

固体内でのイオン伝導に魅せられて



随 筆

今 中 信 人*

Passion for the ionic conduction in solids

Key Words : ion conducting solids, solid electrolytes, ion conductors

固体内の電気伝導種としては金属、半導体などからもわかるとおり、電子、ホールが良く知られていますが、液状の電解質と同様にイオンのみが伝導する特異な固体が存在し、**イオン伝導性固体 (固体電解質)**と呼ばれています。最近ではリチウムイオンが動くリチウムイオン二次電池 (バッテリー) の進化版としての全固体電池が注目されてきています。これまでこの特異な固体内を可動するイオン種としては、1価、または2価のイオンであり、3価以上の高価数の陽イオンは固体内を伝導することは極めて困難であると信じられてきました (表1¹⁾。

そこで、我々は“**①3価陽イオンが固体内を伝導することが可能かどうかを明らかにすること、また、②固体内を伝導するのであれば3価陽イオンが伝導する純粋なイオン伝導性固体 (固体電解質) を創成すること**”を起点として研究を遂行してきました。具体的には可動する3価の陽イオンよりも価数の高い陽イオンを骨格構造中に導入することにより3価の陽イオンと固体の骨格を構成する陰イオンとの静電的な相互作用を相対的に低減させ、同時に固体内での嵩高い3価イオンの伝導を実現させるべく、結晶構造として、二次元層状構造や三次元網目構造に着目した結果、表2²⁾に示す通り3価の陽イオン伝導体が存在することを直接実証しました。なお、3価イオンの伝導を実証したのは我々が世界で初め

てです。

このように主として1価イオンの他、ごく少数の2価イオンだけしか固体内を電気伝導することができないと信じられてきたこれまでの『旧い常識』を覆し、その可動イオン種ならびに骨格を構成する元素群、さらには骨格の構造自体を同時に厳選することにより不可能と信じられていた固体内での3価の陽イオンの伝導を実現に加えて、4価イオンが伝導する新しい固体電解質の創成にまで広げ、意図通り4価イオンが伝導する固体も実現しました (表2)。今後は更なる伝導イオン種の増大が期待されています。

ところで、昨今1価のリチウムイオン二次電池 (充電式) が注目されていますが、多価イオンの場合、1個のイオンで複数の電荷を移動できるため、高容量化に適しており、また、1価のアルカリ金属イオンと比較して2価のアルカリ土類金属イオン、3価の金属イオンは安全性にも優れています。可動イオン種が増えることは可動イオンの選択種が増えることであり、環境に負荷を極力かけない次世代の二次電池 (充電式) へと発展することも大いに期待できます。

一方、陰イオンについても、リチウムイオン二次電池に次ぐ、高容量の二次電池としてハロゲンの1種、フッ化物イオンを移動媒体とする全固体型の充電式電池が注目されてきています。周期表の中でもハロゲンはアルカリ金属 (1族) と対比する17族元素であり、ハロゲン化物イオンをマクロ的に移動するイオン伝導性固体の研究もこれまでになされてきていますが、これまで知られている材料は当然のことながら、単純ハロゲン化物そのものを用いています。しかしながら、ハロゲン化物は本質的に水に極めてよく溶解、しかも熱力学的には耐熱性にも劣る弱点があります。我々はこの大きな2点の欠



* Nobuhito IMANAKA

1958年9月生まれ
大阪大学大学院工学研究科応用化学科
博士課程修了 (1986年)
現在、大阪大学 招聘教授
室蘭工業大学 客員教授
工学博士
専門/無機材料化学、希土類科学
E-mail : imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

