

材料デザイン学 第8回

電気的特性 / イオン伝導性

岸田 逸平

2015年10月6日

目次

1	液体・固体におけるイオン伝導	2
2	高イオン伝導体の応用	2
2.1	電池の電解質	3
2.2	燃料電池の電解質	3
2.3	ガスセンサー	3
3	結晶中のイオン伝導	4
3.1	析出の例	4
3.2	完全結晶	4
3.3	空孔機構	5
3.4	高イオン伝導体開発のために	6
3.4.1	欠陥濃度の制御	6
3.4.2	隣接サイトまでの移動	7
3.5	理論計算によるアプローチ	9
4	まとめ	9
4.1	小レポート	11
4.1.1	前回小レポート講評	11
4.1.2	前回コメント	12
4.1.3	小レポート課題	12
	参考文献	13

前回、電気的特性として電気伝導性について取り上げた。電気伝導とは、電場の印加により荷電粒子が移動すること、すなわち電流が生じることである。この荷電粒子は電荷担体（ _____ ）と呼ばれ、 _____ 、 _____ 、 _____ が相当する。今回は主にイオン伝導について取り上げる。

1 液体・固体におけるイオン伝導

電池においてはイオン伝導性と電子伝導性の制御が必要であることを前回に説明した。液体ならばイオンが伝導するというのも理解しやすい。イオン伝導の模式図を Fig. 1 に示す。水溶液においては水分子の間に電離したイオンが分散し、自由度を持って熱運動をしている。(Fig. 1 (a)) 溶液を構成する分子やイオンは強固な構造を持っておらず、イオンはその場所に強く拘束されていないので遠方まで移動できる。

イオンを含む液体は水溶液だけではない。水以外の溶媒でも同様であるし、イオン性物質を高温で溶融した液体である _____ もイオン伝導性を持つ。(Fig. 1 (b)) アルミニウムの精錬は化学処理を施した後に高温にすることで溶融塩を作り、この溶融塩を電気分解することで行われている。溶融塩の中でも電離したイオンが自由に動いているのである。

さて、固体においてイオンは伝導するのだろうか？(Fig. 1 (c)) 結論から言えば伝導するのだが、その伝導のし易さ(伝導性)は物質によって大きく違う。すなわち、伝導性の高い材料を開発する必要があり、そのために材料設計が重要になってくる。

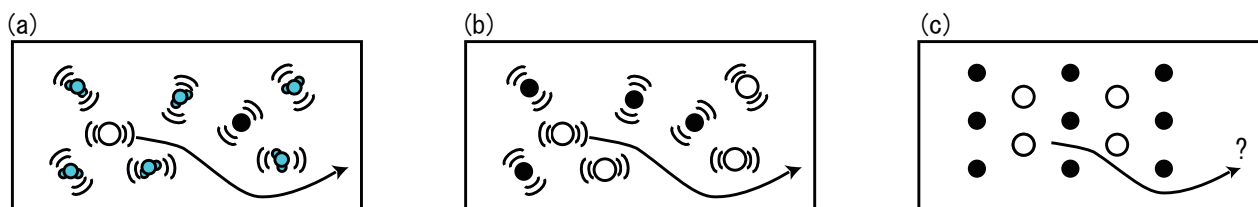


図1 (fig20131128a) イオン伝導の模式図。(a) 水溶液。(b) 溶融塩。(c) 固体。

2 高イオン伝導体の応用

1 M KCl 水溶液^{*1}は K^+ , Cl^- により電気を伝導し、その伝導度は 10^1 [S/m] 程度である。固体である $\alpha - AgI$ は 200 においてこれよりも高いイオン伝導性を有し、 10^2 [S/m] 以上の伝導度を示す。[1, p.4] このように液体なみ、もしくはそれ以上の伝導度でイオンが伝導する固体物質は

^{*1} M はモル濃度。溶液 1L 中に含まれている溶質のモル数を示す。

(fast ion conductor) *²と呼ばれる。

2.1 電池の電解質

液体のイオン伝導を使っても電池は作ることができる。実際、現在の乾電池やリチウムイオン電池は液体電解質で構成されている。これを固体電解質に置き換えることによってどんなメリットがあるだろうか。まず、電解液を封止する必要がなくなり、小型化が可能である。リチウムイオン電池はその動作電圧の高さから水系溶媒では電気分解してしまうため有機溶媒電解質が使われているが、それでも5V級の電圧で電気分解してしまう。より高電圧に耐える電解質の使用を可能にし、高エネルギー密度化に寄与する。電池材料の劣化などによる液もれのリスクおよび発火の危険性を大幅に改善することができる。^{*3} また、固体電解質はある程度の強度を持って電極を隔絶するため、ショート of 危険性を幾分軽減することが期待できる。

