

氏 名	新 関 良 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和64年4月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和38年3月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	塩化物イオン系固体電解質の高導電率化とその応用に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 奥脇 昭嗣

論 文 内 容 要 旨

化学エネルギーと電気エネルギーの重要な相互変換器である電池や電解リアクターの中枢部を形成する電解質に、従来の液相の代わりに固相の固体電解質系を用いれば、最も問題視された液もれが起こらず、構造の著しい簡素化と機器の全固体化が実現され、固体電解質の優れた特性を活用した、画期的な応用面での進展が期待される。

現在、工業化学的に極めて重要な塩素に関する固体電解質は、塩化鉛(Ⅱ)など幾つかの物質が見だされているが、理論面での研究が主で、応用面での報告はほとんど見当たらない。この主な理由は、これらの塩化物イオン伝導体が、純粋な場合いづれもその導電率が非常に小さく、実用化し得る作動温度領域をほとんど持たない点にある。

本研究の主たる目的は、実用的価値の高い塩素系2次電池、塩素化反応器、塩素ガスセンサー用の固体電解質として大きな潜在的応用性を持つ、これらの塩化物イオン伝導体の高導電率化を計り、応用特性の向上を目指すことにある。

研究の対象には、高、中、低温側にそれぞれ異なる作動領域を持つ、塩化バリウム、塩化鉛(Ⅱ)、塩化スズ(Ⅱ)を選び、アルカリ金属塩化物、塩化銀または塩化アンモニウムなどの一価陽イオン塩化物による、Koch-Wagner型格子欠陥の導入法を基本にし、粒界伝導効果や微量液相発生効果を積極的に活用して、これらの固体電解質の高導電率化を計った。また、作動温度領域の違う2種の固体電解質を固溶化し、新たな作動温度領域を持つ固体電解質系の合成を試みた。このようにして得られた高導電性固体電解質で固体電池や塩素ガスセンサーを試作し、その作動特性と実用性を

検討した。

本論文は、以上の実験結果と考察をまとめたもので全編7章よりなる。

第1章は、序論である。

第2章では、塩化鉛(Ⅱ)に8mol%以内のアルカリ金属塩化物、塩化銀および塩化アンモニウムを添加し、高導電率化と温度依存性を検討した。

アルカリ金属塩化物による高導電率化は、かなり低温領域にまで及び、その導電率は2~3mol%の塩化カリウム添加のとき最も大きく、250℃では純粋な塩化鉛(Ⅱ)の80倍の $3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に、400℃では12倍の $7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に達した。他方、塩化ナトリウムや塩化ルビジウムによる高導電率化は比較的大きく、塩化リチウムや塩化セシウムの場合はかなり小さかった。塩化鉛(Ⅱ)の結晶学的イオン半径に近い陽イオンを持つ添加物ほど高導電率化への効果が大きいという知見を得た。

塩化銀による高導電率化は、約310℃以上の高温領域で著しく、添加量を増すにつれて増加度も大きくなり、8mol%添加の場合には400℃で純粋な塩化鉛(Ⅱ)の76倍の $4.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ になった。一方、310℃以下の低温領域での高導電率化は、約0.5~8mol%の添加量に対し数倍増で、飽和に達した。

また、塩化カリウムと塩化銀の同時添加の場合、両者の高導電率化特性に加成性が現れ、高導電率領域を低温側と高温側の両方に持つ電解質が合成されるという知見を得た。それぞれ2mol%添加の場合、200℃で約47倍増の $7.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、350℃で約85倍増の $2.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を示した。

塩化アンモニウムを0.5~5mol%添加した場合は、130~340℃に極めて直線性の良い高導電率領域がアーレニウスプロット上に現れ、純粋な場合の約25倍(250℃で $4.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)の飽和値を示した。この直線性は、応用に際し特に有用である。

アルカリ金属塩化物による低温領域での高導電率化は、粒界部分のSEMや特性X線像による表面元素分析の結果、および導電率の温度依存性の特徴から、固溶化によるKoch-Wagner型欠陥生成と粒界伝導効果に起因し、高温側での導電率の急増は粒界に於ける微量の液相発生に起因することが明らかになった。

塩化銀による低温領域での高導電率化は、固溶化によるKoch-Wagner型欠陥生成と粒界に偏析した塩化銀による粒界効果に起因する。高温領域での導電率の急増は、示差熱分析や試料の再結晶化などから、粒界での微量液相発生効果によることが明らかにされたが、この場合固体電解質の特性は充分維持された。この実験事実は、固体電解質の実用化を目指す上で極めて重要な知見である。

