

Preparation and Application of Newly Designed Solid Electrolytes 新規な固体電解質材料の創製と応用

プロジェクトリーダー 辰巳砂 昌 弘

大阪府立大学 大学院工学研究科
教授



不活性ガス雰囲気での非晶質固体電解質の合成

1. 研究の目的

トランジスタという全固体素子の出現を契機に、エレクトロニクスは今日まで大発展を遂げてきました。一方、イオンが電気を運ぶイオニクス分野では、いまだに液体の電解質が使われており、全固体化は大きく立ち後れています。しかし、電池をはじめとするいわゆるイオニクス素子の安全性・信頼性向上、軽薄・短小化などを図るには、全固体化が必須であることが広く認識されています。

このようなイオニクス素子を全固体化するためのキーマテリアルとして、優れた固体電解質材料の開発が強く望まれています。これまで、結晶、ガラス、有機高分子等、様々な材料分野で個別に研究が行われてきました。

本プロジェクトでは、これまでの材料分野や結晶・非晶、有機・無機にとらわれることなく、イオンが高速で移動することのできるソフトな部分と固体の形状を保つためのハードな部分を絡み合わせた構造あるいは組織を原子・分子レベルからマイクロメートルレベルでデザインし、実用に耐える新しいイオン伝導性固体電解質材料の創出を目指します。その際、対象とする可動イオン種はこれまでの固定観念にとらわれることなく、1価イオンはもとより2価および3価以上の可動イオンの導入を図ります。このような多価イオンが伝導する固体電解質は、高エネルギー密度イオニクス素子への応用が期待できるからです。

本プロジェクトを遂行することにより、優れた固体電解質を得ることが出来れば、将来の電気自動車用電源として応用可能な全固体高性能二次電池の実用化に向けて大きなブレイクスルーを遂げることが期待できます。



固体高分解能 NMR によるイオン伝導機構の解明

2. 研究の内容

1. 新規固体電解質材料の探索

1. 1. 非晶質化による材料開発

ガラスをはじめとする非晶質材料は、結晶材料と比べて原子配置の規則性が低いのが特徴ですが、その構造の乱れを利用することにより、ある特定のイオンを高速で移動させることが可能になります。ここでは、高いイオン伝導性の期待できる硫化物やハロゲン化物を中心とする系に対し、融液超急冷法やメカノケミカル法などの様々な非晶質合成手法を駆使し、イオン伝導性が高くしかも安定な材料の開発を行います。特にリチウムイオン伝導性の高い材料は、高エネルギー密度素子への応用が期待できますので、重点的に研究を進めます。

1. 2. 高温安定相の室温安定化

結晶化合物の中には、高い温度でのみ極めて高いイオン伝導性を示す物質が存在します。例えば、ヨウ化銀は147℃以上では α 相と呼ばれる結晶が安定で、数 Scm^{-1} に及ぶ電解質溶液以上の導電率を持っていますが、室温では β 相が安定で導電率は5桁も低くなってしまいます。この結晶を前項で示したイオン伝導性の高い非晶質物質の中に閉じこめると α 相が安定化され、室温で極めて高いイオン伝導性を示す複合体が得られました。このような複合化、固溶化などの手法を用いて、様々な高温安定結晶の室温安定化を試み、室温で導電率が高く安定な固体電解質の創出を目指します。また、その際、高温安定相が室温で安定化される過程についての機構を解明し、より優れた安定化の手法を追求します。

1. 3. 多価イオン伝導性固体電解質材料の探索

これまでの固体電解質の研究は、そのほとんどが1価イオン伝導体に対するものに限られています。しかし、もし2価、3価イオンを高速伝導させることができれば、2倍、3倍の電荷を運ぶことができ、より高エネルギー密度のイオニクス素子を構築することが可能です。そこで、2価や3価イオンの伝導が期待できる結晶構造や高分子構造を探索し、まず多価イオン伝導性の実証を行います。これまでにタングステン酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 結晶が3価のアルミニウムイオン伝導性を示すことを見いだしましたが、さらに、骨格構造を変化させたり空孔を導入することにより、イオン伝導性の飛躍的な向上を図ります。

2. 固体電解質材料の構造解析とイオン伝導機構解明

結晶・非晶を問わず、固体中でのイオン伝導にはその原子配置が最も大きな影響を及ぼします。そこで、高いイオン伝導性物質の静的、および動的構造解析を行い、それに基づいてイオン伝導機構の解明を図ります。さらに、分子軌道計算によりイオン伝導性と電子状態との相関を明らかにして、より優れた固体電解質材料を得るための材料設計指針を探ります。

3. 新規固体電解質材料の応用

携帯電話やノート型パソコンなどコードレス機器の普及に伴い、より安全でクリーン、しかも高エネルギー密度の電源である全固体二次電池や全固体キャパシタの出現が強く求められています。このような全固体イオニクス素子の電解質として、ここで得られた新規固体電解質材料の応用を目指します。優れた固体電解質材料の出現は、将来の電気自動車用電池の電解質としても安全性、信頼性の面で大きな期待が持たれます。

3. 研究の体制

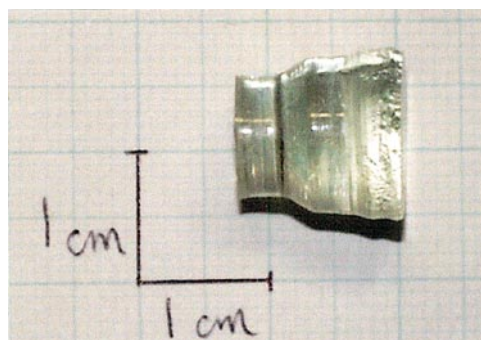
期 間：1996年10月～2001年3月

構 成：プロジェクトリーダー1名、コアメンバー5名、研究協力者7名で構成されています。その他、下記の大学の大学院生が多数このプロジェクトに参加しています。

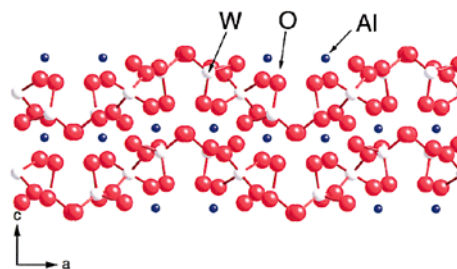
実施場所：このプロジェクトの主拠点は大阪府立大学（辰巳砂昌弘、忠永清治、松田厚範、森本英行）、副拠点は大阪大学（今中信人）です。その他、北海道大学（河村純一）、新潟大学（佐藤峰夫、戸田健司）、山口大学（森田昌行、石川正司）、兵庫教育大学（小和田善之）、甲南大学（町田信也）、東北大学（前川英己）の各大学との協力により研究を進めています。



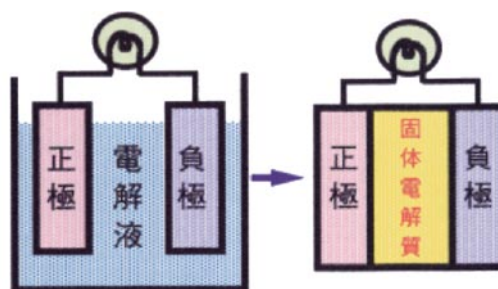
FE - SEM による複合系固体電解質の組織観察



3価のアルミニウムイオンが伝導する $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 単結晶



b軸方向からみた $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ の結晶構造



イオニクス素子の全固体化