2.2 燃料電池の電解質

燃料電池は英語では fuel cell で FC などと略される。燃料の補充によって永続的に発電を続けることができ、位置付けとしては発電機に近い。なお通常の電池は英語では battery であり、作製時に仕込んだ量で電気容量が決定される。

燃料電池は大まかにはプロトン伝導型と酸素イオン伝導型に大別できる。昨今トヨタが発表した燃料電池自動車 Mirai はプロトン伝導型燃料電池である。燃料極(負極)に供給された水素が分解し、電子を放出してイオン化し、プロトンになる。電子は外部の回路を通過して空気極(正極)に移動し、同時にプロトンは電解質を通過して空気極に移動する。空気極側で空気中の酸素とプロトン、電子が結合して水が生成する。このエネルギーは外部の回路で電子を動かすために消費され、電流の仕事として取り出される。燃料電池の電解質でもプロトンなどのイオンを伝導する物質が不可欠である。

*⁴

2.3 ガスセンサー

第4回(機械的特性/靱性)に説明した高靱性セラミックスである _____ は酸素イオン伝導体であることから酸素センサーとして実用化されている。^{*5} また、酸素イオン伝導

*² 超イオン伝導体 (superionic conductor) とも呼ばれる。超伝導とは全く別の現象であることに注意すること。

*³ 電解質も固体にすると電池を構成する全ての部材が固体となるため、このように構成された電池を特に全固体電池と呼ぶこともある。

*⁴ なお、現在燃料電池の最大の問題は電解質というよりは触媒に使う白金のコスト。中型車で 60 g 程度必要であり、白金は投機の対象となることもあり、価格は市場によって変動するが、5000~7000 円/g とすれば 30~40 万円ほどかかる計算になる。白金を使わない、もしくは低減した触媒の開発が望まれる。

*⁵ そもそも、靱性の回に話題を上げたのは、イオン伝導が生じる稼働温度と室温とを行き来することで熱応力によって破壊されるのを妨げるという話であった。

型の燃料電池の電解質材料としても重要である。

酸素イオン伝導体を用いることで、酸素濃度の差からエネルギーを電力として取り出す電池が構成できる。このとき、一方の電極側の酸素濃度を固定しておけば、その差から他方の電極側の酸素濃度を測定できる。これが酸素センサーの原理である。理屈の上では液体の酸素イオン伝導体でも同様のことができる筈だが、高温耐性、成形性などの観点からセラミック固体電解質でなければ構成は難しい。

3 結晶中のイオン伝導

3.1 析出の例

固体の中でイオンが動く、というのが、どのように動くのだろうか。これは _____ と呼ばれる現象の一種である。熱の拡散のように、固体中も原子が拡散する。

諸君らは既に _____ という金属材料の強化機構を知っている。これは母相に固溶し切れなかった元素が固体内に析出して転位の運動を妨げるというものであった。この析出が生じるには、元素の拡散が必要である。たとえば共析鋼^{*6}を 1000 程度に保持すると γ 相となり、C を完全に固溶することができる。これを室温まで冷却すると、 α 相となり、C をほとんど固溶できなくなる。冷却速度が遅い場合、余った C はセメントイト Fe_3C として析出する。この時、C 原子は結晶中を移動して析出部に集積する。(Fig. 2) ^{*7*8}特に急冷してマルテンサイト変態させた後、エージングによって析出強化を図った高張力鋼を _____ と呼ぶ。

析出が起きるのは固体中で原子が拡散するからである。よって諸君は固体中で原子が移動するということを既に納得できる筈だ。イオンの拡散も原子の拡散と同様の現象である。では、どのような材料でイオン拡散が速いのだろうか？そのためにはまず、イオン拡散が生じる機構について詳しく知る必要がある。

3.2 完全結晶

第 3 回 (機械的特性 / 強度) で挙げた組成変形の話を読み出そう。金属結晶の塑性変形には線欠陥である _____ が大きな役割を果たしていた。完全結晶ではバルク材料全体の原子構造が同時に変形する必要があり非常に大きなエネルギーが必要なのに対し、微小な欠陥があればその位置をすこしずつだけで構造の変化を起こせる。イオンの拡散においてもこれと同様である。

