱分析の結果と非常によく一致している。このことから、本実験で得られた $M^{\text{II}}ZP$ の導電率には、 $M^{\text{I}}ZP$ の場合と同様、バルクの主な寄与が考えられる。

2.4.2で述べたように、ナシコン型固体電解質の導電率は気孔率によって大きく変化する<sup>27)</sup>。よって気孔率の異なるセラミックス間で導電率の比較を行う場合には、何等かの形で導電率値の気孔率補正を行う必要がある。しかし、図3-5に示した様に、一連の $M^{\text{II}}ZP$ の内、 $Ni$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $Cd$ および $Pb$ 化合物においては、気孔率が5%以下であり、特別な補正が必要ないと考えられる。そこで、 $M^{\text{II}}ZP$ に関しては、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ 化合物についてのみ気孔率補正を行った。第2章に示した（2-4）から（2-7）の4つの補正式を用いて、一次近似として気孔率補正を行った結果、 $M^{\text{I}}ZP$ の場合と同様、（2-4）式を用いた場合に最も良好に気孔率補正が出来ることが分かった。この

気孔率補正を行った導電率 ( $\sigma_0$ ) にさらにイオン輸率 ( $t_i$ ) ( $t_i = 1 - t_e$ ) (電子輸率 ( $t_e$ ) は表 3-4 の値を用いた) を掛けて、真のイオン導電率値とした。

#### (a) 可動カチオンの性質がイオン導電に及ぼす影響

可動カチオンの性質がイオン導電に及ぼす影響を明らかにするために、図 3-7 に、 $M^I Z P$  および  $M^{II} Z P$  の 900 °C における導電率 (気孔率およびイオン輸率補正を行ったもの) を、可動カチオンのイオン半径<sup>16)</sup> および電子分極率<sup>28)</sup> の関数としてプロットした。

##### ① イオン半径からみた一価カチオンと二価カチオンの導電挙動の差異

図 3-7 から、可動カチオンのイオン半径が大きくなるにつれ、二価カチオンの導電率は、 $\log(\sigma \cdot T)$  で、0.74 ( $Mn Z P$ ) から -3.47 ( $Ca Z P$ ) まで約 4.2 桁、急激に減少することが分かる。一方、一価カチオンのそれは、イオン半径と共に  $\log(\sigma \cdot T)$  で、2.47 ( $Li Z P$ ) から -1.18 ( $Cs Z P$ ) まで約 3.7 桁、徐々に減少している。この可動カチオンの価数の違いによる導電挙動の差は、二価カチオン-骨格構造間のクーロン相互作用が、一価カチオン-骨格構造間のそれよりはるかに強いために生じたものと考えられる。つまり、二価カチオン導電体では、可動カチオンの大きさのほんのわずかな違いが、ボトルネックにおける可動カチオン-骨格構造間のクーロン相互作用に大きな違いを生じるためであろう。さらに、ナシコン型構造、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造とも、可動カチオンの大きさがほぼ同じ場合には、 $M^I Z P$  の導電率が  $M^{II} Z P$  のそれより約 2 ~ 3 桁大きいことが分かる。この導電率の違いも、二価カチオン-骨格構造間のクーロン相互作用が、一価カチオン-骨格構造間のそれよりはるかに強いために生じたと考えられる。

##### ② 電子分極率からみた一価カチオンと二価カチオンの導電挙動の差異

$M^{II} Z P$  化合物においては、 $Cd Z P$  および  $Ba Z P$  の導電率が  $Ca Z P$  および  $Sr Z P$  のそれより対数で約 1 桁高いことが分かる。また、 $M^I Z P$  化合物においては、 $Ag Z P$  の導電率がイオン半径の大きさの割に高い (図 3-7 参照)。これら  $Cd Z P$ 、 $Ba Z P$  および  $Ag Z P$  の示す高い導電率は、これらの可動カチオンが有する、イオン半径の割に高い電子分極率が原因と考えられる。さらに、 $M^{II} Z P$  における導電率の電子分極率依存性が、 $M^I Z P$  におけるそれよりずっと大きいことが分かる。この原因もまた、 $M^{II} Z P$  の可動カチオン-骨格構造間の強いクーロン相互作用によるものと考えられる。

#### (b) 骨格構造の性質がイオン導電に及ぼす影響

##### ① ナシコン型から $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造への転移モデル

図 3-7 から、 $Li Z P$  および  $Mn Z P$  が、一連の  $M^I Z P$  および  $M^{II} Z P$  の中で、それぞれ

最も高い導電率を示す。3.4.1で述べたように、これらの可動カチオンの大きさ (0.90および0.97 Å) はナシコン型⇌β硫酸鉄(Ⅲ)型構造の“臨界”サイズである。ナシコン型構造では、可動カチオン ( $M^+$ または $M^{2+}$ ) は2つの $ZrO_6$ 八面体の三角形の面によって形成される、歪んだ八面体内の6配位のM1サイトを占める (図1-1(b)参照)。そして、この構造におけるイオン導電経路のボトルネックは、 $M1O_6$ 八面体の歪んだ三角形の面の付近に存在している (図1-1(d)参照)<sup>29)</sup>。よって、ナシコン型構造においては、ゲストカチオンの大きさが単位胞の大きさを決めるだけでなく、イオン導電経路のボトルネックの大きさをも決定することが分かる。ゲストカチオンの大きさがナシコン型からβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造への“臨界”サイズに近づくと、ゲストカチオンと骨格構造の間に隙間を生じることになる。この状態で、ゲストカチオンの大きさに対するボトルネックの大きさが最も大きくなることが予想される。ゲストカチオンの大きさが“臨界”サイズより小さくなると、ナシコン型構造は、エネルギー的により安定である5配位サイトを持つβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造 (第7章参照) に変化する。

## ② ナシコン型およびβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造における導電挙動

図3-7から、ナシコン型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$  (および $M^{\text{I}}ZP$ ) の導電率は $M^+$  (および $M^{2+}$ ) とともに大きく変化することが分かる。一方、β硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ のそれは、 $M^{2+}$ の大きさが変化してもさほど大きく変化しない。この違いは、以下に述べるように、ゲストカチオンが占有するサイトの性質の違いによるものと考えられる。

ナシコン型構造においては、可動カチオンは6配位のM1サイトを占め、それ自身がボトルネックの大きさをも決定する。また、2.4.3に述べたように、ゲストカチオンが大きくなるにつれ、骨格構造の歪みもまた大きくなり、ボトルネックの大きさが変化する<sup>30)</sup>。前述の二価カチオン自身の有する性質と骨格構造の有するこれらの性質の相乗効果により、ナシコン型構造をもつ $M^{\text{II}}ZP$ では、可動カチオンの大きさと共に導電率が大きく変化することが予想される。

また、β硫酸鉄(Ⅲ)型構造においては、可動カチオンは4配位サイトを占有することが予想される。各結晶構造における、ゲストカチオンの大きさと単位胞の大きさの間の関係を明らかにするために、以下に示す3つの系について、表2-1および表3-1のデータを用いて、 $\Delta V/\Delta r$ の値を計算した (ここで $\Delta V$ は単位胞体積の変化量、 $\Delta r$ はゲストカチオンのイオン半径の変化量を表す) : (i) 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ 、(ii) ナシコン型構造をとる $M^{\text{I}}ZP$ 、(iii) ナシコン型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ 。

(i)  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる  $M^{\text{II}}ZP$

$$\frac{\Delta V}{\Delta r} = \frac{993(\text{Mn}) - 977(\text{Ni})}{0.97(\text{Mn}) - 0.83(\text{Ni})} = 114.3 (\text{\AA}^3/\text{\AA}) \quad (3-1)$$

(ii) ナシコン型構造をとる  $M^{\text{I}}ZP$

$$\frac{\Delta V}{\Delta r} = \frac{1592(\text{Cs}) - 1530(\text{Na})}{1.81(\text{Cs}) - 1.16(\text{Na})} = 95.0 (\text{\AA}^3/\text{\AA}) \quad (3-2)$$

(iii) ナシコン型構造をとる  $M^{\text{II}}ZP$

$$\frac{\Delta V}{\Delta r} = \frac{1554(\text{Ba}) - 1503(\text{Cd})}{1.49(\text{Ba}) - 1.09(\text{Cd})} = 127.5 (\text{\AA}^3/\text{\AA}) \quad (3-3)$$

これら3つの系の変化率を比較すると、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる  $M^{\text{II}}ZP$  の変化率は、ナシコン型構造をとる  $M^{\text{I}}ZP$  および  $M^{\text{II}}ZP$  のそれとほぼ同じであることが分かる。しかし、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる  $M^{\text{II}}ZP$  の導電率は、ゲストカチオンの大きさが変化しても、さほど変化しない。このことから、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造のイオン導電のボトルネックの大きさは、ゲストカチオンの大きさに余り依存しないことが予想される。

### 3. 5 結論

10種類の  $M^{\text{II}}Zr_4(\text{PO}_4)_6$  型固体電解質 ( $M^{\text{II}}ZP$ ) ( $M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$  および  $\text{Pb}$ ) について、結晶学的および電気化学的に検討した結果、以下のような結論を得た。

$M^{\text{II}}ZP$  は、 $M^{\text{I}}ZP$  と同様に、ゲストカチオンの大きさにより、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造またはナシコン型構造をとる。ゲストカチオンの大きさが  $0.89 \text{ \AA}$  以下の  $\text{NiZP}$ 、 $\text{MgZP}$ 、 $\text{ZnZP}$  および  $\text{CoZP}$  は  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造になり、 $600 \sim 720 \text{ }^\circ\text{C}$  の間で相転移を起こす。一方、ゲストカチオンが  $1.09 \text{ \AA}$  以上の  $\text{CdZP}$ 、 $\text{CaZP}$ 、 $\text{SrZP}$ 、 $\text{PbZP}$  および  $\text{BaZP}$  はナシコン型構造になり、室温  $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で相転移を起こさない。また、ゲストカチオンが  $0.97 \text{ \AA}$  である  $\text{MnZP}$  は、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$  焼結試料が  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造となり、 $560 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で相転移を起こす。 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上で焼結した  $\text{MnZP}$  は、ナシコン型構造となり、室温  $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  の間では相転移を起こさない。以上のことから、リン酸ジルコニウム骨格に

おけるナシコン型 $\Rightarrow\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の変化を起こす“臨界”ゲストカチオン半径は0.9~0.97 Åであることが明らかになった。また、ナシコン型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ においては、ゲストカチオンはM1サイトを占有することが、格子定数のゲストカチオン半径依存性から明らかになった。

$M^{\text{II}}ZP$ の導電挙動は、 $M^{\text{I}}ZP$ 以上に、可動カチオンの性質によって左右される。一連の $M^{\text{II}}ZP$ 化合物のうち、ナシコン型 $\Rightarrow\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の“臨界”サイズの可動カチオンを持つ $MnZP$ が最も高い導電率を示す。これは、可動カチオンがこの“臨界”サイズの時に、可動カチオンの大きさに対するボトルネックのそれが最も大きくなるためと考えられる。また、ナシコン型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ の導電率は、可動カチオンの大きさによって大きく変化するが、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ のそれは、可動カチオンの大きさによってさほど変化しない。この導電挙動の違いは、可動カチオンが占有するサイトの性質の違いによるものと考えられる(ナシコン型構造では可動カチオンは6配位サイトを、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造ではそれは5配位サイトを占有)。

### 3. 6 参考文献

- 1) I. Yamai and T. Oota, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 273 (1985).
- 2) T. Oota and I. Yamai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 1 (1986).
- 3) 太田敏孝、山井巖、窯業協会誌、95, 531 (1987).
- 4) T. Oota, D. Jin. and I. Yamai, *J. Mat. Sci.*, 24, 4239 (1989).
- 5) R. Roy, E.R. Vance, and J. Alamo, *Mat. Res. Bull.*, 17, 585 (1982).
- 6) R. Roy, D.K. Agrawal, J. Alamo, and R.A Roy, *ibid.*, 19, 471 (1984).
- 7) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo, and D.K. Agrawal, *J. Mat. Sci.*, 22, 17 (1987).
- 8) S.Y. Limaye, D.K. Agrawal, and H.A. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C232 (1987).
- 9) S.Y. Limaye, D.K. Agrawal, R. Roy, and Y. Mehrotra, *J. Mat. Sci.*, 26, 93 (1991).
- 10) C. Tubandt, *Handb. Exp. Physik.*, 7, 1 (1932).
- 11) 日本化学会編、新実験化学講座 10 宇宙地球化学、p.258 (1976).

- 12) A.K-Kijowski, S. Komarnei, D. Agwawal, and R. Roy, *Mat. Res. Bull.*, 23, 1177 (1988) ( $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の粉末X線回折データ).
- 13) JCPDSカード 33-321 ( $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ).
- 14) JCPDSカード 33-1360 ( $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ).
- 15) JCPDSカード 34-95 ( $\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ).
- 16) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect.A*, 32, 751 (1976).
- 17) JCPDSカード 4-835 ( $\text{NiO}$ ).
- 18) JCPDSカード 4-829 ( $\text{MgO}$ ).
- 19) JCPDSカード 36-1451 ( $\text{ZnO}$ ).
- 20) JCPDSカード 9-402 ( $\text{CoO}$ ).
- 21) JCPDSカード 12-141 ( $\text{MnO}_2$ ).
- 22) JCPDSカード 6-640 ( $\text{CdO}$ ).
- 23) JCPDSカード 28-775 ( $\text{CaO}$ ).
- 24) JCPDSカード 6-520 ( $\text{SrO}$ ).
- 25) JCPDSカード 38-1477 ( $\text{PbO}$ ).
- 26) JCPDSカード 22-1056 ( $\text{BaO}$ ).
- 27) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1023 (1990).
- 28) 桐山良一、桐山秀子、構造無機化学 I、第3版、p.242、共立出版(1979).
- 29) H. Kohler and H. Schlitz, *Mat. Res. Bull.*, 20, 1461 (1985).
- 30) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J. Alamo, and D.K. Agrawal, *J. Mat. Sci.*, 22, 17 (1987).

表3-1  $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II}=Ni, Mg, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb$ および $Ba$ ) の室温での結晶系、格子定数およびゲストカチオンのイオン半径

物質名	結晶系	格子定数				単位胞 体積 $V/\text{\AA}^3$	$M^{2+}$ の イオン半径 <sup>a)</sup> $r/\text{\AA}$
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$		
$NiZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	単斜晶系	8.86	8.89	12.41	90.6	977	0.83
$MgZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	単斜晶系	8.85	8.90	12.44	90.6	978	0.86
$ZnZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	単斜晶系	8.84	8.93	12.48	90.8	984	0.88
$CoZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	単斜晶系	8.85	8.92	12.43	90.3	982	0.89
$MnZr_4(PO_4)_6$ <sup>c)</sup>	単斜晶系	8.85	8.98	12.50	90.1	993	0.97
$MnZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.84	--	21.82	--	1478	0.97
$CdZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.82	--	22.29	--	1503	1.09
$CaZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.78	--	22.67	--	1512	1.14
$SrZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.70	--	23.44	--	1538	1.32
$PbZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.68	--	23.46	--	1531	1.33
$BaZr_4(PO_4)_6$ <sup>b)</sup>	三方晶系	8.65	--	23.98	--	1554	1.49

a) 文献 16、 b) 1100 °C焼結試料、 c) 900 °C焼結試料



表 3-2  $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II}=Ni、Mg、Zn、Co、Mn、Cd、Ca、Sr、Pb$ および $Ba$ ) の導電率と見かけの活性化エネルギー

物質名	温度 $t/^{\circ}C$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/S \cdot cm^{-1})$	温度範囲 $t/^{\circ}C$	活性化エネルギー $E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
$NiZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	0.55	800–850	96
	500	-2.97	500–550	123
$MgZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	0.62	800–850	96
	500	-2.88	500–550	110
$ZnZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	0.64	800–850	82
	500	-2.73	500–550	120
$CoZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	0.64	800–850	82
	500	-2.94	500–550	134
$MnZr_4(PO_4)_6^{b)}$	900	0.71	800–850	97
	500	-3.00	500–550	155
$MnZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	0.70	800–850	187
	500	-3.15	500–550	144
$CdZr_4(PO_4)_6^{a)}$	900	-0.90	800–850	183
$CaZr_4(PO_4)_6^{c)}$	900	-2.18	800–850	146
$SrZr_4(PO_4)_6^{c)}$	900	-3.58	850–900	141
$PbZr_4(PO_4)_6^{c)}$	900	-3.40	850–900	136
$BaZr_4(PO_4)_6^{c)}$	900	-2.50	850–900	504

a) 1100  $^{\circ}C$ 焼結試料、 b) 900  $^{\circ}C$ 焼結試料、 c) 1400  $^{\circ}C$ 焼結試料

表3-3  $M^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $M^{\text{II}}=\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Pb}$ および $\text{Ba}$ ) のアルゴン気流中での電子輸率

物質名	測定温度 $t/^\circ\text{C}$	全導電率 $\sigma_t/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	電子導電率 $\sigma_e/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	電子輸率 $t_e$	試料の色
$\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$1.86\times 10^{-3}$	$2.74\times 10^{-6}$	0.0015	茶
$\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$3.42\times 10^{-3}$	$6.71\times 10^{-6}$	0.002	白
$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$1.16\times 10^{-3}$	$1.71\times 10^{-6}$	0.0015	白
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$7.54\times 10^{-4}$	$2.94\times 10^{-6}$	0.0039	濃青
$\text{MnZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$1.31\times 10^{-3}$	$4.89\times 10^{-6}$	0.0037	薄桃
$\text{CdZr}_4(\text{PO}_4)_6$	800	$1.17\times 10^{-5}$	$1.31\times 10^{-7}$	0.011	白
$\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$	900	$6.77\times 10^{-6}$	$9.00\times 10^{-8}$	0.013	白
$\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$	900	$2.34\times 10^{-7}$	$1.22\times 10^{-8}$	0.052	白
$\text{PbZr}_4(\text{PO}_4)_6$	900	$4.48\times 10^{-7}$	$6.59\times 10^{-8}$	0.147	白
$\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6$	900	$8.93\times 10^{-7}$	$9.77\times 10^{-8}$	0.109	白

表3-4  $M^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ および $\text{Ba}$ ) のTubandt法による電解結果

試料名	通電量 Q/C	タブレット <sup>a)</sup>	タブレットの重量変化/mg			
			実測値	$M^{2+}$	計算値 $\text{Zr}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$
$\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$	10	C	+3.3	+3.87	+3.19	0.00
		M	-1.1	0.00	0.00	0.00
		A	-1.7	-3.87	-3.19	0.00
$\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$	20	C	+3.8	+4.18	+6.38	0.00
		M	+0.3	0.00	0.00	0.00
		A	-4.4	-4.18	-6.38	0.00
$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$	20	C	+9.2	+8.43	+6.38	0.00
		M	-2.2	0.00	0.00	0.00
		A	-5.9	-8.43	-6.38	0.00
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	10	C	+2.8	+3.88	+3.19	0.00
		M	-1.2	0.00	0.00	0.00
		A	-2.0	-3.88	-3.19	0.00
$\text{MnZr}_4(\text{PO}_4)_6$	7	C	+2.6	+1.91	+2.23	0.00
		M	0.0	0.00	0.00	0.00
		A	-2.0	-1.91	-2.23	0.00
$\text{CdZr}_4(\text{PO}_4)_6$	2	C	+1.5	+1.33	+0.64	0.00
		M	-0.2	0.00	0.00	0.00
		A	-1.4	-1.33	-0.64	0.00
$\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$	5	C	+1.4	+1.45	+1.60	0.00
		M	-1.0	0.00	0.00	0.00
		A	-0.6	-1.45	-1.60	0.00
$\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$	3	C	+1.8	+1.61	+0.96	0.00
		M	-0.5	0.00	0.00	0.00
		A	-1.0	-1.61	-0.96	0.00
$\text{PbZr}_4(\text{PO}_4)_6$	3	C	+3.1	+3.47	+0.96	0.00
		M	-1.2	0.00	0.00	0.00
		A	-1.8	-3.47	-0.96	0.00
$\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6$	3	C	+2.2	+2.38	+0.96	0.00
		M	-0.4	0.00	0.00	0.00
		A	-1.9	-2.38	-0.96	0.00

a) C : カソード側、 M : 中央、 A : アノード側

表3-5  $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II}=Ni、Mg、Zn、Co、Mn、Cd、Ca、Sr、Pb$ および $Ba$ ) のゲストカチオンのイオン半径、焼結温度、結晶構造、結晶系および相転移温度の関係

物質名	$M^{2+}$ の イオン半径 $r/\text{\AA}^{a)}$	焼結温度 $t/^\circ\text{C}$	結晶構造	結晶系及び 相転移温度
$NiZr_4(PO_4)_6$	0.83	900-1200	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(715 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系(?)
$MgZr_4(PO_4)_6$	0.86	900-1200	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(675 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系(?)
$ZnZr_4(PO_4)_6$	0.88	900-1200	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(675 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系(?)
$CoZr_4(PO_4)_6$	0.89	900-1200	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(610 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系(?)
$MnZr_4(PO_4)_6$	0.97	900	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(565 $^\circ\text{C}$ )-斜方晶系(?)
$MnZr_4(PO_4)_6$	0.97	1000-1200	ナシコン型	三方晶系
$CdZr_4(PO_4)_6$	1.09	900-1400	ナシコン型	三方晶系
$CaZr_4(PO_4)_6$	1.14	900-1400	ナシコン型	三方晶系
$SrZr_4(PO_4)_6$	1.32	900-1400	ナシコン型	三方晶系
$PbZr_4(PO_4)_6$	1.33	900-1400	ナシコン型	三方晶系
$BaZr_4(PO_4)_6$	1.49	900-1400	ナシコン型	三方晶系

a) 文献 16

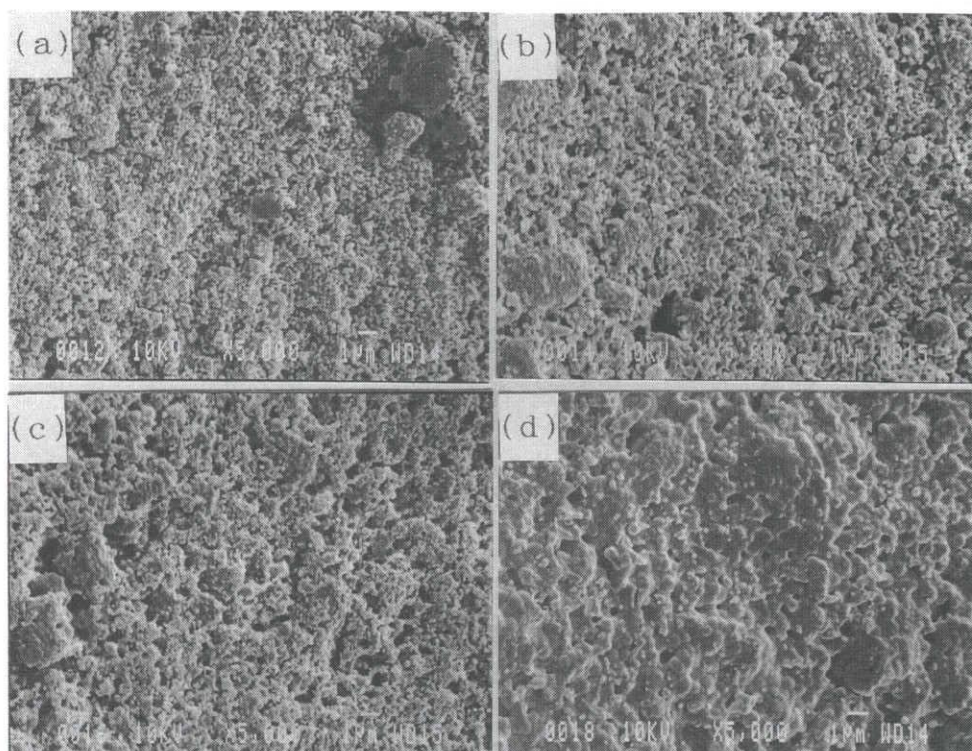


写真3-1  $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 焼結体のSEM像

((a)900 °C、(b)1000 °C、(c)1100 °C、(d)1200 °C)

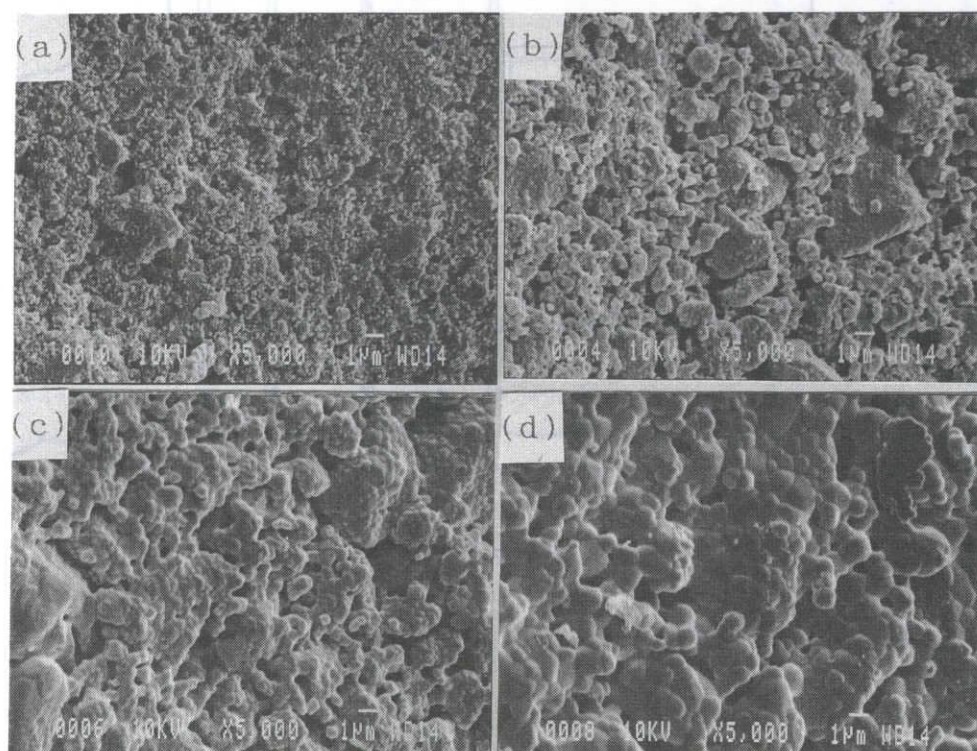


写真3-2  $\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 焼結体のSEM像

((a)1100 °C、(b)1200 °C、(c)1300 °C、(d)1400 °C)

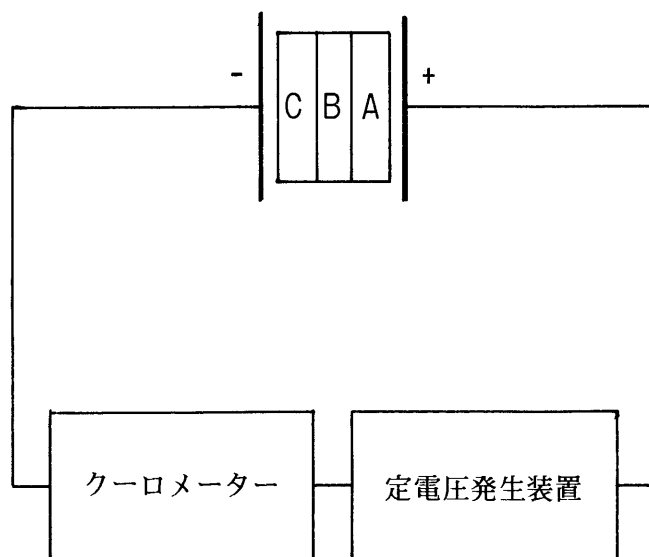


図3-1 電解法（Tubandt法）の測定回路

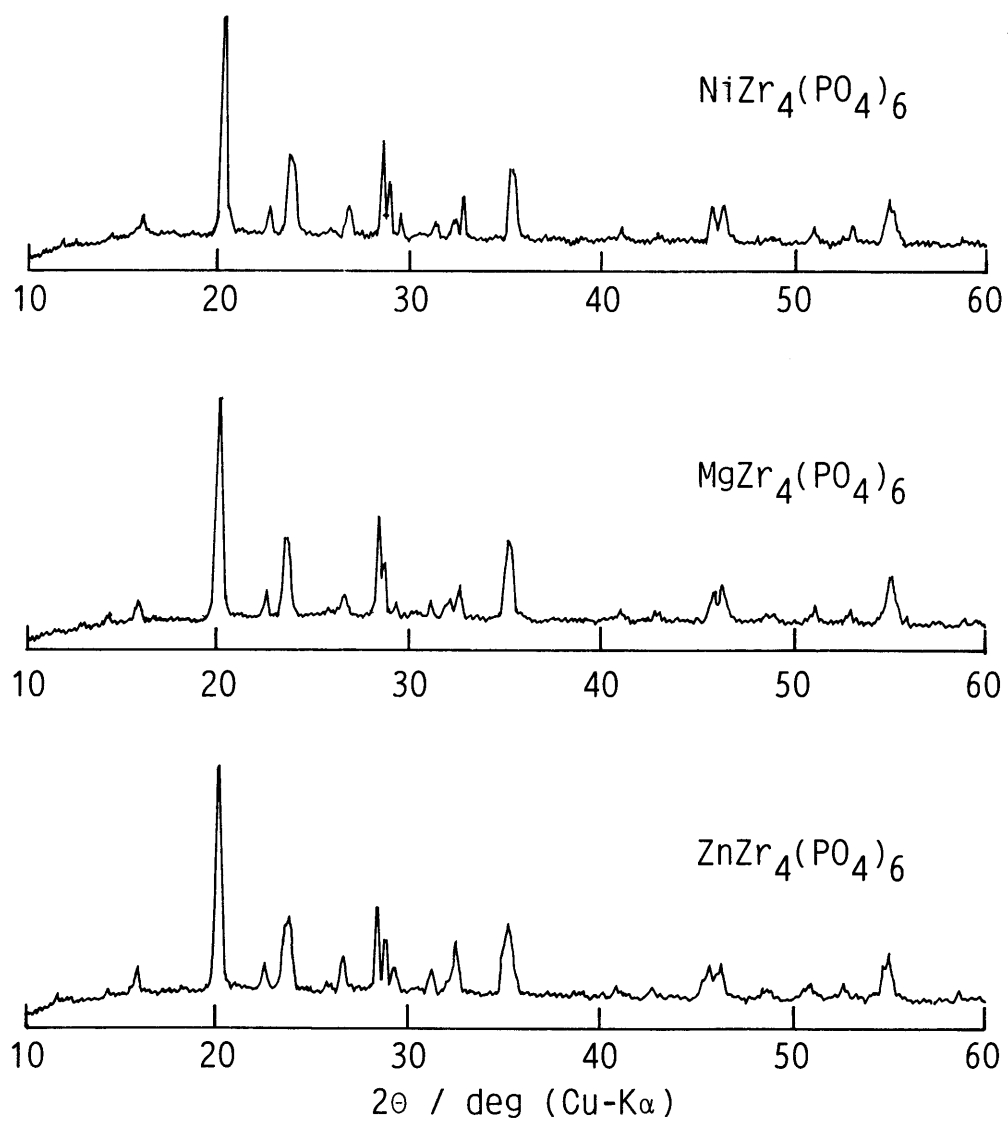


図3-2(a)  $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mg, Zn}$ ) の室温での粉末X線回折図形

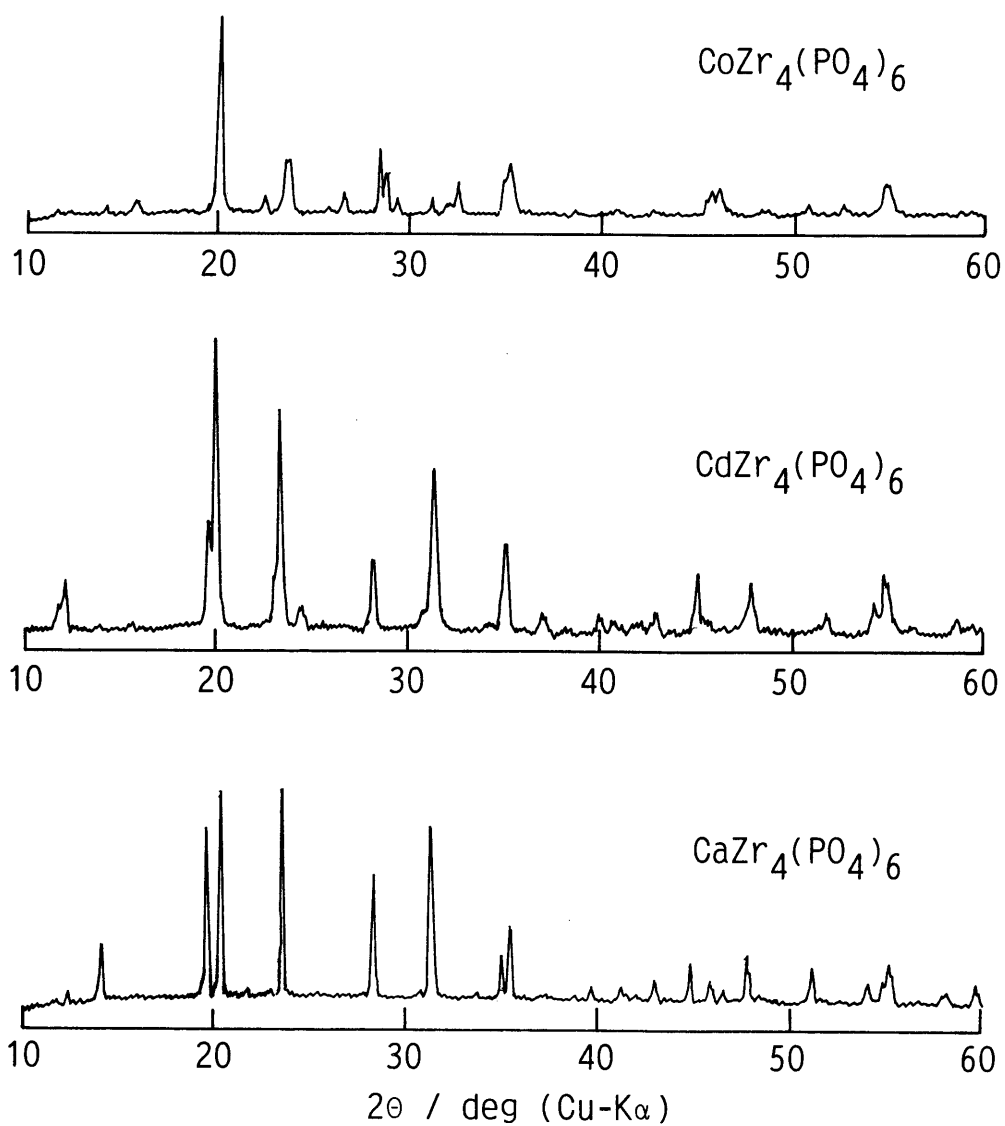


図3-2(b)  $M^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Ca}$ ) の室温での粉末X線回折図形



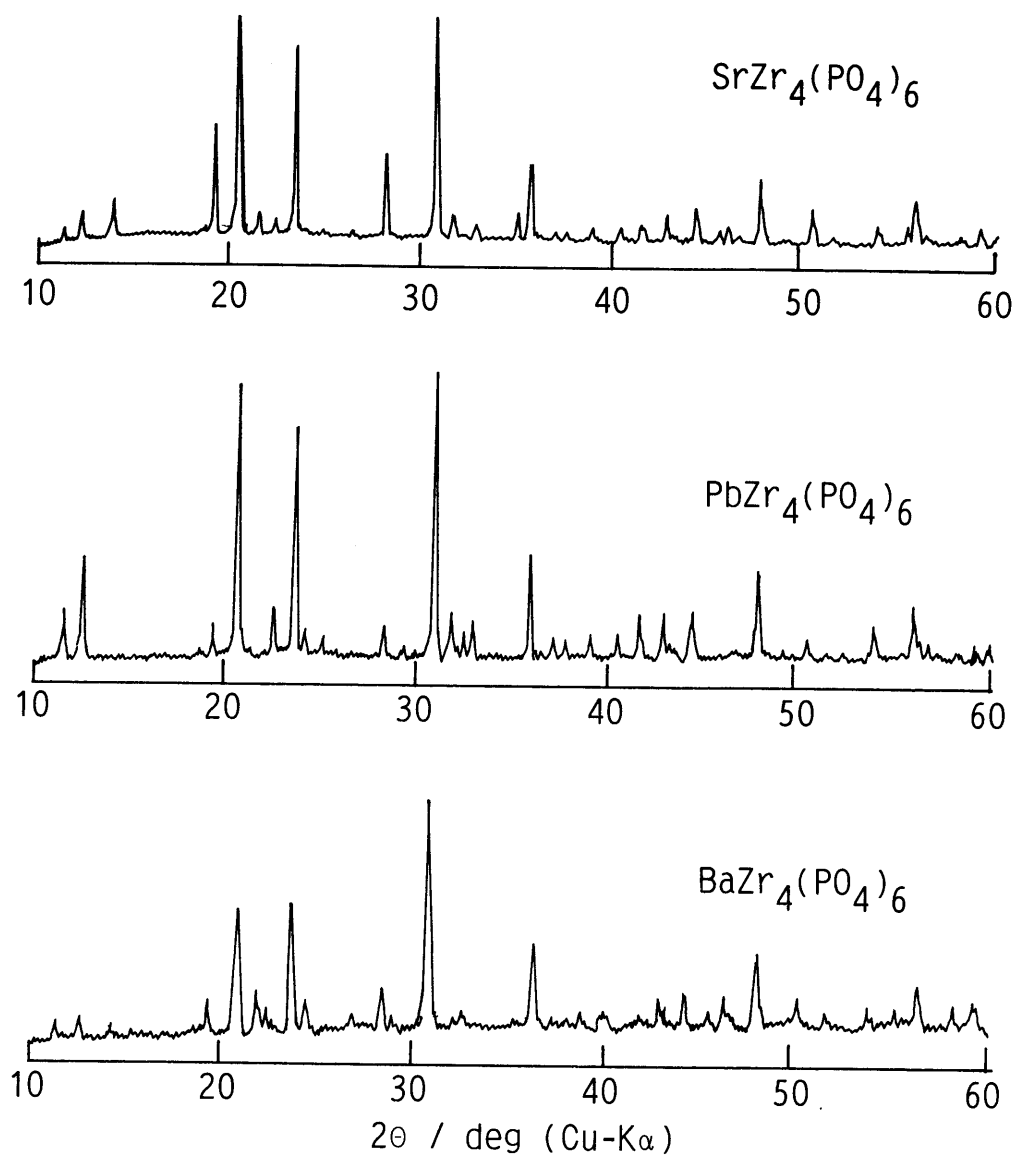


図3-2(c)  $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Pb, Ba}$ ) の室温での粉末X線回折図形

