

イオン導電性固体とエネルギー変換

Solid Ionic Conductors and Energy Conversion

高 橋 武 彦*

Takehiko Takahashi

1. はじめに

イオン導電性固体をエネルギー変換機器の材料として使用する装置としては、これを電解質として用いる化学電池、燃料電池あるいは各種電気分解槽がある。

化学電池は元来、等温でおきる化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換する装置であるので、通常の目的には常温で作動する化学電池が用いられているのであるが、常温型化学電池は、概して分極が大きく、高い電流密度をうるためには、高温で作動させる化学電池が望まれる。この目的のための高温電池の電解質としては、熔融塩あるいはイオン導電性固体が用いられる。こゝでは、後者のイオン導電性固体を用いる電池についてのべるが、エネルギー問題に直接関連をもつ電池という意味で、低電流密度に限定される常温作動型の固体電池は除外する。

残念ながら、イオン導電性固体を用いる高温電池で、経済的に実用されているものはない。したがって、ここでは、将来実用化される可能性をもつと思われる電池についてのべることとする。

また、電気分解槽についても同様の限定が考えられるので、イオン導電性固体を用いる高温電気分解についてふれる。

2. 高温イオン導電体固体電池および電気分解の可能性

エネルギー問題に直接関連する電池および電気分解は、大容量で、材料が安価、豊富であり、電池電圧が可及的に高いが、電解電圧ができるだけ低いことが望ましい。

化学電池としてこの条件をみたく可能性のあるものは、 Li_3N その他の Li^+ 導電体を電解質とする Li/S 電池、 $\text{Na}-\beta$ -アルミナまたはその他の Na^+ 導電体あるいは Na^+ 導電性ガラスなどを電解質とする Na/S 電池、 F^- 導電体を電解質とする Ca , Mg/NiF_2 , CuF_2 電池、および、安定化ジルコニアその他の O^{2-} 導電体を電解質とする高温燃料電池などである。

電気分解としては、 O^{2-} 導電体を電解質とする高温 H_2O および CO_2 電解があり、特殊な例としては、固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte-SPE) を用いる H_2O 電解があるがこゝではふれない。

3. 固体化学電池

3.1 リチウム電池

大容量のリチウム電池としては、溶融塩を電解質とする Li/S 電池が検討されているが、 Li_3N あるいは、LISICON (Lithium Superionic Conductor) と称せられる Li^+ 導電性固体を電解質とする電池も研究の対象となっている。

Li_3N は、図-1に示す構造を有し、六方晶の Li_2N 層が Li^+ によって、 $\text{N}-\text{Li}-\text{N}$ の結合をつくって重なり、2次的に、 $\text{Li}-\text{N}$ 結合に直角の方向に広がる Li^+ の通路があり、 Li^+ は主として、結晶のC軸に直角方向に動きうるのである。表1に、結晶のC軸に平行

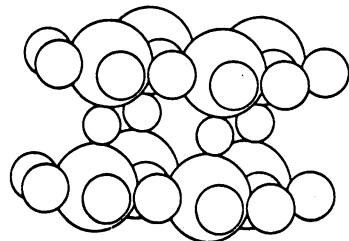


図-1 Li_3N の構造(小球がリチウムイオン)

* 名古屋大学名誉教授

表 1 Li_3N のC軸に垂直方向(\perp C)と平行方向(\parallel C)の導電率と活性化エネルギー(H)

方向	H (kJ/モル)	導電率 Sm^{-1}		
		300k	400k	500k
\perp C	28.0	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	4.10
\parallel C	47.3	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$

および直角方向の導電率と導電の活性化エネルギーを示す。

Li_3N の分解電圧は常温で約5Vであり、Li電池の電解質として充分使用できることがわかる。ただし、 Li_3N は吸湿性で取扱いに注意を要する。

また、LISICONは $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ であらわされる化合物で、この化合物は $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4]^{3-}$ であらわされる3次元の骨格から形成され、残りの3個のLi+が移動可能であってLi+導電体となるのである。この導電体を電解質とする電池も検討されているが、さらに、種々の酸素酸リチウムが $200^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ で $10^{-1}\sim 10^1 \text{Sm}^{-1}$ 程度のLi+導電率を示すことが明らかされ、電池電解質としての適用が考えられている。図-2に、これらのLi+導電体の導電率の温度依存性を示す。