Fig. 3 に示すように、完全結晶では、イオンが移動しようとするとその先に同種イオンがあり、そ

*6 0.77 mass% C を含む鉄鋼。

*7 飽和食塩水から塩の晶出をイメージしても良い。

*8 炭素鋼の共析組織はパーライトと呼ばれる。

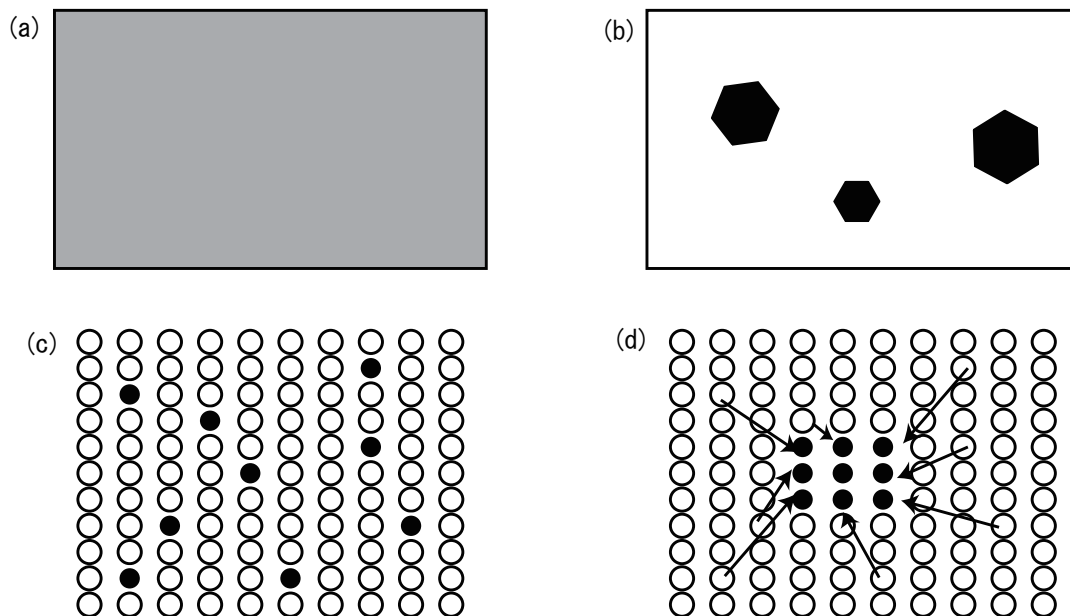


図2 (fig20131128b) 結晶中の析出挙動の模式図。(a) 固溶状態。(b) 析出状態。(c) 固溶状態を原子レベルで表したもの。(d) 析出挙動を原子レベルで表したもの。

のイオンの行き場がない。よって完全結晶ではイオン伝導性は一般に極めて低い。

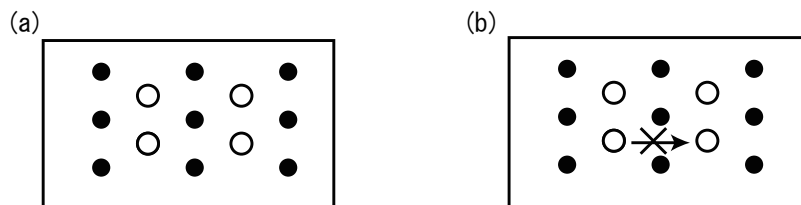


図3 (fig20131128c) 完全結晶中のイオン拡散の模式図。黒丸(●), 白丸(○)はそれぞれ陰イオン、陽イオンを示している。(a) 移動前の完全結晶。(b) イオンが移動しようとしてもその先に同種イオンがあり、イオンの行き場がない。

3.3 空孔機構

ここで点欠陥として空孔を導入してみる。Fig. 4 (a) に示すように、空孔に隣接するイオンはその空孔サイトにジャンプして飛び込むことができる。この結果、空孔は1サイト分結晶内を移動する。空孔を取り巻く環境はこの機構の前後で等価であるため、Fig. 4 (b) に示すように、同じ機構を繰り返すことで空孔はより遠方まで拡散することができる。このように空孔を介する伝導機構を _____ と呼ぶ。