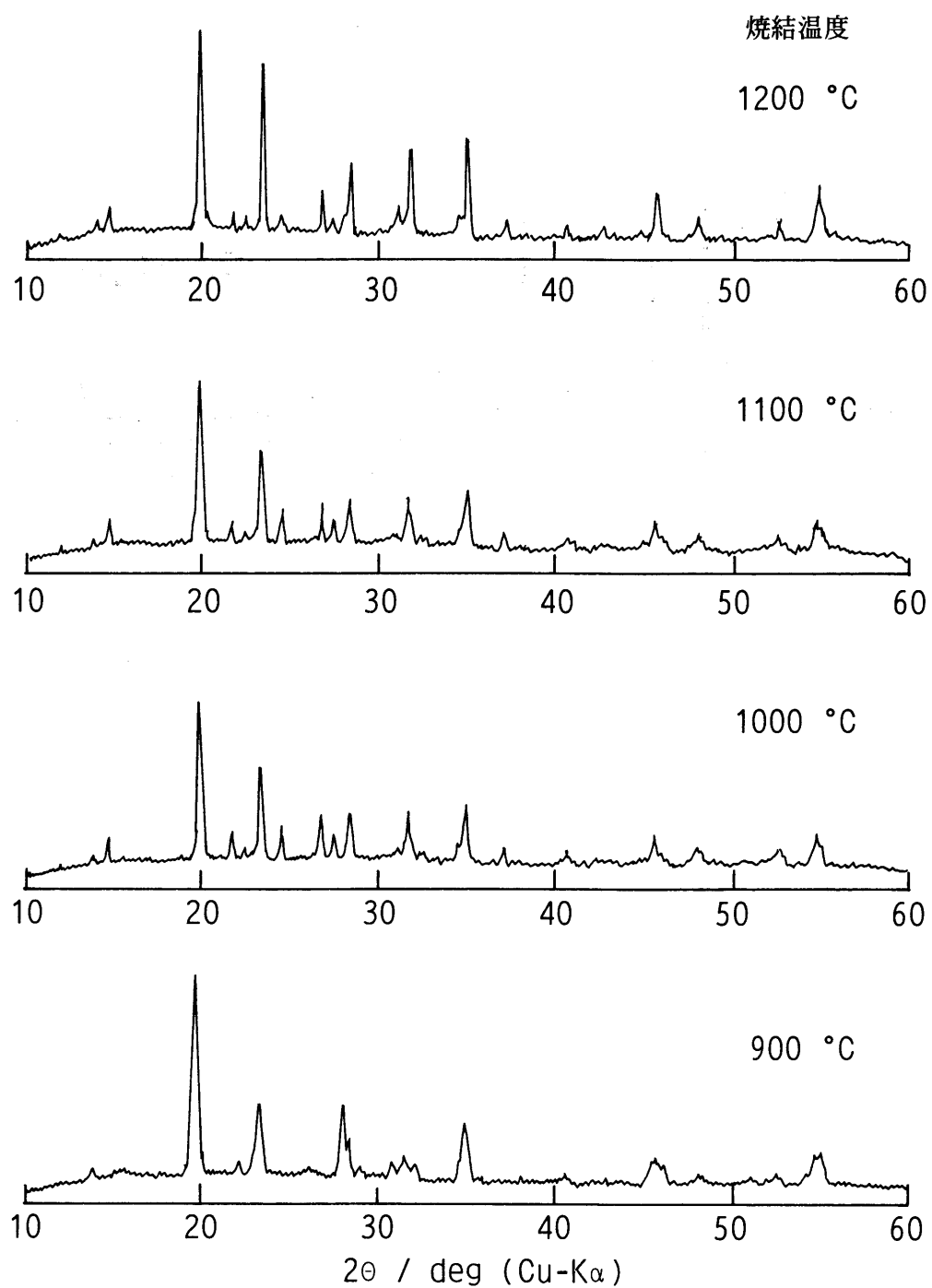


図3-3 900~1200 °Cで24時間焼結した $\text{MnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の室温での粉末X線回折図形

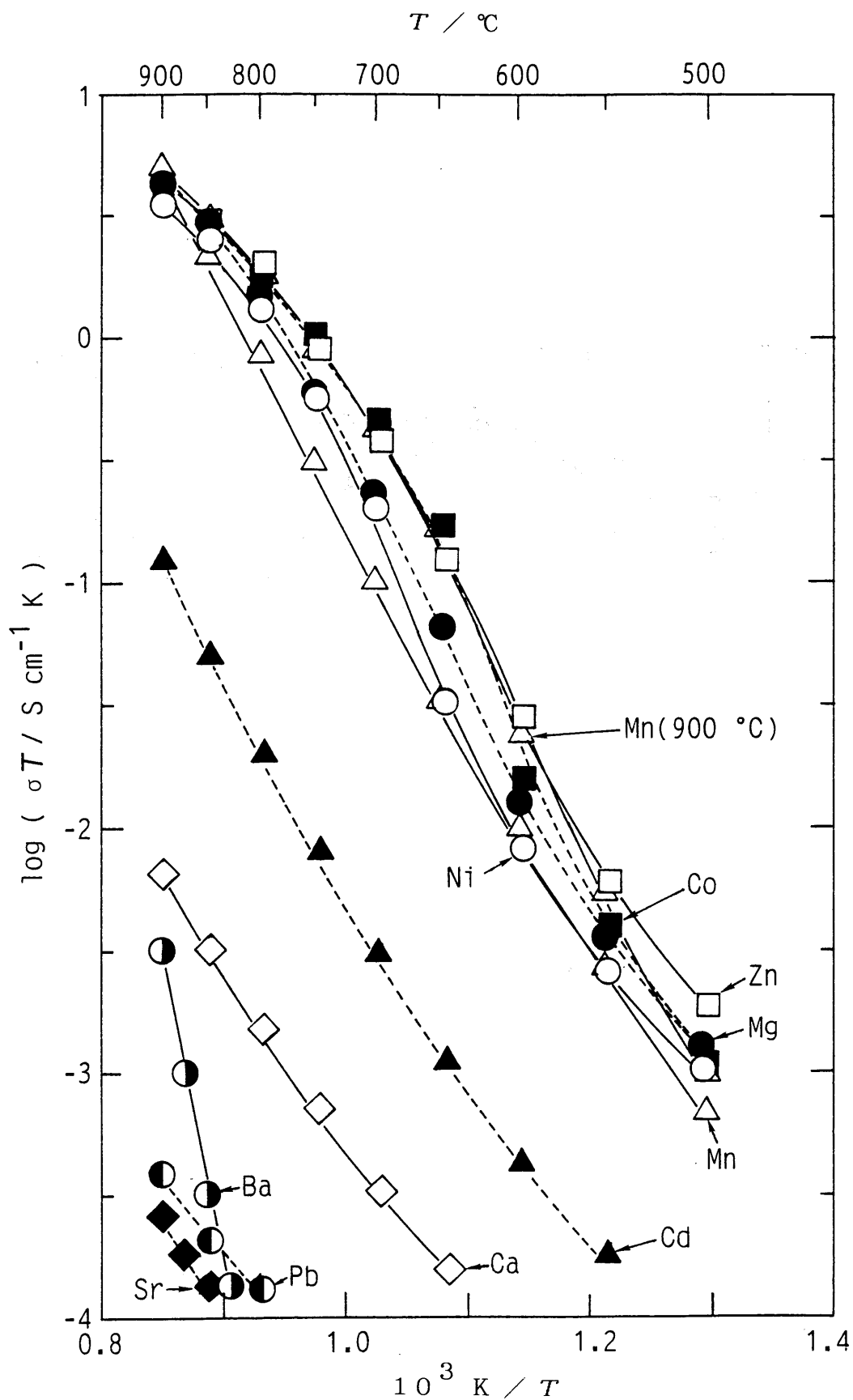


図3-4  $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II} = \text{Mg}(\bullet)$ 、 $\text{Ca}(\diamond)$ 、 $\text{Sr}(\blacklozenge)$ 、 $\text{Ba}(\circ)$ 、 $\text{Co}(\blacksquare)$ 、 $\text{Mn}(\triangle)$ 、 $\text{Ni}(\circ)$ 、 $\text{Zn}(\square)$ 、 $\text{Cd}(\blacktriangle)$ および $\text{Pb}(\circ)$ )の全導電率のアレニウスプロット

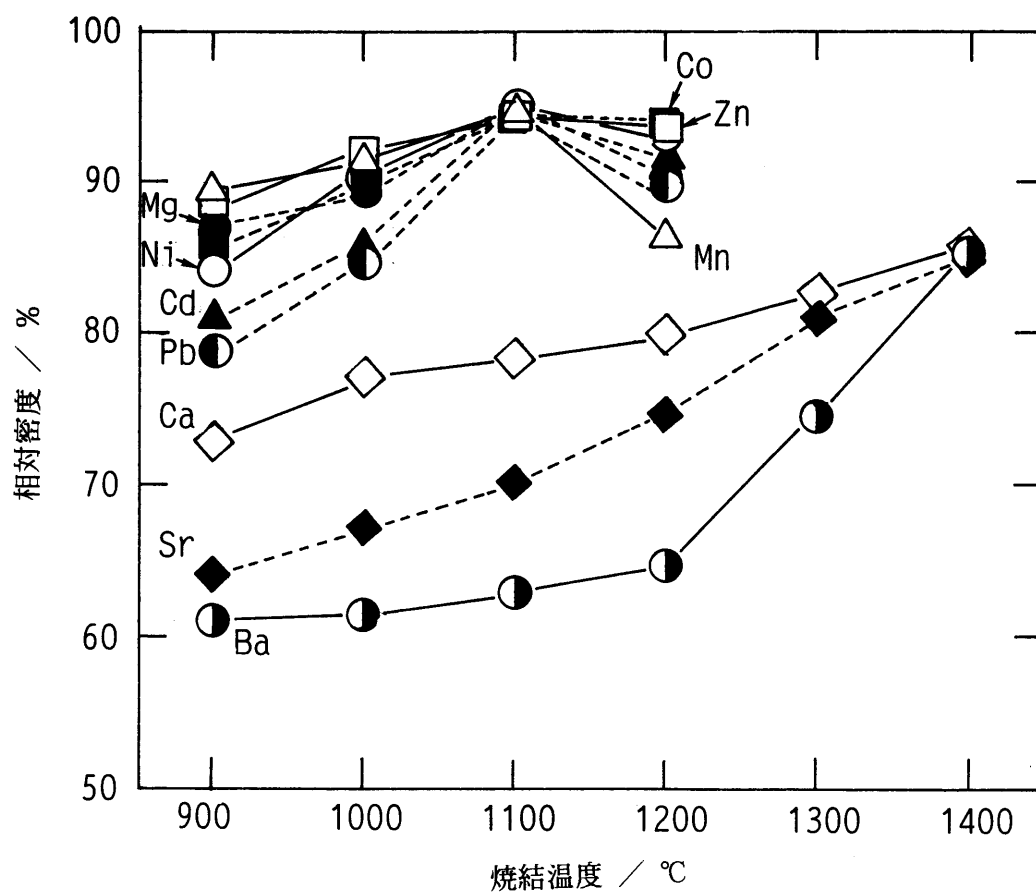


図3-5  $M^{\text{II}}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{\text{II}} = \text{Mg}(\bullet)$ 、 $\text{Ca}(\diamond)$ 、 $\text{Sr}(\blacklozenge)$ 、 $\text{Ba}(\circ)$ 、 $\text{Co}(\blacksquare)$ 、 $\text{Mn}(\triangle)$ 、 $\text{Ni}(\bigcirc)$ 、 $\text{Zn}(\square)$ 、 $\text{Cd}(\blacktriangle)$ および $\text{Pb}(\bullet)$ )の焼結温度と相対密度の関係

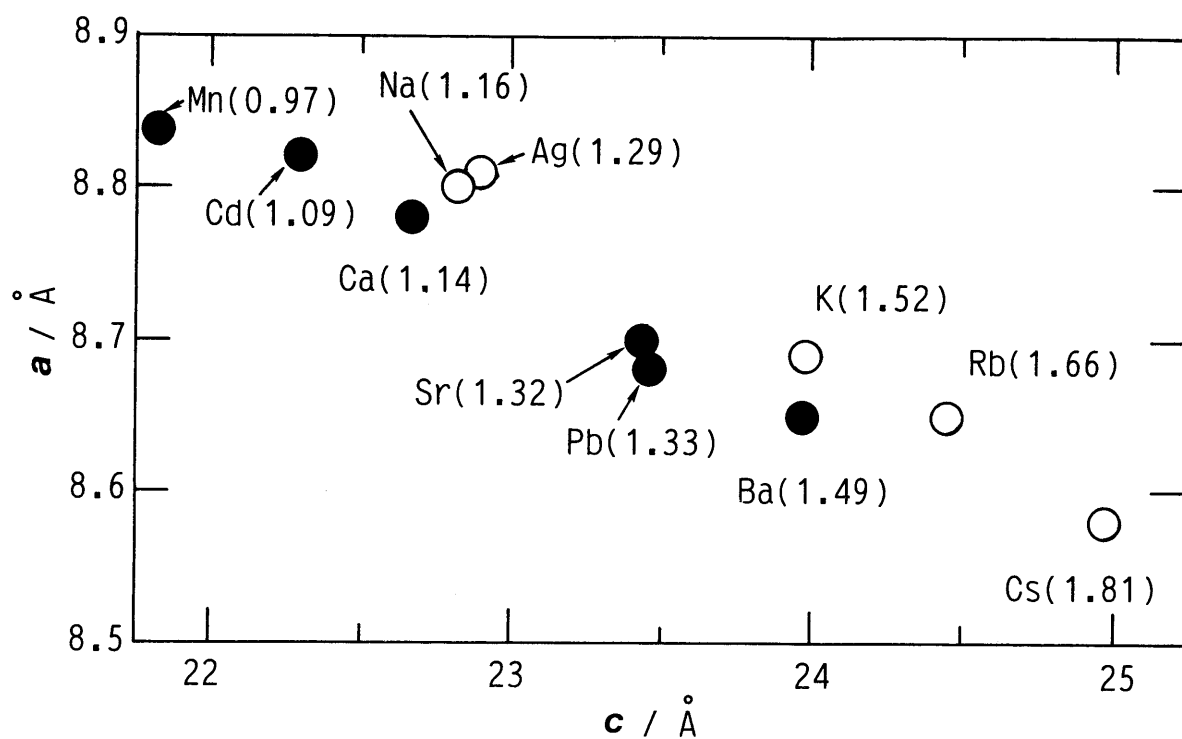


図3-6 ナシコン型構造をとる $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Na, K, Rb, Cs, Ag$ ) および $M^{II} Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Mn, Cd, Pb$ ) の格子定数のゲストカチオン半径<sup>16)</sup>依存性 (括弧内の数字はゲストカチオン半径を表す)

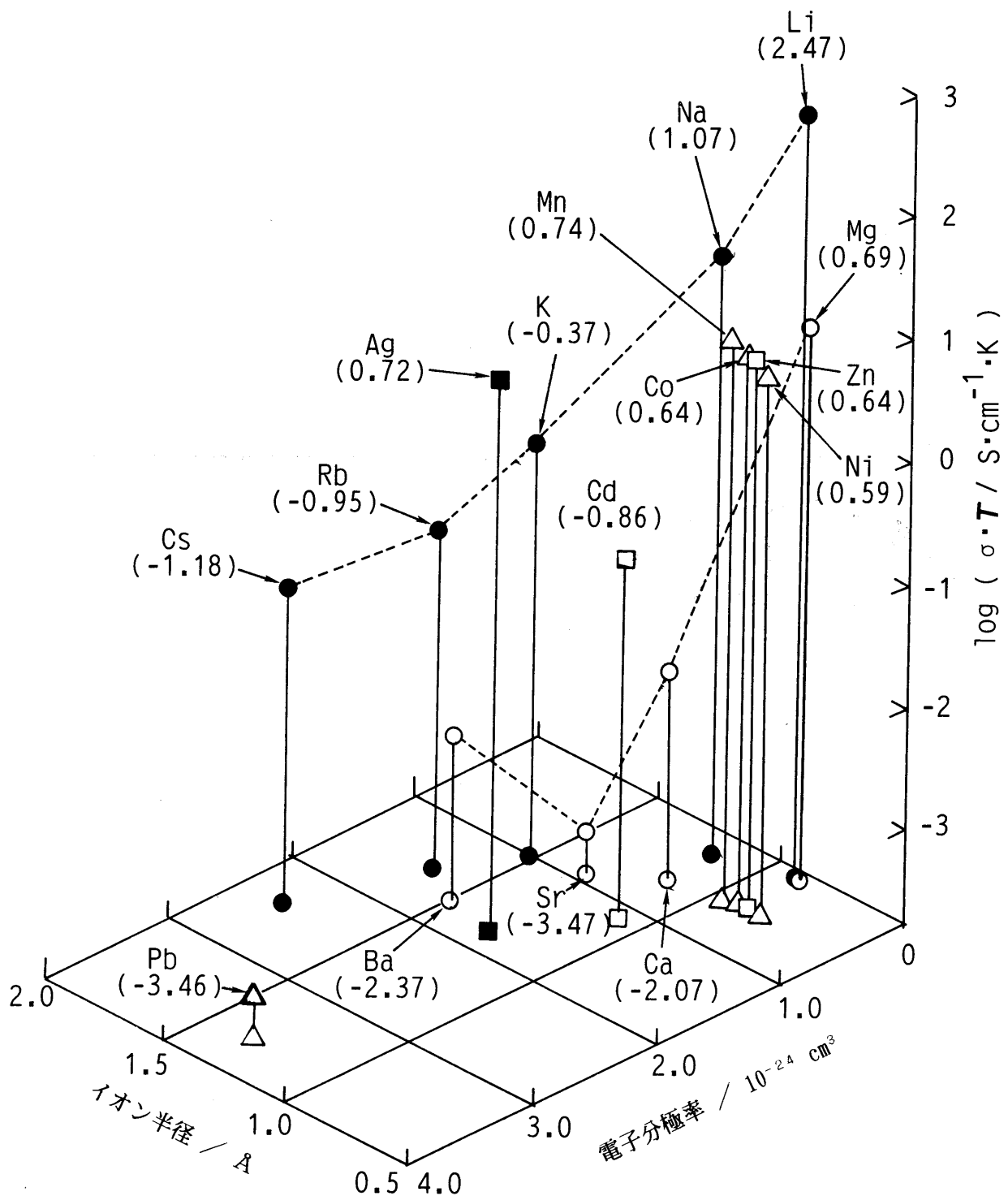


図3-7  $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$ ) および  $M^{II} Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Mn, Ni, Zn, Cd, Pb$ ) の導電率の可動カチオン半径<sup>16)</sup> および電子分極率<sup>28)</sup> 依存性 (括弧内の数字は気孔率およびイオン輸率補正を行った、900 °Cでの導電率を表す)

## 第4章 $M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$ 型固体電解質の合成とキャラクタリゼーション

### 4.1 緒言

この章では、3種類の $M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$ 型固体電解質 ( $M^{\text{III}} = Al, Ga$ および $In$ ) (以下 $M^{\text{III}}ZP$ と略す) について、結晶学的および電気化学的に検討を行う。

$M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$ 型化合物でこれまで報告されているものは、著者の知る限り、 $La-Zr_6(PO_4)_9$ <sup>1)</sup>のみである。この章では、 $M^{\text{III}}ZP$ 型固体電解質をゾルーゲル法を用いて合成し、第2章(および第3章)と同様にキャラクタリゼーションを行い、導電機構と構造の関係を明らかにする。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料の合成

2.2.1に述べたゾルーゲル法により、試料粉末を合成した。出発物質としては三価金属の硝酸塩  $\langle M^{\text{III}}(NO_3)_3 \cdot nH_2O \rangle$  (または塩化物  $\langle M^{\text{III}}Cl_3 \rangle$ )、二硝酸酸化ジルコニウム  $\langle ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rangle$  およびリン酸二水素アンモニウム  $\langle NH_4H_2PO_4 \rangle$  を用いた。

合成した試料粉末を2.2.1と同様な方法でプレスし、タブレットを作製した。その後、タブレットを同一組成の試料粉末中に埋め、空気雰囲気中、800、900、1000、1100、1200、1300または1400℃で6時間焼成し、キャラクタリゼーション用の試料に供した。なお、試料の調製に用いた試薬は以下の通りである。

〔試薬〕

硝酸アルミニウム (99.9%)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	和光純薬工業(株)製
塩化ガリウム (99.99%)	$GaCl_3$	レアメタリック(株)製
塩化インジウム (99%)	$InCl_3$	三津和化学薬品(株)製
二硝酸酸化ジルコニウム (特級)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	三津和化学薬品(株)製
リン酸二水素アンモニウム (特級)	$NH_4H_2PO_4$	ナカライテスク(株)製

#### 4. 2. 2 キャラクターゼーション

##### ① 化学分析

アルミニウム、ガリウム、インジウム、ジルコニウムおよびリン元素について、2.2.2-① に示したのと同様な装置を使用し、検量線法を用いた ICP 発光分光分析により定量を行った。なお、標準溶液は以下に示す市販の原子吸光分析用標準液を用いて調製した。

##### 〔試薬〕

原子吸光分析用 Al 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学㈱製
原子吸光分析用 Ga 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学㈱製
原子吸光分析用 In 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学㈱製
原子吸光分析用 Zr 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学㈱製
原子吸光分析用 P 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学㈱製

〔測定波長〕 (I は原子線を、II はイオン線を表す)

アルミニウム	I . . . 396.153 nm	ジルコニウム	II . . . 339.198 nm
ガリウム	I . . . 294.364 nm	リン	I . . . 213.618 nm
インジウム	I . . . 325.609 nm		

##### ② 粉末 X 線回折

2.2.2-② と同様な方法で測定を行った。

##### ③ 全導電率測定

2.2.2-③ と同様な方法を用い、0.2 Hz から 2 MHz の周波数範囲内で、空気またはアルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、500 °C から 900 °C の温度範囲内で測定を行った。

##### ④ 電子輸率測定

2.2.2-④ と同様な方法で、アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、600 °C および 800 °C で測定を行った。

##### ⑤ 示差熱分析

2.2.2-⑤ と同様な条件で分析を行った。



#### ⑥ 密度測定

2.2.2-⑥ と同様な測定を行った。

#### ⑦ SEM像観察

2.2.2-⑦ と同様な条件で試料を作製し、観察を行った。

### 4. 3 結果

#### 4. 3. 1 元素分析

$M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}} = Al, Ga$ および $In$ )の仮焼後および焼結後の試料について、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ジルコニウムおよびリン元素の定量を行った。その結果、測定誤差範囲内で目的組成の化合物が合成出来ていることが確認出来た。

#### 4. 3. 2 結晶構造

図4-1から図4-3に、900~1200℃で6時間焼結した $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}} = Al, Ga$ および $In$ )の室温での粉末X線回折図形を示す。

$AlZP$ の800℃および900℃焼結試料は非晶質であった。1000℃焼結試料はナシコン型構造に指数付けが出来た。また、1100℃焼結試料にはナシコン型構造の回折線以外に、 $Zr_2O(P O_4)_2^{2)}$ の回折線が現れた。1200℃以上で焼結した試料では、ナシコン型構造が崩れ、 $Zr_2O(P O_4)_2^{2)}$ および $ZrP_2O_7^{3)}$ の二相混合物となった(図4-1)。

$GaZP$ のうち、800℃および900℃焼結試料では、 $LiZP^{4)}$ (図2-5、900℃焼結試料参照)、 $MgZP^{5)}$ (図3-2(1)参照)等と同様な回折線が現れ、単斜晶系( $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造)に指数付けが出来た。1000℃から1400℃で焼結した試料の回折図形は、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造から大きく変化し、 $Zr_2O(P O_4)_2^{2)}$ および $ZrP_2O_7^{3)}$ に指数付けが出来た(図4-2)。

$InZP$ の800℃から1000℃で焼結した試料については、 $MnZP$ (図3-3、1000℃以上で焼結した試料の回折図形を参照)とほぼ同じ回折線が現れ、三方晶系(=菱面体晶系)(ナシコン型構造)に指数付けが出来た。しかし、1100℃以上で焼結した試料については、ナシコン型構造が崩れてしまい、三方晶系では指数付けが出来なかった。これらの回折図形は、 $Zr_2O(P O_4)_2^{2)}$ および $ZrP_2O_7^{3)}$ に指数付けが出来た(図4-3)。

表4-1に、AlZP (1000 °C、6時間焼結)、GaZP (900 °C、6時間焼結) および InZP (1000 °C、6時間焼結) の結晶構造、結晶系、格子定数、単位胞体積およびゲストカチオンのイオン半径<sup>6)</sup>を示す。ゲストカチオンのイオン半径が0.94 ÅであるInZPはナシコン型構造に、0.76 ÅであるGaZPはβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造に結晶することが分かる。しかし、ゲストカチオンのイオン半径がさらに小さい、AlZP ( $Al^{3+}=0.68$  Å)は、再びナシコン型構造をとる。

#### 4. 3. 3 全導電率

$M^{\text{III}}ZP$  の複素インピーダンスプロットには、 $M^{\text{I}}ZP$  および  $M^{\text{II}}ZP$  の場合と異なり、高周波数側にはほぼ原点を通る円弧が、低周波数側には高周波数側と較べて小さな円弧（またはスパイク）が現れた。図4-4に典型例としてGaZP (1000 °C、6時間焼結試料、金蒸着、空気雰囲気中で測定) および InZP (900 °C、6時間焼結試料、金蒸着、空気雰囲気中で測定) の複素インピーダンスプロットを示す。この低周波数側に現れた小さい円弧は、固体電解質／電極界面での電子移動反応が円滑に進行していることを示唆するものである。 $M^{\text{I}}ZP$  および  $M^{\text{II}}ZP$  と同様な等価回路解析を行い、高周波数側の円弧を固体電解質（バルク+粒界部）のインピーダンス、低周波数側の円弧（またはスパイク）を固体電解質／電極界面のインピーダンスに帰属した。

図4-5に、空気雰囲気中で測定した $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}}=Al, Ga$  および  $In$ ) の導電率のアレニウスプロットを示す。導電率測定には、 $M^{\text{III}}ZP$  のみの回折線が観測された試料を用いた。各試料の焼結条件は以下の通りである (AlZP (1000 °C、6時間)、GaZP (900 °C、6時間)、InZP (1000 °C、6時間))。また、表4-2に $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}}=Al, Ga$  および  $In$ ) の500、650および800 °Cにおける、導電率と見かけの活性化エネルギーの値を示す。

図4-5および表4-2から、β硫酸鉄(Ⅲ)型構造のGaZPが最も高い導電率を示すことが分かる。

三価カチオンが主な電荷担体ならば、二価カチオン以上に骨格構造とのクーロン相互作用が大きいため、 $M^{\text{III}}ZP$  のイオン導電に必要な活性化エネルギーが $M^{\text{II}}ZP$  のそれよりも大きくなることが予想される。しかし、 $M^{\text{III}}ZP$  のゲストカチオン半径および800 °C付近の見かけの活性化エネルギーは、AlZP (0.68 Å、95.7 kJ·mol<sup>-1</sup>)、GaZP (0.76 Å、77.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)、InZP (0.94 Å、89.1 kJ·mol<sup>-1</sup>) であり、ほぼ同じゲストカチオン半径を有する $M^{\text{II}}ZP$  のそれ (NiZP (0.83 Å、96 kJ·mol<sup>-1</sup>)) よりも緩やかである。こ

のことは、 $M^{\text{III}}ZP$ では全導電に対する電子導電の寄与がかなり大きいことを示唆する。

#### 4.3.4 電子輸率測定

表4-3に $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}}=Al$ 、GaおよびIn)の600℃および800℃におけるアルゴン気流中での電子輸率測定結果を示す。Al、Ga、In化合物とも、800℃での測定では電子輸率が0.1以上であり、電子導電の寄与がかなり大きいことが分かる。

#### 4.3.5 示差熱分析

GaZPについては、250℃付近で熱の出入りが確認された。AlZP、InZPについては、室温から1000℃の間で熱の出入りは観測されなかった。

#### 4.3.6 密度測定

AlZP (1000℃、6時間焼結)の相対密度は88%、GaZP (900℃、6時間焼結)のそれは84.4%、そしてInZP (900, 1000℃、6時間焼結)のそれは72.8%および74.0%であった。

#### 4.3.7 SEM像観察

写真4-1にAlZP (1000℃、6時間焼結試料)、GaZP (900℃、6時間焼結)、InZP (900および1000℃、6時間焼結)のSEM像を示す。いずれの試料においても1μm以下の微細粒子が密に凝集しているのが分かる。

### 4.4 考察

#### 4.4.1 結晶構造

表4-4に、3種類の $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}}=Al$ 、GaおよびIn)のゲストカチオンのイオン半径<sup>6)</sup>、焼結温度、結晶系および相転移温度の関係をまとめた。

この表から、ゲストカチオンの大きさが0.94 ÅであるInZPはナシコン型構造に、0.76 ÅであるGaZPはβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造になることが分かる。この結果は、第2章および第3章で述べた「ナシコン型⇔β硫酸鉄型構造の“臨界”カチオンサイズが0.9~0.97 Åである」ことを考慮すれば、妥当な結果と言えよう。しかし、 $M^{\text{III}}ZP$ がナシコン

型もしくは $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造に結晶化する焼結温度は、 $M^I ZP$ 、 $M^{II} ZP$ と比べてかなり狭い。また、ゲストカチオンの大きさが“臨界”サイズにあたる $In ZP$ においては、 $M^I ZP$ および $M^{II} ZP$ で見られた「“臨界”サイズのゲストカチオンを有する化合物では、焼結温度によりナシコン型 $\rightleftharpoons$  $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の構造変化を起こす」という現象が見られない。この原因としては、 $M^{III} ZP$ における単位化学式当りのゲストカチオン数が $M^I ZP$ の3分の1 ( $M^{II} ZP$ の3分の2)であるため、ナシコン型もしくは $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとることによりエネルギー的に安定となる焼結温度範囲が、 $M^I ZP$ 、 $M^{II} ZP$ と比べて狭いことが考えられる。

また、ゲストカチオン半径の大きさが0.68 Åである $Al ZP$ は、ナシコン型構造に指数付けが出来たが、ゲストカチオンの大きさの割に格子定数が大きいことに気付く。この原因としては、 $Al^{3+}$ イオンがゲストカチオンとしては小さ過ぎ、ナシコン構造のM1サイトを占有出来ないだけでなく、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとることも出来ないために、ナシコン型構造の骨格構造の中に取り込まれたことが予想される。

#### 4. 4. 2 導電挙動

$M^{III} ZP$ の導電挙動は、 $M^I ZP$ 、 $M^{II} ZP$ のその延長線上に予想されるものとはかなり異なっている。もし、 $M^{III} ZP$ がナシコン型 (または $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型) 構造をとり、完全なイオン導電体であるとすれば、上述したように、そのアレニウスプロットの傾きは $M^{II} ZP$ のそれよりも急になるはずである。しかし本実験の結果は、この予想を完全に裏切るものである。

表4-1に示したナシコン型構造をとる $In ZP$  ( $In^{3+}(0.94 \text{ Å})$ )の格子定数を、図3-6の $M^I ZP$ および $M^{II} ZP$ のそれと比較した場合、妥当な長さである (ほぼ同じゲストカチオン半径(0.97 Å)を持つ $Mn ZP$ の $a$ 軸、 $b$ 軸長よりわずかに短い) ことが分かる。このことから、ナシコン型構造の $In ZP$ では、 $In^{3+}$ イオンはM1サイトを占有することが予想される。また、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる $Ga ZP$  ( $Ga^{3+}(0.76 \text{ Å})$ )の格子定数を、ほぼ同じゲストカチオン半径を有する $Ni ZP$  ( $Ni^{2+}(0.83 \text{ Å})$ )のそれと比較すると、こちらも妥当な格子定数であることが分かる (表3-1参照)。以上のことから、 $In ZP$ および $Ga ZP$ では、可動カチオンは骨格構造の隙間に存在することが予想される。このようなサイトに可動カチオンが存在するにもかかわらず、かなりの電子導電が現れるのは、三価金属-骨格構造酸素間の結合が非常に強く、イオン導電を生じさせるのに必要なエネルギー

ギーがかなり高いためと思われる。

また、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとるGaZPの導電率のアレニウスプロット(図4-5)は、同様に $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとるMgZPなどのそれ(図3-4参照)と異なる挙動を示す。第3章で述べたように、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる一連の $M^{\text{II}}ZP$ の、560℃から720℃にかけての活性化エネルギーの変化は、この温度範囲におけるイオンの再配列による秩序-無秩序転移を反映するものである。しかしGaZPの相転移温度は250℃付近に存在するため、図4-5の活性化エネルギーの変化は、相転移以外の原因によって生じたものと考えられる。GaZPのアレニウスプロットの傾きをAlZPおよびInZPのそれと比較すると、低温部(500~650℃)ではAlZPの傾きに、高温部(800~900℃)ではInZPの傾きに近いことが分かる(図4-5参照)。また、AlZP、GaZPおよびInZPでは電子導電の寄与が大きいため、これらの導電挙動にはAl、GaおよびIn原子に由来する電子導電挙動が反映されることが予想される。以上のことから、GaZPの活性化エネルギーの変化は、(低温ではAl原子の電子導電挙動に近付き、高温ではIn原子のそれに近付くという)Ga原子の特異的な電子導電挙動を反映していることが予想される。

#### 4.5 結論

3種類の $M^{\text{II}}Zr_6(PO_4)_9$ 型化合物( $M^{\text{II}}=Al$ 、GaおよびIn)について、結晶学および電気化学的に検討した結果、以下のような結論を得た。

ゲストカチオン半径が0.76 ÅであるGaZPは、900℃焼結により $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造になり、それが0.94 ÅであるInZPは、900および1000℃焼結でナシコン型構造となる。このゲストカチオンの大きさによるナシコン型 $\rightleftharpoons$  $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型の結晶構造の変化は、 $M^{\text{I}}ZP$ および $M^{\text{II}}ZP$ と一致している。しかし、 $M^{\text{II}}ZP$ がナシコン型および $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造に結晶化する温度範囲は、 $M^{\text{I}}ZP$ および $M^{\text{II}}ZP$ と比べて非常に狭い。これは骨格構造中に存在するゲストカチオンの数が $M^{\text{I}}ZP$ の3分の1( $M^{\text{II}}ZP$ の3分の2)であるため、安定にナシコン型または $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造を維持出来る温度領域が限られるためと予想される。

$MnZP$ 、 $NiZP$ との格子定数の比較により、GaZPおよびInZPでは三価カチオンは骨格構造の隙間に存在すると予想される。しかし、これらの化合物では、三価カチオン-骨格酸素イオン間の静電的相互作用が非常に強いいため、かなりの電子導電が生じるもの

と考えられる。

#### 4. 6 参考文献

- 1) S. Senbhageraman and A.M. Umarji, *J. Solid State Chem.*, 85, 169 (1990).
- 2) JCPDSカード 36-352 ( $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ) .
- 3) JCPDSカード 39-1399 ( $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ) .
- 4) F. Sudreau, D. Petit, and J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.*, 83, 78 (1989).
- 5) A.K. Kijowski, S. Komarneni, D. Agrawal, and R. Roy, *Mat. Res. Bull.*, 23, 1177 (1988).
- 6) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32, 751 (1976).

