

3価イオンを可動種とする 新規な固体電解質の開発



今 中 信 人*

The Development of Novel Trivalent Ion Conducting Solid Electrolytes

Key Words : Trivalent, Solid Electrolyte, Ion Conduction, Aluminum, Tungstate

1. はじめに

日本学術振興会において平成8年度より新しい研究費配分方式を持つ事業として未来開拓学術研究推進事業が発足した。この事業では事業委員会のもとに理工、生命、複合の3部会が設置されており、各部会では研究領域を定め、その領域に適した研究推進委員会を設置し、研究推進委員会はいくつかの研究グループを提案、事業委員会で認めたものに研究費を配分する。文部省がこれまで科学研究費補助金で支援してきた基礎研究などの展開を踏まえ、未来の日本の社会経済の発展や豊かな人間生活環境を目指した応用目的を強く意識した基礎研究を重点的に選定している。本事業はその出資金の性格上受け入れ対象期間における研究成果にかかる特許権、実用新案権等の無体財産権として蓄積されることも想定している。この未来開拓学術研究推進事業の理工部会の中の次世代人工物質材料の探査的研究の一つとして「新規な固体電解質材料の創製と応用」プロジェクト研究(プロジェクトリーダー大阪府立大学教授辰巳砂昌弘)

が選定され、このプロジェクトのコアメンバーの一人として幸運にも参加する貴重な機会を得た。

以下に「新規な固体電解質材料の創製と応用」プロジェクト研究の中でもコアメンバーの一人として私が受け持つ多価イオン、特に「三価イオンを可動種とする新規な固体電解質の開発」サブプロジェクトのこれまでの成果について紹介する。

2. 三価イオンを伝導種とする固体電解質

食塩水などの電解質溶液はイオンが溶液中を移動し、電気を導くことはよく知られている。これに対し、固体であっても電解質溶液と同じようにイオンが移動し、かつ、イオンのみが伝導する物質がありこれらを固体電解質とよぶ。固体電解質中を可動するイオンは1価や2価のイオンであり、3価以上のイオンが伝導するイオン伝導体は未だに得られていない。これは、固体中に存在する3価カチオンと骨格構造を形成するアニオンとの静電的相互作用が強く、固体中を伝導することが極めて困難であると考えられていたことによる。

そこで、本サブプロジェクトでは3価イオンが伝導する、全く新しい固体電解質の実現を目指し、可動イオンとして安定に3価状態を保持する希土類イオンやアルミニウムイオン、また骨格構造としてはイオンが可動しやすい隙間の大きな $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型の構造を選ぶことにより、直接的に3価のイオンが固体中を伝導することを明らかにした。

*Nobuhito IMANAKA
1958年9月1日生
昭和61年大阪大学大学院工学研究
科応用化学専攻博士課程卒業
現在、大阪大学大学院工学研究科
物質化学専攻、講師、工学博士、
無機材料科学
TEL 06-879-7353
FAX 06-876-4754
E-Mail imanaka@chem.eng.o
saka-u.ac.jp



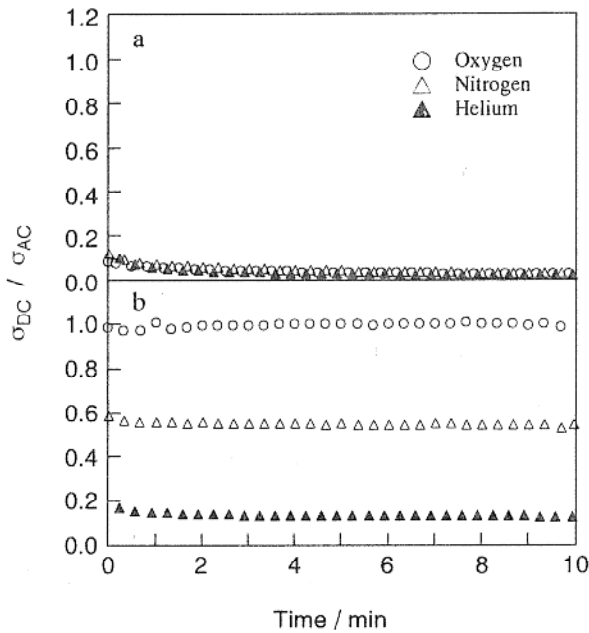


図1 酸素, 窒素, ヘリウム中における σ_{DC}/σ_{AC} 比の経時変化, ((a) $Al_2(WO_4)_3$, (b) $HfO_2(20 \text{ mol } \% \text{ CaO})$, 700°C)