3.2 ナトリウム電池

a) ナトリウムイオン導電体

i) Na- β -アルミナ

Na- β -アルミナは天然には存在せず、1916年にアルミナの研究中に偶然発見されたもので、理想式を $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ とする六方晶系に属する化合物で、Na+導電体としては最も詳細に研究されている。また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系中には β -アルミナ類似の β'' -アルミナがあり、これは理想式を $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ とする化合物である。図-3に $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図を示す。

β -アルミナは、図-4に示すように、4段の O^{2-} 立方最密充填の層と $(\text{NaO})^-$ であらわされる層とが交互に結晶のC軸方向に積み重なっており、4段の O^{2-} のすき間にスピネルと全く同じ構造で Al^{3+} が存在する構造をとり、 Na^+ は結晶中の $(\text{NaO})^-$ 層中を2次元的に移動することができるが、結晶のC軸方向には全く移動できない。すなわち、Na- β -アルミナの導電性は、 Na^+ の $(\text{NaO})^-$ 層内の移動に基くのである。ただし、実際にえられる β -アルミナでは、結晶中に種々の欠陥が存在し、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ に相当するよりも過剰の Na^+ があり、この過剰の電荷は、 $(\text{NaO})^-$ 層中の格子間 O^{2-} で相殺され、この O^{2-} が Na^+ の移動に対してやゝ妨害となる。なお、 β -アルミナの単結晶

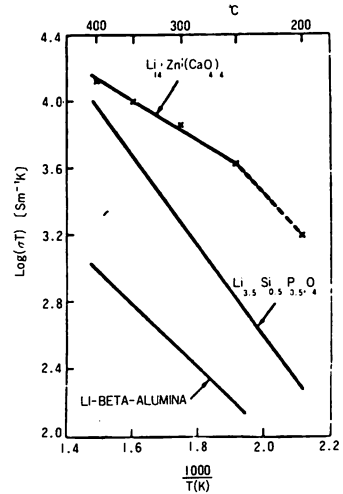


図-2 リチウムイオン導電体の導電率(ただし、縦軸は $\text{Log}(\sigma T)$ であらわしていることに注意)

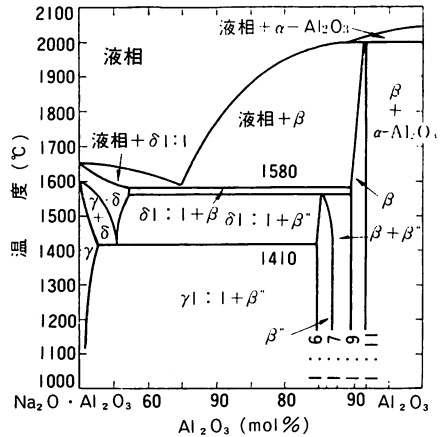


図-3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図

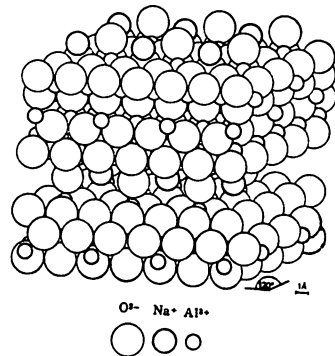


図-4 β -アルミナの構造

はそのC軸に直角方向に成長するので、単結晶を導電体として使用することは不便で、多結晶焼結体の形で使用される。単結晶のC軸に直角方向のNa+導電率は

25°Cで $3.3 \cdot 10^{\circ} \text{Sm}^{-1}$ であるが、多結晶焼結体のそれは $4 \cdot 10^{-1} \text{Sm}^{-1}$ 程度で、電子導電性は無視できる。