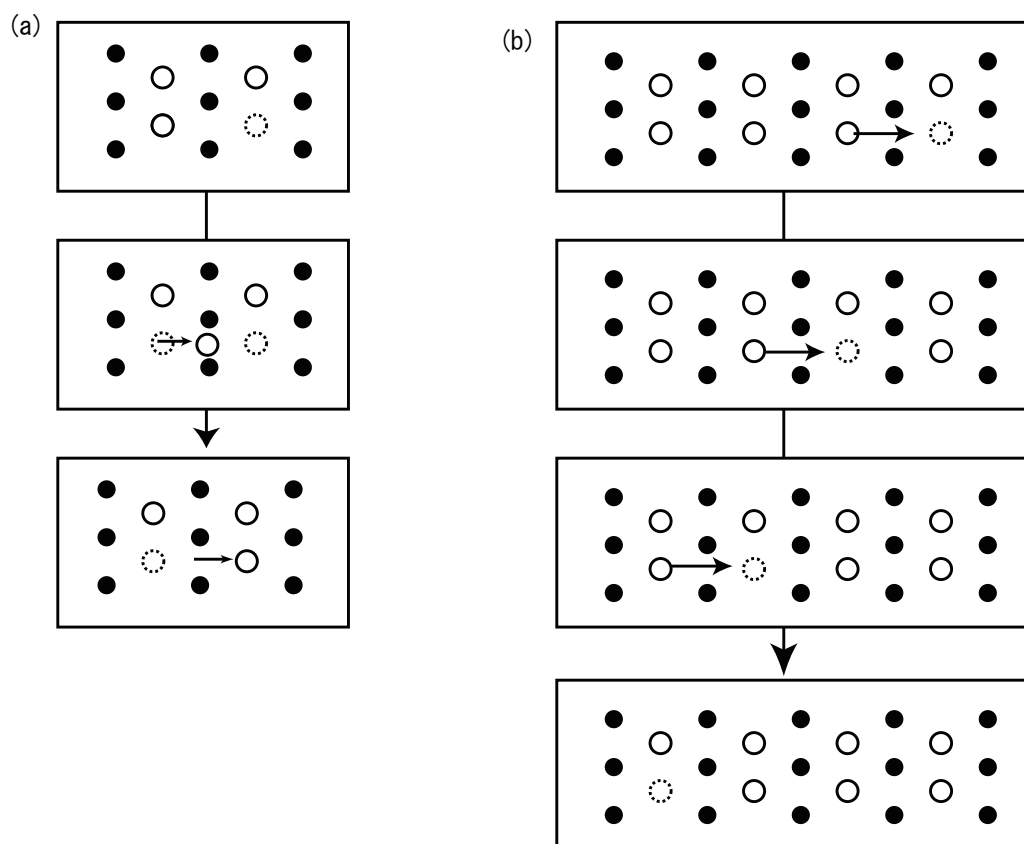


図4 (fig20131128d) 空孔機構によるイオン拡散の模式図。黒丸 (●), 白丸 (○) はそれぞれ陰イオン、陽イオンを示している。(a) 空孔サイトに隣接するイオンが空孔に移動して空孔サイトが移動する。(b) これを繰り返し、空孔はより遠方まで移動することができる。

点欠陥として空孔ではなく格子間欠陥を導入してみても、同様の議論となる。格子間機構, 準格子間機構 といったものもあるが、今回の議論においては本質的ではないので省略する。

3.4 高イオン伝導体開発のために

3.4.1 欠陥濃度の制御

イオン伝導体において電荷を担うキャリアはイオンであるが、上述の議論によりキャリアが本質的にはイオンの点欠陥であることが示された。一般にイオン伝導度は _____ に比例することから、結晶中により多くのイオン点欠陥を導入することでイオン伝導性を向上させることができる。

純粋なジルコニア (ZrO_2) は空孔濃度が低く、電気伝導率は決して高くはない。 ZrO_2 中では

Zr は 4 価のカチオン Zr^{4+} 、O は 2 価のアニオン O^{2-} として存在している。^{*9} ここに Y_2O_3 を添加してみよう。5~10% 程度の Y_2O_3 添加ならば ZrO_2 の基本的な結晶構造は保たれる。2 式量の ZrO_2 すなわち Zr_2O_4 が、1 式量の Y_2O_3 とが置換したとする。Zr と Y は数が等しいため単純に置換できるが、O については 1 個不足するため O^{2-} 空孔が生じる。よって、イットリア添加ジルコニアはキャリア濃度が上昇し、イオン伝導性も向上する。

なお、イットリア添加ジルコニアは _____ の一種であり、イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) と呼ばれる。 Y_2O_3 添加はジルコニアの靱性を向上させると同時に、イオン伝導性を向上させる効果も有している。