表4-1  $M^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $M^{\text{III}}=\text{Al}$ 、GaおよびIn) の室温での  
結晶系、格子定数およびゲストカチオンのイオン半径

物質名	結晶系	格子定数				単位胞 体積 $V/\text{\AA}^3$	$M^{3+}$ の イオン半径 $r/\text{\AA}^{\text{a)}}$
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$		
$\text{AlZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{b)}}$	三方晶系(?)	8.69	--	23.67	---	1548	0.68
$\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{c)}}$	単斜晶系	8.87	8.86	12.40	90.81	974	0.76
$\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{d)}}$	三方晶系	8.81	--	22.08	---	1484	0.94

a) 文献 6、b) 1000  $^\circ\text{C}$ 焼結試料、c) 900  $^\circ\text{C}$ 焼結試料、d) 1000  $^\circ\text{C}$ 焼結試料

表4-2  $M^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $M^{\text{III}}=\text{Al}$ 、GaおよびIn) の500、650  
および900  $^\circ\text{C}$ における導電率と見かけの活性化エネルギー

物質名	測定温度 $t/^\circ\text{C}$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	温度範囲 $t/^\circ\text{C}$	活性化エネルギー $E_{\text{act}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{AlZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{a)}}$	900	-1.89	850-900	96
	650	-3.07	650-700	89
	500	-3.92	500-550	67
$\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{b)}}$	900	-1.56	850-900	78
	650	-2.35	650-700	54
	500	-3.13	500-550	74
$\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{c)}}$	900	-2.49	850-900	89
	650	-3.41	650-700	67
	500	-3.99	500-550	50

a) 1000  $^\circ\text{C}$ 焼結試料、b) 900  $^\circ\text{C}$ 焼結試料、c) 1000  $^\circ\text{C}$ 焼結試料

表4-3  $M^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$ および $\text{In}$ ) の600 °Cおよび800 °Cにおけるアルゴン気流中での電子輸率

物質名	測定温度 $t/^\circ\text{C}$	全導電率 $\sigma_t/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	電子導電率 $\sigma_e/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	電子輸率 $t_e^{\text{a)}}$	試料の色
$\text{AlZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{b)}}$	800	$1.51 \times 10^{-6}$	$4.99 \times 10^{-7}$	0.330	白
	600	$2.32 \times 10^{-7}$	$3.70 \times 10^{-8}$	0.159	
$\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{c)}}$	800	$9.02 \times 10^{-6}$	$9.67 \times 10^{-7}$	0.107	白
	600	$2.10 \times 10^{-6}$	$1.36 \times 10^{-7}$	0.065	
$\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{d)}}$	800	$1.13 \times 10^{-6}$	$1.87 \times 10^{-7}$	0.165	白
	600	$2.22 \times 10^{-7}$	$3.01 \times 10^{-8}$	0.136	

a)  $t_e = \sigma_e / \sigma_t$ 、b) 1000 °C焼結試料、c) 900 °C焼結試料、d) 1000 °C焼結試料

表4-4  $M^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$ および $\text{In}$ ) のゲストカチオンのイオン半径、焼結温度、結晶構造、結晶系および相転移温度の関係

物質名	$M^{3+}$ の イオン半径 $r/\text{\AA}^{\text{a)}}$	焼結温度 $t/^\circ\text{C}$	結晶構造	結晶系及び 相転移温度
$\text{AlZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{b)}}$	0.68	1000	ナシコン型	三方晶系(?)
$\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{c)}}$	0.76	800 – 900	$\beta$ 硫酸鉄(III)型	単斜晶系-(250 °C)-斜方晶系
$\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9^{\text{d)}}$	0.94	800 – 1000	ナシコン型	三方晶系

a) 文献 6、b) 1000 °C焼結試料、c) 900 °C焼結試料、d) 1000 °C焼結試料



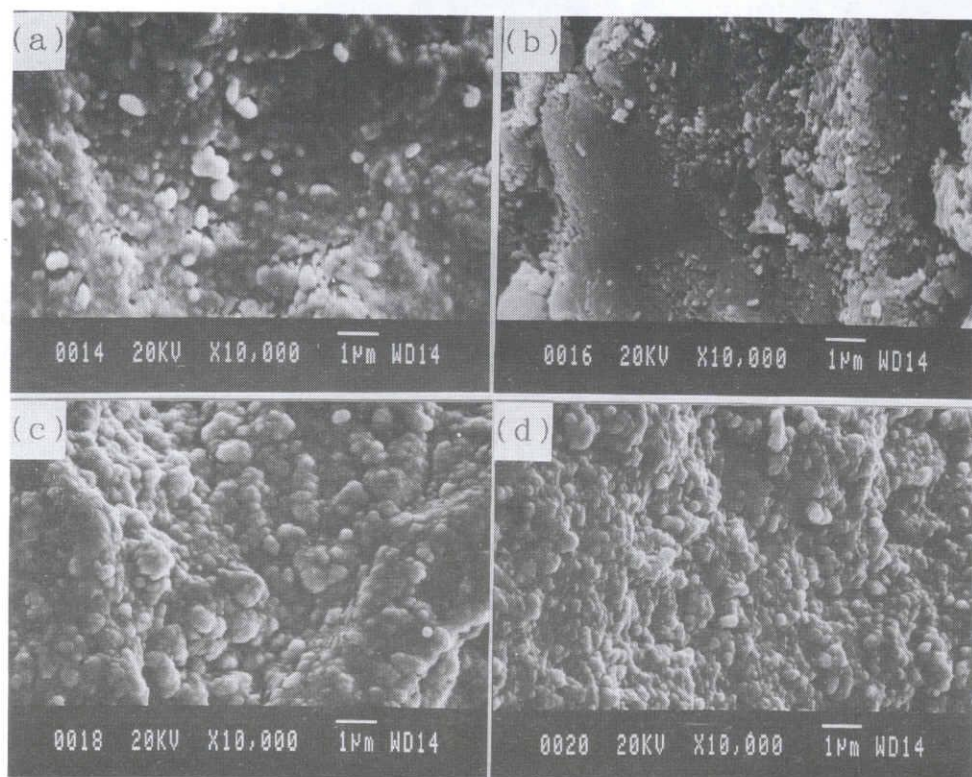


写真4-1  $M^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $M^{\text{III}}\text{ZP}$ ) ( $M^{\text{III}} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ および $\text{In}$ ) 焼結体の  
SEM像 ((a) $\text{AlZP}$  1000 °C、(b) $\text{GaZP}$  900 °C、(c) $\text{InZP}$   
900 °C、(d) $\text{InZP}$  1000 °C)

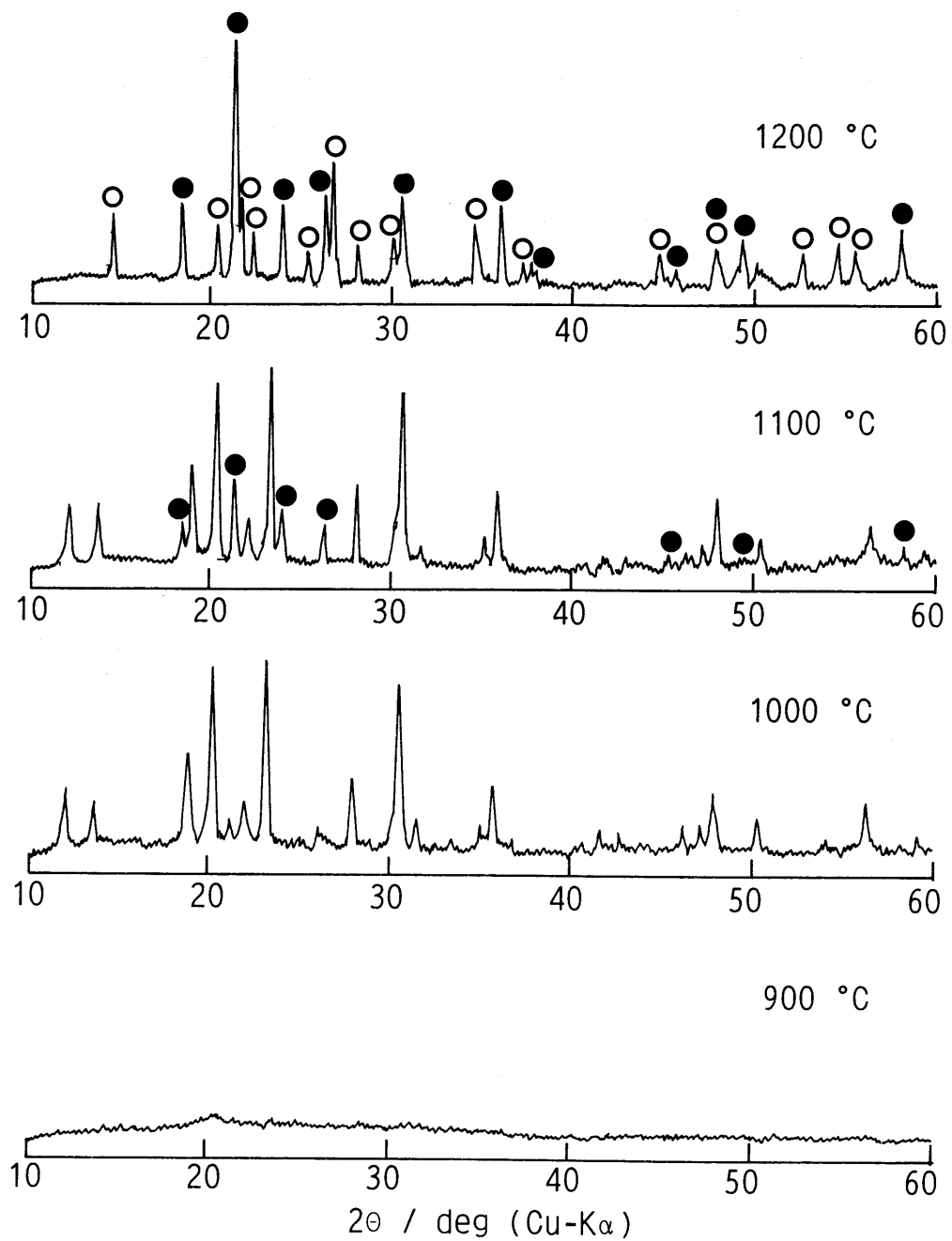


図4-1 種々の温度で焼結した $\text{AlZr}_6(\text{PO}_4)_9$ の室温での粉末X線回折図形  
 ((○):  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、(●):  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ )

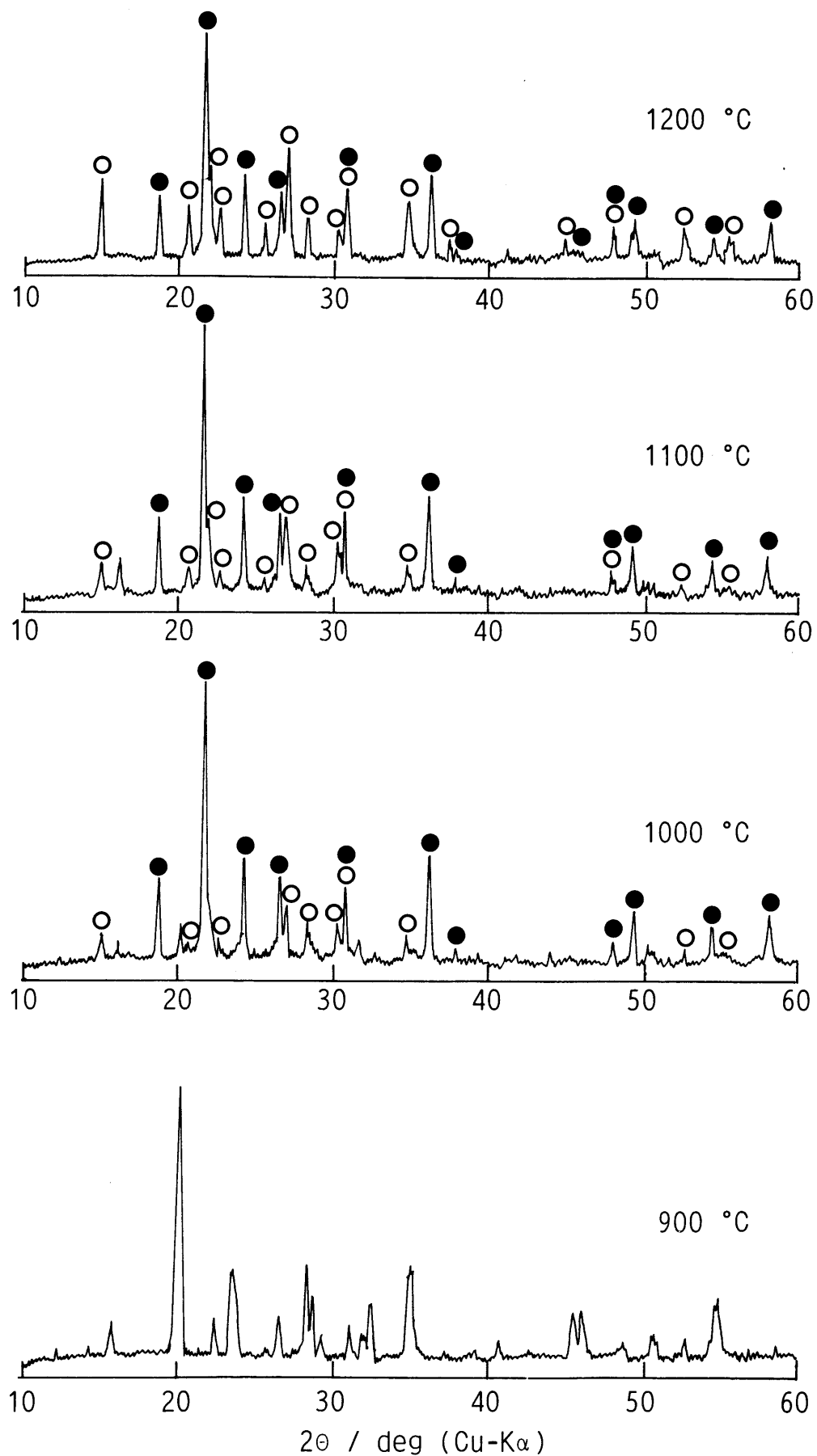


図4-2 種々の温度で焼結した $\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9$ の室温での粉末X線回折図形  
 ((○):  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、(●):  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ )

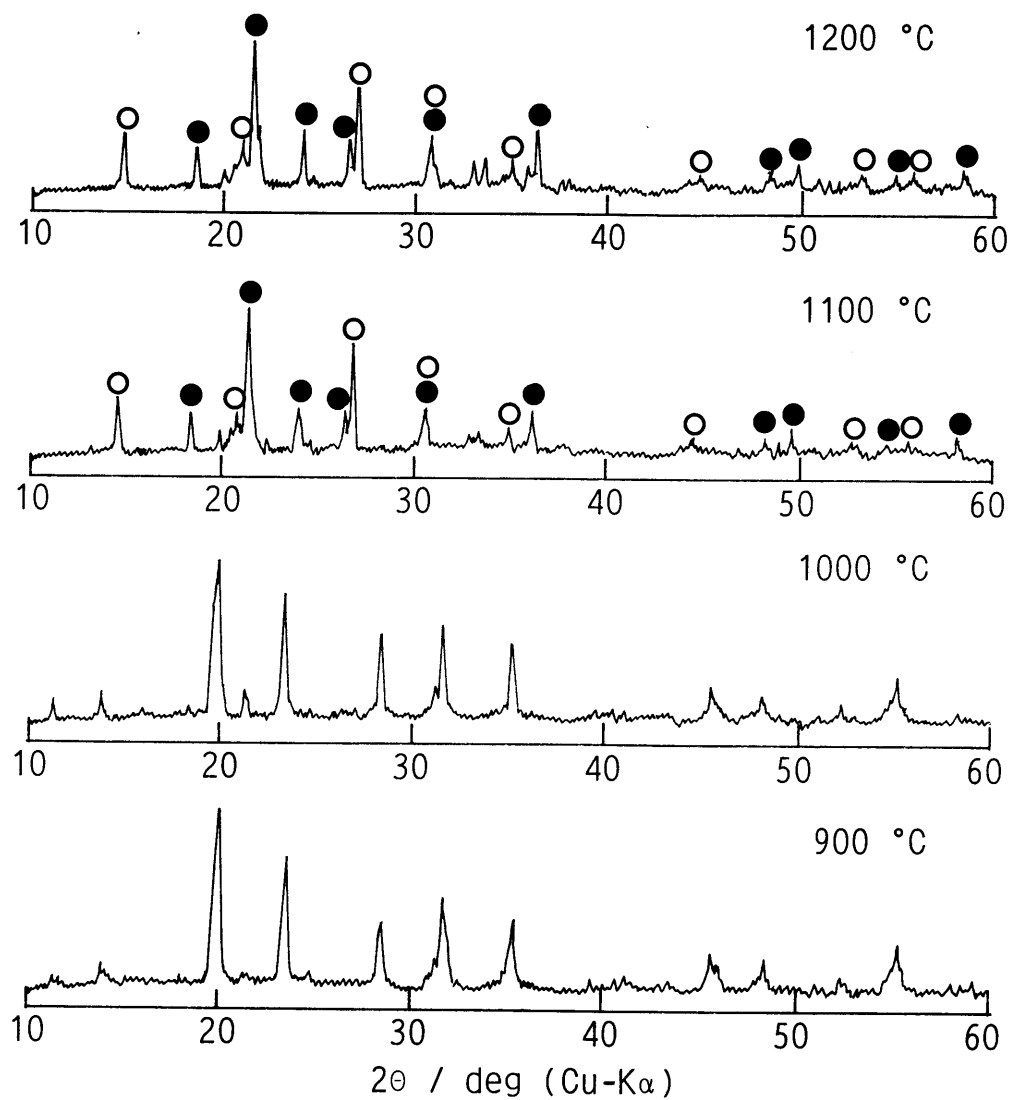


図4-3 種々の温度で焼結した  $\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9$  の室温での粉末X線回折図形  
 ((○):  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 、(●):  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ )

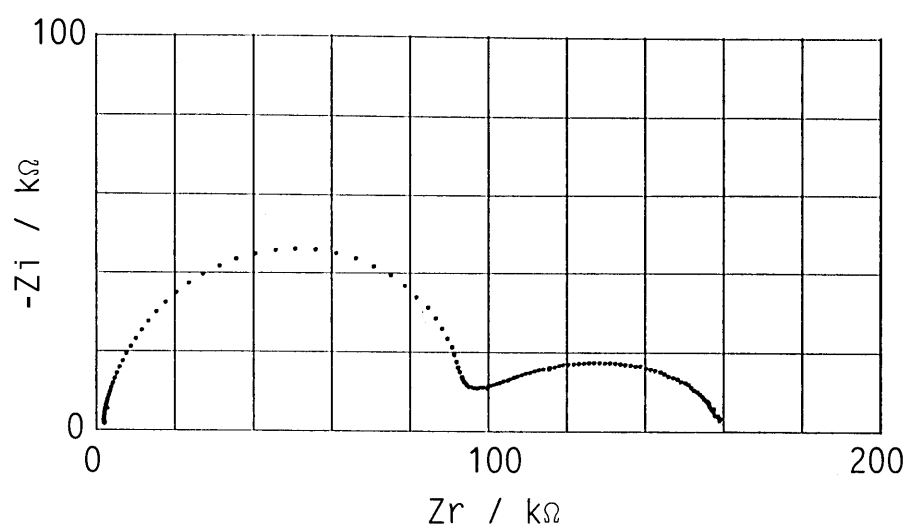


図4-4 (a)  $\text{GaZr}_6(\text{PO}_4)_9$  (900 °C、6時間焼結、金蒸着試料)  
の空气中、600 °Cでの複素インピーダンスプロット

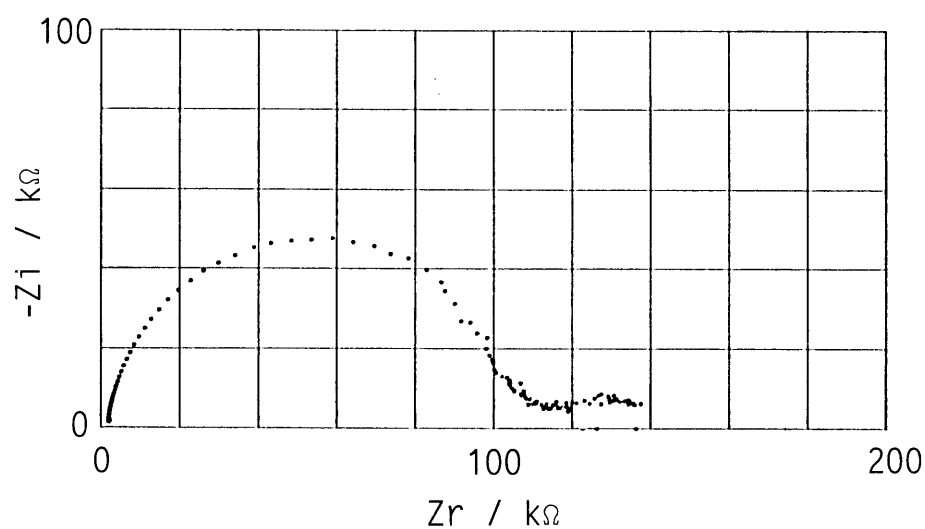


図4-4 (b)  $\text{InZr}_6(\text{PO}_4)_9$  (1000 °C、6時間焼結、金蒸着試料)  
の空气中、900 °Cでの複素インピーダンスプロット

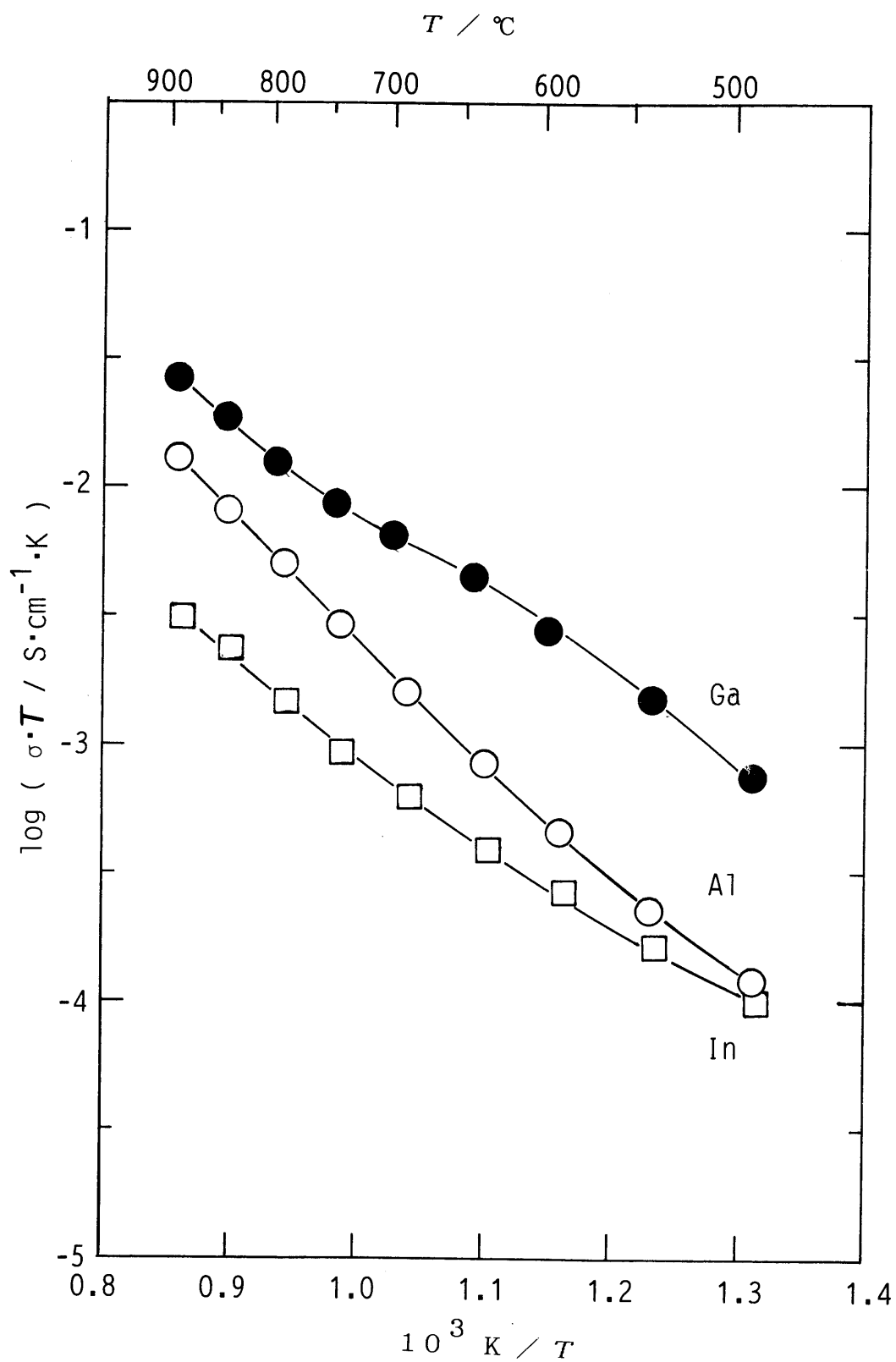


図4-5  $\text{M}^{\text{III}}\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_9$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}(\text{○})$ ,  $\text{Ga}(\text{●})$ および $\text{In}(\text{□})$ )  
の導電率のアレニウスプロット

## 第5章 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系固体電解質の 合成とキャラクタリゼーション

### 5.1 緒言

一般に固体電解質のイオン導電率 ( $\sigma$ ) は、(5-1) 式のように、可動イオン濃度 ( $n$ ) と電荷量 ( $q$ ) と移動度 ( $\mu$ ) の積で表される。

$$\sigma = n \times q \times \mu \quad (5-1)$$

そこで、何等かの形で、これら3つの量 ( $n$ 、 $q$ 、 $\mu$ ) を増やせば、導電率を増すことが可能である。1.2.2で述べたように、ナシコン型構造をとる固体電解質では、 $\text{MA}_2\text{-(BO}_4)_3$ のA (またはB) イオンを、ほぼ同じ大きさでより少ない価数を有するイオンで置換することにより、骨格構造を保ったまま電荷補償の形でMイオンの濃度を増すことが可能である。その典型的な例がナシコン (一般式  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )) であり、 $x \div 2$  の  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$  が最も高い導電率を示すことが知られている<sup>1,2)</sup>。

この章では、上述の考え方にに基づき、 $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  型固体電解質 ( $\text{M}^{\text{I}}\text{ZP}$ ) の中で最も高い導電率を示す  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{LiZP}$ ) の  $\text{P}^{5+}$  を  $\text{Si}^{4+} + \text{Li}^{+}$  で置換した、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系固体電解質 (以下  $\text{LiZRP SiO}$  と略す) について、結晶学的および電気化学的に検討を行う。なお、ベースとなる  $\text{LiZP}$  は、第2章で明らかになったように、試料の焼結温度によって結晶構造が変化する (900 °C 焼結試料は  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造、1200 °C 焼結試料はナシコン型構造となる)。そのため、この章では  $\text{LiZRP SiO}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を 900 °C および 1200 °C の2つの温度で焼結し、それぞれの結晶構造について検討を行うこととする。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 試料の合成

2.2.1に述べたゾルゲル法により、試料粉末を合成した。出発物質としては硝酸リチウム、二塩化酸化ジルコニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびケイ酸エチルを用いた (ケイ酸エチルは、硝酸リチウムおよび二塩化酸化ジルコニウムを溶解した水溶液に添加し、溶液を一時間攪拌した。その後、リン酸二水素アンモニウム水溶液を滴下し、沈澱を

得た。)。合成した試料粉末を2.2.1と同様な方法でプレスし、空気雰囲気中、900℃または1200℃で6時間から24時間焼成し、キャラクタリゼーション用の試料に供した。

〔試薬〕

硝酸リチウム（特級）	$\text{LiNO}_3$	ナカライテスク(株)製
二塩化酸化ジルコニウム（特級）	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
リン酸二水素アンモニウム（特級）	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ナカライテスク(株)製
ケイ酸エチル（特級）	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	和光純薬工業(株)製

## 5. 2. 2 キャラクタリゼーション

### ① 化学分析

$\text{LiZrPSiO}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) の仮焼後および焼結後の試料について、リチウム、ジルコニウムおよびリンを定量した。リチウムについては原子吸光光度計を用い、ジルコニウムおよびリンについてはICP発光分光分析装置を使用し、2.2.2-①に述べたと同様な手順で検量線法により分析を行った。なお、標準溶液は以下に示す市販の原子吸光分析用標準液を用いて調製した。

〔試薬〕

原子吸光分析用Li標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Zr標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用P 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製

〔測定波長〕（Iは原子線を、IIはイオン線を表す）

リチウム I	・・・670.784 nm	リン I	・・・213.618 nm
ジルコニウム II	・・・339.198 nm		

### ② 粉末X線回折

2.2.2-②と同様な方法で測定した。

### ③ 全導電率測定

2.2.2-③と同様な方法で、0.2 Hzから2 MHzの周波数範囲内で、空気またはアルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、室温から900℃の温度範囲内で測定した。



#### ④ 電子輸率測定

2.2.2-④と同様な方法で、アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、600、800および900 °Cで測定した。

#### ⑤ 示差熱分析

2.2.2-⑤と同様な条件で分析した。

#### ⑥ 密度測定

2.2.2-⑥と同様な測定を行い、焼結体の見かけ密度を算出した。

#### ⑦ SEM像観察

2.2.2-⑦と同様な条件で試料を作製し、試料の微細構造を観察した。

### 5.3 結果

#### 5.3.1 元素分析

$\text{LiZrPSiO}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) の仮焼後および焼結後の試料について、リチウム、ジルコニウムおよびリンの定量を行った結果、測定誤差範囲内で目的組成の化合物が合成出来ていることが明らかになった。

#### 5.3.2 結晶構造

$\text{LiZrPSiO}$  の900 °C焼結試料については、 $0 \leq X \leq 0.5$  の組成範囲内で  $\text{LiZP}$  と同様な回折図形 (図2-4 参照) が観測され、いずれも  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造 (単斜晶系) に指数付けが出来た。またこの組成範囲内で副生成物の回折線は観測されなかった。

一方、1200 °C焼結試料については、 $X = 0$  の試料のみが純粋なナシコン型構造 (単斜晶系) の回折図形を示した。 $X = 0.1$  の試料では、ナシコン型構造の回折線が弱くなり、代わりに  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造 (単斜晶系) のそれが現れ始めた。 $X \geq 0.2$  の試料では、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造の回折図形のみとなった (図5-1 参照)。1200 °C焼結試料についても、 $0 \leq X \leq 0.5$  の組成範囲では副生成物の回折線は観測されなかった。

図5-2 に、900 °Cおよび1200 °C焼結試料のケイ素置換に伴う格子定数の変化を示す。

900 °C焼結試料については、 $X=0.3$ まで  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸共にほぼ直線的に伸びていることが分かる。一方、1200 °C焼結試料については、 $X=0.1$ 、 $0.2$ の軸長は900 °C焼結のものとは異なるが、 $X \geq 0.3$ では900 °C焼結のものとはほぼ一致することが分かる。

### 5.3.3 全導電率

L I Z R P S I O の複素インピーダンスプロットには、高周波数側にほぼ原点を通る円弧が、低周波数側に大きな円弧の一部（またはスパイク）が現れた。2.3.3に述べたのと同様な等価回路解析の結果、高周波数側の円弧を固体電解質のインピーダンスに、低周波数側の円弧（またはスパイク）を固体電解質／電極界面のインピーダンスに帰属出来た。

図5-3に、900 °Cで6時間焼結したL I Z R P S I O の、空気雰囲気中での全導電率を示す（アルゴン気流中での全導電率値は、空気雰囲気中でのそれと実験誤差範囲内で一致した）。また、表5-1にこれらの試料の180、480および880 °Cにおける導電率と見かけの活性化エネルギーの値を示す。この900 °C焼結試料は、前節で述べたように、全組成で $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとるため、ケイ素置換に伴う導電挙動の変化は比較的単純である。まず導電率の値に注目すると、いずれの温度においても $X=0.2 \sim 0.3$ で導電率が最も高くなるのが分かる。しかし、さらに $X$ が大きくなると導電率は低くなる。L i Z P のケイ素置換（ $X=0.2$ ）により、500 °C以上の高温域で約0.2桁、250 °C以下の低温域で約0.5桁導電率が向上した。次に見かけの活性化エネルギーに注目すると、どの組成においても温度が高くなるにつれて活性化エネルギーが小さくなるのが分かる。また、いずれの温度においても、 $X \leq 0.3$ まで、活性化エネルギーは減少（またはほぼ同じ値を保持）している。 $X \geq 0.4$ では、L I Z R P S I O の活性化エネルギーは $X$ と共に大きくなっている。

図5-4に、1200 °Cで6時間焼結したL I Z R P S I O の、空気雰囲気中での全導電率値を示す（アルゴン気流中での測定値もほぼ同じ値であった）。また、表5-2にこれらの種々の温度での導電率と見かけの活性化エネルギーの値をまとめた。この1200 °C焼結試料では、前節（5.3.2）で示したように、組成によりナシコン型もしくは $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとるため、導電挙動は複雑である。しかし同じ組成で比較した場合、1200 °C焼結試料の方が全組成・全温度領域で900 °C焼結試料に比べて導電率が高い。導電率の組成依存性を見ると、 $X=0.2$ まで全温度領域で導電率がわずかながら低くなって行く。さらに、 $X=0.3$ で導電率が最も高くなり、 $X \geq 0.3$ では、再び導電率は低くなっている。この挙動はナシコン型 $\Rightarrow \beta$ 硫酸鉄(III)型構造の変化と密接な関係があると予想される。

#### 5.3.4 電子輸率測定

最も高い全導電率を示す、 $X = 0.3$ の900 °Cおよび1200 °C焼結試料の電子輸率測定を行った結果、電子輸率 ( $t_e$ ) は800 °Cにおいても $10^{-6}$ 程度であった。

#### 5.3.5 示差熱分析

900 °Cで焼結したL I Z R P S I Oにおいては、 $X = 0$ の試料では310 °C付近で明瞭なピーク（熱の出入り）が確認されたが、 $X \geq 0.1$ では徐々にピークが小さくなり、 $X = 0.4$ でピークは見られなくなった。

1200 °Cで焼結したL I Z R P S I Oにおいては、 $X = 0$ の試料では50 °C付近で明確なピーク（熱の出入り）が確認されたが、このピークは $X \geq 0.1$ で徐々に小さくなり、 $X = 0.3$ で見られなくなった。また、 $X \geq 0.1$ で310 °C付近に別のピークが現れたが、 $X \geq 0.2$ で徐々に小さくなり、 $X = 0.4$ でピークは見られなくなった。

#### 5.3.6 密度測定

図5-5に900 °Cおよび1200 °Cで6時間焼結したL I Z R P S I Oのケイ素置換に伴う相対密度（見かけ密度／X線結晶学的密度）の変化を示す。900 °C焼結試料では、ケイ素の置換量が増えるにつれて約5 %相対密度が増加することが分かる。また、1200 °C焼結試料では、約15 %の密度増が観測された。

#### 5.3.7 SEM像観察

写真5-1に900 °Cで焼結したL I Z R P S I OのSEM像を示す。いずれの試料も1  $\mu\text{m}$ 以下の微細粒子が凝集しているのが分かる。 $X$ が大きくなるにつれ、少しずつ粒成長を起こし、粒子同士の接触が密になって行く。

写真5-2に1200 °Cで焼結したL I Z R P S I OのSEM像を示す。同じ組成で比べると、全試料とも900 °C焼結のものよりも粒子同士が密に接し、成長しているのが分かる。 $X$ が大きくなるにつれて粒成長が進行し、粒子同士の接触がますます強固になって行くのが分かる。

## 5.4 考察

### 5.4.1 結晶構造

第2章で述べたように、 $\text{Li}^+$ イオンはリン酸ジルコニウム骨格におけるナシコン型 $\rightleftharpoons\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の“臨界”サイズに相当する。この事が、本章の1200℃で焼結した $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ 系における構造の変化の原因と考えられる。すなわち、リン酸ジルコニウム骨格の $\text{P}^{5+}$  (イオン半径 $0.31 \text{ \AA}^{3)}$ を少し大きい $\text{Si}^{4+}$  ( $0.40 \text{ \AA}$ )で置換することにより、骨格構造とゲストカチオン ( $\text{Li}^+$ イオン) の間に、リン酸ジルコニウム骨格以上に大きな隙間が生じることになる。その結果、 $\text{Li}^+$ イオンはナシコン型構造のM1サイト (6配位サイト) に比べ、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の4配位 (ないし5配位サイト) をさらにとりやすくなり、1200℃焼結試料においても $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとるようになると考えられる。

この $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ 系 ( $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ) の固溶体形成範囲は $0 \leq x \leq 0.3$ であり、ナシコン系 ( $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ) の固溶範囲 $0 \leq x \leq 3$ と比較した場合、かなり狭いものである。この原因としては、各々の系を2つの化合物の固溶体 (すなわちナシコン系では $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ の、 $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ 系では $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Li}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ の固溶体) と考えた場合、2つの端成分の化合物が同じ結晶構造をとらないためであることが予想される。ナシコン系においては、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ともナシコン型構造を取ることが報告されている<sup>1,2)</sup>。しかし、 $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ 系においては $x \geq 0.4$ で格子定数に変化がないことから、 $\text{Li}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ は $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとらないことが予想される。

### 5.4.2 導電挙動

5.3.2 で述べたように、900℃で焼結した $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ は、310℃付近で相転移を起こす。そして、この温度以上で超イオン導電体相となり、イオン導電の見かけの活性化エネルギーも小さくなる<sup>4)</sup>。また、図5-2から、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の $\text{LiZrP}_3\text{SiO}_{12}$ は $x \leq 0.3$ まで固溶体を形成することが分かり、さらに表5-1から、ケイ素置換量が $x \leq 0.3$ になるまで、活性化エネルギーは徐々に減少していることが分かる。これは、一般に超イオン導電体で見られる現象であり、骨格構造内の可動カチオン濃度が増加するにつれて可動カチオン間の反発が大きくなり、あるサイトから別のサイトへイオンが移動する際のポテンシャル障壁を小さくするためと考えられている<sup>5)</sup>。このことから、

$\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の  $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  では、少なくとも  $X \leq 0.3$  までは、ケイ素置換によって導入された  $\text{Li}^+$  イオンが骨格構造内に取り込まれていることを示唆する。

また、1200 °C 焼結の  $\text{LiZrPSiO}$  は、 $X = 0$  がナシコン型構造となり、50 °C 付近で相転移を起こす。この  $X = 0$  化合物では、相転移温度が 50 °C と低く、高イオン導電相が低温まで保たれるため、300 °C 以下での導電率は一連の 1200 °C 焼結  $\text{LiZrPSiO}$  の内、最も高くなる (図 5-4 参照)。また、 $X = 0.1$  はナシコン型および  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の混合物となるため、50 °C および 300 °C 付近で相転移が起こる。このため、300 °C を境に活性化エネルギーが大きくなり、300 °C 以下の導電率は  $X = 0$  よりも低くなってしまう。 $X = 0.2$  以上では、900 °C 焼結試料と同じ  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造になる。なお、900 °C 焼結試料よりもこの 1200 °C 焼結試料の方が全体的に導電率が高いが、これは、前者に比べ後者の方がより試料の相対密度が大きくなるためと考えられる。

## 5. 5 結論

900 °C および 1200 °C で焼結した  $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系固体電解質 ( $\text{LiZrPSiO}$ ) について、結晶学的および電気化学的に検討した結果、以下のよう  
な結論を得た。

900 °C で焼結した  $\text{LiZrPSiO}$  は、 $0 \leq X \leq 0.3$  の組成範囲内で固溶体を形成して  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造となり、310 °C 付近で相転移を起こす。1200 °C で焼結した  $\text{LiZrPSiO}$  も、900 °C 焼結試料と同様、 $0 \leq X \leq 0.3$  の範囲で固溶体を形成する。しかし、1200 °C 焼結試料は、 $X = 0$  ではナシコン型構造に、 $X = 0.1$  ではナシコン型構造と  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の混合相に、 $X \geq 0.2$  では  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造になる。この 1200 °C 焼結試料の複雑な挙動は、 $\text{Li}^+$  イオンの大きさがリン酸ジルコニウム骨格に対して、ナシコン型  $\rightleftharpoons$   $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造の“臨界”サイズに当たるためと予想される。また、 $\text{LiZrPSiO}$  系の固溶体形成範囲がナシコン系のそれに比べて狭いのは、固溶体の端成分の化合物が異なる結晶構造をとるためと推測される。

900 °C で焼結した  $\text{LiZrPSiO}$  は、 $X$  が増すにつれて導電率が向上し、固溶限界の  $X = 0.3$  で最大値となる。 $X = 0.3$  の導電率値は、 $X = 0$  のそれと比べた場合、500 °C 以上の高温域で約 0.2 桁、300 °C 以下の低温域で約 0.5 桁大きくなる。一方、1200 °C で焼結した  $\text{LiZrPSiO}$  は、 $X$  の増加にともない 300 °C 以上の高温域でのみ導電率が向上し、 $X$

=0.3で最大値となる。 $X=0.3$ の導電率値は、 $X=0$ のそれと比較して0.2~0.4桁大きい。  
L I Z R P S I O系の導電率向上の原因としては、格子間カチオン濃度が増加し、可動イオン濃度が増えたことが考えられる。また、試料の相対密度が向上したこともその原因の一つと考えられる。

## 5. 6 参考文献

- 1) H.Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11, 178 (1976).
- 2) J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong, and J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 203 (1976).
- 3) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect.A*, 32, 751 (1976).
- 4) D. Petit, Ph. Colomban, G. Collin, and J.P. Boilot, *Mat. Res. Bull.*, 21, 365 (1986).
- 5) P. Hagemuller and W. Van Gool Ed., "Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications", Chap. 12., Academic Press, New York, 1978.