また、 β -アルミナも類似の導電機構を示すが β -アルミナはやゝ安定性に欠けるので、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} あるいは Li^{+} を添加して安定化することがおこなわれる。これらのイオンは、スピネルと同じ構造をとる Al^{3+} を置換して結晶のひずみエネルギーを低下させるので安定度が增大すると同時に、 Al^{3+} を低イオン価イオンで置換することによって $(\text{NaO})^{-}$ 層中の余分の O^{2-} を減少させるので、 Na^{+} 導電率が增大する。図-5に Mg^{2+} 添加による β -アルミナ類の抵抗率の温度依存性を Mg^{2+} の量をパラメーターとして示す。

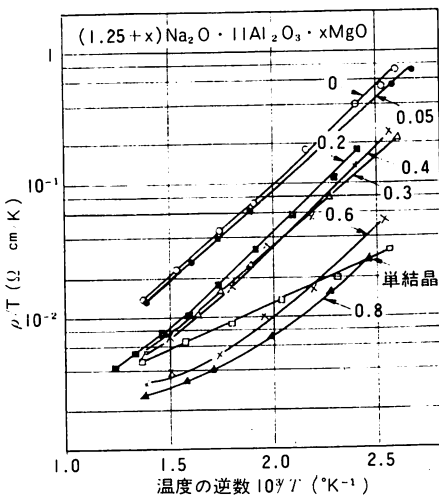


図-5 マグネシウムイオン添加による β アルミナの抵抗率(ρ)の変化(図中の数字はxの値)

ii) その他の Na^{+} 導電体

陽イオンと O^{2-} とから成る多面体を骨格とする3次元の網目構造の物質で、そのすき間に Na^{+} をもち Na^{+} の位置に空位のある酸化物が注目される。このグループに属する Na^{+} 導電体としては、 $\text{NaSbO}_3 \cdot \frac{1}{6} \text{NaF}$ 、 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}$ あるいは Sc) あるいは $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ などがあるが、最も注目されているものはNASICON (Na Super ionic Conductor) といわれる $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ である。この導電体では、 PO_4 および SiO_4 4面体が ZrO_8 8面体と隅を共有して3次元の網目構造をとり、各 O^{2-} は1個の Zr^{4+} および1個 Si^{4+} または P^{5+} と結合して単斜晶結晶を形成する。 Na^{+} の位置は3個あり、 $\text{Na}(1)$ は2個の $\text{Na}(2)$ と4個の $\text{Na}(3)$ 位置によって8面体状にかこまれている。 $\text{Na}(1)$ と $\text{Na}(2)$ および $\text{Na}(3)$ の間のボトルネックは、3個の ZrO_8

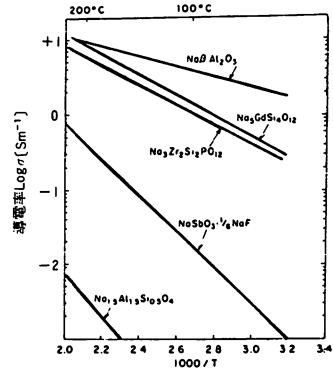


図-6 ナトリウムイオン導電体の導電率の温度依存性

8面体、2個の SiO_4 、1個の PO_4 4面体にかこまれて6角形をつくる場所で、最短距離は 4.95 \AA で Na^{+} を充分通過させうるうに、 O^{2-} は、 Si^{4+} あるいは P^{5+} と強い σ 結合を形成し、 Zr^{4+} と強い π 結合を形成し、 O^{2-} を Na^{+} の位置から遠ざけるように分極させる。 $\text{Na}(1)$ の位置は占有されているが、 $\text{Na}(2)$ および $\text{Na}(3)$ の位置はその $1/3$ が空位で、 Na^{+} のジャンプがおきる。

図-6に、これらの網目構造の Na^{+} 導電率の温度依存性を示す。図から、 300°C における $\text{Na}_3\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$ およびNASICONの導電率は、 $\text{Na}-\beta$ -アルミナのそれより高いことがわかる。