まず, 酸化物イオン伝導の有無を確認するため, Pt電極を用い, 種々の酸素分圧下 (700°C , $O_2: 10^5 \text{ Pa}$, $N_2: 10^1 \text{ Pa}$, $He: 10^0 \text{ Pa}$) にて一定直流電流 ($0.1 \mu\text{A}$) を通電し, 生成する電圧より求めた導電率を交流法から求めた導電率と比較した (図1a). いずれの酸素分圧においても電 σ_{DC}/σ_{AC} 比は急激に減少し, 雰囲気による分極挙動の変化は全く見られなかった. 一方, $Al_2(WO_4)_3$ と同程度の導電率を示し, かつ, 酸化物イオン伝導体である $HfO_2(20 \text{ mol } \% \text{ CaO})$ についても同様の実験を行ったが, O_2 雰囲気では交流インピーダンス法から求めた導電率とほぼ一致したのに対し, He 雰囲気では σ_{DC}/σ_{AC} 比は大幅に減少し, その値は O_2 雰囲気中のそれと比べて2桁以上低下した (図1b). 酸化物イオン伝導体であれば, 酸素分圧変化によって σ_{DC}/σ_{AC} 比に大きな違いが見られるが, $Al_2(WO_4)_3$ の場合には全く差が見られなかったことから, $Al_2(WO_4)_3$ 中を酸化物イオンは伝導していないことがわかる. また, $400 \sim 800^\circ\text{C}$ について交流導電率と直流導電率 (2端子法により直流電圧 1 V 印加時の定常電流値から算出) よりイオン輸率 (イオンが電気伝導に参与する割合) を求めたところ, すべての温度で 0.95 以

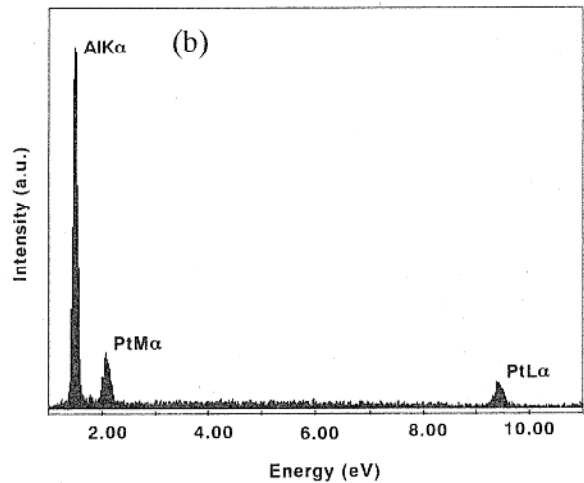
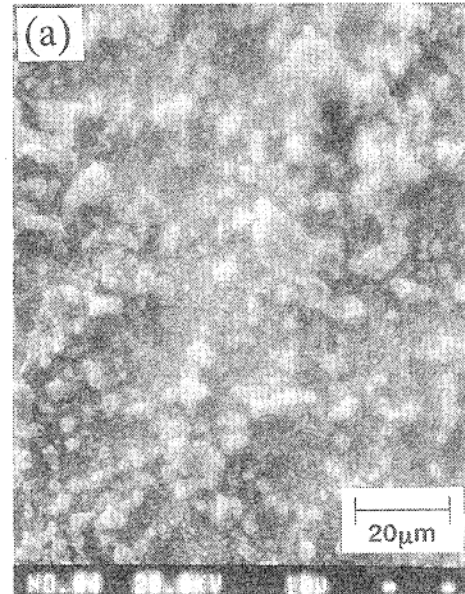


図2 (a) 白金カソード電極表面のSEM写真 (b) (a)での析出物のEPMA測定結果

上であり, イオン伝導が支配的であることがわかった. さらに, 空気-酸素ガス濃淡電池を用いてイオン輸率を求めたところ ($700 \sim 800^\circ\text{C}$), 理論起電力とほぼ同じ起電力を示し, このことからイオン伝導が支配的であることがわかる.