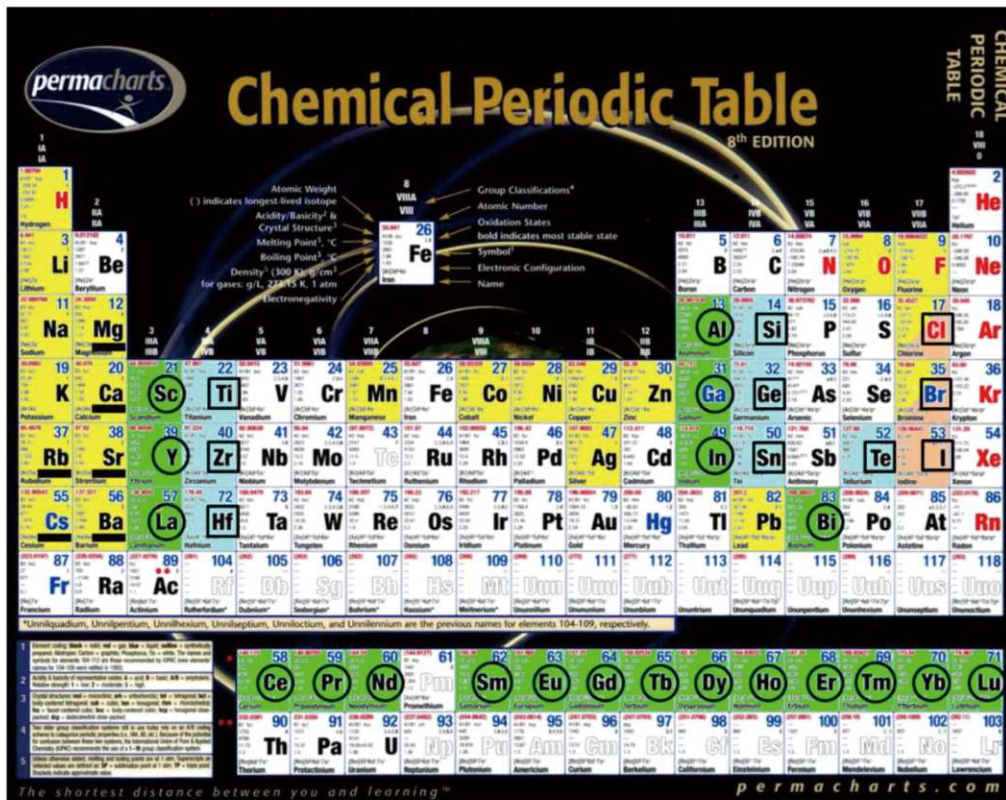


図1 周期表
 緑色枠：3価の陽イオン伝導体、青色枠：4価の陽イオン伝導体、オレンジ色枠：新たに創成した1価のハロゲン化物の陰イオン伝導体。
 なお、黄色枠は従来から報告されている陽、陰イオン伝導体。また、Pmは核反応で生じる人工合成元素であり、地殻中には存在しない。

点を克服し、水に溶けることがなく、しかも、高温まで安定な全く新規なイオン伝導性固体も創成してきました。ここでは、周期表の右側（陰性（非金属性）に位置するハロゲン化物イオン、これらについて、不溶性にするとともに高温耐久性を併せ持ったイオン伝導性固体を構築するべく、ハロゲン化物にさらに意図的に酸素元素を含ませ、不溶とし、しかも、高温耐久性を併せ持たせるべく、酸化物の融点が極めて高い希土類³イオンを組み合わせた希土類—酸素—ハロゲン系の希土類オキシハロゲン化物（オキシはこの化合物中に酸素を含むことを意味します）を新たに設計した上で、価数の異なるイオン種を**固溶**⁴させることにより、そのハロゲン化物イオン（現在までに塩化物イオン（**図1 オレンジ色表示、□ 囲い**）、臭化物イオン（**図1 オレンジ色表示、□ 囲い**）、**特筆すべきは地殻に安定に存在する17族元素の中で最も原子番号が大きく、イオンサイズも最大であるヨウ化物イオン（図1 オレンジ色表示、□ 囲い）**）で不溶性、および、高温耐久性を併せ持

つと共に伝導性の向上を実現してきています。しかも、塩化物、臭化物イオン伝導に関しては**実用領域に入る優れた世界一の値を示すイオン伝導性**、かつ、電気陰性度の高いハロゲン化物陰イオンである塩化物イオン、臭化物イオン、さらには安定に存在するハロゲン元素で原子番号の最も大きいヨウ化物イオンに至るまでの数々の陰イオン種の固体内でのイオン伝導（**全て世界最高値**）を実現しています。

このコンセプトはさらにこれまで実現されていない**カルコゲン化物⁵**イオンにも適用が可能であり、新たなイオン伝導性固体の創成が期待されています。このように周期表の中で電気陰性度の低いアルカリ陽イオンから電気陰性度の高いハロゲン化物陰イオン、加えて原子番号の大きいf軌道に電子を含む陽イオンに至るまでの数々の陽、陰イオン種の固体内でのイオン伝導を実証してきました（図1周期表参照）。

以上、我々がこれまで行ってきたイオン伝導性材料研究の概要であります。上述の点を踏まえ、

表1 代表的なイオン伝導性固体 (1994年まで)