点欠陥形成機構 上述の議論では 2 式量の ZrO_2 の Zr_2O_4 が 1 式量の Y_2O_3 とが置換すると考えたが、これ以外の置換の仕方はないだろうか？カチオンの副格子^{*10}ではなく、O の副格子がそのまま保存される機構も考えられる。この場合、 ZrO_2 が 2 式量で Zr_3O_6 、 Y_2O_3 が 2 式量で Y_4O_6 と考える。この場合には Zr サイトに対して Y が過剰であり、Y 格子間欠陥が生じると考えられる。

これらのどちらが妥当な点欠陥形成機構だろうか？今のところは、「一般に、格子間欠陥より空孔の方が生じ易い」と単純に考えておくと良い。100 座席ぎっちり入っている部屋に 100 人いて、そこにもう 1 人追加することよりも、そこから 1 人減らす方が楽な仕事だ、と直感的に捉えておいても構わない。しかし実際には格子間欠陥の方が生じ易い結晶も存在する。厳密には、電気的中性条件を基に各欠陥の形成エネルギーによってそれぞれの欠陥濃度が決まる。

3.4.2 隣接サイトまでの移動

空孔濃度の議論は結晶内にどれだけイオン伝導を起こす部分があるか、ということであった。コンピュータの並列処理のように、それぞれが独立して動く素子であると考えても良い。さて、_____ (巨視的) にはバルクのイオン拡散という現象であつても、_____ (微視的) に見れば独立したキャリアの結晶中の移動で、さらに等価なサイトまでの移動が 1 つの単位となっており、これが繰り返しのことができる。もし仮にこの最小単位である隣接サイトまでの 1 つの移動がほとんど起こらないものならば、結晶全体のイオン伝導もやはりほとんど起こらないものになる。たとえば言えば、ゼロに幾ら大きな数をかけてもやはりゼロなのだ。よって隣接サイトへの移動が起こり易い物質を探すことが重要になる。

活性化エネルギー 自然界では、エネルギーの _____ 方へと反応が進行する。結晶中においてもイオンは、その中で最もエネルギーが低い状態で落ち着こうとする。このエネルギーが低い点は最低点であるとは限らず、極小点であっても良い。回りが堤で囲まれていれば、海よりも高い

^{*9} カチオン (cation) は陽イオン、アニオン (anion) は陰イオンのこと。

^{*10} 副格子とは、複数種類の原子からなる結晶格子において、特定の原子に注目した格子のこと。

水位で湖も存在するだろう。結晶の中で、各イオンはそれぞれが感じるポテンシャルの谷底付近に存在している。Fig. 5 にその模式図を示す。

その極小点で原子は静止しているわけではない。温度の効果を受けて、イオンは谷底付近で _____ をしている。そして周囲の峠を越えるだけのエネルギーを持っているものがあれば、それを越えて隣のサイトに行くことができる。この峠が _____ であり、その高さが _____ である。これを越えるエネルギーを持ったイオンのみが隣接サイトへ移動できる。イオンの持つエネルギーはボルツマン分布に従うため、活性化エネルギーと温度によって決まる一定の確率でイオンは隣接サイトに移動できることになる。