そこで, 伝導に参与するイオン種を調べるため, 試料の電気分解を行い, 電極-電解質界面の分析を行った. 電解後, カソード側では電極に用いたPt電極と電解質で癒着が起っていたが, アノード側は容易に取り外すことができた. カソード側では, Pt電極表面に析出物が存在し, SEM観察を行ったところ粒状の析出物が見られた (図2(a)). EPMAにより粒状析出物

の元素分析を行ったところ、この析出物にはAlのピークしか存在せず、Wは全く見られなかった(図2(b)). アノード表面では析出物は見られなかったが、全体が緑色に変化していた. これは電気分解によりアノード付近の Al^{3+} が移動し、 WO_3 が生成したためであると考えられる. 以上のことから、電気分解によりカソード表面にAl元素が存在しており、 $Al_2(WO_4)_3$ 中の Al^{3+} イオンの伝導が示唆される. さらに、種々の酸素分圧、温度下($P_{O_2}: 10^5 \sim 10^{-29}$ Pa, 400, 600, 800°C)で伝導度を交流インピーダンス法により測定した(図3). 400, 600°Cについ

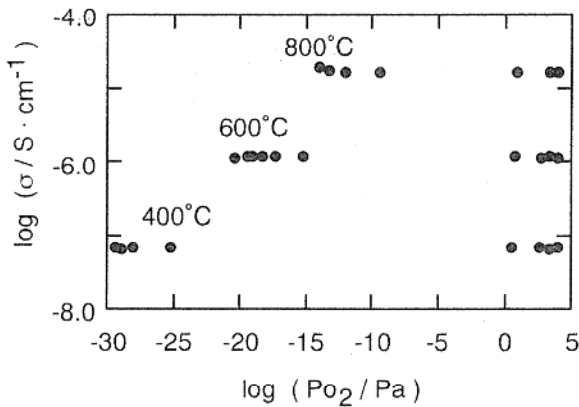


図3 種々の酸素分圧、温度下($P_{O_2}: 10^5 \sim 10^{-29}$ Pa, 400, 600, 800°C)での $Al_2(WO_4)_3$ の交流伝導度

ては酸素分圧に関わらず一定の伝導度を示し、nおよびp型の電子伝導は存在せず、イオン伝導が支配的であることがわかる. 一方、800°Cでは、低酸素分圧下($P_{O_2}: 10^{-11}$ Pa以下)でわずかな伝導度の上昇が見られ、n型電子伝導が出現した. このことから空気、窒素、ヘリウム雰囲気下、 $Al_2(WO_4)_3$ 中には還元による電子伝導は存在せず、イオン伝導が支配的であり、かつ、試料自体も安定に存在することがわかる.

さらに、 Al^{3+} イオンの伝導を定量的に調べるために、Al含量の異なるAl-Pt合金($Al_{55}Pt_{45}$, $Al_{42}Pt_{58}$, $Al_{35}Pt_{65}$)を電極として起電力測定を行った. まず、Al-Pt合金中のAl活量は CaF_2 単結晶を固体電解質としてセル(1)を構成し起電力測定(400~600°C, He中)を行った.

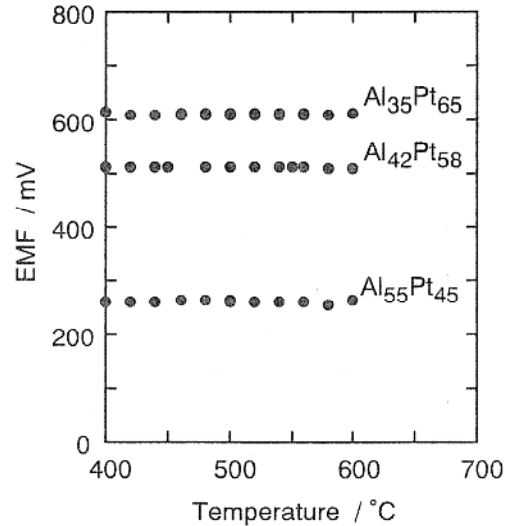
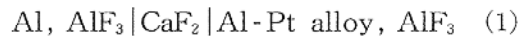