表5-1 900℃で焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の180、  
480および880℃における導電率と見かけの活性化エネルギー

X	温度 $t/^\circ\text{C}$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	温度範囲 $t/^\circ\text{C}$	見かけの活性化エネルギー $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0	880	2.03	780-880	31.7
	480	1.11	430-530	37.7
	180	-1.64	130-230	59.9
0.1	880	2.13	780-880	28.9
	480	1.22	430-530	37.8
	180	-1.45	130-230	58.1
0.2	880	2.24	780-880	27.7
	480	1.25	430-530	38.0
	180	-1.13	130-230	55.0
0.3	880	2.25	780-880	30.0
	480	1.23	430-530	39.4
	180	-1.09	130-230	48.5
0.4	880	2.19	780-880	30.0
	480	1.09	430-530	40.3
	180	-1.34	130-230	49.2
0.5	880	2.16	780-880	32.3
	480	1.01	430-530	45.7
	180	-1.55	130-230	53.0

表5-2 1200℃で焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の180、  
480および880℃における導電率と見かけの活性化エネルギー

X	温度 $t/^\circ\text{C}$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	温度範囲 $t/^\circ\text{C}$	見かけの活性化エネルギー $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0	880	2.25	780-880	37.6
	480	1.34	430-530	36.0
	180	-0.62	130-230	44.1
0.1	880	2.21	780-880	29.5
	480	1.38	430-530	33.8
	180	-0.92	130-230	51.6
0.2	880	2.18	780-880	30.7
	480	1.27	430-530	35.1
	180	-0.92	130-230	51.2
0.3	880	2.52	780-880	27.7
	480	1.51	430-530	41.7
	180	-0.79	130-230	50.2
0.4	880	2.50	780-880	34.4
	480	1.35	430-530	47.3
	180	-1.31	130-230	50.9
0.5	880	2.32	780-880	35.9
	480	1.20	430-530	49.6
	180	-1.29	130-230	56.2



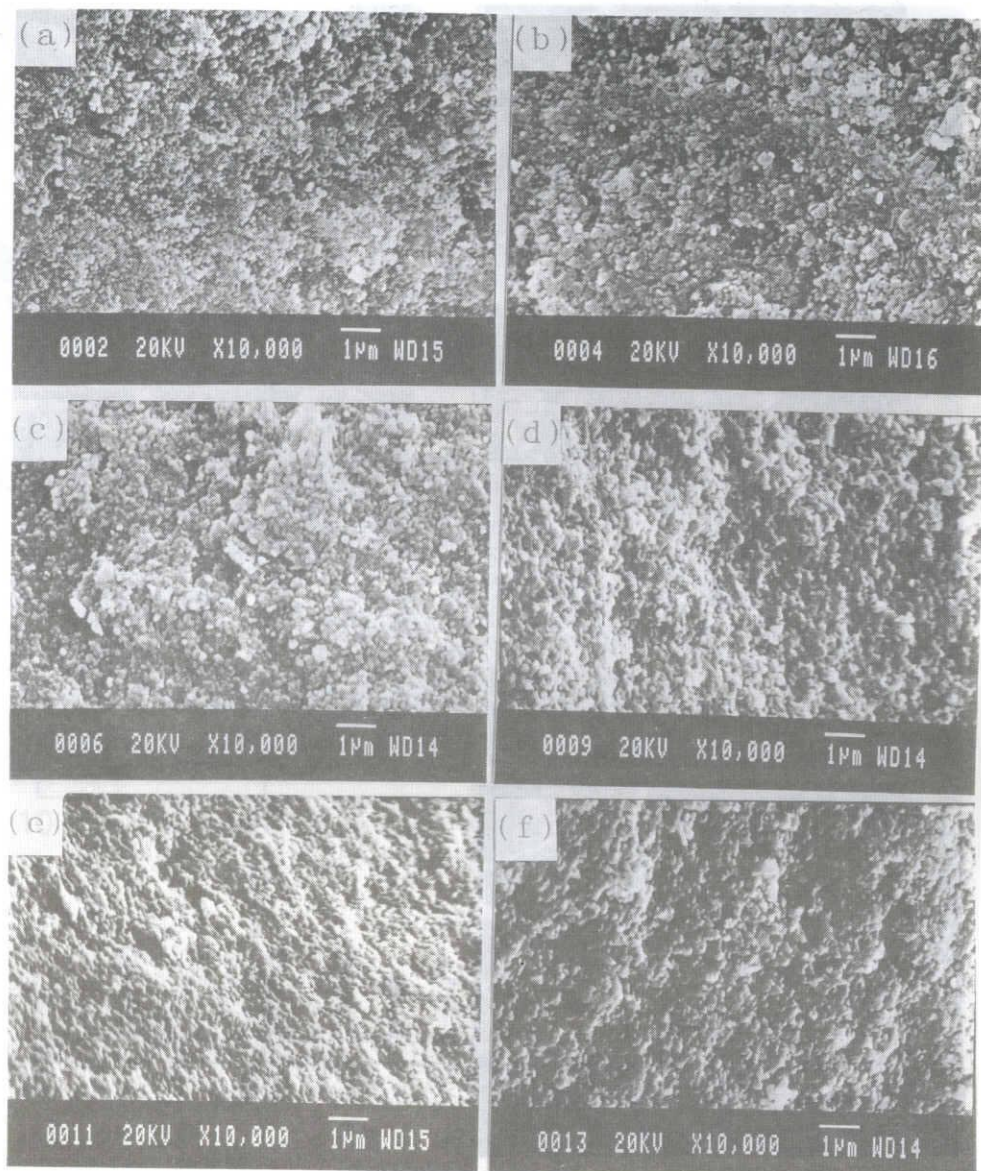


写真5-1 900 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) のSEM像  
 ((a)  $x=0$ 、(b)  $x=0.1$ 、(c)  $x=0.2$ 、(d)  $x=0.3$ 、(e)  $x=0.4$ 、  
 (f)  $x=0.5$ )

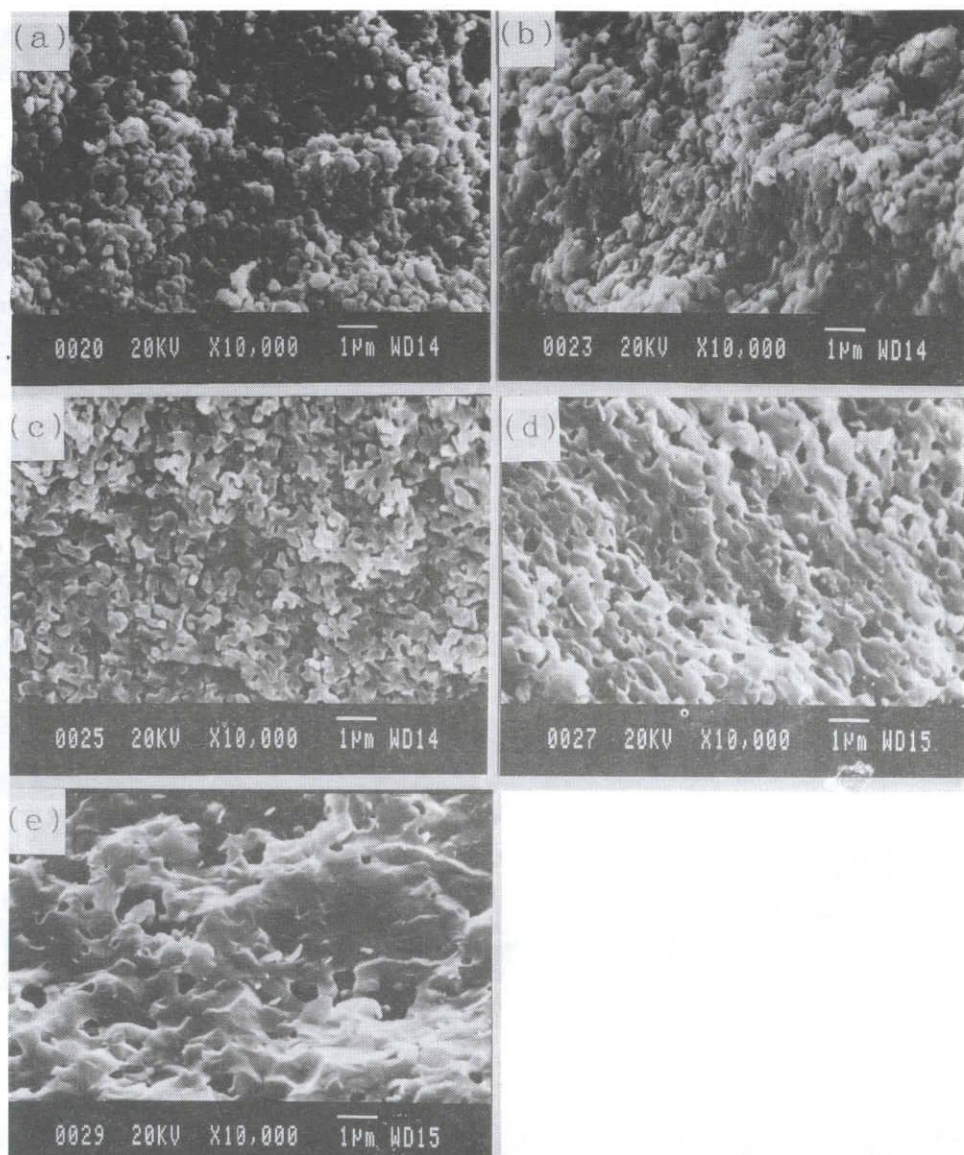


写真5-2 1200 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) のSEM像  
 ((a)  $x=0$ 、(b)  $x=0.1$ 、(c)  $x=0.3$ 、(d)  $x=0.4$ 、(e)  $x=0.5$ )

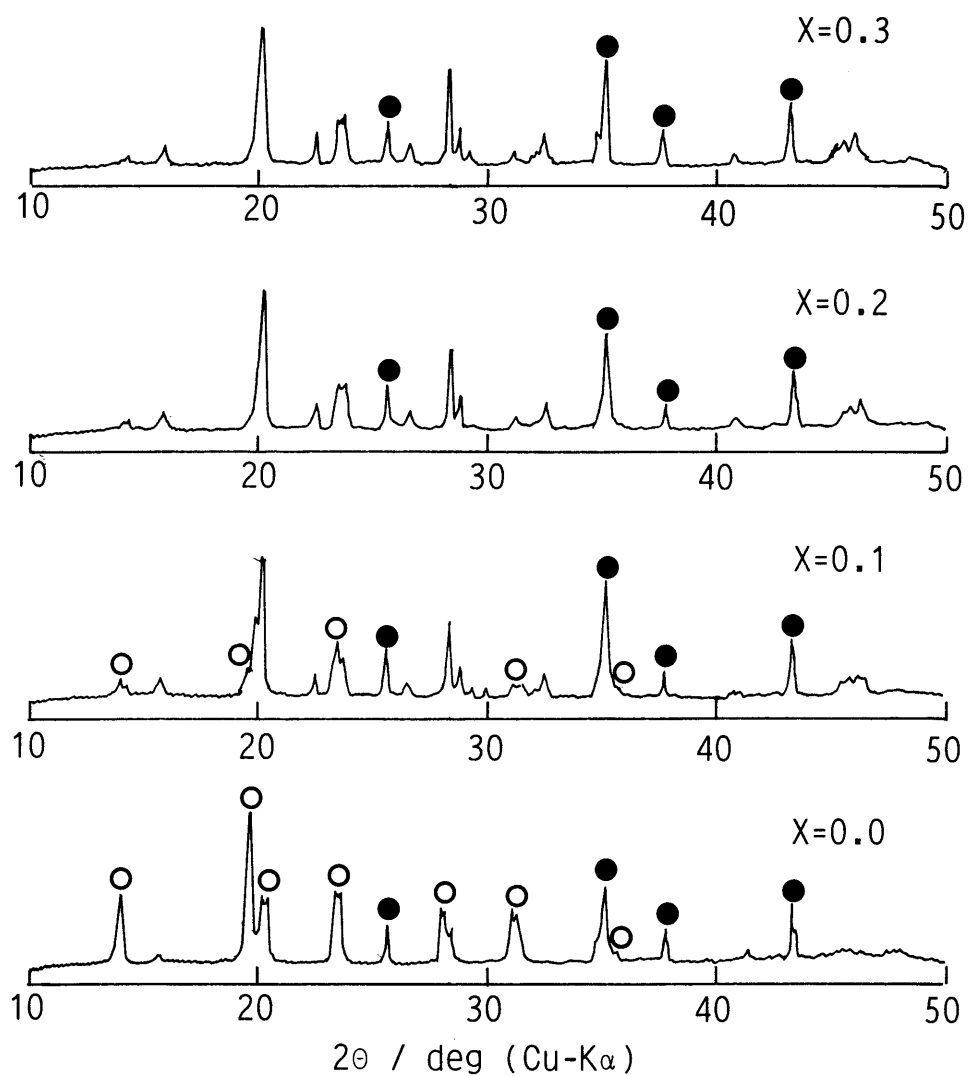


図5-1 1200℃で焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の  
ケイ素置換に伴う室温での粉末X線回折図形の変化  
((○):  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造、(●):  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

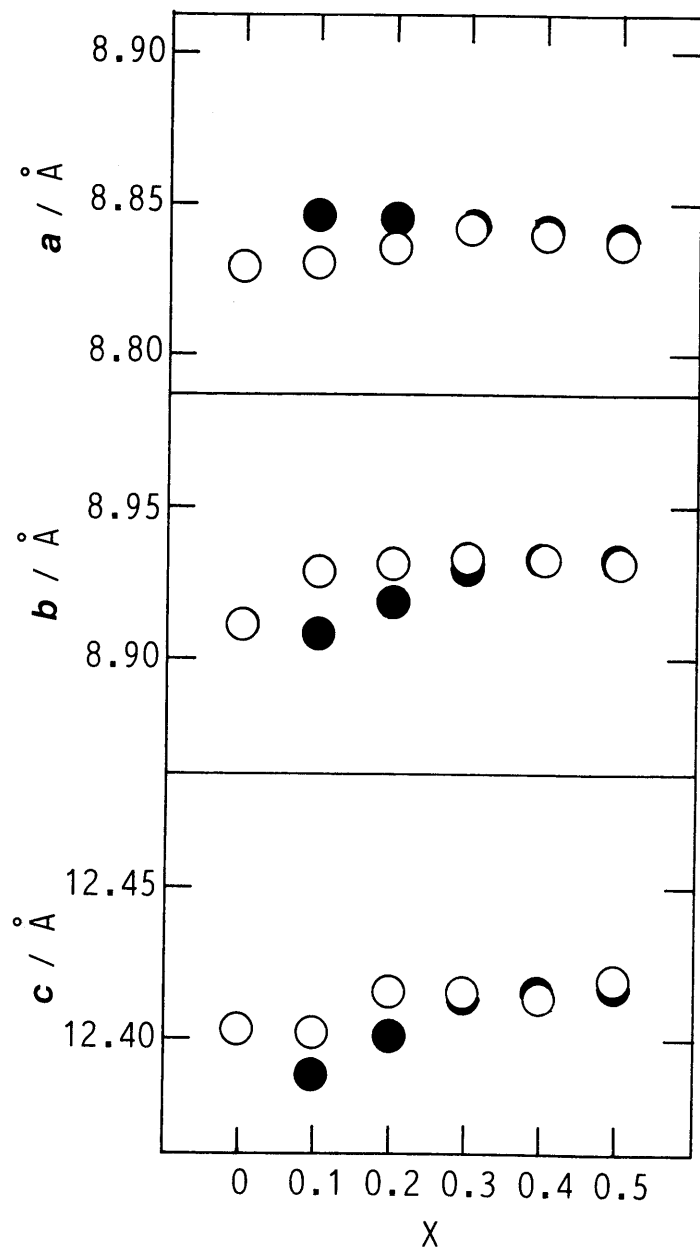


図5-2 900 °Cおよび1200 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+X}\text{Zr}_2\text{P}_{3-X}\text{Si}_X\text{O}_{12}$   
 ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) のケイ素置換に伴う格子定数の変化  
 ((○):900 °C焼結試料、(●):1200 °C焼結試料)

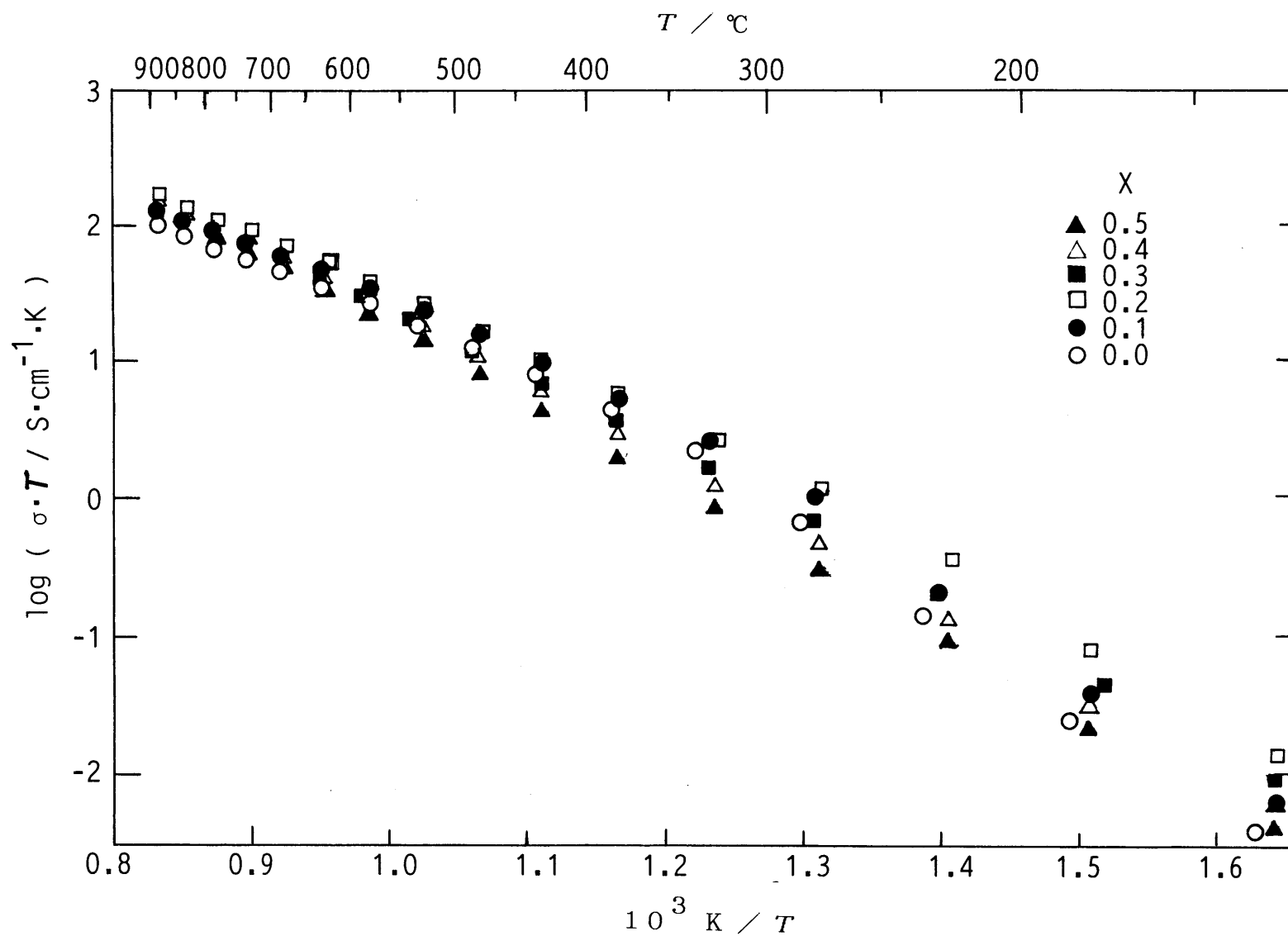


図5-3 900 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の  
空気中での全導電率のアレニウスプロット

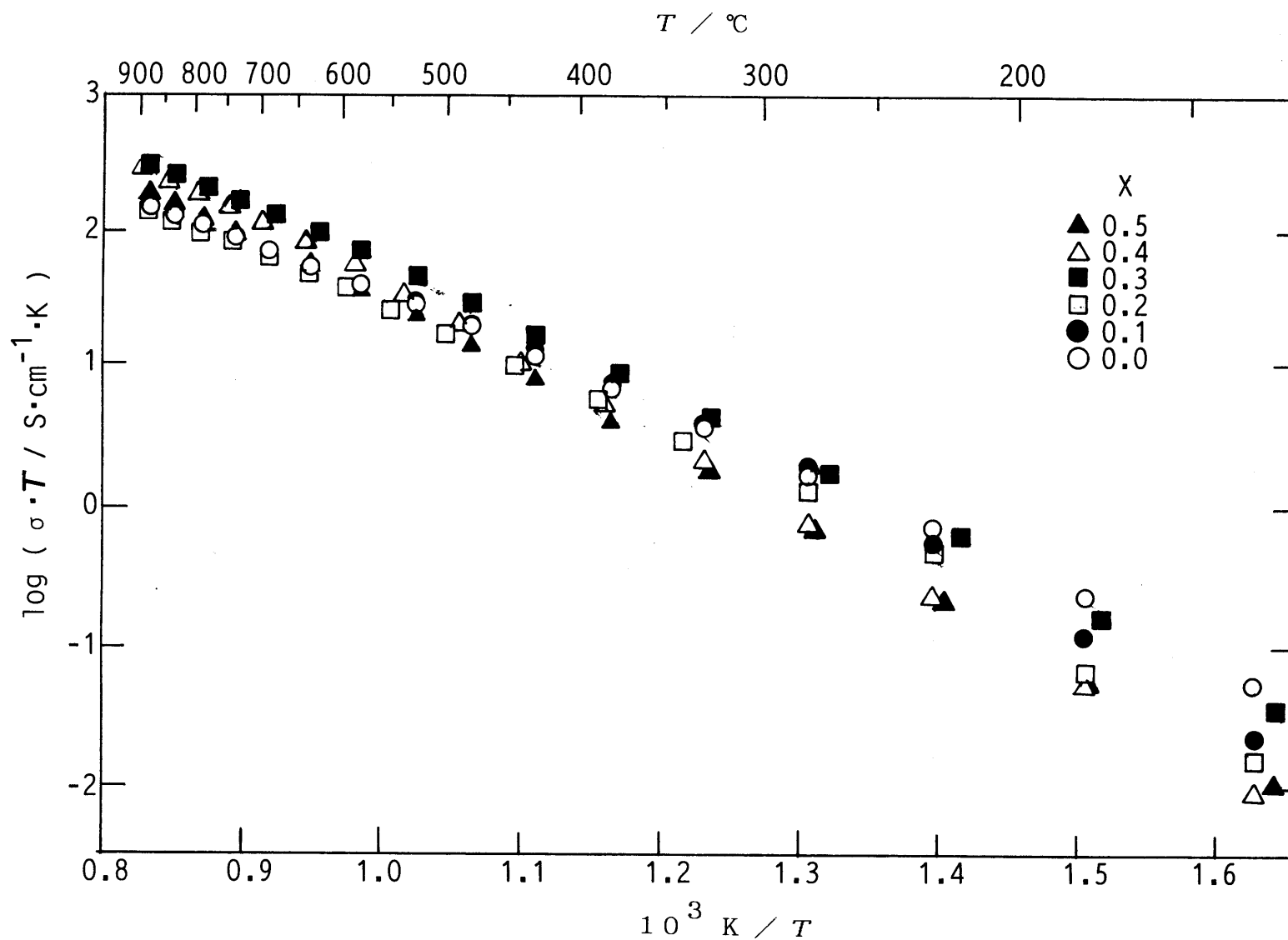


図5-4 1200 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の  
空気中での全導電率のアレニウスプロット

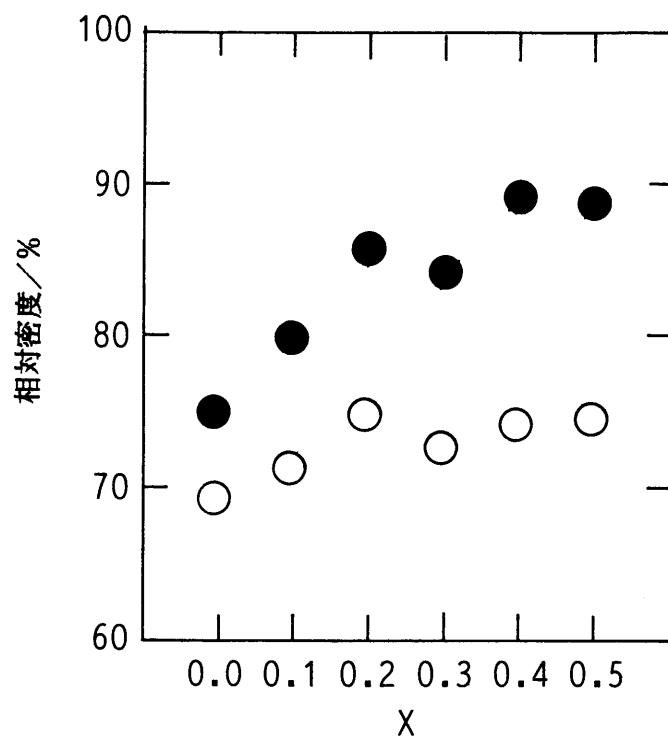


図5-5 900 °Cおよび1200 °Cで焼結した $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$   
 ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) のケイ素置換量と見かけ密度の関係  
 ((○):900 °C焼結試料、(●):1200 °C焼結試料)

## 第6章 $\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$ ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系および $\text{Zn}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$ ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系固体電解質の合成とキャラクタリゼーション

### 6.1 緒言

この章では、前章と同様の考え方にに基づき、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ 型固体電解質 ( $\text{M}^{\text{II}}\text{ZP}$ ) で最も高い導電率を示す  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{MgZP}$ ) および  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{ZnZP}$ ) の導電率をさらに高くするため、 $\text{P}^{5+}$ を  $\text{Si}^{4+}+0.5\text{Mg}^{2+}$  (または  $\text{Si}^{4+}+0.5\text{Zn}^{2+}$ ) で置換した  $\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系 (以下  $\text{MGZRPSIO}$  と略す) および  $\text{Zn}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系 (以下  $\text{ZNZRPSIO}$  と略す) 固体電解質について、前章と同様の結晶学的および電気化学的検討を行う。

$\text{MgZP}$  および  $\text{ZnZP}$  は、第3章で明らかになったように、いずれの化合物も焼結温度によらず、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造をとる。この章では、第5章で検討を行った  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造をとる  $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 系固体電解質 ( $\text{LIZRPSIO}$ ) との比較検討も合わせて行うこととする。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 試料の合成

2.2.1に述べたゾルーゲル法により、試料粉末を合成した。出発物質としては硝酸マグネシウム (または硝酸亜鉛)、二塩化酸化ジルコニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびケイ酸エチルを用いた。

合成した試料粉末を2.2.1と同様な方法でプレスし、空気雰囲気中、900、1000、1100または1200  $^{\circ}\text{C}$  で6時間から24時間焼成し、キャラクタリゼーション用の試料に供した。なお合成に使用した試薬は以下の通りである。

〔試薬〕

硝酸マグネシウム (特級)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
硝酸亜鉛 (特級)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
二塩化酸化ジルコニウム (特級)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
リン酸二水素アンモニウム (特級)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ナカライテスク(株)製
ケイ酸エチル (特級)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	和光純薬工業(株)製



## 6. 2. 2 キャラクターゼーション

### ① 化学分析

マグネシウム、亜鉛、ジルコニウムおよびリン元素について、2.2.2-①と同様な検量線法を用いたICP発光分光分析により定量した。なお、標準溶液は以下に示す市販の原子吸光分析用標準液を用いて調製した。

〔試薬〕

原子吸光分析用Mg標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Zn標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用Zr標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製
原子吸光分析用P 標準液 (1000 ppm)	キシダ化学(株)製

### ② 粉末X線回折

2.2.2-②と同様な方法で測定した。

### ③ 全導電率測定

2.2.2-③と同様な方法で、0.2 Hzから2 MHzの周波数範囲内で、空気雰囲気中またはアルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、400 °Cから900 °Cの温度範囲内で測定した。

### ④ 電子輸率測定

2.2.2-④と同様な方法で、アルゴン気流 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中、600、800および900 °Cで測定した。

### ⑤ 示差熱分析

2.2.2-⑤と同様な条件で分析した。

### ⑥ 密度測定

2.2.2-⑥と同様な測定を行い、焼結体の見かけ密度を算出した。

### ⑦ SEM像観察

2.2.2-⑦と同様な条件で試料を作製し、焼結体の微細構造の観察を行った。

## 6. 3 結果

### 6. 3. 1 元素分析

MGZRPSIO ( $0 \leq X \leq 1$ ) およびZNZRPSIO ( $0 \leq X \leq 1$ ) の仮焼後および焼結後の試料について、マグネシウム、亜鉛、ジルコニウムおよびリン元素の定量を行った結果、実験誤差範囲内で目的組成の化合物が合成できていることが確認出来た。

### 6. 3. 2 結晶構造

MGZRPSIO、ZNZRPSIOとも、 $X = 0$  の場合にのみ $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造(単斜晶系)をとる、単一相の化合物が合成できた。 $X \geq 0.1$  の場合には、どちらの化合物においても、副生成物の $Zr_2O(P O_4)_2$ の回折図形<sup>1)</sup>が観測され、その回折線強度はケイ素の置換量が増すにつれて大きくなった。

図6-1にMGZRPSIOおよびZNZRPSIOの、ケイ素置換に伴う格子定数の変化を示す。この図から、MGZRPSIO、ZNZRPSIOとも、ケイ素置換にともなう格子定数の変化はほとんどないことが分かる。このことから、これらの化合物においては、 $P^{5+} \rightarrow Si^{4+} + 0.5Mg^{2+}$  (または $Si^{4+} + 0.5Zn^{2+}$ ) の形で導入した $Mg^{2+}$  (または $Zn^{2+}$ ) イオンがリン酸ジルコニウム骨格の中には、取り込まれていないことが予想される。

### 6. 3. 3 全導電率

MGZRPSIOおよびZNZRPSIOの複素インピーダンスプロットには、2個以内の円弧が現れた。2.2.2-③と同様な等価回路解析を行い、高周波数側の円弧を固体電解質(バルク+粒界部)のインピーダンスに、低周波数側のそれを固体電解質/電極界面のインピーダンスに帰属した。

MGZRPSIO、ZNZRPSIOとも1200℃、6時間焼結試料が最も高い導電率を示した。図6-2に1200℃で6時間焼結したMGZRPSIOの、空气中で測定した導電率のアレニウスプロットを示す(アルゴン気流中での導電率は、実験誤差範囲内で空气中でのそれと一致した)。また、表6-1にMGZRPSIOのケイ素置換に伴う530℃および880℃付近での導電率および見かけの活性化エネルギーの値をまとめた。まず導電率に注目すると、 $X = 0.1$  から $0.3$  で導電率が最も高くなることが分かる。これらの導電率値は、 $X = 0$  と比べて、全温度範囲にわたって $0.6 \sim 0.7$  桁高くなっている。さらに $X$  の値が大き

くなると逆に導電率の値は低くなってしまふ。また活性化エネルギーの値をみると、 $X$ が大きくなるにつれて、高温域では徐々に大きくなり、低温域では徐々に小さくなる。

図6-3に1200℃で6時間焼結したZNZRP SIOの、空気中での導電率のアレニウスプロットを示す（アルゴン気流中でもほぼ同じ導電率が観測された）。また、表6-2にZNZRP SIOのケイ素置換に伴う500℃および900℃付近での導電率および見かけの活性化エネルギーをまとめた。導電率値は、750℃以上の高温域では $X=0.2$ で、750℃以下の温度領域では $X=0.3$ で最も高くなる。これらの導電率を $X=0$ のそれと比較した場合、900℃付近では約1桁、500℃付近では約1.5桁向上することが分かる。また、活性化エネルギーの値は、900℃付近では $X=0.3$ までは徐々に小さくなり、 $X=0.3$ を超えると再び大きくなる。500℃付近では、 $X=0.2$ まで徐々に大きくなり、 $X=0.2$ を超えるとほぼ一定値となる。

#### 6.3.4 電子輸率測定

1200℃で6時間焼結したMGZRP SIO ( $X=0.3$ ) およびZNZRP SIO ( $X=0.4$ ) のアルゴン気流中の電子輸率は、800℃においても $10^{-6}$ 以下であった。

#### 6.3.5 示差熱分析

MGZRP SIO、ZNZRP SIOとも、 $X=0$ の組成においては650℃付近にはっきりとしたピークが確認されたが、ケイ素置換と共にピークが小さくなった（ピーク温度は変化しない）。 $X \geq 0.4$ ではピークは観測されなかった。

#### 6.3.6 密度測定

図6-4に、1200℃で6時間焼結したMGZRP SIOおよびZNZRP SIOのケイ素置換に伴う、相対密度（＝見かけ密度／X線結晶学的密度）の変化を示す。どちらの系も、ケイ素置換量（ $X$ ）が大きくなるにつれて相対密度が大きくなり、 $X=0.4$ で約98%に達する。

#### 6.3.7 SEM像観察

写真6-1に1200℃で6時間焼結したMGZRP SIOのSEM像を示す。 $X=0$ および0.1では、1μm以下の微粒子が密に凝集しているのが分かる。ケイ素置換量が増えると

さらに焼結が進行し、粒径が大きくなると共に粒子同士の結合がさらに強固になって行く。

写真 6-2 に 1200 °C で 6 時間焼結した ZNZRPSIO の SEM 像を示す。X = 0 から 0.2 までは、MGZRPSIO と同様にケイ素の置換量が増えるにつれ、粒径が大きくなるとともに粒子同士のつながりが密になって行く。X = 0.3 以上では、粒子同士がさらに密になり、ほとんど隙間なく焼結しているのが分かる。

## 6. 4 考察

### 6. 4. 1 結晶構造

前章と同じ考え方にに基づき、 $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる MgZP および ZnZP のケイ素置換体を合成したが、格子定数の変化から見る限り、LiZP と異なり、固溶体は生成しなかった。Mg<sup>2+</sup> および Zn<sup>2+</sup> のイオン半径<sup>2)</sup> はそれぞれ 0.86 および 0.88 Å であり、Li<sup>+</sup> イオンのそれ (0.90 Å) とほぼ同じであるにもかかわらず、リン酸ジルコニウム骨格に取り込まれなかった。この原因としては、ゲストカチオンの価数の違いが考えられる。すなわち、MGZRPSIO および ZNZRPSIO では、リン酸ジルコニウム骨格内にゲストカチオンを取り込むことによるエントロピー増大の効果より、ゲストカチオン間の静電反発の効果が上回るため、安定に固溶体を形成できない<sup>3)</sup> ものと予想される。

### 6. 4. 2 導電挙動

MGZRPSIO および ZNZRPSIO は、固溶体を形成できないにもかかわらず、ケイ素導入に伴いそれぞれ 0.6 ~ 0.7 桁および 1 ~ 1.5 桁導電率が高くなる。これと同様な挙動が Li<sub>1+x</sub>Ti<sup>IV</sup><sub>2-x</sub>M<sup>III</sup><sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系 (ここで M<sup>III</sup> は Al、Cr、Ga などの三価イオンを表す) で報告されている<sup>4, 5)</sup>。この導電率増大の原因としては、まずケイ素導入に伴う焼結体試料の気孔率の減少が考えられる。6.3.7 の密度測定および 6.3.8 の SEM 像観察から、MGZRPSIO、ZNZRPSIO とも、X が増加するにつれて、試料密度が約 98% にも達し、粒子間の隙間もほぼゼロになることが明らかになった。この気孔率の減少に伴い、粒子同士の接触面積が大きくなり、粒子間のイオンの移動が容易になり、導電率が増大することが予想される<sup>4)</sup>。さらに、ケイ素導入に伴い、粒界部に存在する Mg<sup>2+</sup> (または Zn<sup>2+</sup>) イオンおよびケイ素の濃度が増大することが考えられる。この粒界部に導入された過剰の Mg<sup>2+</sup> (または Zn<sup>2+</sup>) イオンおよびケイ素により、粒子界面に高イオン導電層が形成され

ることが予想される<sup>5)</sup>。これら2つの原因により、ケイ素導入にともなうMGZRPSIOおよびZNZRPSIOの導電率増大が起きたのであろう。

## 6. 5 結論

$\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系 (MGZRPSIO) および  $\text{Zn}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系 (ZNZRPSIO) 固体電解質について、結晶学的および電気化学的に検討を行なった結果、以下のような結論を得た。

MGZRPSIOおよびZNZRPSIOは、LIZRPSIO系と異なり、ケイ素置換により固溶体を形成させることは出来なかった。この原因としては、ゲストカチオン (二価カチオン) 間の静電反発が大きく、 $\text{Mg}^{2+}$  (または  $\text{Zn}^{2+}$ ) イオンが骨格構造内に安定に存在できないことが考えられる。

MGZRPSIOおよびZNZRPSIOは、固溶体を形成しないにもかかわらず、ケイ素置換に伴い、それぞれ0.6~0.7桁および1~1.5桁導電率の向上が見られた。この原因としては、① ケイ素置換に伴い焼結体の気孔率が減少し (焼結体を構成する粒子同士の接触面積が大きくなり) イオン導電が容易になること、② 粒界部に導入された過剰の  $\text{Mg}^{2+}$  (または  $\text{Zn}^{2+}$ ) イオンおよびケイ素により粒子界面に高イオン導電層が形成されることが考えられる。

## 6. 6 参考文献

- 1) JCPDSカード36-352 ( $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ).
- 2) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect.A*, 32, 751 (1976).
- 3) P. Hagenmuller and W. Van Gool Ed., "Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications", Chap. 12, Academic Press, New York, 1978.
- 4) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1023 (1990).
- 5) Y. Saito, K. Ado, R. Asai, H. Kageyama, and O. Nakamura, *J. Mat. Sci. Lett.*, 11, 888 (1992).