また、塩化アンモニウムによる高導電率化は、導電の活性化エネルギーが、純粋な塩化鉛(Ⅱ)の構造敏感な領域でのそれと類似し、両者とも同じ導電機構と見なされるので、Koch-Wagner型欠陥の生成が主因と考えられる。

第3章では、塩化バリウムのアルカリ金属塩化物添加による高導電率化を検討し、添加物の種類による増大率の違いと、10倍程度の導電率の急増現象が明らかにされた。急増の温度は、塩化リチ

ウムでは500 °C付近低く、他のアルカリ金属塩化物では600~650 °Cの範囲内にある。

塩化リチウムのこの急増温度の低さは、炭化水素の塩素化反応器への応用の際に特に大きな意義を持つ。また、急増温度より低温領域では、バリウムのイオン半径に近い陽イオンを持つ添加物ほど導電率の増大の効果は一般に大きく、塩化カリウムや塩化ルビジウムの添加に対し最大で10~20倍増となり、塩化リチウムの場合は逆に減少した。

一方、急増後の高温領域では、いずれの導電率も急増直後ですでに $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 台に達し、昇温とともにさらに増加し、純粋な場合の60~90倍の導電率を示した。この値は、実用化されている $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}(\text{O}^{2-}\text{-伝導体})$ の実用温度領域内の800 °Cでの導電率に相当する。

導電率の立ち上がり現象や低温領域での導電機構については、塩化鉛(II)の場合とほぼ同じと考えられるが、粒界に偏析した添加物による粒界伝導効果がほとんど現れないことや、塩化リチウム添加に対する導電率の挙動は、塩化バリウムに特有である。

第4章では、高、中温側に各作動領域を持つ塩化バリウムと塩化鉛(II)との固溶体、および低、中温側に各作動領域を持つ塩化スズ(II)と塩化鉛(II)との固溶体について、塩化カリウムによる高導電率化と作動温度領域を検討した。

これらの固溶系は混合組成比により液相発生温度が異なるので、その比を変えれば作動温度領域の異なる電解質が合成できる。現実には、低融点成分の昇華が起こり易く、示差重量曲線などから、適切な実用温度範囲は、塩化バリウム-塩化鉛(II)系では400~500 °C、塩化スズ(II)-塩化鉛(II)系では200~250 °Cと求められた。これらの混合系は単独系と同様に塩化カリウムの数mol%添加により、Koch-Wagner型欠陥生成による高導電率化と、液相発生効果による20~120倍の導電率の急増現象が見られ、急増後も固体電解質の特性を数十度の範囲で維持した。

以上、第2~4章で高導電率化を検討した固体電解質の導電率温度依存性の数例を、図1に示した。なお、これらの系での塩化物イオン輸率は、Koch-Wagner型欠陥が支配的な領域では1であるが、添加物の偏析による粒界伝導効果や液相発生効果が支配的な領域では、ある