そのほか、 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ が 300°C で、 $1.7 \cdot 10^{-1} \text{Sm}^{-1}$ の Na^{+} 導電率を示し、 $\text{Na}_{0.70}\text{Ga}_{4.72}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_8$ の単斜晶の単結晶がb軸に平行方向で Na^{+} 電導率が 300°C で $10^{\circ} \text{Sm}^{-1}$ であると報告されている。

b) $\text{Na}-\beta$ -アルミナを電解質とする Na/S 電池
1966年に、アメリカのFord Motor Co.が Na を陰極、 S を陽極物質とし、 $\text{Na}-\beta$ -アルミナを電解質とする蓄電池の原理と試験結果を発表して以来、この電池は、電気自動車動力源電池および、電力の負荷平滑化用電池として注目されている。

前述のように、 $\text{Na}-\beta$ -アルミナ電解質は多結晶焼結体の形で使用されているが、この電池では、電池の作動温度 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ で、 Na も S も熔融状態にあるので、電解質がセパレータも兼ねる。したがって、 $\text{Na}-\beta$ -アルミナは、理論密度の97~98%以上の高密度焼結体である必要がある。また、強度が大で、弾性率も高く、電池の作動条件で熱衝撃性に強く、かつ、 Na および放電生成物の Na_2S_x 中で丈夫でなければならない。なお、電解質の厚さは $1 \sim 2 \text{ mm}$ 以下で均一であることが要求されるので、成形と焼結が重要過程と

なる。

i) Na-β-アルミナ電解質の成形

多くの場合に、一端を閉じたシリンダー状に成形される。このため、押出し法、ラバプレス法、電気泳動法、射出成形法あるいは鋳造法などが検討されている。

押出し法では、非水溶液のバインダを使用し、焼結時にβあるいはαアルミナのキャップでシールする。適当なバインダを選択すれば、最も安価で大量生産に向いている方法である。

ラバプレス法では、乾式法が多く用いられ、流動し易い粉末試料によっておこなわれる。薄い管厚の管を製造するためには成形後の切削も可能であるが、大量生産には不向きである。

電気泳動法は、β-あるいはβ"-アルミナ懸濁液中の心金の上へ電気泳動によって電着させる方法で、懸濁液の調整が要点である。電着された管は、乾燥後心金からはずされるが、設備費がやゝ高い。しかし、0.5～1mmの厚さの管の製作も可能で、GE社では、外径45mm、長さ600mmのβ"-アルミナ管をこの方法で作製している。

射出成形法あるいは鋳造法について重要な問題はバインダで、高分子物質が検討されている。

ii) Na-β-アルミナ電解質の焼結

β-アルミナは1450～1850℃で焼結されて、理論密度の97～99%以上の密度のものがえられる。この場合、Naが高温で蒸発し易いので、ふん囲気を調整するか、焼結温度をできるだけ低くする。これらは、β"-アルミナの場合に特に重要である。また、高温と長時間の焼結は粒子の成長を伴うので注意しなければならない。

このため、1600℃以上の温度での焼結には焼結時間をできるだけ短くする必要があるが、熱衝撃に注意しなければならない。

実際の焼結は、バッチ法あるいは連続焼結法で行われ、連続法の場合は短時間の焼結が可能であるが、バッチ法では、30～60分を要する場合が多いので、Naの蒸発を防ぐため密封して焼結される。Na-β"-アルミナの場合1550～1600℃、1400～1500℃の2段焼結法、あるいはβ"-アルミナの5～40μm径の種結晶を加えて1600℃で焼結する1段法が検討されている。

また、焼結温度を下げるために、液相を導入する方法がある。たとえば、β-アルミナの場合、1585℃で熔融するNaAlO₂とβ-アルミナとの共融混合物を5～10重量%加える方式、あるいはβ"-アルミナの場合、

NaAlO₂ + LiAlO₂あるいはNaAlO₂ + LiAlO₂ + MgAl₂O₄の共融混合物（融点1400℃以下）を加え、1450℃で3時間焼結する方法が提案されている。Ta₂O₅の添加も有効であるという。