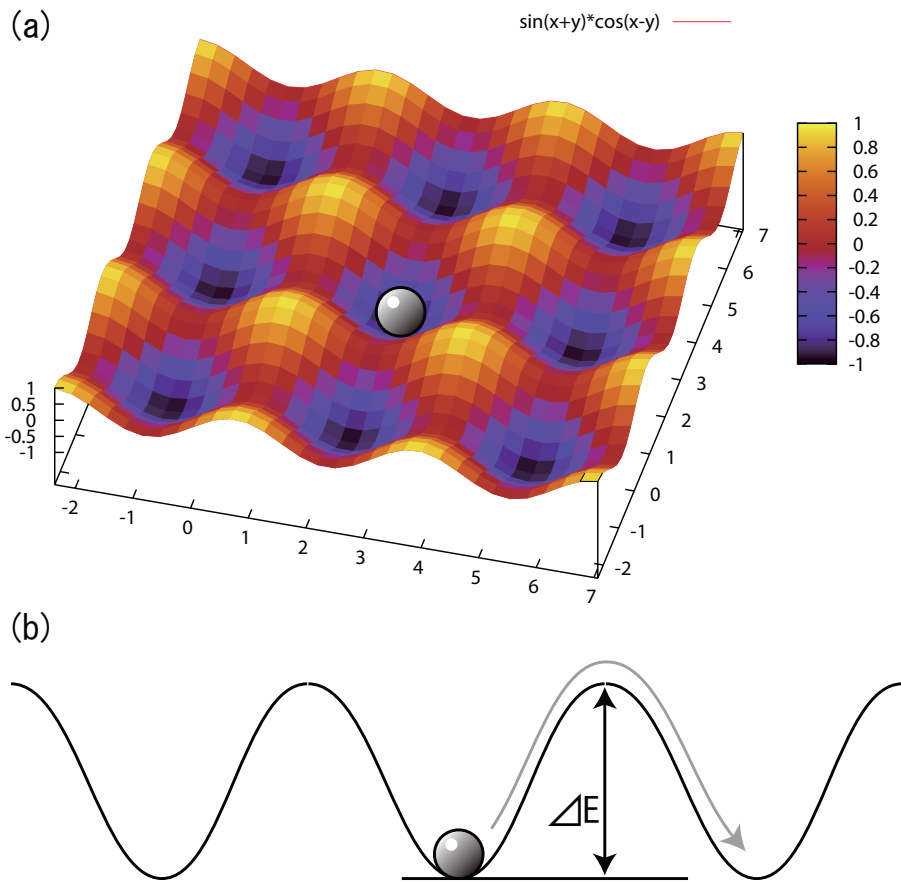


図5 (fig20131128f) 結晶中で、イオンが感じるポテンシャルの模式図。(a) 2次元結晶におけるポテンシャルを高さ方向で表した3次元プロット。(b) 極小点、鞍点を通る直線でのポテンシャル断面。

問題は、この活性化障壁が低い材料をいかにして作るかである。定性的には、以下のような要素が重要であると言われている。[1, p.23]

1 価のイオンがおそらく高い移動度を持つ 多価イオンは格子との結合が強くなる傾向がある。

移動するイオンの半径は、格子中のせまい通路の大きさに比較して、小さすぎても、また、大きすぎてもいけない 小さすぎる場合、ポテンシャルの隙間にはまりこんでしまうことがある。大きすぎる場合、隣接サイトに移動するときに格子を大きく歪ませる必要がある。

格子中の分極しやすいイオンは、イオンの移動度を大きくする 分極率は、直感的にはイオンの外形の軟らかさみたいなものだと思っておこう。軟らかい方が格子を歪ませるのがラクになる。

正規の格子位置と同等なエネルギーをもつジャンプ可能な位置が過剰にあるならば、イオン伝導率は高くなり得る 移動先が多いほど良い。

これらの知見はイオン伝導体について研究を重ねてきた先人の知恵である。まずはこの設計指針に従って材料デザインを試みるべきだろう。たとえば、仮に Li_2O で高 Li イオン伝導性が発現した場合に、 O^{2-} イオンよりも分極率が高い S^{2-} を使って Li_2S を試してみる、というのは悪くないやり方だろう。

3.5 理論計算によるアプローチ

いかに精細に材料設計をしたとしても、結局はモデル化した中での設計であり、最終的には実験によってその性能が出るかどうかを評価しなければならない。しかし実験による評価は比較的成本の高い試験方法である。たとえば候補が百のオーダー以上であるときに、その全ての候補について実験で精査することは極めて困難である。低コストで材料候補をスクリーニングする事が肝要である。

近年では理論計算によって材料設計のための知見を得ることが容易になってきている。近年ではニュートン力学、量子力学、計算科学などの発展により、物質そのものが持つエネルギーの値を高精度に求められるようになってきている。計算による開発手法をおおまかに言えば、Fig. 5 で示したようなポテンシャルの形状を 3 次元結晶について求めてやることでその物質の拡散の活性化エネルギーを評価できるというものである。この手法を使うことで、まだ合成されていない結晶についてもその理論的な性能を予め評価することができ、それが挑戦する価値のある物質であるかを前もって判断することができる。

Figs. 6, 7, 8 がその理論計算の結果の一例である。計算の結果、 Li_2O よりも Li_2S の方が活性化エネルギーが高く評価された。すなわち、§3.4.2 の最後で述べた予想は妥当でなかったことが分かる。 O^{2-} と S^{2-} の比較からは、_____ 以外の要因が強く働いていることが示唆される。