表 6-1 1200 °C で 6 時間焼結した  $\text{Mg}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) の  
530 °C および 880 °C における導電率と見かけの活性化エネルギー

X	温度 $t/^\circ\text{C}$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	温度範囲 $t/^\circ\text{C}$	見かけの活性化エネルギー $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0	880	0.28	830-880	118
	530	-2.53	480-530	98
0.1	880	0.92	830-880	116
	530	-1.99	480-530	109
0.2	880	0.84	830-880	96
	530	-1.96	480-530	132
0.3	880	0.86	830-880	106
	530	-1.94	480-530	134
0.4	880	0.32	830-880	96
	530	-2.32	480-530	136
0.5	880	0.08	830-880	101
	530	-2.63	480-530	120

表 6-2 1200 °C で 6 時間焼結した  $\text{Zn}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) の  
530 °C および 880 °C における導電率と見かけの活性化エネルギー

X	温度 $t/^\circ\text{C}$	導電率 $\log(\sigma \cdot T/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	温度範囲 $t/^\circ\text{C}$	見かけの活性化エネルギー $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0	880	0.43	830-880	83
	530	-2.62	480-530	120
0.1	880	0.80	830-880	84
	530	-2.45	480-530	124
0.2	880	1.46	830-880	79
	530	-1.17	480-530	141
0.3	880	1.39	830-880	74
	530	-0.99	480-530	134
0.4	880	1.12	830-880	78
	530	-1.08	480-530	129
0.5	880	1.10	830-880	84
	530	-1.26	480-530	132

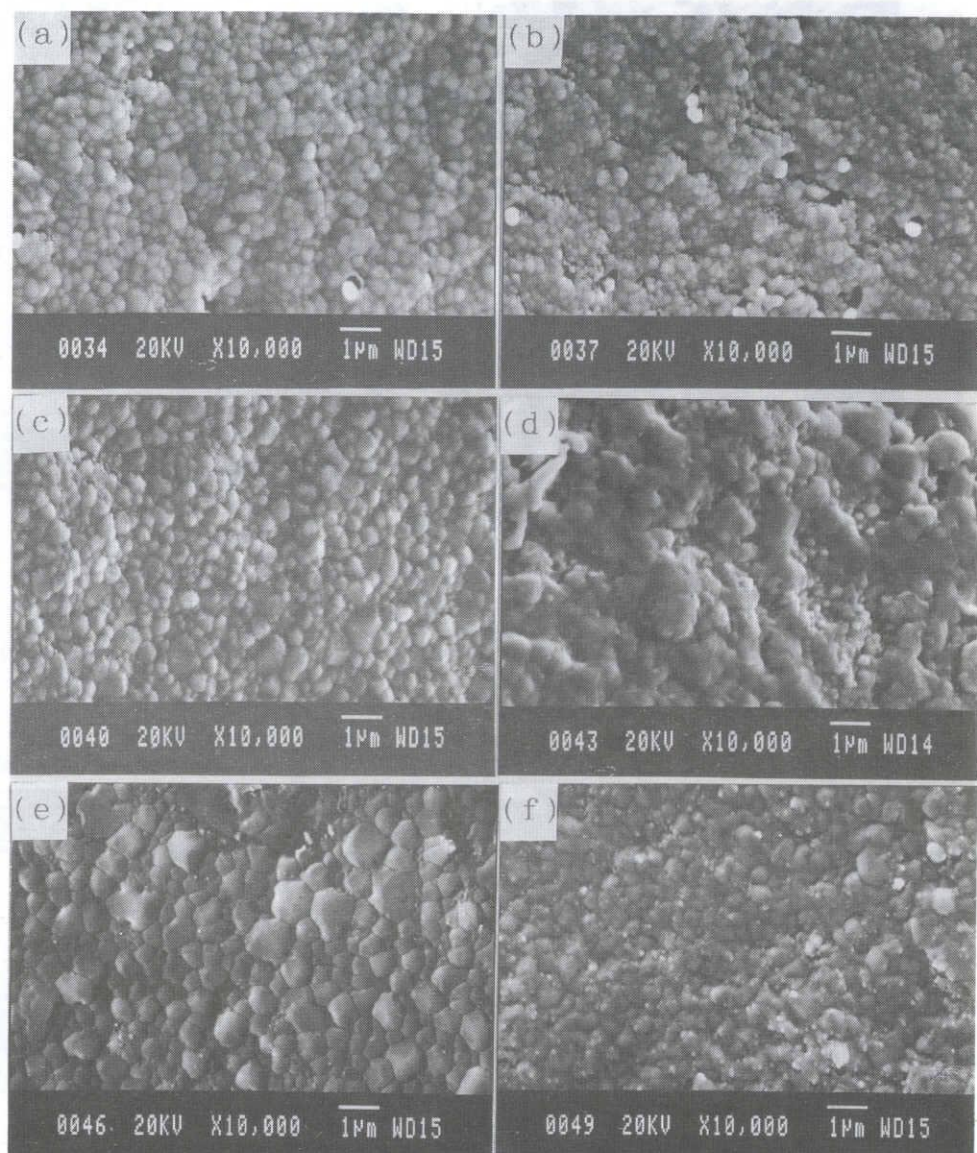


写真6-1 1200℃で6時間焼結した $\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) のSEM像 ((a)  $x=0$ 、(b)  $x=0.1$ 、(c)  $x=0.2$ 、(d)  $x=0.3$ 、(e)  $x=0.4$ 、(f)  $x=0.5$ )



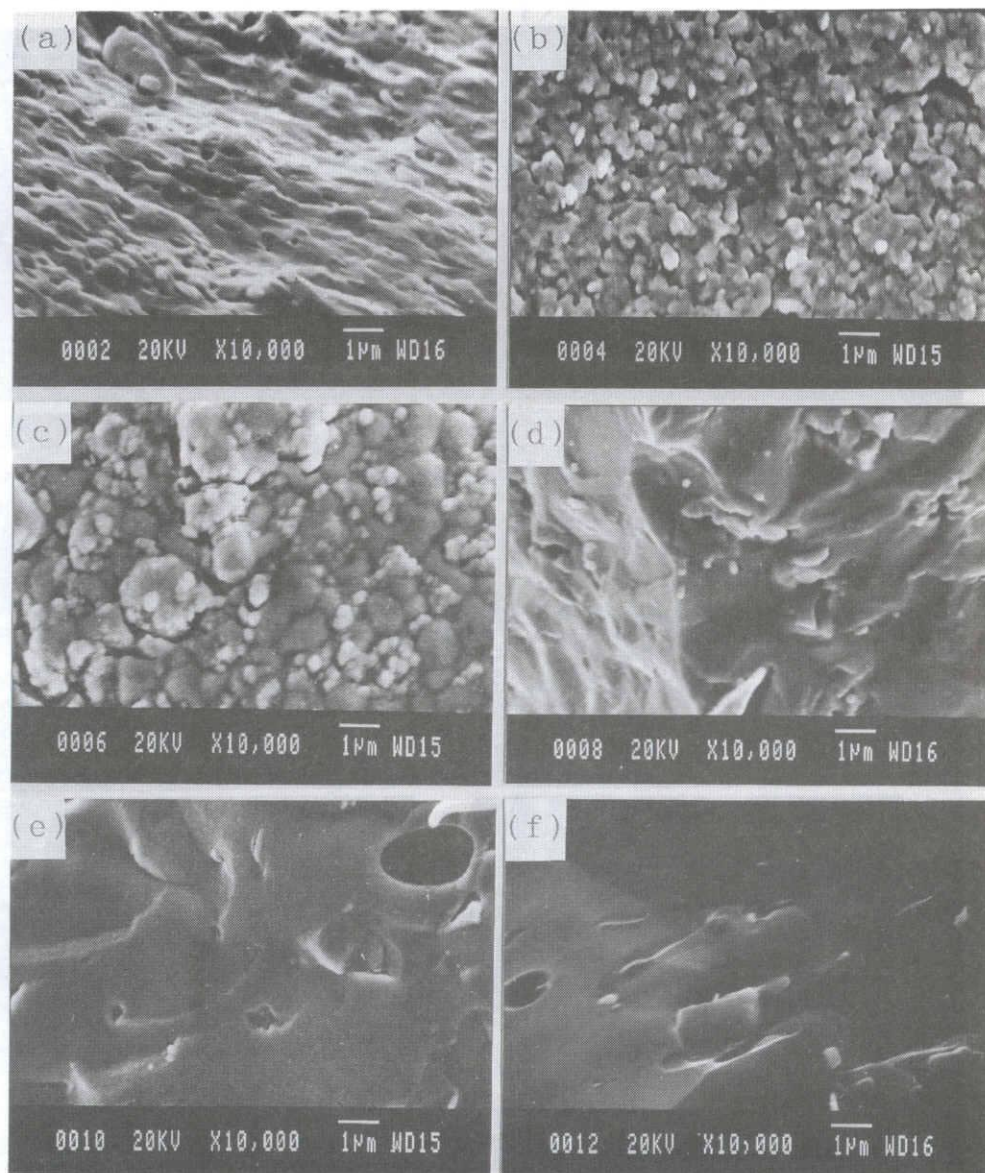


写真6-2 1200℃で6時間焼結した $\text{Zn}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) のSEM像 ((a)  $X=0$ 、(b)  $X=0.1$ 、(c)  $X=0.2$ 、(d)  $X=0.3$ 、(e)  $X=0.4$ 、(f)  $X=0.5$ )



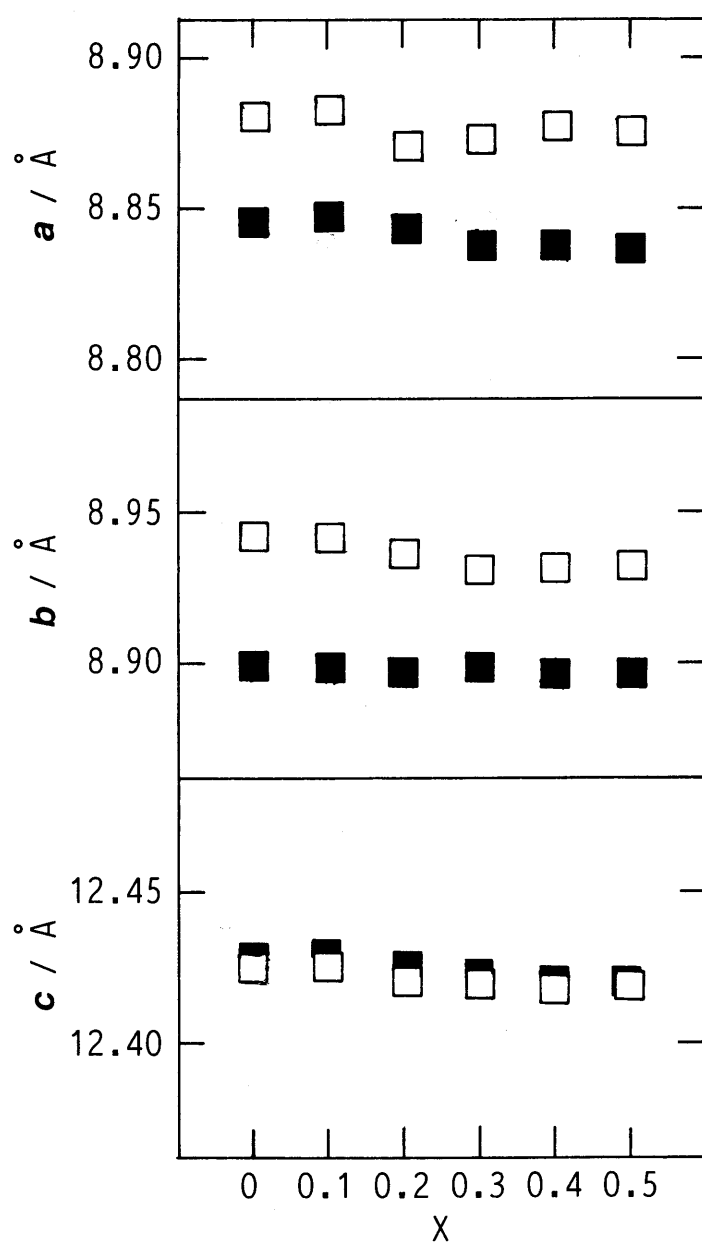


図6-1  $\text{Mg}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) (■)および $\text{Zn}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) (□)のケイ素置換に伴う格子定数の変化

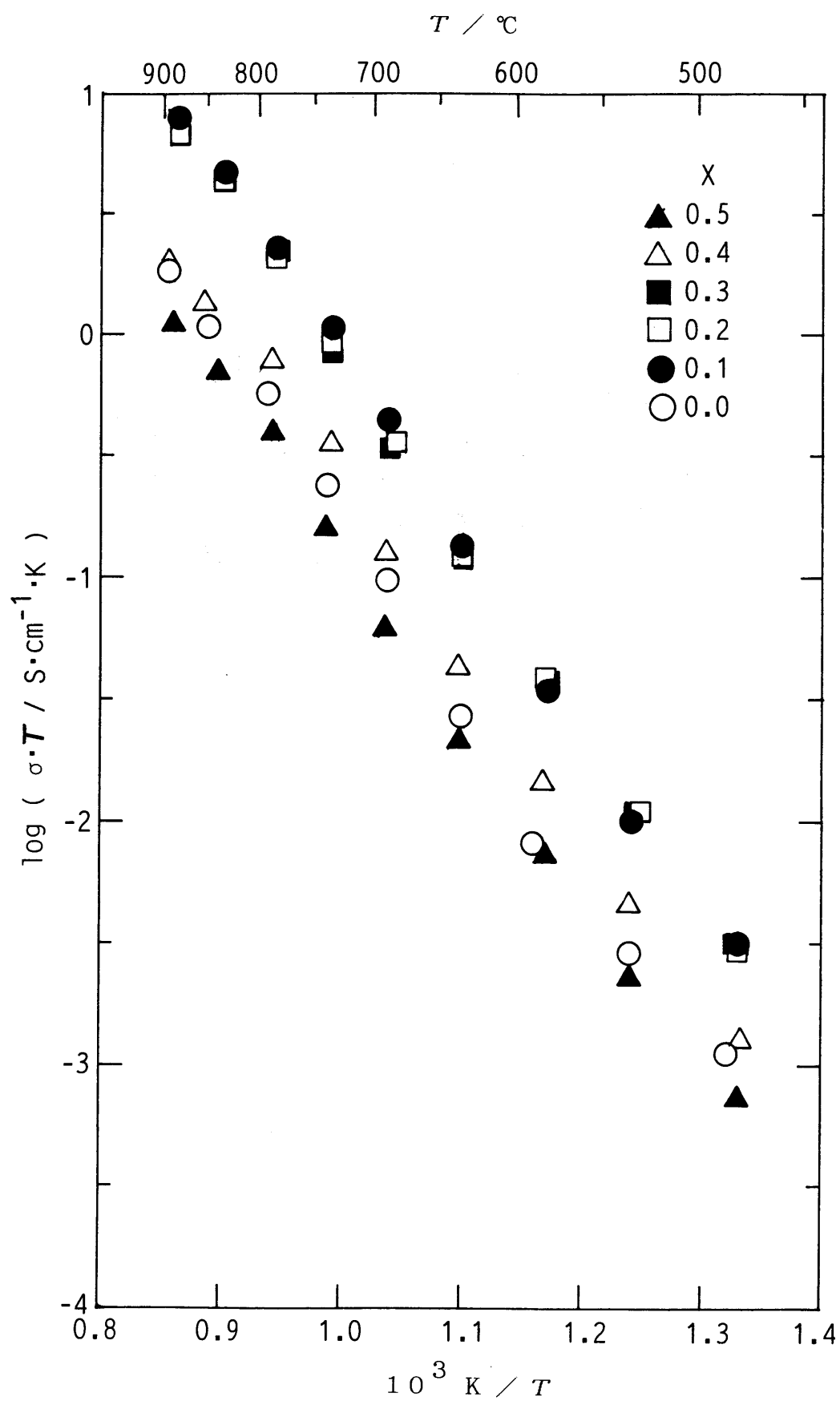


図6-2 1200 °C 6時間焼結の  $\text{Mg}_{1+x/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{24}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の導電率のアレニウスプロット

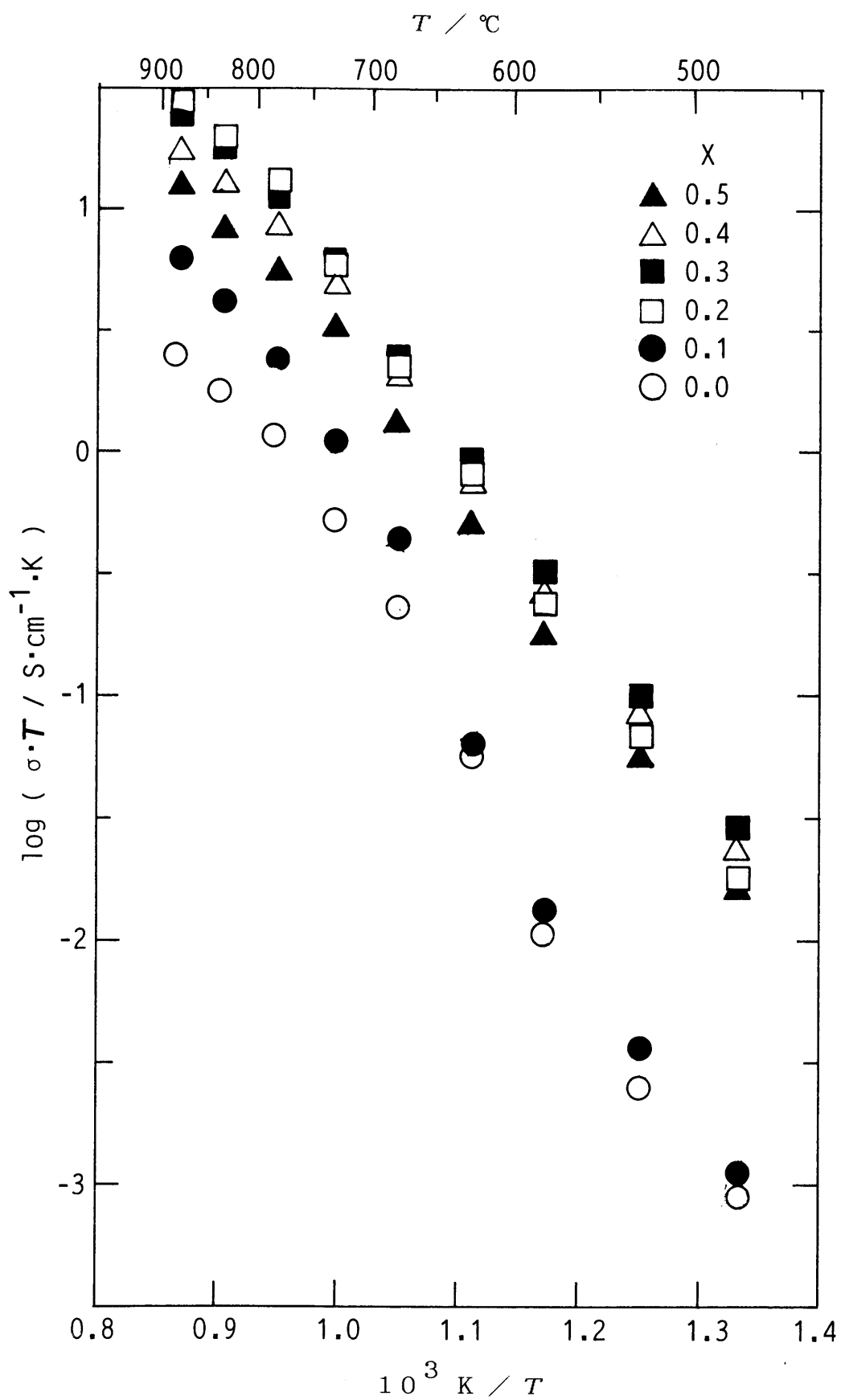


図6-3 1200℃6時間焼結の $\text{Zn}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ )の導電率のアレニウスプロット

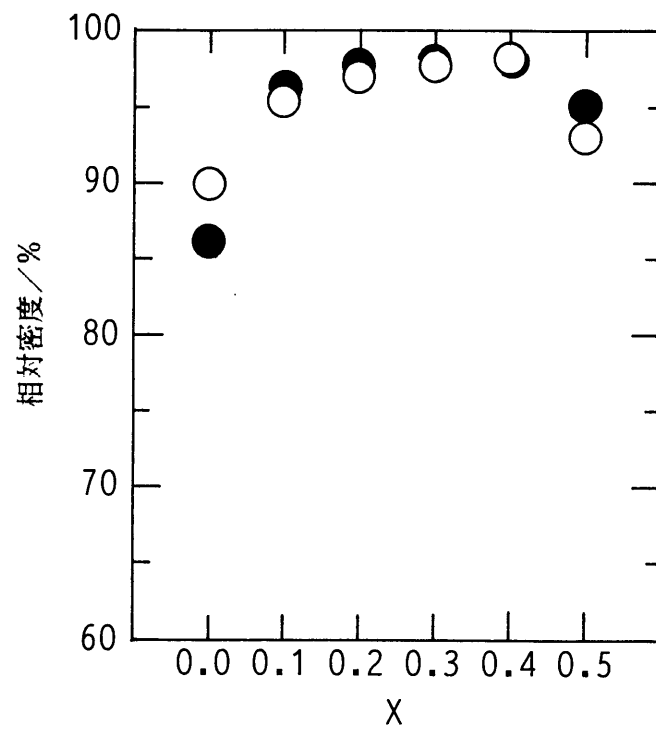


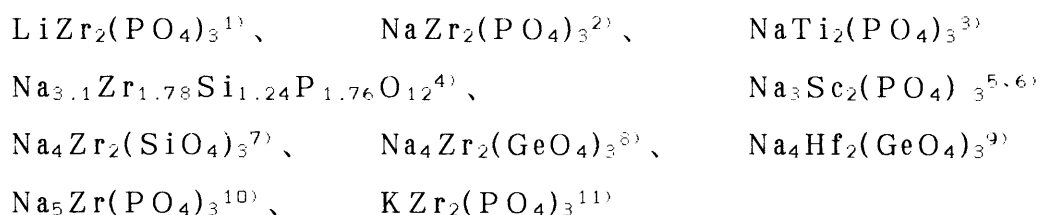
図 6-4 1200 °C 6 時間焼結の  $\text{Mg}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) (○) および  $\text{Zn}_{1+X/2}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) (●) のケイ素置換に伴う相対密度の変化

## 第7章 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 固体電解質の単結晶X線構造解析

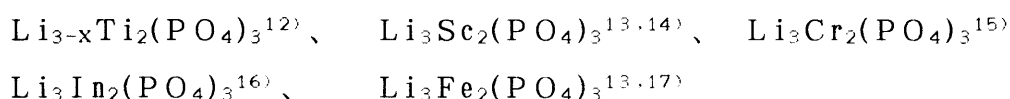
### 7.1 緒言

これまでに200種類以上のリン酸ジルコニウム系固体電解質が報告されている。しかし、その中で単結晶構造解析が行われているのは、以下に示す17種類の化合物についてであり、いずれもLi、NaおよびK化合物である。

#### ナシコン型構造



#### $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造



#### NGSナシコン型



この章では、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  型固体電解質におけるゲストカチオンの占有サイト等に関する知見を得るため、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造の  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$  について単結晶X線構造解析を行う。

### 7.2 実験方法

#### 7.2.1 単結晶の作製方法

単結晶の作製は、以下に述べるフラックス法で行った。表7-1に示す様な割合で、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、五酸化ニリンおよび酸化ホウ素を秤り取り、アルミナ乳棒・乳鉢で15分ほど混合した後、混合物を白金坩堝に入れた。その後、サイリスタ制御の電気炉中、図7-1のような温度プログラムに従い、1100~1350℃から800℃まで、3~5℃/時で徐冷を行い、結晶を成長させた。室温まで冷却した後、炉から坩堝を取り出し、沸騰水ならびに熱希塩酸で溶解処理を行い、単結晶をフラックスから取り出した。

〔試薬〕

酸化亜鉛（特級）	ZnO	ナカライテスク(株)製
酸化ジルコニウム（99.9%）	ZrO <sub>2</sub>	キシダ化学(株)製
五酸化ニリン（特級）	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ナカライテスク(株)製
酸化ホウ素（特級）	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ナカライテスク(株)製

〔装置・器具〕

白金坩堝（25 ml）	石福金属興業(株)製
電気炉	自作管状炉
温調器 EC-5600	大倉電気(株)製

## 7. 2. 2 単結晶X線構造解析

X線回折強度は、グラフアイトで単色化されたMo- $K\alpha$ 線( $\lambda=0.71073$  Å)を用い、Enraf-Nonius CAD-4 四軸型単結晶自動X線回折装置によって測定した。

単位胞パラメーターは、 $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  の独立な25個の反射を精密化することによって決定した。回折データの消滅則 ( $h0l$  に対して  $h+l=2n+1$ 、 $0k0$  に対して  $k=2n+1$ ) より、結晶系、空間群を単斜晶系、 $P2_1/n$ と決定した。全ての反射について、Lorentzおよび偏光効果による減衰の補正を行った。

構造は重原子法により解き、精密化は完全対角化最小自乗法によって行った。Zn<sup>2+</sup>イオンの位置については2カ所が見られ、占有率についても精密化を行った。吸収補正は等方性温度因子を用いた精密化を行った後、DIFABS (Walker and Stuart, 1983)(0.82–1.20)により行った。最後に異方性温度因子を仮定し、精密化を行った。最終 $R$ 値は、 $R=0.1038$ 、 $R_w=0.1524$ であった。最終 $R$ 値がこれ以上良くならないのは、導電性結晶においてよく見出される超格子や散漫散乱によるものと考えられる。なお、 $R$ および $R_w$ は以下に示す(7-1)および(7-2)式を用いて計算した。

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad (7-1)$$

$$R_w = \frac{\sum \text{weight} ||F_o| - |F_c||}{\sum \text{weight} |F_o|^2} \quad (7-2)$$

全ての計算は、Micro VAX II コンピューター上で、Enraf-Nonius MOLEN コンピュータープログラム (Frenz, 1985) を用いて行った。

### 7. 2. 3 X線光電子スペクトル (XPS)

結晶構造中で  $Zn^{2+}$  イオンの占有するサイトを明らかにするため、Znの結合エネルギーを、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) により調べた。試料には、3.2.1に述べた方法で合成した  $ZnZr_4(PO_4)_6$  多結晶焼結体 (1100 °C、24時間焼結) を用いた。焼結体を XPS 装置内 (高真空) で割り、破断面の分析を行った。

[装置]

光電子分光分析装置	SSI 社製	SSX 100
-----------	--------	---------

## 7. 3 結果

### 7. 3. 1 単結晶の作製条件

表 7-1 に示した作製条件の内、 $ZnZr_4(PO_4)_6$  の比較的大きな単結晶を得ることが出来たのは、試料 3 および 10 の条件であった。化学量論比および Zn1.5 倍量で合成した試料 1 および 4 では、副生成物に  $Zr_2O(PO_4)_2$  が生じた。最高温度 1250 °C で保持した試料 5 および 6、そして Zn3 倍量の試料 2 では、副生成物として  $ZrP_2O_7$  が生じた。また、フラックスのホウ素量が多い試料 8 および 9 では、 $ZnZr_4(PO_4)_6$  の微細結晶が生じた。

### 7. 3. 2 $ZnZr_4(PO_4)_6$ の結晶構造

結晶構造解析の実験データを表 7-2 に、最終的な位置パラメーターを表 7-3 に示す。また、表 7-4 に Zr、Zn および P 周りの結合距離と結合角を示す。図 7-2 に  $ZnZr_4(PO_4)_6$  の結晶構造の ORTEP 図を示す。骨格構造の原子配列は、1.2.1(b) で述べた  $\beta$  硫酸鉄(III)型構造のそれと同じであり、 $ZrO_6$  八面体と  $PO_4$  四面体の頂点共有によって出来ていることが明らかとなった。1つの  $ZrO_6$  八面体周りには 6 個の  $PO_4$  四面体が、1つの  $PO_4$  四面体の周りには 4 個の  $ZrO_6$  八面体が存在している。図 7-1 の中に基本ユニットである  $Zr_2P_3O_{18}$  (ランタン) ユニットの影をつけて示した。“ランタン” ユニットのスタッキングの仕方は、図 1-2(b) に示したものと一致し、交互に並んでいること

が分かる。また表7-4(1)から、Zr-Oの結合距離は2.00~2.09 Å、O-Zr-Oの結合角は $90^\circ \pm 5^\circ$  および $180^\circ \pm 5^\circ$  であり、ZrO<sub>6</sub>はほぼ正八面体をしている。さらに表7-4(3)から、P-Oの結合距離は1.52~1.60 Å、O-P-Oの結合角は $109^\circ \pm 4^\circ$  であり、PO<sub>4</sub>もまたほぼ正四面体をしていることが分かる。

図7-2に大きな白丸で示したZn<sup>2+</sup>は、β硫酸鉄(Ⅲ)型骨格の隙間に存在し、5つの酸素によって囲まれている。表7-4(2)のZn-O結合距離を見ると、Zn1では、Zn1-O1、Zn1-O5、Zn1-O8、Zn1-O11の4つの結合距離が2.08~2.23 Åと短く、Zn1-O5aのそのみが2.97 Åとかなり長い。また、O5aを除いた結合角を見た場合、いずれの結合角も正四面体の $109.5^\circ$  からかなり離れており、かなり歪んだ四面体を形成していることが分かる。Zn2の場合も同様に、5つのZn2-O結合の内4つが短く(2.10~2.32 Å)、1つが長い(2.89 Å)。O9aを除いた結合角も $109.5^\circ$  から大きくずれており、歪んだ四面体を形成していることが分かる。これら2つのサイトをZn<sup>2+</sup>イオンが占める割合は、各サイトの精密化された占有率の値0.326および0.167より、約2:1であることが分かった。

図7-3にZnZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>のXPSの結果を示す。Zn<sub>3p</sub>電子のスペクトルには83.6 eVと86.7 eVに2つのピークが見られ、その面積比は約2:1である。これは上述の占有率の値と一致しており、Zn<sup>2+</sup>イオンが2つの異なるサイトZn1、Zn2に2:1の割合で存在することを裏付けるものである。

#### 7. 4 考察

単結晶X線構造解析により、ZnZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>は確かにβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとることが明らかになった。そして、Zr<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>18</sub>の“ランタン”ユニットから成る骨格構造の隙間の2つのサイトにZn<sup>2+</sup>イオンが約2:1の割合で分布することが分かった。

これまでに単結晶構造解析の報告がある、β硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとるリン酸ジルコニウム系化合物は、7.1に記したように、いずれもLi<sub>3</sub>M<sup>Ⅲ</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M<sup>Ⅲ</sup>=Ti、Sc、Cr、In、Fe)の組成式で表される化合物である。よって、これらの化合物のゲストカチオンの数は、〔M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>〕<sup>n-</sup>当りで比較した場合、ZnZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>の6倍量になる。このように、ゲストカチオンの数が大きく異なるため、Li<sub>3</sub>M<sup>Ⅲ</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>で報告されている導電機構をそのままZnZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>に当てはめて議論することは出来ないが、Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>-



( $\text{PO}_4$ )<sub>3</sub>の $\text{Li}^+$ イオンの位置パラメーター<sup>13,17)</sup>を $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の $\text{Zn}^{2+}$ イオンのそれと比較した結果、興味深い関係が見出された(表7-5参照)。

1.2.1に記したように、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ は温度により $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3つの結晶相を有する。低温の $\alpha$ 相では $\text{Li}^+$ イオンは半数のM1、M2およびM3サイトを完全に(100%ずつ)占有する。温度が高くなるにつれ、M3サイトの $\text{Li}$ イオンは4配位のM1sサイト(M1の対称サイト)に移動して $\beta$ 相となる。さらに温度が高くなると、M2サイトに存在していた $\text{Li}$ イオンが( $P2_1/n$ 表示で)  $a$ 軸方向に移動し、M2およびM3サイトを平均的に(25%ずつ)占有するようになる( $\gamma$ 相)(図1-2(c)参照)。表7-5より、Zn1およびZn2の位置パラメーターは、これら3つの相の中で、 $\beta$ 相のLi1sおよびLi1のそれにほぼ一致することが分かる(Znの位置パラメーターX、Y、Zに対して、それぞれ $1-X$ 、 $1-Y$ 、 $1-Z$ の対称操作を行うとLiのそれにほぼ一致する)。このことから、第3章で見出された $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の670℃付近での相転移は、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の $\beta$ 相から $\gamma$ 相への転移に相当することが推測される。この秩序-無秩序転移を経ることにより、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の骨格構造内の $\text{Zn}^{2+}$ イオンは、さらに多くのサイトに平均的に分布するようになり、高イオン導電状態が実現するものと考えられる。

## 7.5 結論

$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 固体電解質の単結晶X線構造解析を行った結果、以下のような結論を得た。

$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ は確かに $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとり、 $\text{Zn}^{2+}$ イオンは $\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$ の“ランタン”ユニットから成る骨格構造の隙間の2つのサイト(Zn1、Zn2)に、約2:1の割合で存在する。

このZn1、Zn2の2つのサイトは酸素5配位のサイトであり、5個の酸素原子の内4個がZnから約2.1~2.3 Åの距離に存在し、かなり歪んだ四面体を形成している。またこの2つのサイトは、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の $\beta$ 相におけるLi1sとLi1に相当する。

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 転移からの類推により、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ の670℃付近での相転移もやはり秩序-無秩序転移であり、この転移を経ることにより、 $\text{Zn}^{2+}$ イオンはより多くのサイトに分布するようになり、高イオン導電状態に至ると考えられる。

## 7. 6 参考文献

- 1) D. Petit, Ph. Colombar, G. Collin, and J.P. Boilot, *Mat. Res. Bull.*, 21, 365 (1986).
- 2) L. Hagman and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1822 (1968).
- 3) Y.A. Ivanov, E.L. Belokoueva, Y.K.E-Tismenko, M.A. Simonov, and A.N.V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, 25, 420 (1980).
- 4) H. Kohler, H. Schulz, and O. Melnikov, *Mat. Res. Bull.*, 18, 1143 (1983).
- 5) B.I. Lazoryak, V.B. Kalinin, S.Y. Stefanovich, and V.A. Efremov, *Sov. Phys. Dokl.*, 25, 67 (1980).
- 6) S. Susman, C.J. Delbecq, and T.O. Brun, *Solid State Ionics*, 9/10, 839 (1983).
- 7) D. Tran Qui, J.J. Capponi, J.C. Joubert, and R.D. Shannon, *J. Solid State Chem.*, 39, 219 (1981).
- 8) R.G. Sizova, V.A. Blinov, V.A. Kuznetsov, A.A. Voronkov, V.V. Ilyukhin, and A.N.V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, 23, 103 (1978).
- 9) G.D. Ilyushin, L.N. Dem'yanets, and L.L. Vistin, *ibid.*, 30, 909 (1985).
- 10) B.V. Merinov, B.A. Maksimov, and A.N.V. Belov, *ibid.*, 25, 885 (1980).
- 11) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, and D. Anderson, *Z. Kristallogr.*, 130, 148 (1969).
- 12) S. Wang and S.H. Hwu, *J. Solid State Chem.*, 90, 377 (1991).
- 13) I.P. Kondratyuk, M.I. Sirota, B.A. Maksimov, L.A. Muradyan, and I. Simonov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 31, 287 (1986).
- 14) E.A. Genkina, L.A. Muradyan, and B.A. Maksimov, *ibid.*, 31, 350 (1986).
- 15) E.A. Genkina, B.A. Maksimov, S.E. Sigarev, and I.A. Verin, *ibid.*, 36, 352 (1991).
- 16) D. Tran Qui and S. Hamdoun, *Acta Crystallogr.*, C43, 397 (1987).
- 17) I.A. Verin, E.A. Genkina, B.A. Maksimov, L.A. Muradyan, and M.I. Sirota, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 30, 394 (1985).