iii) Na/S電池の構造と特性

図-7に電池の一例を示す。この電池は300～350℃で作動させるので、NaおよびSはともに熔融状態で、初放電反応は、2Na + XS → Na₂S_xであるが、充電の結果Na₂S₅が生成するので、Na₂S₅が充放電に関与することになる。Xは2～3まで放電可能であるといわれるが、X=3を放電未組成とすると、この電池の理論エネルギー密度は780Wh/kgとなるが、実際には100～200Wh/kg程度である。図-8に、300℃でのこの電池の充放電特性を示す。この電池は、電気自動車としては800サイクル以上、電力の負荷平滑化用としては2,000サイクル以上が目標とされている。この目標はいまだに達成されていないが、電気自動車用としては、1972年にイギリスが960個の電池を用いる100V、50KWhの集合電池を用いてBedfordバンを走行させているがその後の発展はない。わが国では、1977年に、630個の集合電池からなる5.8KW、60Vの電源を用いてライトバンの走行試験がおこなわれている。また、電力の負荷平滑化用電気エネルギー貯蔵電池としては、アメリカで、BEST (Battery Energy Storage Test) 施設が、エネルギー省(DOE)、電力研究所(EPRI)およびPSE&G Co.の協力で初められ、1984年には、1MW、5MWhの原型電池を試験する予定であるという。このため、EPRIとGE社とが協力し、3,000個の電池を試作し、100kWhの電池群

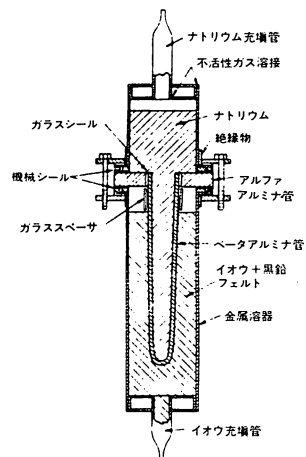


図-7 ナトリウム・イオウ電池の例

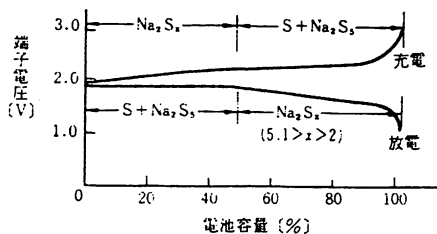


図-8 Na-S単電池の充放電特性(5時間率)

7群をテストするため、1979年に4.5Mドルを支出し、Ford Motor Co.はDOEと協力して、1979年に4.8Mドルを投入し、1983年までに1MWの電源を開発しようとしている。西ドイツのBrown, Boveri & Cieでは、96個の電池から成る10KWhの電池群を試作し、さらに、4個の3.4MWh電池群から成る13.6MWhの電源を試作する予定である。わが国では、昭和55年度から、工業技術院のムーンライト計画の中で初められた「新型電池電力貯蔵システム」でこの電池が候補の1つとしてとりあげられている。

c) ナシコンを電解質とするNa/S電池

アメリカのマサチューセッツ工科大学(MIT)で、S極の集電体としてMoを用いて研究されている。Naに対してNASICONは β -アルミナよりも丈夫であるという。

d) ガラスを電解質とするNa/S電池

この電池はアメリカのThe Dow Chemical Co.が開発しているもので、中空のガラス管を多数たばねて電解質とする電池である。ガラスは電気抵抗が大で、厚さは10 μ m程度の薄膜が用いられるが、厚さ10 μ mでは直径70 μ m程度の細さでないと十分な機械的強度がえられないので、3000本/cm²の密度でたばねて使用する。中空ガラス管の内部にNaをみだし、これを熔融Sに浸漬して300℃で電池を形成させる。陽極の集電体としては、ガラス管の間に金属箔あるいは黒鉛フェルトをそう入して用いる。平均開路電圧2.03V、2mA/cm²程度の低電流密度で運転される。13,000本のガラス管を用いる40Ahの電池のテストが、電気自動車用あるいは太陽電池発電設備用の単位電池としておこなわれている。これらのテストに基づいて、太陽電池発電設備用として10KWh、電力貯蔵用として120KWhの電池が設計されている。