図4 Al金属ならびにAl-Pt合金を用いたアルミニウム濃淡電池の生成起電力の温度依存性

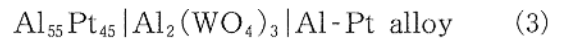


起電力測定の結果を図4に示す. 起電力は非常に安定しており、400~600°Cの温度範囲では直線性を示した. Al-Pt合金中の活量は式(2)により計算した.

$$E = -(RT/3F) \ln a_{Al(Al-Pt)} \quad (2)$$

これより、400°Cにおける $Al_{55}Pt_{45}$, $Al_{42}Pt_{58}$, $Al_{35}Pt_{65}$ 合金中のAl活量はそれぞれ 1.3×10^{-6} , 3.4×10^{-12} , 1.3×10^{-14} であることがわかる.

次に、これらのAl-Pt合金を用いてアルミニウム濃淡電池(3)を構成し、起電力測定(400°C, 窒素中)を行った. 測定は、 $Al_{55}Pt_{45}$ 電極を参照極とし、3種類のAl-Pt合金($Al_{55}Pt_{45}$, $Al_{42}Pt_{58}$, $Al_{35}Pt_{65}$)について測定した.



Nernst式

$$E = -(RT/3F) \ln(a_{Al(Al-Pt)} / a_{Al_{55}Pt_{45}}) \quad (4)$$

図5にセル(3)の起電力測定結果を示す. 横軸には CaF_2 を用いた起電力測定より計算したそれぞれのAl-Pt合金中の活量比の対数を、縦軸には実測の起電力をプロットした. 図中の実線は Al^{3+} イオンが伝導種である場合のネルンスト(Nernst)式(4)から計算される理論起電

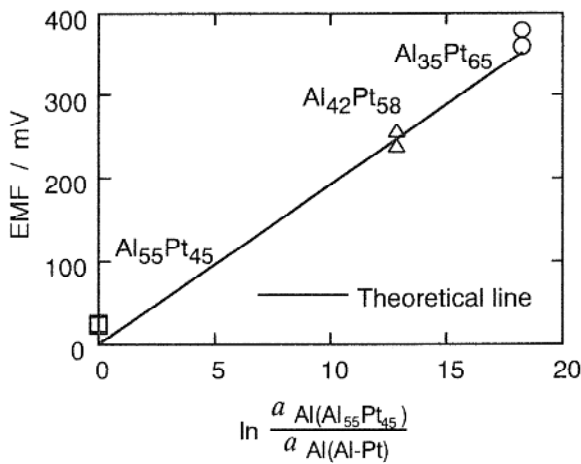


図5 400℃における起電力と活量比($a_{\text{Al}_{55}\text{Pt}_{45}}/a_{\text{Al}(\text{Al-Pt})}$)の対数との関係(実線は活量比($a_{\text{Al}_{55}\text{Pt}_{45}}/a_{\text{Al}(\text{Al-Pt})}$)の対数と Nernst 式から計算された理論起電力との関係を示す)

力を示す。測定結果は理論起電力と良く一致しており、イオン輸率がほぼ1であることがわかる。

以上のことからアルミニウムイオンが3価の状態で固体($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$)中をイオン伝導していることを直接的、かつ、定量的に実証した。

3. おわりに

これまで三価の価数をとる希土類イオン、ならびにアルミニウムイオンが固体中をイオン伝導することを直接的に明らかにしてきている。今後はよりイオン伝導性を高め、電池、センサ等の機能性材料への応用、実用化を目指すのは勿論ではあるが、他の三価イオンや三価以上の価数を持つ新しい固体電解質の開発も重点的に行っていきたい。最後になったが、選定頂いた推進委員の方々に御礼を申し上げるとともに、より一層の成果をあげる所存である。