	可動イオン	イオン伝導体	伝導度/S cm ⁻¹
陽イオン伝導体	H ⁺	HUO ₂ PO ₄ · 4 H ₂ O	7 × 10 ⁰ (100 °C)
		H ₃ (PMO ₁₂ O ₄₀) · 29 H ₂ O	2 × 10 ⁻² (25 °C)
		SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	1 × 10 ⁻² (900 °C)
	Li ⁺	Li ₃ N	1.2 × 10 ⁻³ (25 °C)
		Li _{1.4} Zn(GeO ₄) ₄ (リシコン)	1.3 × 10 ⁻¹ (300 °C)
		Li _{3.6} Si _{0.6} P _{0.4} O ₄ (非晶質)	5 × 10 ⁻⁵ (25 °C)
	Na ⁺	Na ₂ O · 11 Al ₂ O ₃ (β-アルミナ)	1.3 × 10 ⁻¹ (300 °C)
		Na ₂ O · 5.33 Al ₂ O ₃ (β''-アルミナ)	2.5 × 10 ⁻¹ (300 °C)
		Na _{1+x} Zr ₂ P _{3-x} Si _x O ₁₂ (0 < x < 3)(ナシコン)	3 × 10 ⁻¹ (300 °C)
	K ⁺	K _x Mg _{x/2} Ti _{8-x/2} O ₁₆ (x=1.6)	1.8 × 10 ⁻² (300 °C)
	Cu ⁺	Rb ₄ Cu _{1.6} I ₇ Cl ₁₃	3.4 × 10 ⁻¹ (25 °C)
		Rb ₃ Cu ₇ Cl ₁₀	3 × 10 ⁻³ (25 °C)
	Ag ⁺	α-AgI	2 × 10 ⁰ (200 °C)
		RbAg ₄ I ₅	2.7 × 10 ⁻¹ (25 °C)
		AgI-Ag ₂ WO ₄ (非晶質)	3.6 × 10 ⁻² (25 °C)
陰イオン伝導体	F ⁻	CaF ₂	3 × 10 ⁻⁶ (300 °C)
		LaF ₃	3 × 10 ⁻⁶ (25 °C)
		(CeF ₃) _{0.95} (CaF ₂) _{0.05}	1 × 10 ⁻² (200 °C)
	Cl ⁻	SnCl ₂	2 × 10 ⁻² (200 °C)
		(ZrO ₂) _{0.85} (CaO) _{0.15} (Ca-安定化ジルコニア)	2 × 10 ⁻³ (800 °C)
	O ²⁻	(ZrO ₂) _{0.91} (Y ₂ O ₃) _{0.09} (Y-安定化ジルコニア)	2 × 10 ⁻² (800 °C)
		(CeO ₂) _{0.80} (Gd ₂ O ₃) _{0.20}	1.5 × 10 ⁻¹ (800 °C)
		(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25}	3 × 10 ⁻¹ (800 °C)

自己流の随筆風に紹介しますと、以下のようにになります。

【日々研究が進んでおり、いくつかの分野で研究の飽和状態がたまに話題にのぼることがある。かなりの分野で体系化が進んでおり、「果たしてこれからインパクトのある研究がこの分野であるのだろうか・・・」としばしば耳にする。しかし、無いように思われているが実はまだまだ、未知のところはたくさん残っている。これまでの常識を鵜呑みにせず、まずは本当かどうか納得するまで疑ってみる。この姿勢が大切である。たとえば、固体内をイオンが動くことは高等学校までは一切教えられていない。高等学校の化学の教科書にも『イオン結合によってできた物質は固体の場合は、イオンが移動できず電気を通さない』との記述(抜粋)が見られる。そのため、固体内を動くのは電子と正孔(ホール)のみであり、イオンは動かないと信じ切って大学に進学してきている。大学の無機材料化学の講義を聴講して初めて

固体内でもイオンが電子と同じよう動くこと、イオンしか動かない変わった固体(電子、正孔は一切動かない)が存在すること、また、約100年以前から知られていたこと、さらにそれらは自動車に以前から実用化されていたことを知ることとなる。このことを聴いて初めて自分が持っていた常識(過去の常識)が今(今日の講義からは)では非常識であったことに気づく。このようなことが今でも多々見受けられる。子供の時の「新しいことを知りたいあの好奇心の旺盛さ、納得するまでわかってほしい、あの積極的で妥協を許さない姿勢」が研究においても極めて重要である。このことは最先端の研究においてももしかりである。本来、人間は楽(らく)をしたがる癖をもっているが、こと研究に関しては楽は禁物であり、楽は楽でも研究を楽(たの)しむこと(上記下線部分)をモットーに今後も研究に邁進したいと改めて思う。とにかく、あるものを少し改良するような安直なことはせずにできるだけ発想を

表2 代表的なイオン伝導性固体 (現在)