3.3 フッ化物イオン導電体電池

a) フッ化物イオン導電体

F⁻導電体としては、結晶構造が蛍石型、タイソナイト型およびYF₃のものがあるが、YF₃型のF⁻導電率は低い。

蛍石型F⁻導電体には、アルカリ土類金属フッ化物、 β -PbF₂およびこれらに1価あるいは3価金属フッ化物を固溶させた固溶体あるいはBiF₃とアルカリフッ化物の系などが知られている。たとえば、CaF₂にNaFを固溶させると、F⁻空格子点を生成し、YF₃を固溶させると格子間F⁻を生成してF⁻導電性があらわれることが考えられる。F⁻空格子点の移動に要する活性化エネルギーは、格子間F⁻のそれより小さいが、CaF₂へのNaFの固溶限はYF₃のそれよりもはるかに低く、YF₃を多量に固溶させた場合に比較的高いF⁻導電率を示す。また、 β -PbF₂にBi³⁺を添加した場合Pb_{0.75}Bi_{0.25}F_{2.25}で60℃のF⁻導電率が4 \cdot 10⁻²Sm⁻¹、350℃で5 \cdot 10⁻¹Sm⁻¹と報告されている。なお、 β -PbF₂に12モル%のAlF₃を添加すると常温で1.1 \cdot 10⁻²Sm⁻¹のF⁻導電率をもち、BiF₃-MF(M=K, Rb, Tl)が100℃でそれぞれ最高、4 \cdot 10⁻¹Sm⁻¹、5 \cdot 10⁻¹Sm⁻¹および3 \cdot 10⁻²Sm⁻¹のF⁻導電率をもつことが知られている。

タイソナイト型F⁻導電体としてはLaF₃、CeF₃およびこれらに2価金属フッ化物を添加した固溶体あるいはBiOx F_{3-2x}(X=0.09~0.1)などが知られているが、LaF₃あるいはCeF₃とCaF₂、SrF₂およびBa

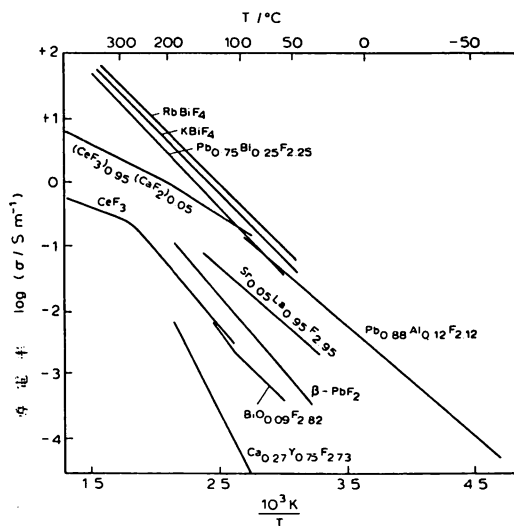


図-9 各種フッ化物イオン導電体の導電率の温度依存性

F₂系固溶体が比較的高いF⁻導電率を示す。たとえば、(CeF₃)_{0.95}(CaF₂)_{0.05}は200℃で1 Sm⁻¹のF⁻導電率を示す。

図-9に、F⁻導電体の温度依存性を示す。

b) フッ化物イオン導電体を電解質とする電池

CaF₂に1モル%のNaFを固溶させた焼結体は600℃で3・10⁻¹ Sm⁻¹のF⁻導電率を示すので、この電解質を用い、CaあるいはMgを陰極、NiF₂、FeF₃あるいはCuF₂を陽極とする電池が西独で研究された。たとえば、Ca陰極、CuF₂陽極電池の開路電圧は450℃で3.37 V、理論エネルギー密度は1290 Wh/kgで、この種の電池は全固体電池として特徴的であるが、実際にえられるエネルギー密度は、理論エネルギー密度の1/4程度である。