- 18) B.V. Merinov, B.A. Maksimov, and A.N.V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.*, 25, 885 (1980).
- 19) B.A. Maksimov and A.N.V. Belov, *ibid.*, 26, 1026 (1981).
- 20) B.V. Merinov, B.A. Maksimov, and M.I. Sirota, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 31, 143 (1986).

表 7-1  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$  の単結晶の作製条件

試料 番号	出発物質質量 / g				量論比	温度条件 (保持温度、保持時間) (冷却速度)
	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	0.407	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(化学量論比)	1200 °C、24時間 5 °C/時
2	1.221	2.464	6.387	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn、P 3倍)	1200 °C、24時間 5 °C/時
3	0.488	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn 1.2倍)	1200 °C、24時間 5 °C/時
4	0.610	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn 1.5倍)	1200 °C、24時間 5 °C/時
5	0.488	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn 1.2倍)	1250 °C、24時間 5 °C/時
6	0.488	2.464	2.129	6.264	(Zn1.2倍、B 9倍)	1250 °C、24時間 5 °C/時
7	0.488	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn 1.2倍)	1200 °C、24時間 120 °C/時
8	0.488	2.464	2.129	6.264	(Zn1.2倍、B 9倍)	1200 °C、24時間 3 °C/時
9	0.488	2.464	2.129	8.352	(Zn1.2倍、B 12倍)	1200 °C、24時間 3 °C/時
10	0.488	2.464	2.129	4.176 <sup>a)</sup>	(Zn1.2倍)	1200 °C、72時間 3 °C/時

a) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量はZrO<sub>6</sub>の6倍量

表 7-2 結晶および構造精密化データ

組成式	$\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
式量	1000.88
結晶系	単斜晶系
空間群	$P2_1/n$
$a(\text{\AA})$	8.8435(2)
$b(\text{\AA})$	8.9598(1)
$c(\text{\AA})$	12.3974(2)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90.310(2)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{\AA}^3)$	982.13
$Z$	4
$F(000)$	944
$D_{\text{calc}}(\text{g/cm}^3)$	3.384
$\lambda(\text{\AA})$	0.71073 (Mo- $K\alpha$ )
$\mu(\text{cm}^{-1})$	38.6
結晶の大きさ(mm)	$0.1 \times 0.2 \times 0.2$
$2\theta$ 範囲	$2^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$
走査幅	$0.70 + 0.35 \tan \theta$
走査タイプ	$\omega - 2\theta$
走査速度( $^{\circ} \text{min}^{-1}$ ) in $\omega$	4-12
標準反射	3
$h, k, l$ の範囲	$0 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$
全データ数	1176
精密化に用いたデータ数 ( $ I_0  > 3\sigma I_0 $ )	1089
$R; R_w$	0.1038、0.1524
$S$	4.38

表 7-3 原子座標および等価等方性温度因子

原子	$X$	$Y$	$Z$	$B/\text{\AA}^2$
Zr 1	0.7516(4)	0.4677(5)	0.6176(3)	0.55(3)
Zr 2	0.7527(4)	1.0385(5)	0.3870(3)	1.61(6)
Zn 1	0.710(2)	0.716(2)	0.322(1)	1.3(3)
Zn 2	0.709(3)	0.777(3)	0.678(2)	0.8(4)
P 1	0.967(1)	0.750(1)	0.4981(7)	0.7(2)
P 2	0.392(1)	0.608(1)	0.6460(6)	0.7(2)
P 3	0.894(1)	0.613(1)	0.8543(6)	0.7(2)
O 1	0.859(3)	0.844(3)	0.426(2)	2.1(6)
O 2	1.059(3)	0.847(3)	0.575(2)	2.4(6)
O 3	0.872(3)	0.644(3)	0.568(2)	2.1(6)
O 4	0.936(3)	0.338(3)	0.575(2)	1.8(6)
O 5	0.328(3)	0.498(3)	0.737(2)	1.1(5)
O 6	0.561(3)	0.597(3)	0.651(2)	1.8(6)
O 7	0.661(3)	0.432(3)	0.467(2)	2.0(6)
O 8	0.345(3)	0.765(4)	0.671(2)	2.2(6)
O 9	0.825(3)	0.505(3)	0.772(2)	0.9(5)
O10	0.836(3)	0.577(3)	0.962(2)	2.6(7)
O11	1.069(3)	0.590(3)	0.846(2)	1.1(5)
O12	0.643(3)	0.276(3)	0.674(2)	1.8(6)

表 7-4 (1) Zr 周りの原子間距離(Å)と結合角(°)

Zr1-O3	2.00(3)		
O4	2.07(3)		
O6	2.09(3)		
O7	2.05(2)		
O9	2.05(2)		
O12	2.09(3)		
O3-Zr1-O4	87.(1)	O3-Zr1-O6	93.(1)
-O7	93.(1)	-O9	90.(1)
-O12	175.(1)	O4-Zr1-O6	176.(1)
O4-Zr1-O7	89.(1)	-O9	95.(1)
-O12	89.(1)	O6-Zr1-O7	88.(1)
O6-Zr1-O9	89.(1)	-O12	91.(1)
O7-Zr1-O9	176.(1)	O7-Zr1-O12	90.(1)
O9-Zr1-O12	88.(1)		
Zr2-O1	2.04(3)		
-O2	2.01(3)		
-O5	2.01(2)		
-O8	2.09(3)		
-O10	2.06(3)		
-O11	2.05(2)		
O1-Zr2-O2	90.(1)	O1-Zr2-O5	86.(1)
-O8	173.(1)	-O10	96.(1)
-O11	87.(1)	O2-Zr2-O5	91.(1)
O2-Zr2-O8	90.(1)	-O10	91.(1)
-O11	176.(1)	O5-Zr2-O8	88.(1)
O5-Zr2-O10	177.(1)	-O11	87.(9)
O8-Zr2-O10	91.(1)	O8-Zr2-O11	94.(1)
O10-Zr2-O12	91.(1)		

表7-4(2) Zn周りの原子間距離(Å)と結合角(°)

Zn1-O1	2.17(3)		
O5	2.08(3)		
O5 a	2.96(3)		
O8	2.23(3)		
O11	2.16(3)		
O1-Zn1-O5	143.(1)	O1-Zn1-O5 a	63.(1)
-O8	98.(1)	-O11	81.(1)
O5-Zn1-O5 a	137.(1)	O5-Zn1-O8	82.(1)
-O11	134.(1)	O5 a-Zn1-O8	56.(1)
O5 a-Zn1-O11	64.(1)	O8-Zn1-O11	111.(1)
Zn2-O3	2.32(4)		
-O6	2.10(4)		
-O9	2.89(4)		
-O9 a	2.16(4)		
-O12	2.25(3)		
O3-Zn2-O6	84.(1)	O3-Zn2-O9	65.4(8)
-O9 a	138.1(8)	-O12	96.7(9)
O6-Zn2-O9	69.(1)	O6-Zn2-O9 a	133.(2)
-O12	119.(2)	O9-Zn2-O9 a	137.(1)
O9-Zn2-O12	58.(1)	O9 a-Zn2-O12	81.(1)



表7-4(3) P周りの原子間距離(Å)と結合角(°)

P 1 - O 1	1.55(3)		
O 2	1.52(3)		
O 3	1.54(3)		
O 4	1.48(3)		
O 1 - P 1 - O 2	112.(1)	O 1 - P 1 - O 3	109.(1)
- O 4	107.(1)	O 2 - P 1 - O 3	107.(1)
O 2 - P 1 - O 4	112.(1)	O 3 - P 1 - O 4	110.(1)
P 2 - O 5	1.60(3)		
- O 6	1.50(3)		
- O 7	1.52(2)		
- O 8	1.50(3)		
O 5 - P 2 - O 6	107.(1)	O 5 - P 2 - O 7	113.(1)
- O 8	109.(1)	O 6 - P 2 - O 7	109.(1)
O 6 - P 2 - O 8	109.(1)	O 7 - P 2 - O 8	109.(1)
P 3 - O 9	1.53(3)		
- O 10	1.47(3)		
- O 11	1.57(3)		
- O 12	1.54(3)		
O 9 - P 3 - O 10	109.(1)	O 9 - P 3 - O 11	105.(1)
- O 12	111.(1)	O 10 - P 3 - O 11	112.(1)
O 10 - P 3 - O 12	110.(2)	O 11 - P 3 - O 12	109.(2)

表7-5  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ のゲストカチオンの  
位置パラメーターの比較

化合物		$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B/\text{\AA}^2$
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{a)}}$					
(α相) 293 K	Li 1	0.276(2)	0.322(1)	0.295(2)	1.5(2)
	Li 2	0.421(2)	0.193(1)	0.577(2)	2.4(3)
	Li 3	0.297(2)	0.241(2)	0.912(2)	4.1(4)
(β相) 513 K	Li 1	0.278(2)	0.324(1)	0.300(2)	4.8(9)
	Li 2	0.426(3)	0.204(2)	0.577(3)	10.2(13)
	Li 1 s	0.282(3)	0.176(2)	0.781(2)	8.5(9)
(γ相) 578 K	Li 1	0.281(2)	0.324(1)	0.289(2)	4.2(4)
	Li 2	0.413(4)	0.296(5)	0.075(4)	3.4(5)
	Li 3	0.304(5)	0.230(4)	0.451(5)	7.1(9)
$\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$					
298 K	Zn 1	0.710(2)	0.716(2)	0.322(1)	1.3(3)
	Zn 2	0.709(3)	0.777(3)	0.678(2)	0.8(4)

a) 文献13、17

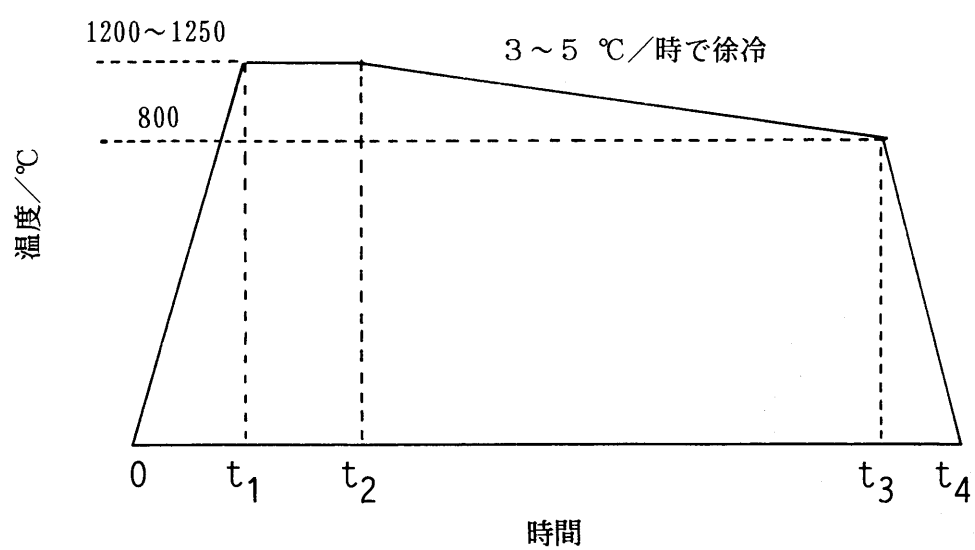


図 7-1  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$  単結晶作製時の昇降温プログラム

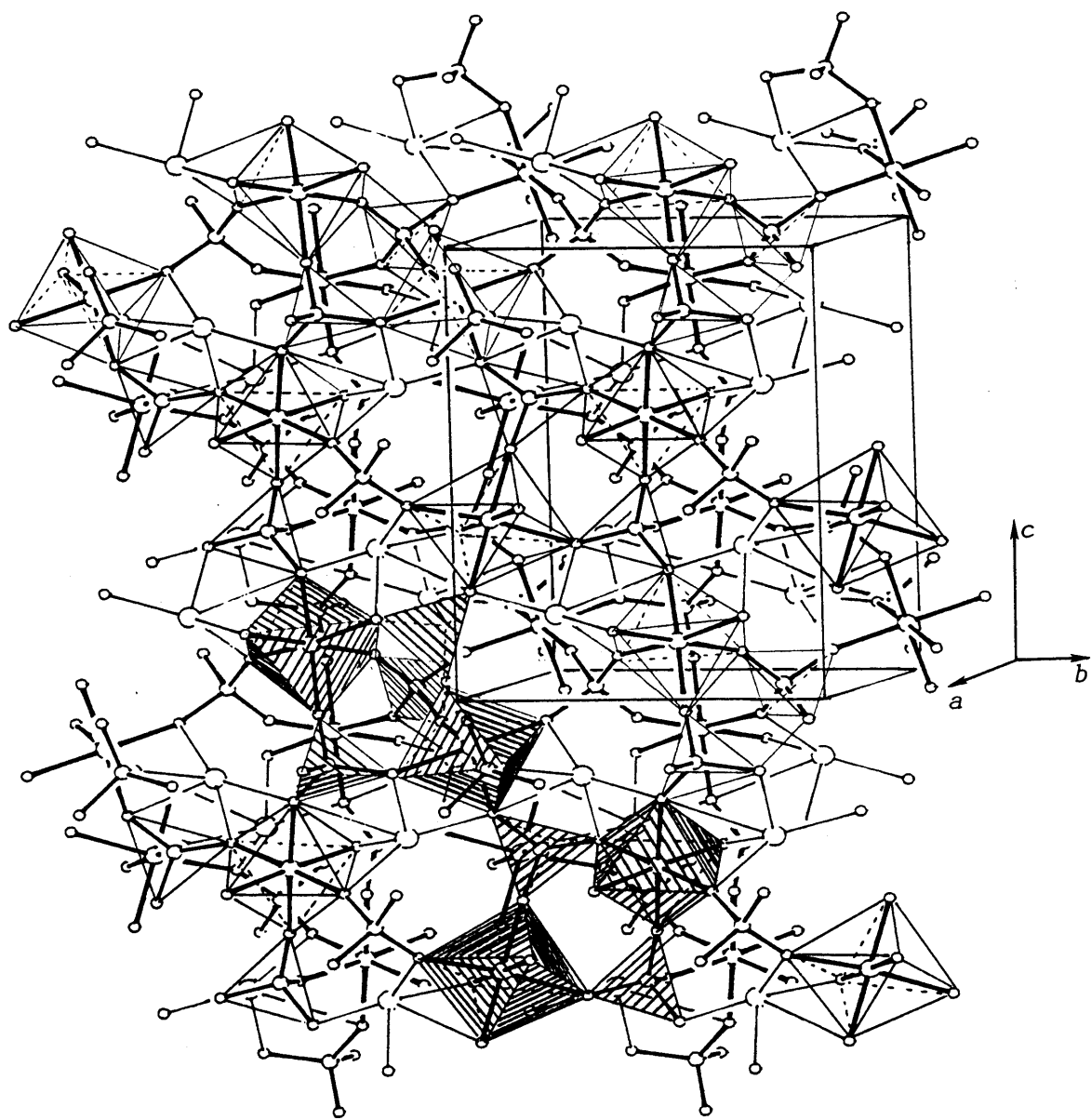


図7-2  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ のORTEP図

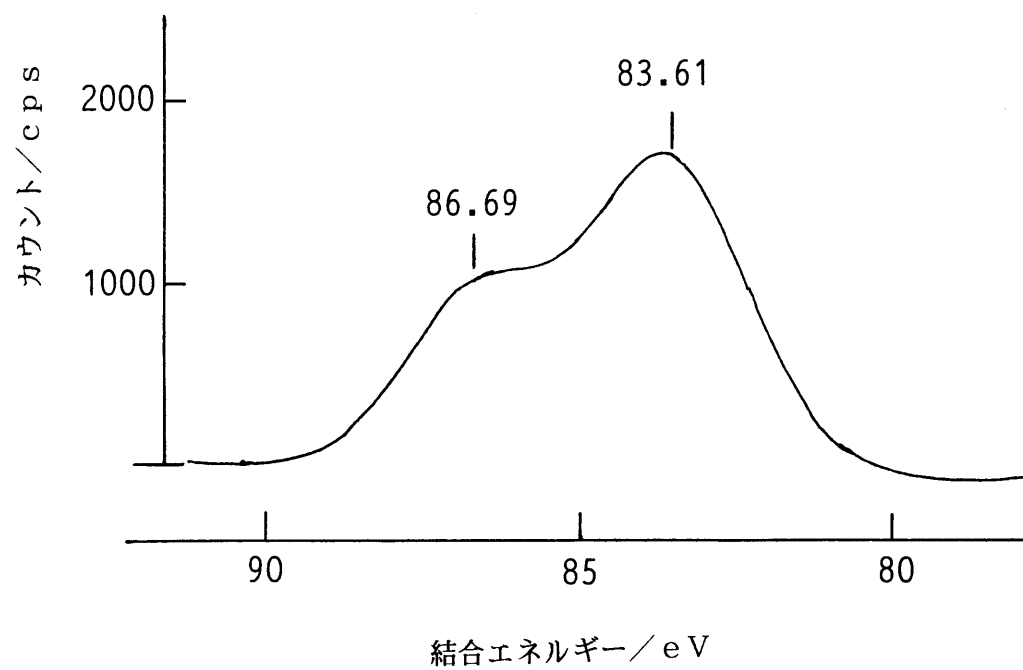


図7-3  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ のXPS- $\text{Zn}_{3p}$ スペクトル

## 第8章 リン酸ジルコニウム系固体電解質の導電機構

### 8.1 緒言

第2章から第6章にかけて、 $M^I Zr_2(PO_4)_3$ 型、 $M^{II} Zr_4(PO_4)_6$ 型、 $M^{III} Zr_6(PO_4)_9$ 型および $M_{1+x} Zr_2 P_{3-x} Si_x O_{12}$ 型固体電解質の導電機構と結晶構造の間の関係について、現象論的に検討を行った。また、第7章では $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の $Zr_2 Zr_4(PO_4)_6$ の単結晶X線構造解析を行い、ゲストカチオンの占有するサイト等を明らかにした。この章では、リン酸ジルコニウム系固体電解質の結晶構造と導電機構の関係をさらに詳細に検討するため、Almondらによって導入された導電率の周波数分散解析<sup>1,2)</sup>を適用し、イオン導電に関与する可動イオンの濃度およびホッピング速度を推定する。さらに、第2章から第7章で得られた知見に基づき、導電機構とゲストカチオンの種類および構造との関係を総合的に解明し、固体電解質を合成する際の指針を示す。

### 8.2 周波数分散解析

#### 8.2.1 解析方法

##### (1) 理論

第2章から第7章で検討を行った、ナシコン型（または $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型）構造をとるリン酸ジルコニウム系固体電解質の導電機構は、可動イオンが電場の作用を受け、あるサイトから別のサイトへホッピングするというホッピングモデルで記述出来るものと考えられる。このようなホッピングモデルで記述可能な結晶性イオン導電体の直流導電率 ( $\sigma(0)$ ) は、ランダムウォーク理論<sup>3)</sup>で得られる(8-1)式で表すことが出来る。

$$\sigma(0) = K \omega_P = (N e^2 a^2 / (k T)) \gamma c (1 - c) \omega_P \quad (8-1)$$

$K$  : 定数

$N$  : 単位体積当りの等価サイト数 [個・ $m^{-3}$ ]

$e$  : 電荷量 [C・個<sup>-1</sup>]

$a$  : ホッピング距離 [m]

$k$  : ボルツマン定数 [ $1.380662 \times 10^{-23}$  J・K<sup>-1</sup>]

$T$  : 絶対温度 [K]

$\gamma$  : 幾何因子 [—]

$c$  : 等価サイト上の可動イオンの濃度 (割合) [—]

$\omega_P$ : イオンのホッピング速度 [Hz]

ここで、ホッピング速度 ( $\omega_P$ ) は熱活性であり、(8-2)式で表される。

$$\begin{aligned}\omega_P &= \omega_0 \exp(-\Delta G/(kT)) \\ &= \omega_0 \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/(kT)) \\ &= \omega_e \exp(-\Delta H/(RT))\end{aligned}\quad (8-2)$$

$\omega_0$ : イオンの格子サイトにおける振動数 [ $\approx 10^{12}$  Hz]

$\Delta G$ : ホッピング過程のギブス自由エネルギー [J]

$\Delta S$ : ホッピング過程のエントロピー [ $J \cdot K^{-1}$ ]

$\Delta H$ : ホッピング過程のエントルピー [J]

$\omega_e$ : (エントロピー項を含む) 有効な試行回数 (=effective attempt frequency) [Hz]

また、可動イオンの濃度 (割合) ( $c$ ) が温度に依存する場合、(8-1)式の濃度項は(8-3)式のようになる。

$$\begin{aligned}c &= c_0 \exp(-\Delta G_c/(kT)) \\ &= c_0 \exp(\Delta S_c/k) \exp(-\Delta H_c/(kT)) \\ &= c_e \exp(-\Delta H_c/(kT))\end{aligned}\quad (8-3)$$

$c_0$ : 全可動イオンの濃度 (割合) [-]

$\Delta G_c$ : 可動イオン生成のためのギブス自由エネルギー [J]

$\Delta S_c$ : 可動イオン生成のためのエントロピー [ $J \cdot K^{-1}$ ]

$\Delta H_c$ : 可動イオン生成のためのエントルピー [J]

$c_e$ : 有効無限温度キャリアーの濃度 (割合) [-]

一方、ホッピングキャリアーを有する物質の誘電損失( $\chi''$ )については、一般に(8-4)式のユニバーサル則<sup>4)</sup>が成立することが知られており、

$$\chi''(\omega) = \sigma(\omega)/(\epsilon_0 \omega) \propto (\omega/\omega_P)^{n_1-1} + (\omega/\omega_P)^{n_2-1} \quad (8-4)$$

$\chi''(\omega)$ : 誘電損失 ( $=\tan \delta$ ) [-]

$\sigma(\omega)$ : 周波数 $\omega$ における導電率 [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$\varepsilon_0$ : 自由空間での誘電率 [ $8.854 \times 10^{12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

$\omega$ : 周波数 [Hz]

$\omega_P$ : 特性周波数 [Hz]

$n_1, n_2$ : 定数

ここで、 $\log(\omega)$ 対 $\log(\chi''(\omega))$ プロットの低周波部分の傾きが $-1$  (または $\log(\omega)$ 対 $\log(\sigma(\omega))$ プロットの低周波部分の傾きが $0$ ) の場合、 $n_1=0$ 、 $n_2=n$ となる<sup>4,6)</sup> ので(8-4)式は

$$\sigma(\omega) / (\varepsilon_0 \omega) \propto (\omega / \omega_P)^{-1} + (\omega / \omega_P)^{n-1} \quad (8-5)$$

となり、(8-5)式を変形すると(8-6)式のようになる。

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\propto \varepsilon_0 \omega_P + \varepsilon_0 \omega_P^{1-n} \omega^n \\ &= K \omega_P + K \omega_P^{1-n} \omega^n \\ &= \sigma(0) + A \omega^n \end{aligned} \quad (8-6)$$

$K$ : (8-1)式で定義される定数

$A, n$ : 定数

この(8-6)式の内最後の式は、ホッピング導電体のユニバーサル式<sup>5)</sup>である。

(8-6)式より、(8-7)式の関係が導かれる。

$$\frac{\sigma(0)}{A} = \frac{K \omega_P}{K \omega_P^{1-n}} = \omega_P^n \quad (8-7)$$

この式を変形すると(8-8)式が得られ、 $\sigma(0)$ 、 $A$ 、 $n$ が求まれば、ホッピング速度( $\omega_P$ )を求めることが出来る。

$$\omega_P = (\sigma(0) / A)^{1/n} \quad (8-8)$$

$\sigma(0)$ 、 $A$ 、 $n$ を求めるには、 $\log(\sigma(\omega))$ を $\log(\omega)$ に対してプロットし、最



小自乗法によりカーブフィッティングを行えばよい。

ホッピング速度 ( $\omega_P$ ) が求まれば、(8-1)に戻って可動イオン濃度 ( $N_C$ ) を求めることが出来る。

可動イオン濃度が温度に依存しない物質では、 $\omega_P$ のみが熱活性であり、 $\sigma(0)$ および $A$ の活性化エネルギーは、それぞれ $\Delta H$ および $(1-n)\Delta H$ となる。

可動イオン濃度もまた温度に依存する物質の場合には、 $K$ が熱的に活性化されるため、 $\sigma(0)$ および $A$ の活性化エネルギーは、それぞれ $\Delta H_c + \Delta H$ 、 $\Delta H_c + (1-n)\Delta H$ となる。

## (2) リン酸ジルコニウム系固体電解質への適用

上述の周波数分散解析を、リン酸ジルコニウム系固体電解質に適用するに当たっては、Almond ら<sup>1,6)</sup>、児守ら<sup>7)</sup>、斉藤ら<sup>8,9)</sup>の報告を参考にして、以下のように解析を進めた。

まず、複素インピーダンスのデータ(実測値)から $\sigma(\omega)$ (= $Y'$ )を導出する際には、固体電解質の気孔率およびイオン輸率を考慮し、次の(8-9)式を用いた(気孔率の補正には、2.4.2 に述べた補正式(2-4)を用いた)。

$$Y' = \frac{Z_r}{Z_r^2 + Z_i^2} \times \frac{L}{S} \times \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \times t_i \quad (8-9)$$

$Y'$  : アドミッタンスの実数成分 [ $S \cdot cm^{-1}$ ]

$Z_r$  : インピーダンスの実数成分 [ $\Omega$ ]、 $Z_i$  : インピーダンスの虚数成分 [ $\Omega$ ]

$L$  : 試料の厚さ [ $cm$ ]、 $S$  : 試料の断面積 [ $cm^2$ ]

$\varepsilon$  : 気孔率 [-]、 $t_i$  : イオン輸率 [-]

次に、(8-9)式により得られた $Y'$ の値を、 $\log(Y')$ 対 $\log(\omega)$ でプロットし、自作の非線形最小自乗プログラムにより曲線近似を行い、パラメーター $\sigma(0)$ 、 $A$ および $n$ を決定した。そして、(8-8)式を用いてホッピング速度( $\omega_P$ )を算出した。

可動イオン濃度の評価に当たっては、全ての化合物について、等価サイト数( $N$ )、ホッピング距離( $a$ )等が明らかでないため、(8-1)式の定数 $K$ の値を可動イオンの濃度の尺度として用いることとした<sup>6,10)</sup>。

$$\log(K) = \log(\sigma(0)) - \log(\omega_p) \quad (8-10)$$

## 8.2.2 解析結果

### (1) $M^I Z r_2(P O_4)_3$ ( $M^I Z P$ ) 型固体電解質

図8-1に、ナシコン型構造をとる $M^I Z P$  ( $M^I = Na, K, Rb$ および $Cs$ )の500℃におけるホッピング速度と可動イオン濃度の関係を示す。可動イオンが $Cs$  ( $1.81 \text{ \AA}^{11}$ ) から $Na$  ( $0.90 \text{ \AA}$ ) に変化すると、可動イオン濃度は約10倍に、ホッピング速度は約100倍になることが分かる。このことから、ナシコン骨格構造における可動イオンの大きさの変化に伴う導電率の変化は、主にホッピング速度の変化によることが分かる。

図8-2に、 $Li Z P$ のホッピング速度と可動イオン濃度の関係を示す(ナシコン型構造の試料については60℃から150℃のデータを、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の試料については100℃から200℃のデータを示す)。図8-2の温度範囲では、ナシコン型構造の試料は三方晶系 ( $R\bar{3}c$ : 高温相)、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の試料は単斜晶系 ( $P2_1/n$ : 低温相) である(第2章参照)。第2章および第5章で明らかになったように、相転移温度の違いにより、この温度範囲では、ナシコン型構造の試料の方が $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の試料よりも高い導電率を有する。これを反映して、同じ温度で比べた場合には、前者の方がホッピング速度、可動イオン濃度ともに後者よりも大きい。また、ナシコン型構造では、温度が高くなるにつれ、ホッピング速度が急激に大きくなることが、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造では、温度上昇により、ホッピング速度、可動イオン濃度ともに大きくなることが分かる。

### (2) $M^II Z r_4(P O_4)_6$ ( $M^II Z P$ ) 型固体電解質

図8-3に、ナシコン型構造をとる $M^II Z P$  ( $M^II = Mn, Cd, Ca, Sr, Pb$ および $Ba$ )の、900℃におけるホッピング速度と可動イオン濃度の関係を示す。 $M^I Z P$ の場合と同様に、可動イオンのホッピング速度が導電率を支配していることが分かる。可動イオンの大きさの変化に伴うホッピング速度の変化は、 $M^I Z P$ と比べて非常に大きい(ナシコン型 $\Rightarrow$  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の臨界カチオンを有する $Mn Z P$ に近づくにつれ、急激にホッピング速度が大きくなる)。また、ほぼ同じ大きさのイオン間で比べた場合には、 $M^II Z P$ の可動イオン濃度は、 $M^I Z P$ のそれより約0.5から1桁小さいことが分かる(図8-1参照)。さらに、ほぼ同じイオン半径を有するが電子分極率が異なる $Ca Z P - Cd Z P$ 間、 $Sr Z P - Ba Z P$ 間で比較した場合には、分極率の大きい $Cd Z P$ および $Ba Z P$ が、より大きいホッピング速度を有することが分かる。

図8-4に、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$  ( $M^{\text{II}} = \text{Ni, Mg, Zn, Co}$ および $\text{Mn}$ )の、500℃におけるホッピング速度と可動イオン濃度の関係を示す。イオン半径の大きさが0.86および0.88 Åである $\text{MgZP}$ 、 $\text{ZnZP}$ がもっとも可動イオン濃度が大きく、それよりイオン半径が大きくても小さくても、イオン濃度は小さくなる。 $\text{ZnZP}$ は可動イオン濃度のみでなく、ホッピング速度も大きい。また、ナシコン型 $\Rightarrow \beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の臨界カチオンを有する $\text{MnZP}$ は、可動イオン濃度の割に、ホッピング速度が大きいことが分かる。

### (3) $M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$ ( $M^{\text{III}}ZP$ ) 型固体電解質

図8-5に、 $M^{\text{III}}ZP$  ( $M^{\text{III}} = \text{Al, Ga}$ および $\text{In}$ )の、500℃および900℃におけるホッピング速度と可動イオン濃度の関係を示す。いずれの温度においても、 $\text{GaZP}$ が最も大きい可動イオン濃度、ホッピング速度を有する。

### (4) $Li_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ( $LIZRPSIO$ ) 系固体電解質

図8-6に、 $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる $LIZRPSIO$  (900℃、6時間焼結)の500℃における導電率( $\sigma(0)T$ )、可動イオン濃度、ホッピング速度の組成依存性を示す。 $X=0.3$ 付近までは、可動イオン濃度、ホッピング速度ともに大きくなる。これは、ケイ素置換に伴い、リン酸ジルコニウム骨格構造内に $Li^+$ イオンが取り込まれ、可動イオン濃度が増加し、さらに $Li^+$ イオン間の静電反発によりホッピング速度が大きくなることを示唆するものである。 $X$ が0.3より大きくなると、可動イオン濃度、ホッピング速度ともに徐々に小さくなる。

### (5) $Mg_{1+x/2}Zr_4P_{6-x}Si_xO_{24}$ ( $MGZRPSIO$ ) 系固体電解質

図8-7に、 $MGZRPSIO$  (1200℃、6時間焼結試料)の500℃における導電率、可動イオン濃度およびホッピング速度の組成依存性を示す。 $LIZRPSIO$ と異なり、この系では、ケイ素置換に伴う可動イオン濃度の変化はわずかである。組成変化に伴う導電率の変化は、ホッピング速度の変化とほぼ一致している。

### (6) $Zn_{1+x/2}Zr_4P_{6-x}Si_xO_{24}$ ( $ZNZRPSIO$ ) 系固体電解質

図8-8に、 $ZNZRPSIO$  (1200℃、6時間焼結試料)の500℃における導電率、可動イオン濃度およびホッピング速度の組成依存性を示す。この系の挙動は、 $MGZRPSIO$ 系のそれと似ている。ケイ素置換とともに、可動イオン濃度がほんの少しずつ増加するが、それ以上にホッピング速度が大きくなるのが分かる。

### 8. 2. 3 リン酸ジルコニウム系固体電解質における導電機構の考察

前節で算出した可動イオン濃度 ( $K$ ) およびホッピング速度 ( $\omega_F$ ) は、導電率 ( $\sigma$ ) を支配する二大因子である。前者は文字どおりイオン導電に関与するイオンの濃度を表し、後者は移動度 ( $\mu$ ) に関係する量である。イオン導電における移動度は主として、導電経路上のボトルネックによって決まるため、ホッピング速度の大きさは間接的にボトルネックの大きさを表すことになる。

#### (1) ナシコン型構造

ナシコン型構造をとる  $M^I Z P$  および  $M^{II} Z P$  の導電率の大きさは、主にホッピング速度によって決まることが図8-1 および8-3 から推測出来る。これは、ナシコン型構造における導電率が主としてボトルネックの大きさによって決まることを意味する。

第2章および第3章で述べたように、ナシコン型構造の  $M^I Z P$  および  $M^{II} Z P$  では、可動カチオン（すなわちゲストカチオン）は  $M1$  サイトを占め、イオン導電のボトルネックは  $M1$  サイトを形成する6個の酸素原子の内の3つが形成する歪んだ三角形のほぼ中心に位置する（図1-1 参照）。このような構造的特徴を有するため、ナシコン型構造では可動カチオンの大きさがボトルネックの大きさをも決定する。よって、ゲストカチオンの大きさがわずかに変化しただけで、その導電率は大きく変化することになる。図8-1 および8-2 に示したホッピング速度の大きさは、このナシコン型骨格構造におけるイオン導電挙動を定量的に示すものと言えよう。