4 まとめ

- 高イオン伝導体の応用例

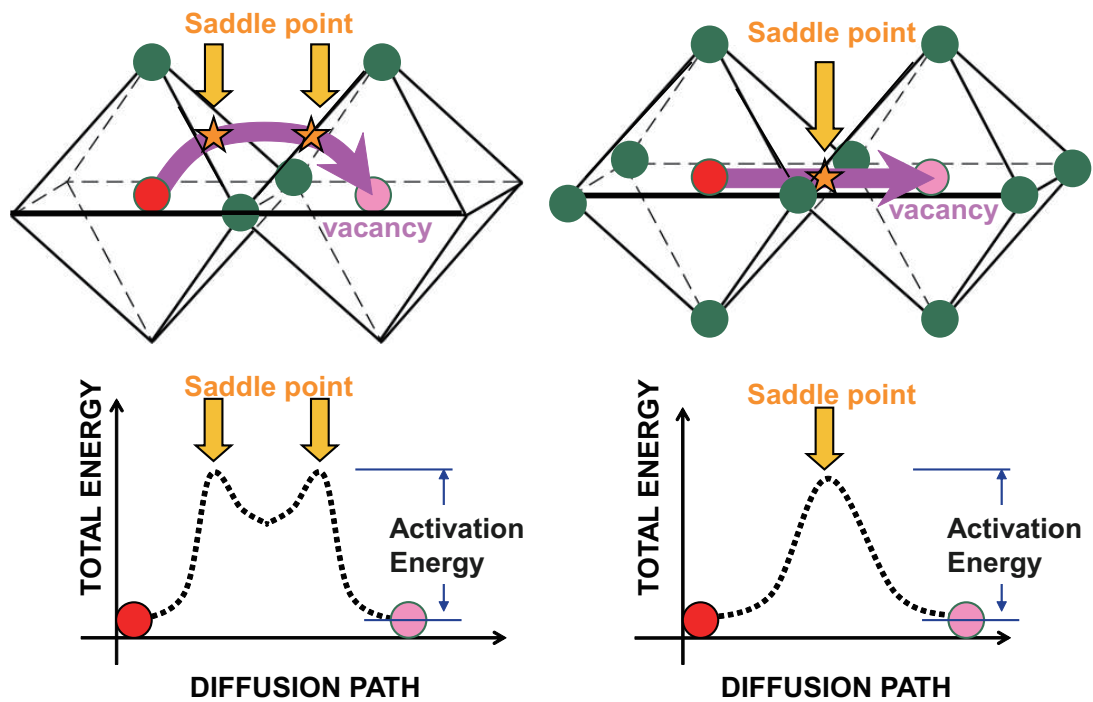


図 6 (fig20131128i) fcc 副格子内の Li イオン伝導機構の模式図。

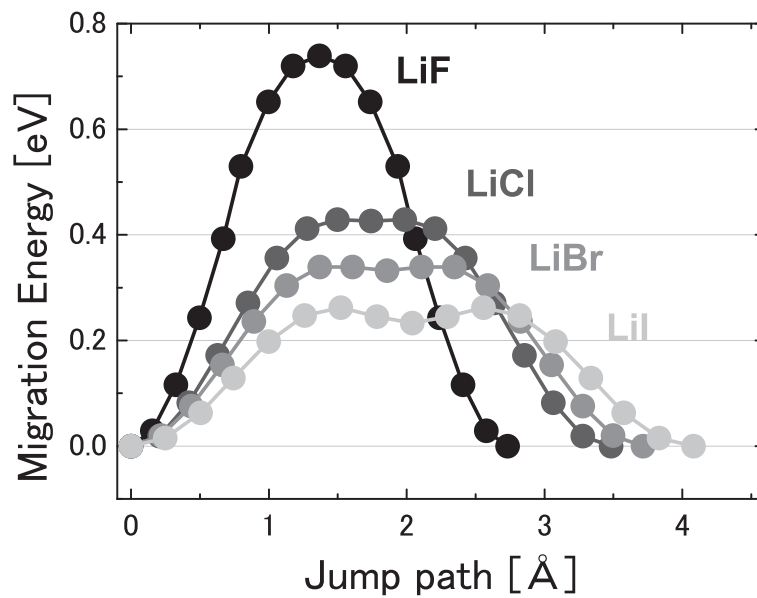


図 7 (fig20131128g) 岩塩型構造 LiX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) における Li イオン移動に伴うエネルギー変化。