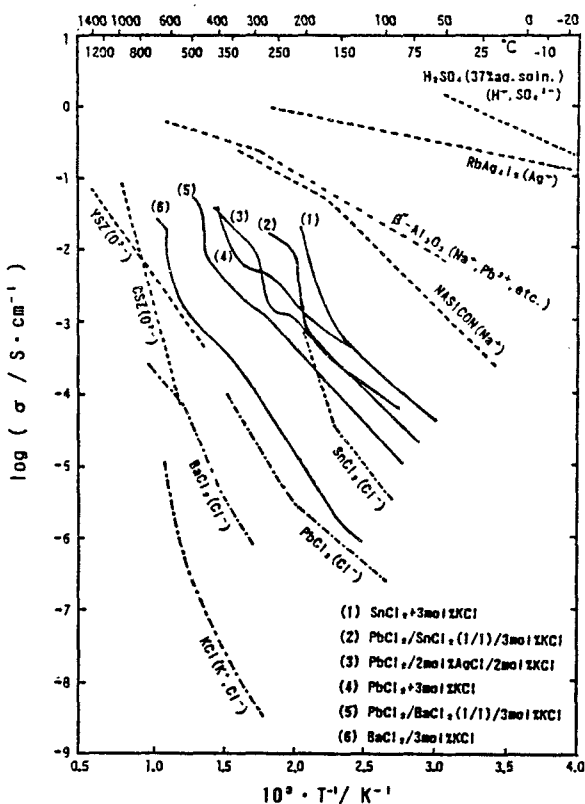


図1. 高導電率化された塩化物イオン系固体電解質の導電率温度曲線

程度の陽イオン輸率は当然生じる。

第5章では、高導電率化された電解質を用いて固体電池を試作し、塩素-水素または塩素-エチレン系での作動特性を検討した。

電池の放電特性は、固体電解質の高導電率化の機構がKoch-Wagner 欠陥の導入、粒界伝導効果、液相発生効果のいずれであっても確実に向上し、放電電流を増大させた。また、塩化バリウム-塩化鉛(II)系および塩化スズ(II)-塩化鉛(II)系の固体電池は、塩化鉛(II)単独系では作動しにくい400℃以上または250℃以下の領域でも充分作動した。これらの電池は、電解質抵抗が小さい場合、活性化分極が大きかったので、電極触媒作用の観点から、アノード(水素)に白金黒やパラジウム黒を、カソード(塩素)に鉄または鉄の塩化物(高温の塩素雰囲気では塩化鉄(III))を含む黒鉛を用いたところ、放電特性は著しく向上した。この塩化鉄(III)の示すカソード分極の低減効果の例を図2に示した。

本研究で得られた最大の短絡電流は、塩化カリウムを3mol%含んだ塩化鉛(II)と白金黒アノード、黒鉛カソードからなる塩素-水素系固体電池を、413℃で作動したときの $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ であったが、分極が抵抗支配なので、電解質抵抗を小さくすれば、放電電流をさらに増大し得る。

第6章では、塩化カリウムを3mol%添加して高導電率化した塩化鉛(II)を用いて、4種の塩素ガスセンサーを試作し、その作動特性を検討した。

同じ黒鉛/塩素を基準極と検出極に用いたセンサーは常温より300℃の範囲で、窒素または空気中の2~100%の塩素に対して理論値に一致する起電力応答を示し、応答時間も数秒~十数秒以内で極め

て迅速であったので、充分実用に耐える優れた塩素ガスセンサーになり得る確信を得た。このセンサーの常温、150,300℃での起電力の、窒素および空気中の塩素濃度依存性の例を図3に示す。

塩化銅(I)/銅/黒鉛を基準極に、黒鉛を検出極に用いたセンサーは、250℃で、窒素中の $10\sim 10^4\text{ppm}$ の塩素に対し、計算値にほぼ一致する起電力応答性を示した。

基準極とその活物質に鉛を、検出極に黒鉛棒や白金とパラジウムの太線を電解質に直接押し付ける形式のセンサーを、低塩素濃度検出用として検討したが、構造の簡単さには実用上充分な意義があるものの、起電力応答性の向上が必要で、検出電極の開発が望まれる。

また、鉛を基準極に、電解質の表面に圧着した白金網を検出極に用いたセンサーは、アルゴン中

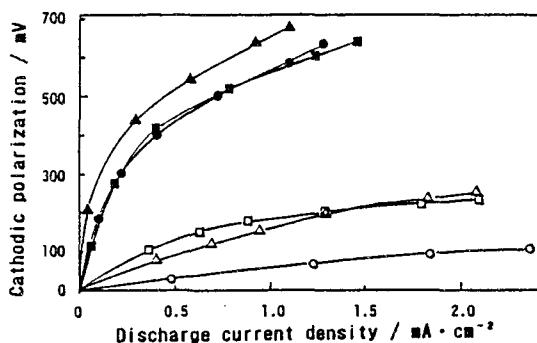


図2. 黒鉛電極(カソード)への鉄族金属塩化物の添加とカソード分極への影響

無添加 (----- 206℃) (●—●)
 Fe (0.3mg·cm⁻², 203℃) (○—○)
 CoCl₂ (0.2mg·cm⁻², 207℃) (■—■)
 NiCl₂ (0.2mg·cm⁻², 204℃) (▲—▲)
 FeCl₂ (0.1mg·cm⁻², 205℃) (△—△)
 FeCl₃ (0.3mg·cm⁻², 208℃) (□—□)
 電池: H₂/20vol%HCl, Pt black |
 PbCl₂ + 3 mol%KCl | C/X, Cl₂/75vol%N₂

の1~100%の高濃度に対して計算値に一致する起電力応答を示し、応答時間も1分以内で速かった。他方、 $1\sim 10^4$ ppmの低濃度塩素に対しては、応答時間が比較的長く計算値よりやや低い起電力を示した。このセンサーは、緩慢な濃度変化に対し連続的の塩素濃度追跡用として充分実用化し得る確信が得られた。