3.4 酸化物イオン導電体電池

これはすべて燃料電池として検討されているものである。固体イオン導電体を使用する燃料電池としては、プロトン導電体を使用する燃料電池も研究され一部実用されているが、特殊用途であり、エネルギー問題に関連する変換器用電池としては、O²⁻導電体を用いる燃料電池が主対象として研究されている。

a) 酸化物イオン導電体

i) ジルコニア固溶体

今世紀の初頭にNernstによって発見されたNernst Mass (ZrO₂-Y₂O₃系)に初まるO²⁻導電体で、高温においてO²⁻空格子による導電を示す。

ZrO₂は1150℃付近で、単斜—斜方の結晶系の転移を示し、約9%の容積変化があるため、2価あるいは3価の金属酸化物をZrO₂に添加して、蛍石型の立方晶に安定化させて耐火物として使用することがおこなわれ、添加剤を安定化剤、生成する立方晶ジルコニアを安定化ジルコニアと称している。2価の金属酸化物としてはCaO、3価のそれとしてはY₂O₃、Yb₂O₃、Sm₂O₃、Sc₂O₃、Gd₂O₃あるいはNd₂O₃などが知られている。これらの安定化剤の金属イオンはZrO₂のZr⁴⁺の位置を置換するので、たとえば、Ca²⁺または2 Y³⁺が置換することにより、電気的中性を保つために1個のO²⁻空格子点が生じ、空格子機構によってO²⁻導電性があらわれるのである。

図-10に、これらのO²⁻導電体の800℃における導電率を示す。

ii) トリアあるいはセリア固溶体

ZrO₂と同じく、ThO₂あるいはCeO₂に2価または3価の金属酸化物を固溶させてO²⁻導電体をえよう

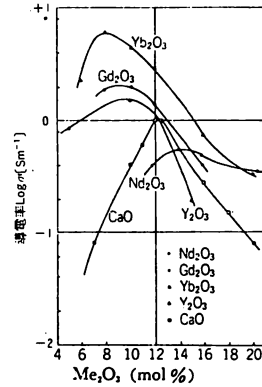


図-10 安定化剤の濃度による安定化ジルコニアの導電率の変化

とする試みがある。添加金属酸化物としては、CaO、Y₂O₃あるいはLa₂O₃が検討されている。たとえば(CeO₂)_{0.8}(LaO_{1.5})_{0.2}は800℃で2・Sm⁻¹のO²⁻導電率を示す。ThO₂系固溶体は高酸素分圧下でP型半導性、CeO₂系固溶体では低酸素分圧下でn型半導性、があらわれるが、前者では低酸素分圧下で、後者では高酸素分圧下では純粋なO²⁻導電体である。

iii) ペロブスカイト型酸化物固溶体

ペロブスカイト型酸化物はABO₃ (Aは2価または3価、Bは3価または4価金属)であらわされる酸化物で、AまたはBの一部をそれより低いイオン価の金属イオンで置換すると、O²⁻空格子を生成してO²⁻導電性があらわれる。たとえば、CaTi_{0.7}Al_{0.3}O_{3-α} (αはO²⁻空格子)のO²⁻導電率は1000℃で3・6 Sm⁻¹である。ただし、高酸素分圧下ではホール導電があらわれる。

iv) 酸化ビスマス固溶体

Bi₂O₃は730℃以上の高温で蛍石型の面心立方構造のδ型をとり、このδ Bi₂O₃は10² Sm⁻¹程度のO²⁻導電率を示すが、730℃以下の温度では、単斜のα相で導電率は低くP型導電を示す。このδ相を低温まで安定化するために、Bi₂O₃に、2価、3価、5価および6価の金属酸化物を固溶させることが検討されている。たとえば(Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}は面心立方相を示し、500℃において1・3 Sm⁻¹のO²⁻導電率を持つ。この固溶体は、600℃においても10⁻¹³ atmの低酸素分圧下まで安定であるが、Bi₂O₃系固溶体は還元雰囲気に対しては不安定である。

b) 安定化ジルコニアを電解質とする燃料電池

導電率の関係で薄膜電解質を用い、 $800^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の高温で運転される。化学蒸着法、溶射法などで $20\mu\text{m}$ 程度の電解質層もえられている。現在、研究を継続しておこなっているのはアメリカのWestinghouse Electric Corp. およびわが国の電子技術総合研究所である。