伝導イオン		イオン伝導性固体	イオン伝導度 (S·cm ⁻¹)
陽イオン	H ⁺	H ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀)·29H ₂ O	2 × 10 ⁻² (25 °C)
		BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	2 × 10 ⁻² (600 °C)
		CsHSO ₄	4 × 10 ⁻² (200 °C)
	Li ⁺	Li ₃ N	1.2 × 10 ⁻³ (25 °C)
		Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄ (リシコン)	1.3 × 10 ⁻¹ (300 °C)
		Li _{3.6} Si _{0.6} P _{0.4} O ₄ (非晶質)	5 × 10 ⁻⁵ (25 °C)
		Li ₃ Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	6 × 10 ⁻² (500 °C)
		Li _{3x} La _{(2/3)-x} TiO ₃	1 × 10 ⁻³ (室温)
		Li ₆ La ₂ SrTa ₂ O ₁₂	8.8 × 10 ⁻⁶ (22 °C)
		Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3.0 × 10 ⁻⁴ (室温)
		Li ₃ PS ₄ (非晶質)	2.0 × 10 ⁻⁴ (室温)
		Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₁	1.2 × 10 ⁻² (室温)
		Na ⁺	Na ₂ O·11Al ₂ O ₃ (β-アルミナ)
	Na ₂ O·5.33Al ₂ O ₃ (β'-アルミナ)		2.5 × 10 ⁻¹ (300 °C)
	Na _{1+x} Zr ₂ P _{3-x} Si _x O ₁₂ (0<x<3) (ナシコン)		3 × 10 ⁻¹ (300 °C)
	立方晶 Na ₃ PS ₄		2 × 10 ⁻⁴ (室温)
	K ⁺	K _x Mg _{x/2} Ti _{8-x/2} O ₁₆ (x = 1.6) (プリテライト)	1.8 × 10 ⁻² (300 °C)
	Cu ⁺	Rb ₄ Cu ₁₆ Cl ₁₃	3.4 × 10 ⁻¹ (25 °C)
		Rb ₃ Cu ₇ Cl ₁₀	3 × 10 ⁻³ (25 °C)
	Ag ⁺	α-AgI	2 × 10 ⁰ (200 °C)
		RbAg ₄ I ₅	2.7 × 10 ⁻¹ (25 °C)
		AgI-Ag ₂ WO ₄ (非晶質)	3.6 × 10 ⁻² (25 °C)
	Mg ²⁺	Mg _{0.7} (Zr _{0.85} Nb _{0.15})(PO ₄) ₆	7.7 × 10 ⁻⁴ (600 °C)
Al ³⁺	(Al _{0.2} Zr _{0.8}) _{4/3} Nb(PO ₄) ₃	4.5 × 10 ⁻⁴ (600 °C)	
Zr ⁴⁺	Zr _{3.9/4} TaP _{2.9} W _{0.1} O ₁₂	4.7 × 10 ⁻⁴ (600 °C)	
Ti ⁴⁺	Ti(Nb _{0.6} W _{0.2}) _{5/5.2} (PO ₄) ₃	1.0 × 10 ⁻⁴ (600 °C)	
陰イオン	F ⁻	CaF ₂	3 × 10 ⁻⁶ (300 °C)
		LaF ₃	3 × 10 ⁻⁶ (25 °C)
		(CeF ₃) _{0.95} (CaF ₂) _{0.05}	1 × 10 ⁻² (200 °C)
	Cl ⁻	SnCl ₂	2 × 10 ⁻² (200 °C)
		La _{0.8} Ca _{0.2} OCl _{0.8}	1.9 × 10 ⁻² (800 °C)
	O ²⁻	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.15} Co _{0.05} O ₃	3 × 10 ⁻¹ (800 °C)
		(ZrO ₂) _{0.85} (CaO) _{0.15} (Ca-安定化ジルコニア)	2 × 10 ⁻³ (800 °C)
		(ZrO ₂) _{0.91} (Y ₂ O ₃) _{0.09} (Y-安定化ジルコニア)	2 × 10 ⁻² (800 °C)
		(CeO ₂) _{0.80} (Gd ₂ O ₃) _{0.20}	1.5 × 10 ⁻¹ (800 °C)
		(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25}	3 × 10 ⁻¹ (800 °C)

豊かに大切に、自然とカンが宿るように常日頃から努力することである。『ああ、この手があったか』と思われるような、人々を心底から感動させることができるような、そのような研究を今後も目指したいし、目指してもらいたい。】

日々の生活の中で、『がんばってくだびれちゃいけません。くだびれないようにがんばらなきゃ。』By 永六輔 (放送作家) が知られているが、

少し加えて、

『がんばってくだびれちゃいけません。くだびれないように、しょぼくれないようにがんばらなきゃ。』

By NI

で行きましょう！

(財団法人 岩谷直治記念財団 Needs 誌、29, 10 (2003). より一部引用)

- *1 新無機材料科学、足立吟也、島田昌彦、南努編、化学同人、P.83.
- *2 ベーシック無機材料科学、辰巳砂昌弘、今中信人編、化学同人、P.106.
- *3 原子番号 21、39 の Sc, Y に加えて原子番号 57 から 71 までの 17 元素の総称。
- 一般に 3 価イオンとなる。
- *4 固体でありながら個々のイオン種があたかも液中のように均一に溶け合った状態を保持すること
- *5 周期表 16 (6B) 族の硫黄 (S)、セレン (Se)、テルル (Te) を意味する。



オジロワシ