#### (2) $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造

図8-2 から、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造 ( $P2_1/n$ : 低温相) の  $Li Z P$  では、温度が高くなるにつれて、ホッピング速度、可動イオン濃度とも大きくなることが分かる（同じ結晶構造をとる  $Ni Z P$ 、 $Co Z P$ 、 $Mg Z P$  および  $Zn Z P$  の低温相、さらに  $Ga Z P$  の高温相でも同様な挙動が観測された）。このことは、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造におけるイオン導電では、ナシコン型構造以上に、可動イオン濃度の寄与が大きいことを示唆する。また、図8-4 から、 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造をとる  $M^{II} Z P$  のホッピング速度は、 $Zn Z P$  を除き、可動カチオンの大きさによってほとんど変化しないことが分かる。これは、第3章で予想した、「 $\beta$  硫酸鉄(III)型構造においては、ボトルネックの大きさが可動カチオンの大きさによりさほど変化しない」ということを支持するものである。 $Zn Z P$  のホッピング速度が大きいのは、 $Zn^{2+}$  イオンの分極率が大きいことが原因であろう。

図8-6 が示す  $Li Z R P S i O$  系のホッピング速度の組成依存性は、第5章で予想した

導電挙動を支持するものである。すなわち、少なくとも $X=0.3$ まではケイ素は $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型骨格構造中に取り込まれ、イオン導電のボトルネックを大きくする。それに合わせて $\text{Li}^+$ イオンも骨格構造の隙間に取り込まれ、可動イオン濃度を増すことに寄与する。

MGZRP $\text{SiO}$ およびZNZRP $\text{SiO}$ 系のホッピング速度、可動イオン濃度の組成依存性は、一見すると第6章で述べた「MGZRP $\text{SiO}$ およびZNZRP $\text{SiO}$ 系では $X=0$ 以外で固溶体を形成しない」という記述に矛盾するように思われる(図8-7および図8-8参照)(固溶体を形成しない場合には、骨格構造内にケイ素が取り込まれないため、ボトルネックが大きくなることは考えられない)。しかし、同様な挙動が $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{SiO}_4$ に $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ を分散させた系について報告されており<sup>12)</sup>、粒界部に空間電荷層が形成され、この部分でのホッピング速度が大きくなることで界面導電率が増大することを原因に挙げている。MGZRP $\text{SiO}$ およびZNZRP $\text{SiO}$ 系においても、骨格構造内に取り入れられなかったケイ素およびマグネシウム(または亜鉛)分が粒界部に析出して高導電層が形成され、その部分でホッピング速度の増大が起きたものと考えられる。すなわち、固溶体を形成しない固体電解質系においても、粒界部に着目することにより導電率を高めることが可能なことを示している。

### 8.3 固体電解質を合成する際の指針

第2章から第7章までで得られた知見と、本章前節の周波数分散解析の結果から、高い導電率を有する多結晶質固体電解質を合成するには、バルクおよび粒界部におけるイオン導電を制御する必要があることが明らかになった。以下、バルクおよび粒界部の各々の部分の合成指針を記す。

#### 8.3.1 バルク部分の設計指針

ここで述べるバルク部分の設計指針は、そのまま単結晶体の設計指針になる。イオン導電体における導電率( $\sigma$ )は可動イオン濃度( $n$ )とイオンの有する電荷量( $q$ )と移動度( $\mu$ )の積と考えることが出来る。そこで、まず最初に可動イオンの大きさに合ったボトルネックを有する骨格構造を設計し、次に可動イオン濃度を増すというステップを経て、これら3つのパラメーターの積が最大になるような状態を作り出すことが、高イオン導電体を合成する際の指針となる。

### (1) 可動イオン濃度 ( $n$ )

この量は、結晶構造の有する特性を直接反映するため、どのような結晶構造を選択するかが重要になる。具体的には、カチオン導電体では2次元または3次的にイオンが移動出来るアニオン骨格をとることが必要条件となる。そして、その骨格の隙間には可動カチオンが占有出来るエネルギー的にほぼ等しいサイトが多数存在し、その内の半数以下を可動カチオンが占有しているという状態が望ましい。可動イオン濃度の絶対量は出来るだけ大きい方が望ましいが、多過ぎると逆にイオンがホッピングする空サイトの数が少なくなり、導電率は低くなってしまう。

### (2) イオンの電荷量 ( $q$ )

この量は、可動イオンの価数に比例して大きくなる。しかし、本研究を通して明らかになったように、電荷量（可動イオンの価数）が大きくなるにつれて骨格構造との静電的相互作用（可動カチオン－骨格アニオン間引力）が急激に大きくなるため、骨格構造と可動イオンの大きさの組合せを最適なものにしないと、（特に低温では）導電率は急激に小さくなってしまう。また、価数が大きくなると可動イオン間の静電反発も大きくなるため、骨格構造内に多数の可動イオンを導入できなくなり、可動イオン濃度を大きくすることが難しくなる。さらに、可動イオンの価数が大きくなるにつれて、（特に高温では）イオン導電性にかわって電子導電性も生じやすくなるので、イオンの価数は二価までにおさえた方が良い。

### (3) 移動度 ( $\mu$ )

本研究の周波数分散解析の結果からも明らかなように、イオン導電体の導電率を決める3つの因子（ $n$ 、 $q$ 、 $\mu$ ）の内、この移動度が支配的な因子である。よって、高イオン導電体を合成するためには、移動度を大きくすることが必要不可欠である。

移動度の大きさを決める主要因は、導電経路上のボトルネックのエネルギー障壁の大きさである。このエネルギー障壁の大きさを最も小さくするには、可動カチオンの有する性質（イオン半径、電子分極率、電子構造など）と骨格構造の有する性質（ボトルネックの大きさ、イオンが通過するサイトの配位数など）をいかにうまく組み合わせるかがポイントとなる。つまり、可動イオンの種類によって、最適な骨格構造の性質は異なるというこ

とである ( $\text{Li}^+$  イオンにとって動き易い骨格構造が、 $\text{Na}^+$  イオンにとっても同様に動き易いとは限らない)。

本研究を通して明らかになったように、可動カチオンの性質の内では、イオン半径が支配因子であり、次いで電子分極率を考慮する必要がある (イオン半径が同じ場合には、電子分極率が大きい方が電子雲が歪み易く、ボトルネックを通過する際に有利になる)。

骨格構造の性質の内では、ボトルネックの大きさにまず注目する必要がある。幾何学的要求から、一般に、ボトルネックの大きさは、可動イオンのイオン半径の大きさの2倍以上が望ましいとされている<sup>13)</sup>。しかし、ボトルネックが大き過ぎる場合は可動イオンが骨格構造のトンネルの壁に沿って移動することになり、移動度は小さくなってしまう<sup>13)</sup>。また、ナシコン型構造と $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造の導電サイトの比較からも予想されるように、イオンが通過するサイトの配位数は小さい方が有利である。

ナシコン型構造のように可動カチオンの大きさがボトルネックの大きさまで決定してしまう構造では、特に慎重に可動カチオンの大きさと、骨格構造のボトルネックのそれを組み合わせる必要がある (第2章、図2-11、第3章、図3-4、3-7から分かるように、ナシコン型構造では、可動カチオンのイオン半径の大きさが1 Åを超えると急激に導電率が小さくなってしまう)。可動カチオンの価数が大きい場合、イオン半径が小さい場合には可動カチオン-骨格構造間の静電相互作用が大きく、わずかなイオン半径の差が大きな移動度の差につながるため、同様な注意が必要となる。また、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造のようにボトルネックの大きさが可動カチオンによってさほど左右されない場合にも、やはり最適な組合せが存在するので、骨格構造にあったイオンの大きさを選ぶことが必要となる ( $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $\text{M}^{\text{II}}\text{ZP}$ の内、可動カチオン半径が0.86および0.88 Åである $\text{MgZP}$ および $\text{ZnZP}$ が最も高い導電率を示す)。

以上のことをまとめると、固体電解質で高い移動度を実現するための設計手順は、まず可動イオンの種類を決め、次に、そのイオンのイオン半径、電子分極率等の大きさ等にあった骨格構造を決めるということになる。具体的には、イオン半径が0.9 Å以下では、 $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造を有するリン酸ジルコニウム (またはリンケイ酸ジルコニウム) 骨格が、イオン半径が1 Å以上では、ナシコン型構造を有するリン酸ジルコニウム骨格が、イオン導電にとって望ましい大きさのボトルネックを有する骨格構造の1つであることが明らかになった。

### 8.3.2 粒界部の設計指針

固体電解質を電池、センサー等に使用する際には、単結晶を用いることはほとんどなく、通常多結晶体を使用する。その際には、上述のバルク内のイオン導電以外にバルク間（粒界部）のイオン導電にも注意を払う必要がある。

#### （1）気孔率の制御

固体電解質の導電率は一般に気孔率によって変化し、気孔率がゼロに近づくにつれ、固体電解質全体（バルク+粒界部）の導電率は向上して一定値に近づくことが知られている。このため、多結晶体において高導電率を目標とする場合には、出来る限り気孔率を減少させる必要がある。その方法としては、① セラミックス合成プロセス自体の検討、もしくは② 目的化合物以外の焼結助剤の添加により、緻密焼結体を作製することが考えられる。

① の具体的な方法としては、原料粉末合成にゾル-ゲル法等を用い、焼結性の良い原料粉末を合成する方法、焼結時にホットプレス等を使用し、機械的に緻密な焼結体を得る方法などがある。

また、② の具体的な方法としては、リン酸塩、ケイ酸塩等の低融点化合物を焼結助剤として添加し、液相存在下で焼結を行う方法がある<sup>14)</sup>。

②の方法を使用する際には、目的化合物以外の副生成物の生成、粒界部の絶縁相の析出等により、逆に導電率が低くなってしまうこともあるので注意が必要である。ナシコン型固体電解質では、これまでに可動カチオンのリン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、硝酸塩または塩化物を過剰量添加し、緻密な焼結体を得たという報告がある<sup>15)</sup>。

#### （2）複合固体電解質

近年、 $\text{LiI}$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 等の固体電解質に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等を分散させることにより、粒子界面に高イオン導電層が形成され、導電率が大きく向上することが報告されている<sup>16-19)</sup>。これは、多結晶体（セラミックス）の粒界部を積極的に利用する手法の一つであり、今後さらに検討を進める必要があると考えられる。

### 8.4 結論

リン酸ジルコニウム系固体電解質の導電率の周波数分散解析を行い、可動イオン濃度お



よびホッピング速度を算出した結果、以下のような結論を得た。

- ① ナシコン型構造をとる $M^I ZP$ および $M^{II} ZP$ の導電率の大きさは、主にホッピング速度によって決まる。
- ②  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $M^I ZP$ および $M^{II} ZP$ のイオン導電には、ナシコン型構造以上に可動イオン濃度の寄与がある。
- ③  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $M^{II} ZP$ のホッピング速度は、 $ZnZP$ を除き、可動イオンの大きさによってほとんど変化しない。
- ④  $LiZRP SiO$ 系のホッピング速度および可動イオン濃度は、 $X \leq 0.3$ の範囲で共に増加する。このことは、少なくとも $X \leq 0.3$ の範囲では、骨格構造にケイ素が取り込まれ、それに合わせて骨格構造の隙間に存在する $Li^+$ イオン濃度が大きくなることを示唆する。
- ⑤  $MgZRP SiO$ および $ZnZRP SiO$ 系では、 $X \leq 0.3$ の範囲では、ホッピング速度のみが増加し、可動イオン濃度はほとんど変化しない。このことは、ケイ素置換に伴い、粒界部に高イオン導電層形成されることを示唆する。

また、第2章から本章前半までの検討結果に基づき、固体電解質を合成する際には、以下のような指針が有用であることが明らかになった。

- ① バルク内のイオン導電率( $\sigma$ )を向上させるためには、導電率を決定する三要素(可動イオン濃度( $n$ )、イオンの有する電荷量( $q$ )、移動度( $\mu$ ))の内、まず第一に移動度を大きくする必要がある。この移動度を大きくするためには、各々の可動イオンの大きさに合ったボトルネックを有する骨格構造を設計する必要がある。

具体的には、可動カチオンの大きさが $0.9 \sim 1.0 \text{ \AA}$ の場合(すなわち可動カチオンが $Li^+$ イオン、 $Mn^{2+}$ イオン、 $Mg^{2+}$ イオン、 $Zn^{2+}$ イオン等の場合)には、リン酸ジルコニウム骨格が最もイオン導電に適したボトルネックの大きさをもつ骨格構造の一つであることが明らかになった。

- ② 目的の可動カチオンの大きさに対して、最適なボトルネックの大きさを有する骨格構造が決まった後は、可動イオン濃度を増すことによってさらに導電率を向上させることが可能となる。

本研究では、 $LiZr_2(PO_4)_3$ 、 $MgZr_4(PO_4)_6$ および $ZnZr_4(PO_4)_6$ について、 $P^{5+}$ を $Li^+$ (または $0.5Mg^{2+}$ または $0.5Zn^{2+}$ ) +  $Si^{4+}$ の形で置換することにより、可動

イオン濃度を増加させ導電率を向上させることを狙った。その結果、Li、Mg、Zn化合物ともに導電率の向上は確認できたが、いずれも次の③に記す多結晶体特有の、粒界部の性質を反映するものとなった。

③ 多結晶体の場合には、バルク内のみならず粒界部の導電率も向上させる必要がある。そのための1つの方法として、出来るだけ気孔率の小さい、緻密な焼結体を得ることが考えられる。緻密な焼結体を得るには、反応性の高い原料粉末を使用すること、ホットプレスを行い機械的に緻密な焼結体を得ること、リン酸塩、ケイ酸塩等の焼結助材を用いること等が挙げられる。

LiZrPSiO、MgZrPSiO、ZnZrPSiOの内、Li化合物は焼結体の気孔率があまり小さくならなかったため、導電率の向上はわずかなものであった。一方、MgおよびZn化合物では、ケイ素置換により気孔率が大きく減少し、導電率も1~2桁高くなった。このMgおよびZn化合物では、ケイ素が骨格構造内に取り込まれなかったため、粒界部において一種の焼結助材の役割を果たしたものと考えられる。

④ 多結晶体に特有な粒界部を積極的に生かし、導電率を向上させる方法もある。例えば、固体電解質に $Al_2O_3$ 等の絶縁体を分散させ、界面に空間電荷層を形成させることにより、高イオン導電層を形成し、粒界導電率を向上させるという方法である。

本研究では、意識的にこの方法を採用した訳ではないが、上述のケイ素置換を行ったMgおよびZn化合物の導電率増大には、この粒界部での導電率向上が寄与している可能性も十分に考えられる。

## 8. 5 参考文献

- 1) D.P. Almond, G.K. Duncan, and A.R. West, *Solid State Ionics*, 8, 159 (1983).
- 2) D.P. Almond, G.K. Duncan, and A.R. West, *Ibid.*, 23, 27 (1987).
- 3) M.B. Bever ed., "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", Vol.6, p.4778, Superionic Conductors, Pergamon Press (1986).
- 4) A.K. Jonscher, *Phys. Thin Films*, 11, 205 (1980).
- 5) A.K. Jonscher, *Nature*, 267, 673 (1977).
- 6) D.P. Almond, C.C. Hunter, and A.R. West, *J. Mat. Sci.*, 19, 3236 (1984).
- 7) 児守克典、山本善史、斉藤唯理亜、中村 治、電気化学、59、623 (1991).

- 8) Y. Saito, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, and O. Nakamura, *Solid State Ionics*, 47, 149 (1991).
- 9) Y. Saito, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, and O. Nakamura, *J. Mat. Sci. Lett.*, 11, 888 (1992).
- 10) N.B. Desai, K. Byrappa, A.B. Kulkarni, and G.S. Gopalakrishna, *Bull. Mat. Sci.*, 9, 117 (1987).
- 11) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect.A*, 32, 751 (1976).
- 12) 齊藤唯理亜、第6回固体イオニクス研究会講演要旨集、p.46-57、(1991).
- 13) P. Hagenmuller and W. Van Gool Ed., "Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications", Ch. 12, Academic Press, New York, 1978.
- 14) T. Ota, P. Jin, and I. Yamai, *J. Mat. Sci.*, 24, 4239 (1989).
- 15) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 1990, 331.
- 16) C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1289 (1973).
- 17) O. Nakamura and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 7, 125 (1982).
- 18) J. Maier, *Mat. Res. Bull.*, 20, 383 (1985).
- 19) Y. Saito, J. Mayne, K. Ado, Y. Yamamoto, and O. Nakamura, *Solid State Ionics*, 40/41, 72 (1990).

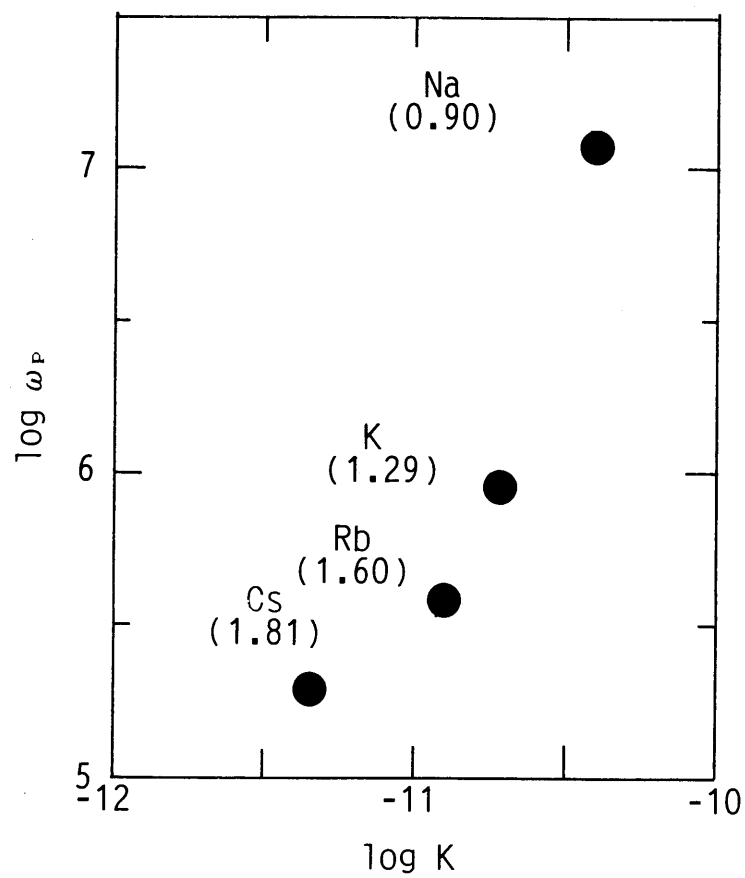


図8-1 ナシコン型構造をとる $M^I Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^I = Na, K, Rb$ およびCs) の500 °Cにおけるホッピング速度 ( $\omega_p$ ) と可動イオン濃度 ( $K$ ) の関係 (括弧内の数字は可動カチオンのイオン半径(Å)を表す)

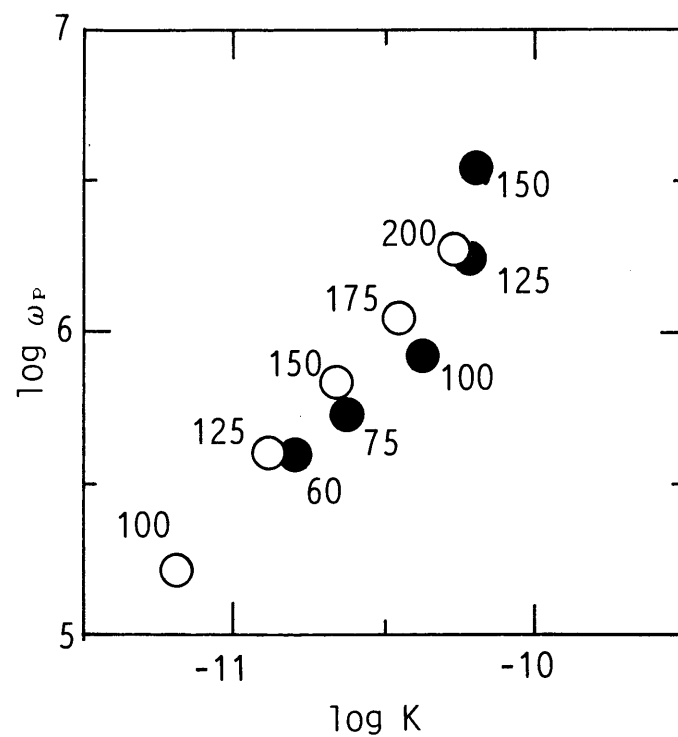


図8-2 ナシコン型構造(●)およびβ硫酸鉄(Ⅲ)型構造(○)をとる $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の種々の温度でのホッピング速度( $\omega_p$ )と可動イオン濃度( $K$ )の関係(数字は測定温度(°C)を表す)

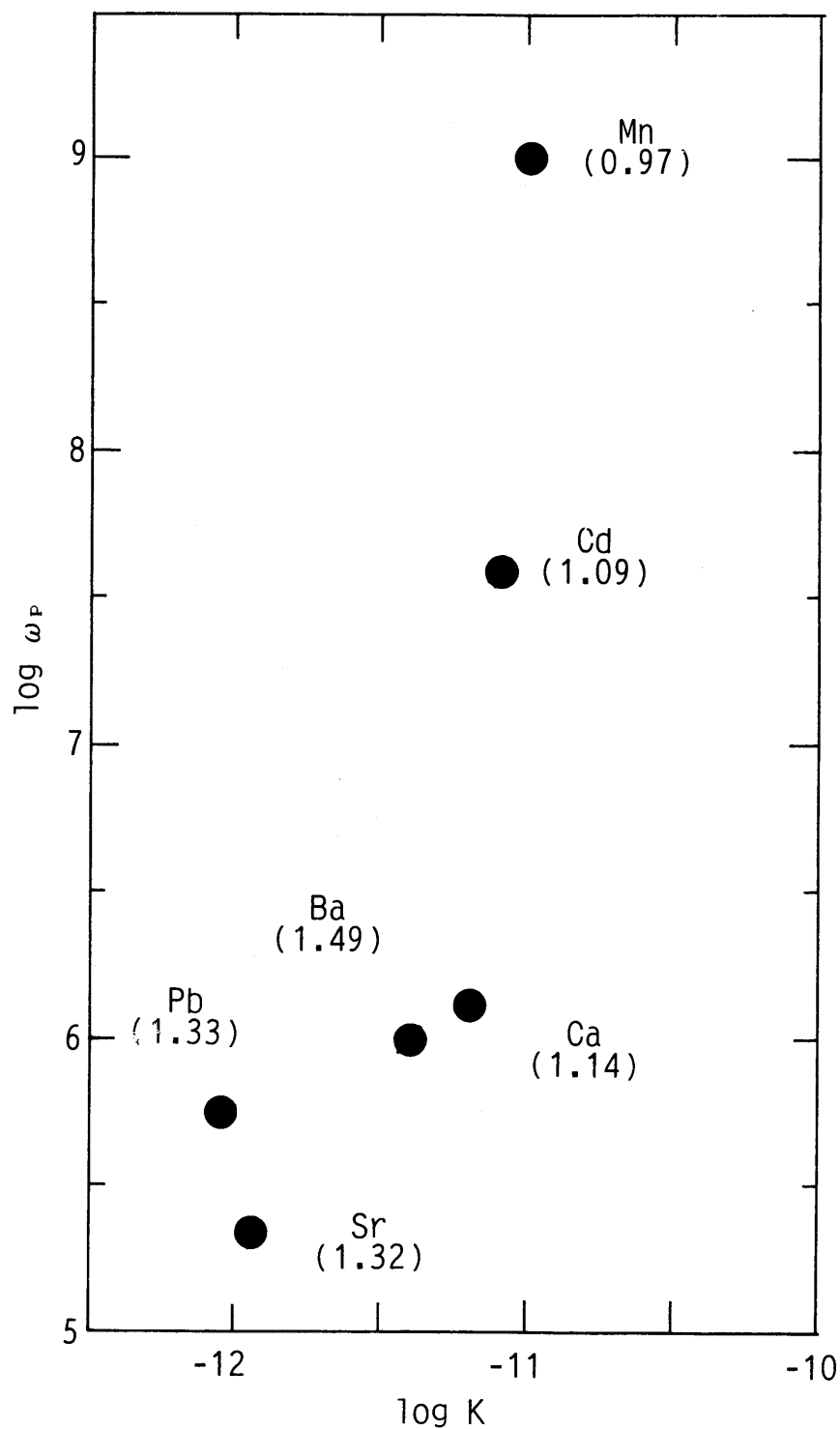


図8-3 ナシコン型構造をとる $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II}=Mn, Cd, Ca, Sr, Pb$  および $Ba$ ) の900 °Cにおけるホッピング速度 ( $\omega_p$ ) と可動イオン濃度 ( $K$ ) の関係 (括弧内の数字は可動カチオンのイオン半径(Å)を表す)

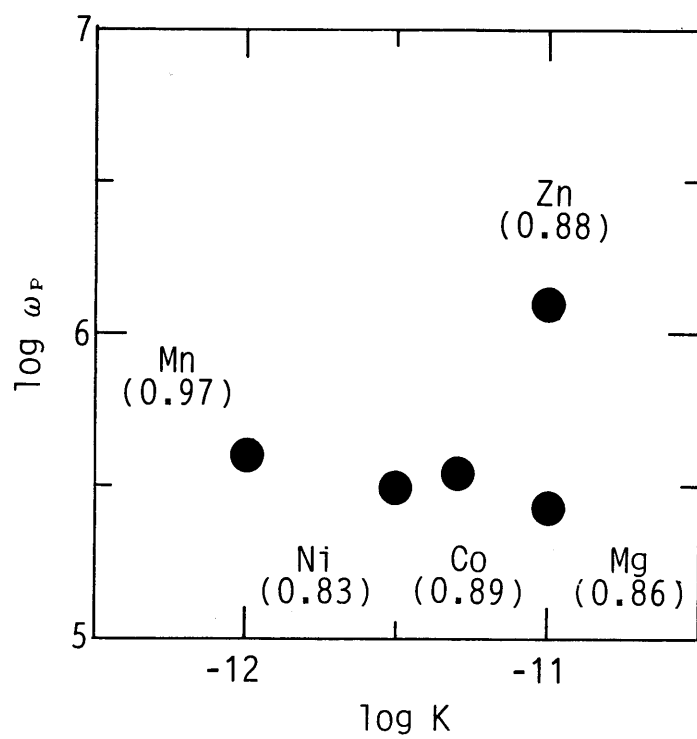


図8-4  $\beta$  硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとる  $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$  ( $M^{II} = Ni, Mg, Co$ , および  $Mn$ ) の500℃におけるホッピング速度 ( $\omega_P$ ) と可動イオン ( $K$ ) の関係 (括弧内の数字は可動カチオンのイオン半径(Å)を表

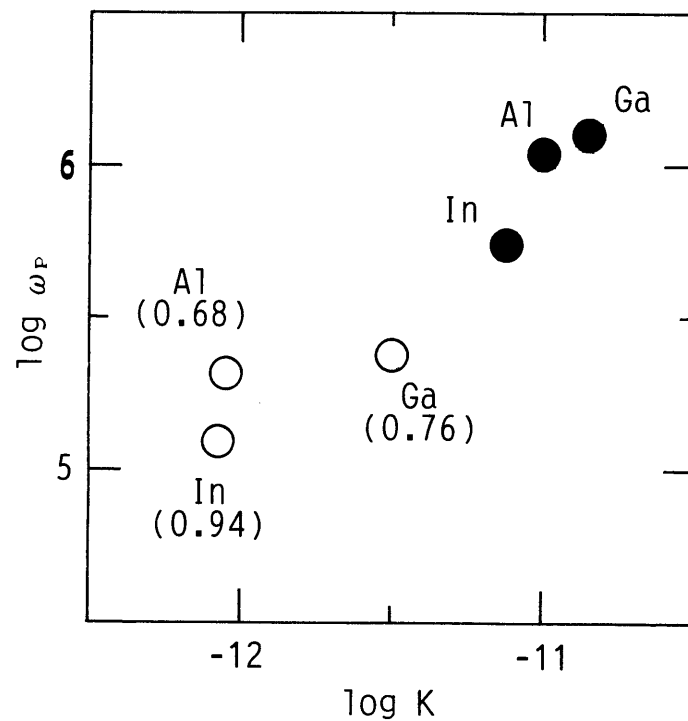


図8-5  $M^{\text{III}}Zr_6(PO_4)_9$  ( $M^{\text{III}} = \text{Al}$ 、GaおよびIn) の500 °C(○)および900 °C(●)におけるホッピング速度 ( $\omega_p$ ) と可動イオン濃度 ( $K$ ) の関係 (括弧内の数字は可動カチオンのイオン半径(Å)を表す)



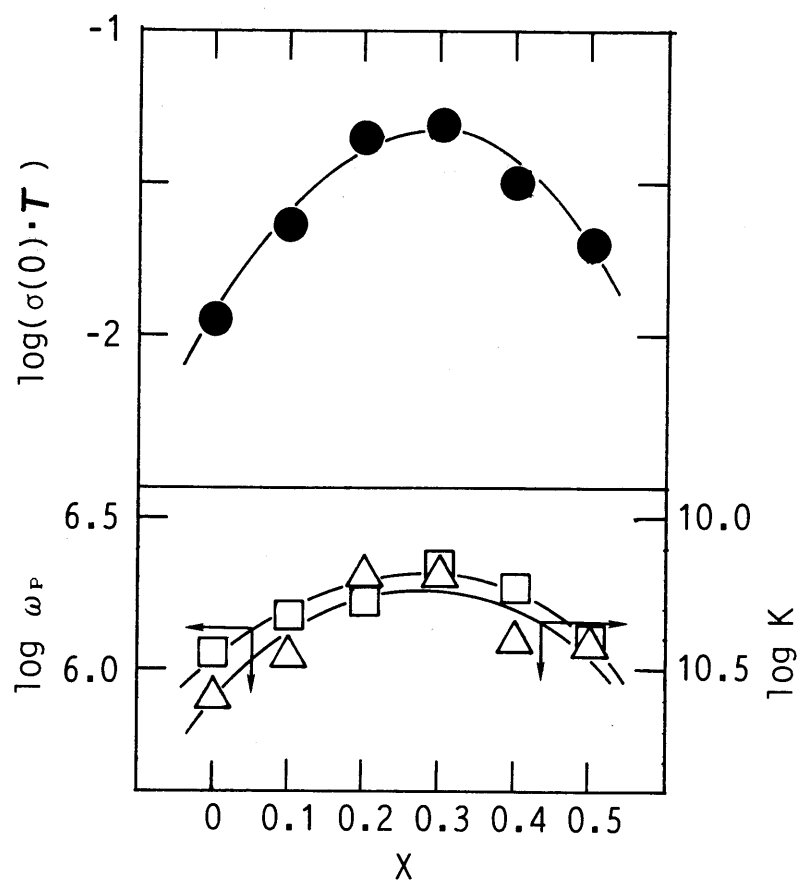


図8-6  $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) 系の500 °Cにおける  
導電率(●) ( $\sigma(0)$ )、ホッピング速度(□) ( $\omega_p$ ) および可動  
イオン濃度(△) ( $K$ ) の組成依存性

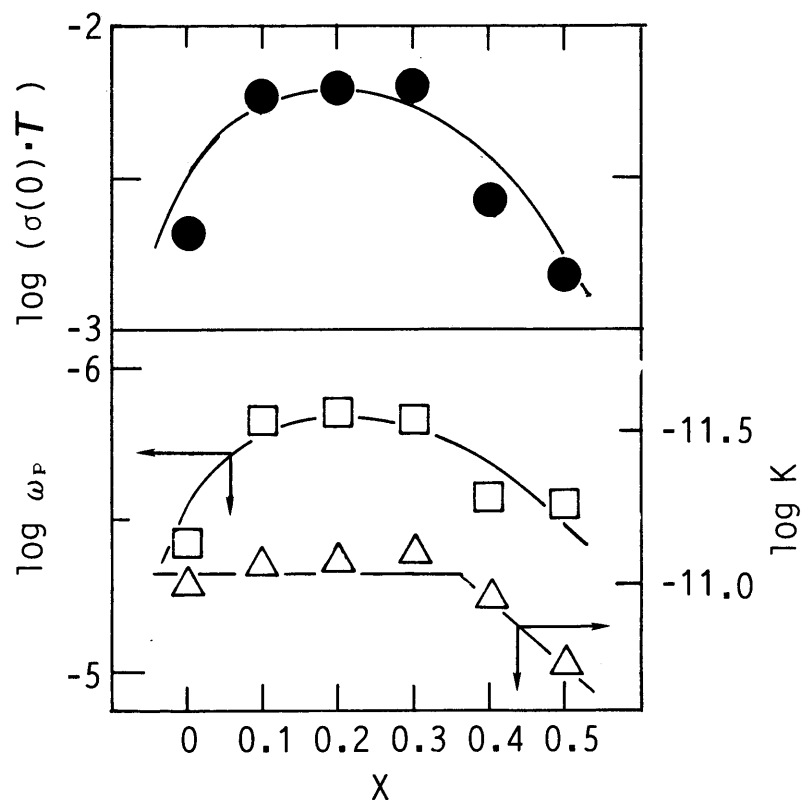


図8-7  $\text{Mg}_{1+2X}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) 系の500 °Cにおける導電率(●) ( $\sigma(0)$ )、ホッピング速度(□) ( $\omega_P$ ) および可動イオン濃度(△) ( $K$ ) の組成依存性

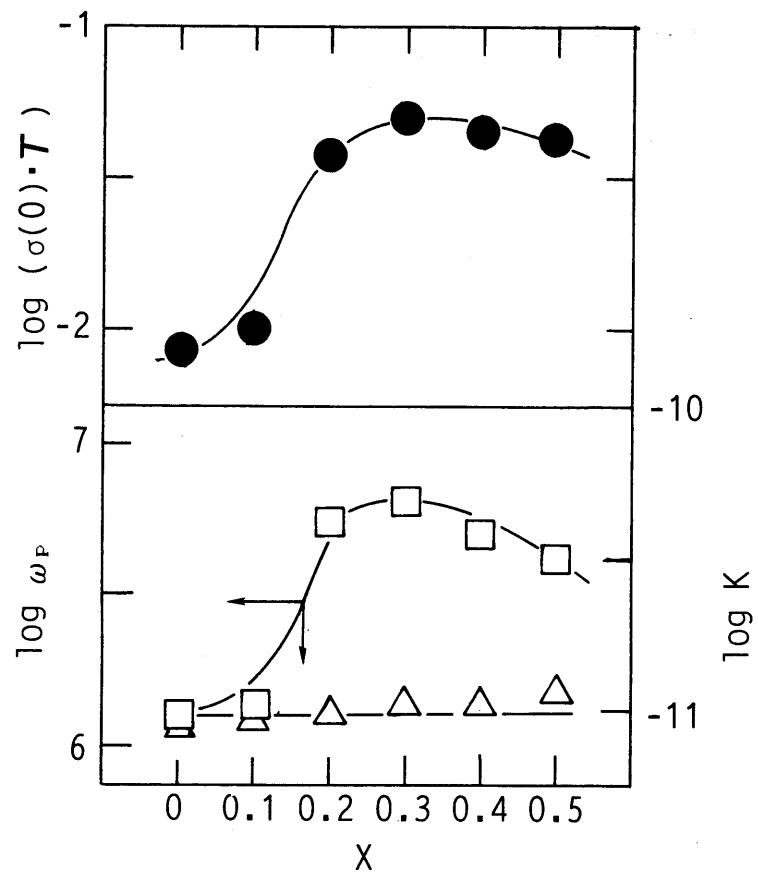


図8-8  $\text{Zn}_{1+2X}\text{Zr}_4\text{P}_{6-X}\text{Si}_X\text{O}_{24}$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) 系の500 °Cにおける導電率(●) ( $\sigma(0)$ )、ホッピング速度(□) ( $\omega_P$ ) および可動イオン濃度(△) ( $K$ ) の組成依存性

## 第9章 応用

### 9.1 緒言

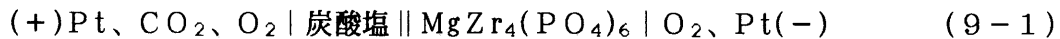
本章では、本研究で得られた二価カチオン導電性固体電解質の応用上の可能性を探るため、これを用いた起電力型CO<sub>2</sub>センサーを作製し、その基本的特性を調べる。

近年、大気中の二酸化炭素（炭酸ガス）、メタン、フロン、一酸化二窒素などの温室効果気体は、年々増加しており、大きな社会問題（地球温暖化問題等）となっている。特に化石燃料の燃焼によって発生する炭酸ガスは温室効果の主因となるガスであり、その濃度の検知は重要となってきた。現在使用されている炭酸ガス濃度の測定法には、非分散型赤外分析方式、熱線型熱伝導方式、熱伝導度演算方式等があるが、装置が大型で高価でもある。そのため、最近、炭酸ガスをより簡単かつ迅速に検知する目的で、固体電解質を用いたセンサーの研究が行われている<sup>1-9)</sup>。