i) Westinghouse Electric Corp. の電池

厚さ $1\sim 2\text{mm}$ 、直径 13mm のCaO安定化ジルコニア管を基体とし、Niジルコニアサーメット陰極、 Y_2O_3 安定化ジルコニア電解質、スズを添加した In_2O_3 陽極集電体、Mgをドーピングしたランタンクロマイトインタコネクタのそれぞれ $20\sim 40\mu\text{m}$ の電池を試作し、1979年からDOEの補助金をえて、20個直列電池、を試作し、 1000°C で $400\text{mA}/\text{cm}^2$ で理論電圧の80%を示し、1,000時間後の電圧降下が10%以下の電池をえている。会社ではこのデータに基き900MWの石炭燃料電池の評価をおこなう。発電プラント効率60.2%、石炭からの総効率50.6%がえられるとしている。

ii) 電子技術総合研究所の電池

厚さ 5mm 、外径 21mm のアルミナ基管上へ、アセチレンフレームNi陰極、プラズマ溶射 Y_2O_3 安定化ジルコニア電解質、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ - α 陽極の各 100m の厚さの層をつけ、陰極側Ni-Al、陽極側、陽極と同組成の二層インタコネクタで12素子を直列につなぎ、燃料水素、酸化剤空気、 1000°C で12W出力の電池をえている。昭和55年度には、この群電池8個を用いる。100W出力のシステムを開発する予定である。

4. 固体電気分解装置

安定化ジルコニアを電解質として用いる燃料電池の逆反応で、水を電気分解して H_2 と O_2 とをえようとする研究が、アメリカ、西ドイツなどでおこなわれている。 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度で運転され、 $3.0\text{KWh}/\text{m}^2$ で H_2 がえられるという。この場合、 O_2 が陽極室に蓄積されて濃度過電圧が増大して電解電圧が上昇する場合がありますので、石炭から発生させたCOを陽極室へ供給する複合電解法も提案され、この方法によれば $0.71\sim 2.82\text{KWh} + 0.96\text{kg}$ 石炭/ Nm^3 で H_2 がえられるという。これらは将来考えられる水素エネルギーに対処するために検討されているものであるが、さらに、安定化ジルコニアを電解質として 1000°C 程度の温度で CO_2 をCと O_2 に電気分解する研究もおこなわれている。

5. おわりに

固体イオン導電体を用いる大容量電池あるいは電気分解には、将来有望なものが多く、さらに、このようなイオン導電体は、小型電池、ガスセンサ、各種電気化学素子、表示装置その他に広く利用され、また利用される可能性をもっている機能材料であるといえることができる。したがって、新しい高イオン導電率を示す固体の探求およびその導電機構の解明が望まれる。

いずれにしても、エネルギー有効利用のためにも固体イオン導電体の広範な研究とその応用に期待したいものである。

文 献 (最近の成書のみをあげる)

- 1) J. Hladik, Ed.: Physics of Electrolytes Vol. 1 & 2 (Academic Press, London, 1972).
- 2) W. van Gool, Ed.: Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973).
- 3) H. Rickert: Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe (Springer-Verlag, Berlin, 1973).
- 4) N. M. Tallan, Ed.: Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Part A & B (Marcel Dekker, New York, 1974).
- 5) G. D. Mahn, W. L. Roth, Ed.: Superionic Conductors (Plenum Press, New York, 1976).
- 6) M. Kleitz, J. Dupuy, Ed.: Electrode Processes in Solid State Ionics: Theory and Application to Energy Conversion and Storage (D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1976).
- 7) S. Geller, Ed.: Topics in Applied Physics Vol. 21 Solid Electrolytes (Springer-Verlag, Heidelberg, 1977).
- 8) P. Hagenmuller, W. van Gool, Ed.: Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications (Academic Press, London, 1978).
- 9) V. N. Chebotin, M. V. Perfilyev: Elektrokimiya Tverdyf Elektrolitov (Izdatelystvo Khimiya, Moskva, 1978).
- 10) M. B. Salamon, Ed.: Topics in Current Physics of Superionic Conductors (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979).
- 11) P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Ed.: Fast Ion Transport in Solids: Electrolytes and Electrodes (Elsevier North Holland, New York, 1979).
- 12) T. Takahashi, A. Kozawa, Ed.: Applications of Solid Electrolytes (JEC Press, Cleveland, 1980).
- 13) E. C. Subbarao, Ed.: Solid Electrolytes and Their Applications (Plenum Press, New York, 1980).