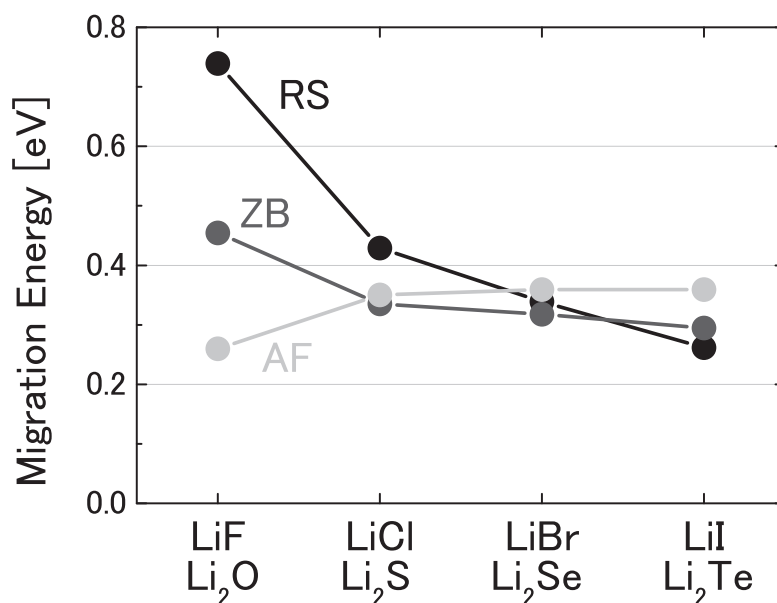


図 8 (fig20131128h) 岩塩型構造 (RS) および閃亜鉛鉱型構造 (ZB) LiX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と逆蛍石型構造 (AF) Li_2Y ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の理論的な拡散の活性化エネルギー。

- イットリア安定化ジルコニア (YSZ)
- 点欠陥によるイオン伝導機構
- キャリア濃度
- サイト間の移動とエネルギー変遷

4.1 小レポート

4.1.1 前回小レポート講評

以下、式展開の詳細は割愛する。単位変換に注意して、

$$\frac{L}{R} = 10^4 \quad (1)$$

から

$$A = \rho \times 10^4 \quad (2)$$

1m あたりの体積を V [m^3/m] ,

$$V = \rho \times 10^4 \quad (3)$$

密度 r [g/cm³] とすると、密度 r' [kg/m³] は、

$$r' = r \times 10^3 \quad (4)$$

1m あたりの質量を m [kg/m], とすると、

$$m = \rho r \times 10^7 \quad (5)$$

1 kg あたりの価格を c [円/kg]、1 m あたりの価格を p [円/m] とすると、

$$p = \rho r c \times 10^7 \quad (6)$$

Cu の場合、以下のように求まる。

$$A = 1.68 \times 10^{-8} \times 10^4 = 1.68 \times 10^{-4} \quad (7)$$

$$m = 1.68 \times 10^{-8} \times 8.96 \times 10^7 = 1.68 \times 8.96 \times 10^{-1} = 1.50 \quad (8)$$

$$p = 1.68 \times 10^{-8} r c \times 10^7 = 1.68 \times 8.96 \times 700 \times 10^{-1} \quad (9)$$

$$= 1053 \quad (10)$$

計算結果をまとめたのが Table 1. (07-report.rb)

表 1 (table20131119c) まとめ。なお、有効数字の扱いは厳密ではない (桁を合わせるため)。

element	area[m ²]	mass[kg/m]	price[yen/m]
Ag	1.59×10^{-4}	1.669	125212
Cu	1.68×10^{-4}	1.505	1053
Au	2.21×10^{-4}	4.269	18359796
Al	2.65×10^{-4}	0.715	128
Pb	20.80×10^{-4}	23.608	4721

4.1.2 前回コメント

小レポート、レポートに関して、計算問題も勉強になりますが、個人的には、考察する問題の方がありがたいです (ex 略)。

4.1.3 小レポート課題

CuO を C で還元する際の化学反応式は以下である。



この反応は室温において発熱反応であるため、熱力学的観点からは反応は自発的に進行する筈である。しかし実際には室温では反応が進行しないように見える。この理由は活性化障壁と反応速度にある。この反応のエネルギー遷移の模式図を描け。また、この反応とイオンの拡散現象の共通点と相違点について、できるだけ多く記述せよ。

参考文献

- [1] 齋藤安俊, 丸山俊夫 編訳, JME 材料科学 固体の高イオン伝導 電気化学的エネルギー変換・センサーへの基礎, ISBN: 978-4-7536-5208-2, 1999 年.