本章では、固体電解質としてMgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>を使用し、炭酸塩としてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>またはMgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いた起電力型センサーを作製し、測定温度350～500℃、CO<sub>2</sub>分圧1.01×10<sup>3</sup>～1.01×10<sup>5</sup> Paで起電力測定を行う。

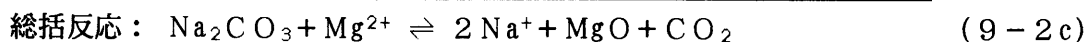
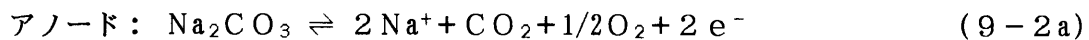
### 9.2 起電力型炭酸ガスセンサーの基本構成と作動原理

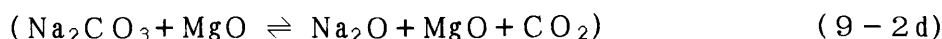
MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>固体電解質を用いた起電力型炭酸ガスセンサーの構造は、以下に示す電気化学セルで表すことが出来る<sup>10)</sup>。



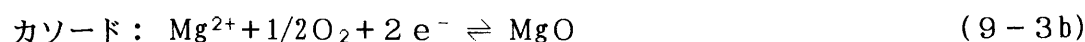
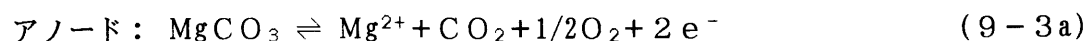
(9-2) 式の、アノード、カソードおよび炭酸塩-固体電解質界面では以下のような反応が進行すると考えられる。

① 一価の炭酸塩 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を用いた場合





② 二価の炭酸塩 ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) を用いた場合



そこで今、任意の活量の反応物質Aのa mol、Bのb mol・・・が生成物質Xのx mol、Yのy mol・・・に、それぞれの物質の濃度がほとんど変化しない条件で(9-4)式のように変わったものと仮定する。



この変化による定温、定圧条件下でのギブスの自由エネルギー変化は、A、B、・・・、X、Y、・・・の活量をそれぞれ、 $a_A$ 、 $a_B$ 、・・・、 $a_X$ 、 $a_Y$ 、・・・で示すと、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{ (a_X^x \cdot a_Y^y \cdots) / (a_A^a \cdot a_B^b \cdots) \} \quad (9-5)$$

で与えられる。ここで $\Delta G^\circ$ は(9-4)式の反応の標準生成ギブス自由エネルギーといわれる量で、物質A、B、・・・、X、Y、・・・のそれぞれの標準生成ギブス自由エネルギーを $\Delta G^\circ_A$ 、 $\Delta G^\circ_B$ 、・・・、 $\Delta G^\circ_X$ 、 $\Delta G^\circ_Y$ 、・・・とすると、

$$\Delta G^\circ = (x \Delta G^\circ_X + y \Delta G^\circ_Y + \cdots) - (a \Delta G^\circ_A + b \Delta G^\circ_B + \cdots) \quad (9-6)$$

であらわされる量である。

(9-4)式の反応の電池の起電力( $E$ )は、 $-\Delta G/(nF)$ で与えられるので、

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - (RT/nF) \ln \{ (a_X^x \cdot a_Y^y \cdots) / (a_A^a \cdot a_B^b \cdots) \} \\ &= E^\circ - (2.303 RT/nF) \log \{ (a_X^x \cdot a_Y^y \cdots) / (a_A^a \cdot a_B^b \cdots) \} \end{aligned} \quad (9-7)$$

となる。ここで $E^\circ$ は $-\Delta G^\circ/(nF)$ に相当する量で、標準起電力という。標準起電力は反応物質、生成物質全ての活量が1のときの起電力で、温度、圧力が一定ならば、電池内の反応の形式によって定まる定数である。(9-7)式を“ネルンストの関係式”とよび、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $n$ は反応に参与する電子数、 $F$ はファラデー定数である。

本センサーの場合、(9-7)式は、

① 一価の炭酸塩 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) を用いた場合

$$E = E^0 - (2.303 R T / 2 F) \log(p_{\text{CO}_2}) + \alpha \quad (9-8)$$

ただし、 $\alpha$ は固体電解質と炭酸塩の界面で生じる起電力を表す。

② 二価の炭酸塩 ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) を用いた場合

$$E = E^0 - (2.303 R T / 2 F) \log(p_{\text{CO}_2}) \quad (9-9)$$

となる。ここで  $p_{\text{CO}_2}$  は炭酸ガスの分圧 (単位は Pa) である。

### 9.3 実験方法

#### 9.3.1 $\text{CO}_2$ センサーの作製

第3章の実験を通して、一連の  $\text{M}^{\text{II}}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  型固体電解質の内、比較的低温 (500 °C 付近) で高い導電率を示すのは、 $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Mn}$  の5種類の固体電解質であることが明らかになった (図3-4 参照)。また、各種炭酸塩は表9-1に示すような性質<sup>11)</sup>を有する。センサーの作動温度 (約500 °C) および以下に述べる作製方法 (炭酸塩の固定方法など) を検討した結果、本実験では固体電解質に  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  を、炭酸塩に  $\text{Li}$  塩、 $\text{Na}$  塩および  $\text{Mg} \cdot \text{Ca}$  塩を用いることとした。

#### ① 炭酸塩の調製

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  については市販の特級試薬を用いた。 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  は以下の手順で合成した<sup>12)</sup>。まず、硝酸マグネシウムおよび硝酸カルシウムを5:1のモル比で、再蒸留した脱イオン水に溶かし、1時間攪拌した。つぎに攪拌中のこの水溶液に、適量 (硝酸カルシウムの2倍量) の炭酸アンモニウム水溶液 (1時間攪拌済み) を滴下し、1時間攪拌した。生成した沈澱を吸引濾過し、さらに脱イオン水で数回洗浄した後、70 °C で48時間乾燥し、試料を得た。合成した試料については、粉末X線回折を行い目的化合物であることを確認した<sup>13)</sup>。

〔試薬〕

炭酸リチウム (特級)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	和光純薬工業(株)製
炭酸ナトリウム (特級)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	和光純薬工業(株)製

硝酸マグネシウム（特級）	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)製
硝酸カルシウム（特級）	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク(株)製
炭酸アンモニウム（特級）	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	和光純薬工業(株)製

## ② $\text{CO}_2$ センサーの作製

まず、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ のペレット（厚さ約0.2～0.4 cm，直径約1.0～1.2 cm）を第3章に述べた方法で作製した。次に、白金電極を剥離し難くするため、作製したペレットの両面をエメリー紙（＃800）で削り、表面を粗くした。ペレットの両面に白金ペーストを塗り、その片面を、白金線をつないだ白金メッシュで覆った。その後、ゴールドイメージ炉に移し、空気気流中830℃で10分間熱処理し、白金メッシュを焼付けた。白金メッシュを焼付けた方を外側（測定極）とし、ペレットを無機系接着剤（スミセラム）を用いてムライト管に固定した（ペレットの固定には縦型炉を用い、350℃で30分間熱処理を行った）。その後、測定極側に炭酸塩を融解固定（もしくは炭酸塩に接着剤（アロンセラミック）を混ぜて固定）することによりセンサーを作製した（図9-1参照）。

センサー作製に用いた材料および装置は以下の通りである。

### 〔材料〕

エメリー紙（＃800）	三共理化学(株)製
白金ペースト U-3400	N.E. Chemcat. Co. 製
白金線（φ0.3）	石福金属興業(株)製
白金メッシュ（80 M）	石福金属興業(株)製
無機系接着剤（スミセラム 208A）	朝日化学工業(株)製
無機系接着剤（アロンセラミック D）	東亜合成化学(株)製
ムライト管（NCチューブ）	日本化学陶業(株)製

### 〔装置〕

赤外線ゴールドイメージ炉（RHI-E410P）	真空理工(株)製
プログラム温度コントローラー（HPC-7000）	真空理工(株)製
縦型炉	浜田電機製

## 9.3.2 $\text{CO}_2$ センサーの評価法

図9-2に示す装置を用い、 $\text{CO}_2$ センサーの起電力測定を行った。起電力測定に当たっ

ては、まず測定炉（マルチゾーン電気炉）中に炭酸ガスセンサーを固定し、所定の温度±0.5℃以内に保ち、約1時間放置した。センサーの基準極側には、エアポンプにより100 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>で空気を送った。また測定極側には、マスフローコントローラーを用い、アルゴンで希釈した炭酸ガスを200 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>で流した。このような条件下、350～500℃の温度範囲で、CO<sub>2</sub>分圧1.013×10<sup>3</sup>～1.013×10<sup>5</sup> Paにわたり起電力測定を行った。なお、センサーの温度は、センサー近傍に設置したPR熱電対により測定した。また、起電力測定に際しては、センサーとレコーダーの間にインピーダンス変換器を入れ、測定誤差が最小になるようにした。

起電力測定に使用した装置は以下の通りである。

〔装置〕

測定炉（マルチゾーン電気炉）（RMZ-2P52V）	真空理工(株)製
プログラム温度コントローラー（HPC-5000）	真空理工(株)製
マスフローメーター（SEC-400）	エステック(株)製
ポータブルハイブリッドレコーダー（3087）	横河電機(株)製
インピーダンス変換器	自作

#### 9.4 結果と考察

各種炭酸塩を用いて起電力測定を行ったが、現時点では炭酸ナトリウムを用いた場合のみ再現性のあるデータが得られた。よって、以下には炭酸塩にナトリウム塩を用いた場合についての結果を記す。

図9-3に、炭酸ガスセンサー（(+)Pt、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> | Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> || MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> | O<sub>2</sub>、Pt(-)）のCO<sub>2</sub>分圧に対する起電力測定の結果の一例を示す（図中の直線はデータ点を最小自乗近似したものである）。この図から、500、450、400℃で測定した起電力はほぼネルンスト式に従い直線的に変化することが分かる。しかし350℃で測定したものについては、測定値のばらつきが大きくなった。この直線の傾きから、各々の温度における反応電子数(*n*)を計算すると、500、450および400℃において*n*=1.9であった。このことから、検知極における電極反応は2電子反応であると考えられる。この反応電子数は、(9-2)式から予想される理論電子数と一致している。

図9-4に、炭酸ガスセンサー（(+)Pt、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> | Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> || MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> |



O<sub>2</sub>、Pt(-))の炭酸ガス分圧の変化に対する応答を示す。500℃の時、最も応答速度が速く、数分以内に起電力値が一定値に落ち着くのが分かる。測定温度が450、400、350℃と低くなるにつれて応答が遅くなり、起電力値が一定になるのに要する時間も長くなる(350℃では、20分以上を要す)。この原因としては、測定温度が低くなるにつれ、本センサーに使用している固体電解質(MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)自身の抵抗値が大きくなること(図3-4参照)と、測定極において、炭酸塩が炭酸ガスと平衡に達するのに要する時間が長くなることが考えられる。

## 9.5 結論

固体電解質にMgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>を、炭酸塩にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用したCO<sub>2</sub>センサーを作製し、起電力測定を行った結果、以下のような結論を得た。

① 本センサーは、作動温度400～500℃において、 $1.01 \times 10^3 \sim 1.01 \times 10^5$  Paの炭酸ガス分圧に対し、ネルンスト式に従い直線的に応答する。また、500℃において、炭酸ガス分圧の変化に対して起電力が一定になるのに要する時間は数分以内である。

② 上記の直線の傾きから反応に関与する電子数( $n$ )を算出すると、 $n=1.9$ となる。

この値は、理論式から予想される検知極での反応電子数2に、ほぼ一致している。

以上のことから、本研究により開発した、二価カチオン導電性固体電解質(MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)は、起電力型CO<sub>2</sub>センサーの電解質として使用可能であることが明らかになった。

## 9.6 参考文献

- 1) 桑田茂樹、“化学センサ1989/90 Vol.7、NO.2”、p.40、講談社サイエンティフィク、1991.
- 2) M. Gauthier and A. Chamberland, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1579 (1977).
- 3) R. Cote, C.W. Bale, and M. Gauthier, *Ibid.*, 131, 63 (1984).
- 4) T. Maruyama, Y. Saito, Y. Matsumoto, and Y. Yano, *Solid State Ionics*, 17, 281 (1985).
- 5) T. Maruyama, S. Sasaki, and Y. Saito, *Ibid.*, 23, 107 (1987).

- 6) T. Maruyama, X.Y. Ye, and Y. Saito, *Ibid.*, 23, 113 (1987).
- 7) N. Imanaka, T. Kawasato, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 497 (1990).
- 8) N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato, and G. Adachi, *Ibid.*, 103 (1992).
- 9) P. Hagenmuller and W.V. Gool Ed., "Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications", Chap. 29, Academic Press, New York, 1978.
- 10) 竹原善一、"電池"、p.109~110、新化学ライブラリー、1990.
- 11) 日本化学会編、化学便覧(改訂3版)基礎編I、丸善、1984.
- 12) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium, B3, p.1338-1355, 1961.
- 13) JCPDSカード 36-426 ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ).

表9-1 各種炭酸塩の性質

物質名	式量	融点 $t_m/^\circ\text{C}$	分解温度 $t_d/^\circ\text{C}$	結晶系	水に対する 溶解性	その他
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	73.9	618	---	単斜晶系	溶ける	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106.0	850	---	単斜晶系	易溶	吸湿性
$\text{K}_2\text{CO}_3$	138.2	891	---	単斜晶系	易溶	潮解性
$\text{Rb}_2\text{CO}_3$	230.9	837	---	?	易溶	潮解性
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	325.8	---	610	?	易溶	潮解性
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	275.7	---	218	?	不溶	光で分解
$\text{MgCO}_3$	84.3	---	540	三方晶系	難溶	
$\text{CaCO}_3$	100.1	1339	900	三方晶系	不溶	
$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	184.4	---	730~760	三方晶系	難溶	
$\text{MnCO}_3$	114.9	---	<100	三方晶系	不溶	
$\text{CoCO}_3$	118.9	---	350	三方晶系	難溶	
$\text{NiCO}_3$	118.7	---	?	斜方晶系	難溶	
$\text{ZnCO}_3$	125.4	---	300	三方晶系	難溶	

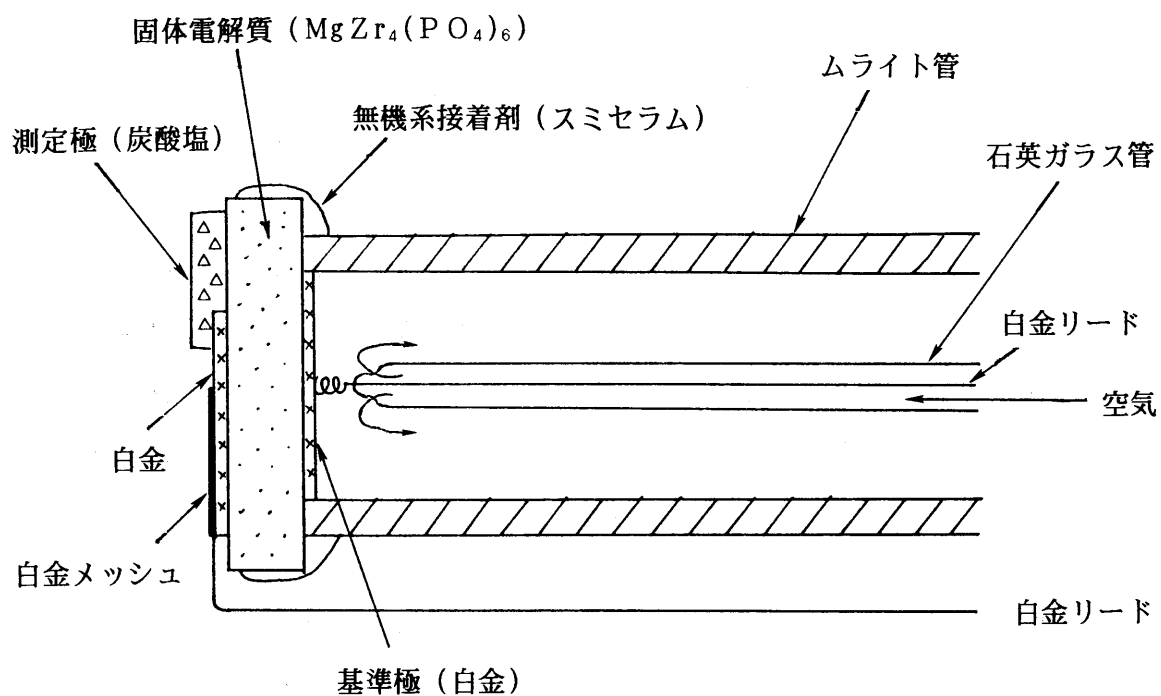


図 9-1 炭酸ガスセンサーの概略図

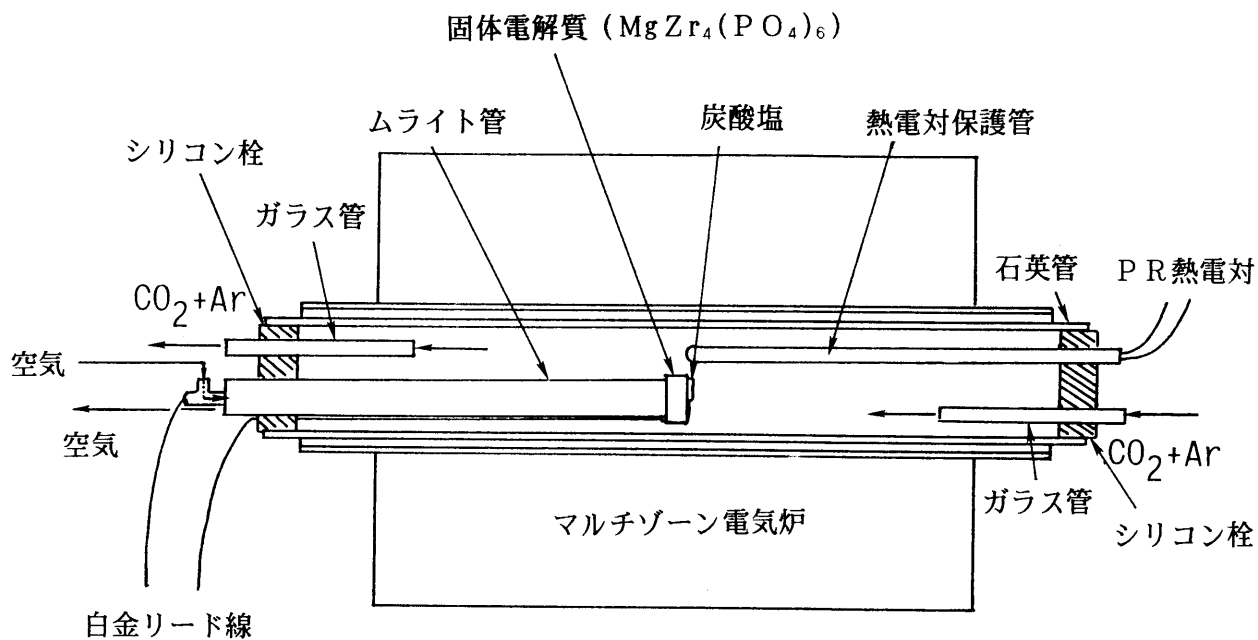


図 9-2 起電力測定装置の概略図

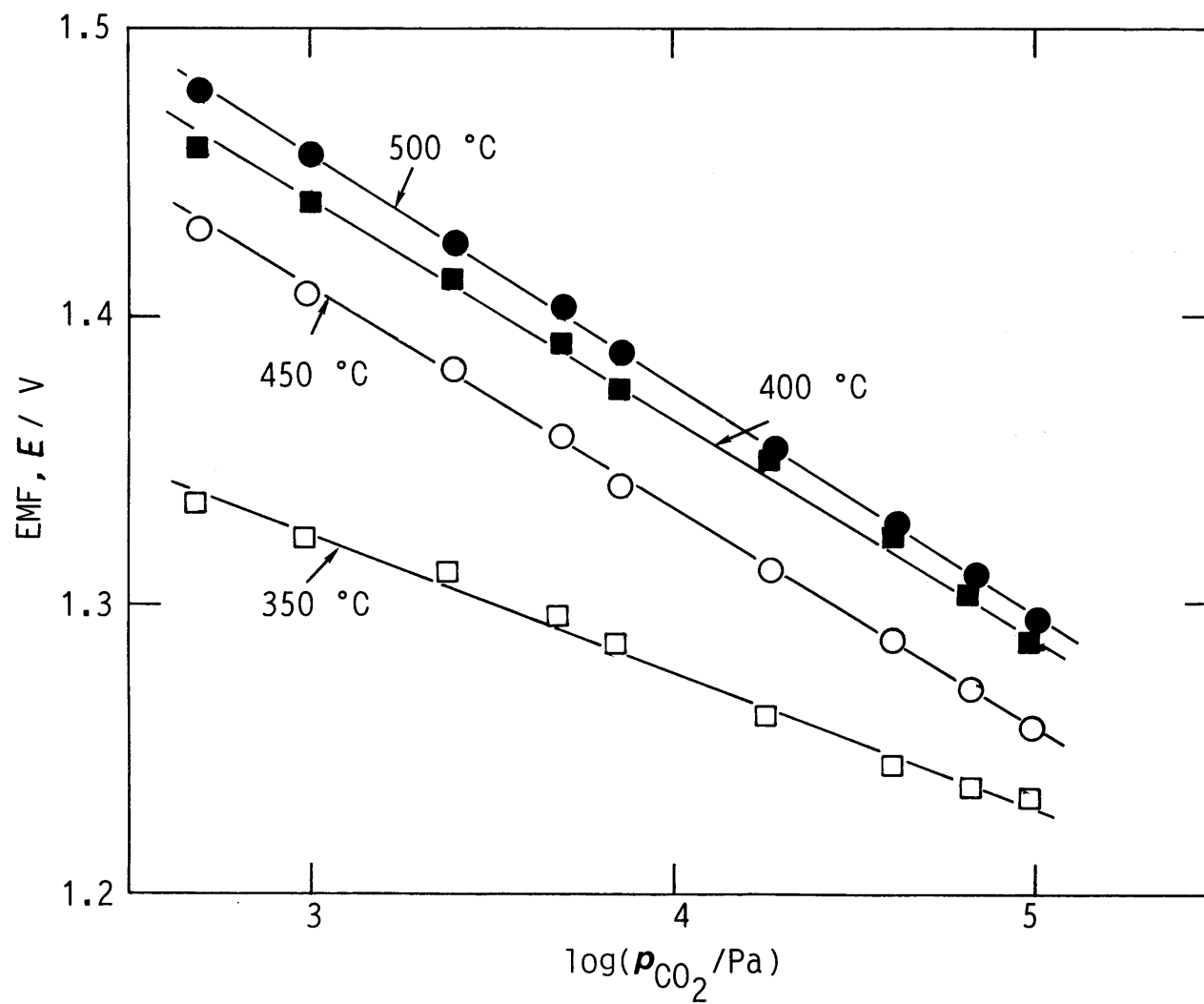


図 9-3 350、400、450 および 500 °C における炭酸ガスセンサー  
 ((+)Pt、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> | Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> || MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> | O<sub>2</sub>、  
 Pt(-)) の CO<sub>2</sub> 分圧に対する起電力

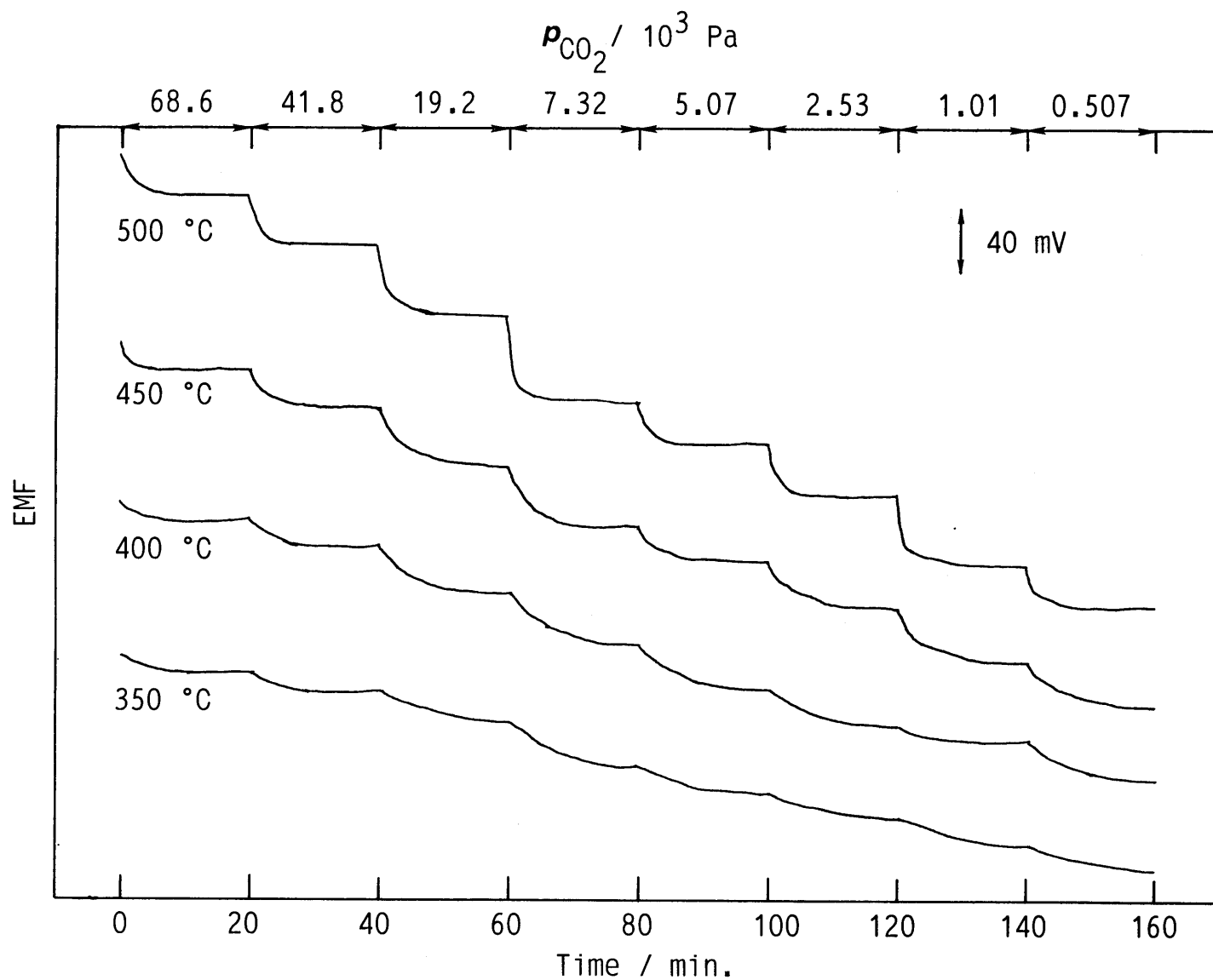


図9-4 350、400、450および500 °Cにおける炭酸ガスセンサー  
 $((+)\text{Pt}, \text{CO}_2, \text{O}_2 \mid \text{Na}_2\text{CO}_3 \parallel \text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6 \mid \text{O}_2, \text{Pt}(-))$  の $\text{CO}_2$ 分圧変化に対する起電力応答

## 第10章 総括

本論文は、固体電解質の開発に当たっての一つの設計指針を提供することを目的とし、リン酸ジルコニウム系固体電解質をモデルに、骨格構造と導電イオン種の関係について現象論的に検討を行っている。

第1章では、まず最初にリン酸ジルコニウム系化合物について、結晶構造およびイオン導電性の総括を行った。次に、本研究における一連の化合物の合成に用いたゾルーゲル法についての歴史および特徴を示し、ゾルーゲル法によるリン酸ジルコニウム系固体電解質の合成方法を述べた。続いて、交流法による固体電解質の評価について簡単な総括を行い、その特徴および種々の解析方法について言及し、この交流法をリン酸ジルコニウム系固体電解質に適用する際の留意点を記した。最後に本研究の目的を記した。

第2章では、6種類の $M^I Zr_2(PO_4)_3$ 型固体電解質( $M^I ZP$ ) ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ および $Ag$ )をゾルーゲル法で合成し、元素分析、全導電率測定、イオン輸率測定、電子導電率測定、粉末X線回折、示差熱分析およびSEM像観察によるキャラクタリゼーションを行い、以下のことを明らかにした。

- ①  $M^I ZP$ では、ゲストカチオンの大きさによって結晶構造が決まり、ゲストカチオンのイオン半径の大きさが $0.90 \text{ \AA}$ である $Li^+$ イオンを境にして、ナシコン型 $\Rightarrow \beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造の変化が起こる( $LiZP$ 以外は全てナシコン型構造)。
- ② ナシコン型構造をとる $M^I ZP$ では、可動カチオンの大きさが導電経路上のボトルネックの大きさをも決定する。よって、この構造では可動カチオンのイオン半径の大きさにより大きく導電率が変化する。
- ③ 一連のナシコン型 $M^I ZP$ の内、 $LiZP$ が最も高い導電率を示す。また、可動カチオンの大きさの割に電子分極率の大きい $Ag^+$ イオンは、高導電率、低活性化エネルギーを示す。

第3章では、10種類の $M^{II} Zr_4(PO_4)_6$ 型固体電解質( $M^{II} ZP$ ) ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ および $Pb$ )を第2章と同様な方法で合成し、キャラクタリゼーションを行い、以下のことを明らかにした。

- ① リン酸ジルコニウム骨格における、ナシコン型 $\Rightarrow \beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造のゲストカチオ

ンの臨界イオン半径は $0.9 \sim 0.97 \text{ \AA}$ である。

- ② ナシコン型の $M^{\text{II}}ZP$ では、 $M^{\text{I}}ZP$ と同様、ゲストカチオンは $M1$ サイトを占める。
- ③  $M^{\text{II}}ZP$ の導電挙動は、 $M^{\text{I}}ZP$ 以上に可動カチオンの性質によって左右される。
- ④  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $M^{\text{II}}ZP$ の導電率は、可動カチオンの大きさが変化しても、ナシコン型のそれほど大きく変化しない。

第4章では、3種類の $M^{\text{II}}Zr_6(PO_4)_9$ 型固体電解質( $M^{\text{II}}ZP$ ) ( $M^{\text{II}}=Al, Ga$ および $In$ )を合成し、キャラクタリゼーションを行い、以下のことを明らかにした。

- ①  $M^{\text{II}}ZP$ では、骨格構造の隙間に存在するゲストカチオン数が少ないため、ナシコン型または $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとり安定化する焼結温度範囲は、 $M^{\text{I}}ZP$ 、 $M^{\text{II}}ZP$ に比べて非常に狭い。
- ②  $GaZP$ および $InZP$ では、ゲストカチオンは骨格構造の隙間に存在すると予想されるが、ゲストカチオン-骨格構造間の結合が非常に強いため、イオン導電だけでなく電子導電も生じる。

第5章では、Pの一部をSiで置換した $Li_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ( $LiZRP SiO$ )系一価固体電解質の合成およびキャラクタリゼーションを行い、以下の知見を得た。

- ①  $\beta$ 硫酸鉄(III)型構造をとる $LiZRP SiO$ は $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲で固溶体を形成し、固溶限界の $x=0.3$ 付近で導電率が最も高くなる。
- ② ケイ素置換に伴う $0.2$ から $0.3$ 桁の導電率の増大は、骨格構造の隙間に存在する可動 $Li^+$ イオンの濃度が増大するためと考えられる。

第6章では、第5章と同系列の $Mg_{1+x/2}Zr_4P_{6-x}Si_xO_{24}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ( $MGZRP SiO$ )系および $Zn_{1+x/2}Zr_4P_{6-x}Si_xO_{24}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ( $ZNZRP SiO$ )系二価固体電解質の合成およびキャラクタリゼーションを行い、以下のことを明らかにした。

- ①  $MGZRP SiO$ および $ZNZRP SiO$ は、ケイ素置換により固溶体を作ることが出来ない。
- ② ケイ素置換に伴う $0.6$ から $1.5$ 桁の導電率の増大は、気孔率の減少と、粒界部に生じた高イオン導電層によると推測される。



第7章では、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ について単結晶X線構造解析を行い、以下に記すことを明らかにした。

- ①  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ は $\beta$ 硫酸鉄(Ⅲ)型構造をとり、 $\text{Zn}^{2+}$ イオンは骨格構造の隙間の2つのサイト ( $\text{Zn1}$ 、 $\text{Zn2}$ ) に約2 : 1の割合で存在する。
- ② この2つのZnサイトは酸素5配位のサイトであり、5個の酸素原子の内4個が約2 Åの距離に存在し、かなり歪んだ四面体を形成している。

第8章では、交流法によって得られたデータの周波数分散解析を行い、イオン導電に関与する可動イオンの濃度およびホッピング速度の評価を行った。この解析方法を用いることにより、各々の固体電解質の導電機構の特徴をより詳細に検討することが可能になった。また、第8章では、更に第2章から第7章で得られた知見に基づき、導電機構とゲストカチオンの種類および構造の関係を総合的に解明し、固体電解質を合成する際の指針を示した。その設計指針は以下のとおりである。

- ① バルク内の導電率を向上させるためには、導電率を決定する3つの因子の内、移動度を大きくしなければならない。移動度を大きくするためには、まず最初に各々の可動イオンの大きさに合ったボトルネックを有する骨格構造を設計する必要がある。
- ② 最適の大きさのボトルネックを有する骨格構造が決まれば、可動イオン濃度を増すことで更に導電率を向上させることが可能になる。
- ③ 多結晶体の場合には、バルクのみならず粒界部の導電率も向上させる必要がある。それに関連して、できるだけ気孔率の小さい緻密な焼結体を得る必要がある。
- ④ 多結晶体の粒界部を積極的に生かし、粒界部分に高イオン導電層を形成しようとする手法もある。

第9章では、本研究で得られた二価カチオン導電性固体電解質の応用上の可能性を探るため、電解質に $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 、炭酸塩に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いた $\text{CO}_2$ センサーを作製し、起電力測定を行った。その結果、このセンサーは、作動温度400~500 °Cにおいて、 $1.01 \times 10^3 \sim 1.01 \times 10^5$  Paの炭酸ガス分圧に対し、ネルンスト式に従い直線的に応答することが分かった。また、500 °Cにおいて、炭酸ガス分圧の変化に対して起電力が一定になるのに要する時間は数分以内であった。

## 著者発表の論文

### 3章

"Solid Electrolytes with Multivalent Cation Conduction

(2) Zinc Ion Conduction in Zn-Zr-PO<sub>4</sub> System"

S. Ikeda, Y. Kanbayashi, K. Nomura, A. Kasai, and K. Ito

*Solid State Ionics*, 40/41, 79-82 (1990).

### 3章

"Framework Structure, Phase Transition, and Ionic Conductivity of MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>  
and ZnZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>"

K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga

*J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 326, 351-356 (1992).

### 5、6章

"Substitution Effect of Framework Constituents on Electrical Property of Solid  
Electrolytes with  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Type Structure, M<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (M = Li,  
1/2Mg, and 1/2Zn)"

K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga

*Chem. Lett.*, 1992, 1897-1900.

### 3章

"Framework Structure, Phase Transition, and Transport Properties  
in M<sup>II</sup>Zr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (M<sup>II</sup> = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, and Pb) Compounds"

K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 3221-3227 (1992).

## 2、3章

"Ionic Conduction Behavior in Zirconium Phosphate Framework"

K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito, and H. Einaga

*Solid State Ionics*, in press.

## 7章

"A Structural Study of  $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$  Solid Electrolyte"

K. Nomura, S. Ikeda, H. Masuda, and H. Einaga

In preparation.

## その他の参考論文

"New Polymer Electrolytes Using Poly (Ethylene Oxide) and N-Methylacetamide as the Matrix"

S. Ikeda, M. Kida, K. Nomura, and K. Ito

電気化学, 58, 569-570 (1990).

## 謝 辞

本研究は、名古屋工業大学博士後期課程において行ったものであり、研究の遂行に関し、始終懇切なる御指導とご鞭撻を頂きました永長久彦教授に心から厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益な御教示を頂いた名古屋工業大学 和田弘子教授、ならびに吉田忠義教授に深く感謝いたします。

本研究の種々の段階で御指導とご鞭撻を頂きました名古屋工業大学 伊藤 要名誉教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり日々丁寧に御助言、御教示頂いた前田益伸助教授、池田章一郎助教授、大塚俊明助教授、増田秀樹助教授、飯田貴也博士、實川浩一郎博士に厚く御礼申し上げます。

元素分析に際して多大な御協力を頂いた、名古屋工業大学 内田哲男助教授、X線回折に際し多くの御助言を頂いた、名古屋工業大学 大里 齋博士、EPMAに際し御協力頂いた計測分析センター 石黒 寛技官、XPSならびにコンピューター使用に際し御協力頂いた材料工学科 高木 弘技官、そしていろいろと御便宜をはかって下さった谷山八千代技官に深く感謝いたします。

最後に、日頃より暖かく激励して下さいました野田英智氏をはじめとする諸先輩方、本研究を進めるにあたり御協力を頂きました喜田真史氏、藤原晴彦氏、高橋 博氏、加藤貞夫氏、加藤雅代氏、西井上剛氏をはじめとする永長研究室ならびに伊藤研究室の大学院生、学部生諸氏に深く感謝の意を表します。