第7章は結論である。

以上の結果より、塩化鉛(II)、塩化バリウム、塩化スズ(II)およびこれらの固溶系は、塩化カリウムや塩化銀、塩化アンモニウムを少量添加することにより塩化物イオン系固体電解質として実用可能な程度まで高導電率化され得ること、これらを用いた塩素系固体電池や塩素ガスセンサーは充分実用化し得るものであること、これらの特性向上のために電極触媒の開発が強く望まれることが確認された。

特に、本研究で判明した、微量液相発生効果により固体電解質の特性を維持した状態で高導電率が計れるという新たな知見は、応用上大きな意義がある。

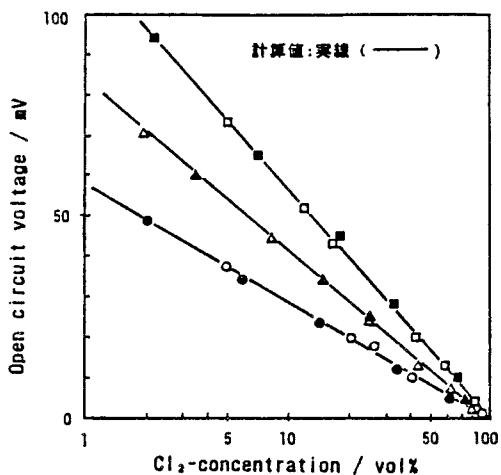


図3. センサーの開路電圧の塩素濃度依存性

Cl₂/N₂, 作動温度/°C: 19±7 (○), 150 (△), 300 (□)
 Cl₂/Air, 作動温度/°C: 19±7 (●), 150 (▲), 300 (■)
 内部抵抗/Ω: 18000 320 40

電池: Cl₂/N₂ or Air, C | PbCl₂ + 3 mol% KCl | C, Cl₂

審 査 結 果 の 要 旨

化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換器である電池や電解リアクターの電解質に固体電解質を用いれば、構造の著しい簡素化と機器全体の固体化が実現できる。現状ではその例は少なく、工学的な応用価値の高い塩素系二次電池や塩素化反応器および塩素ガスセンサーへの固体電解質の実用例は見られない。その主な理由は、既知の塩化物イオン系固体電解質の低導電性と作動温度領域の狭さにある。本論文は、Koch-Wagner型格子欠陥の導入および粒界伝導効果や微量の液相発生効果を活用して高導電率化を計り、材料開発の指針を示したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、塩化鉛(II)固体電解質へのアルカリ金属塩化物、塩化銀および塩化アンモニウム添加による高導電率化を計り、添加物の種類による効果の違いや導電機構の違いを考察している。塩化カリウム添加の場合、添加効果が特に大きく低温まで及ぶこと、また塩化銀添加の場合は、微量液相発生による著しい高導電率化が起こり、しかも固体電解質の特性が維持される広い温度領域の存在すること、さらに塩化アンモニウムの場合、比較的低温側で極めて直線性の良いアーレニウスプロットが得られ、応用上有利な領域の存在することなどを実験的に明らかにしている。

第3章では、高温作動型の塩化バリウム固体電解質のアルカリ金属塩化物による高導電率化を検討している。塩化カリウムと塩化ルビジウムの添加効果が特に大きく、温度領域も広いことなどを指摘している。

第4章では、さらに実用的観点から、作動温度の異なる2つの塩の固溶体、 $\text{BaCl}_2\text{-PbCl}_2$ および $\text{SnCl}_2\text{-PbCl}_2$ について、塩化カリウムによる高導電率化と作動温度領域の拡大を検討している。これらの固溶体は混合組成比を変えれば、固溶体成分単独では作動しにくい中間の温度領域でも安定に作動し、しかも塩化カリウムによる高導電率化が可能であるという新たな知見を得ている。

第5章及び第6章では、塩素-水素またはエチレン系の固体電池及び固体塩素ガスセンサーを試作し、電解質の高導電率化と作動温度領域の拡張による放電特性や作動特性の向上を明示し、さらに塩化鉄(III)の塩素極での触媒作用を見いだして、固体電池及びセンサーの実現化の基礎データを提供している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、塩化物イオン固体電解質の高導電率化の検討を行い、広い作動温度域をもち、かつ実用可能なイオン伝導性材料の開発と応用に成功したもので、電気化学及び固体イオニクスの進展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。