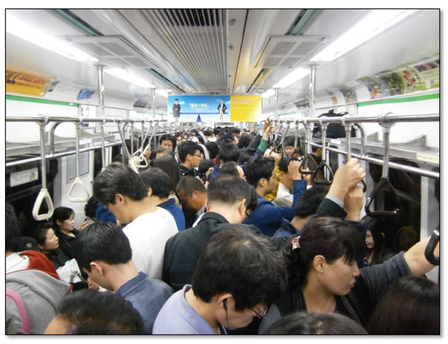
構造欠陥が導くイオン伝導の世界

高井 茂臣，植松 将慶，村上 正和，川端 悟史，佐野 稔文，亢 健，福田 光起
エネルギー科学研究科　機能固体化学分野

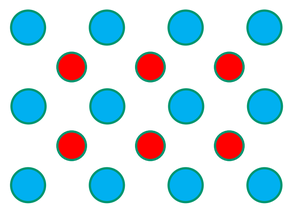
高温で作動する燃料電池の電解質材料や，電気自動車に使われるリチウムイオン電池材料では，固体中で特定のイオンが動くメカニズムが大きな役割を果たしています．私たちはイオンが拡散しやすいように欠陥をつくって材料設計します．

欠陥とイオンの拡散

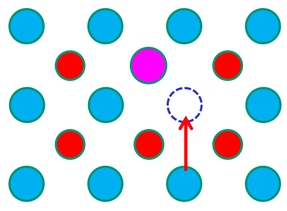


動けない

動ける

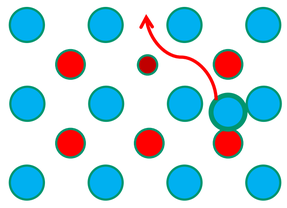


陽イオンと陰イオンからなる結晶に．．．



空孔を導入

空孔拡散



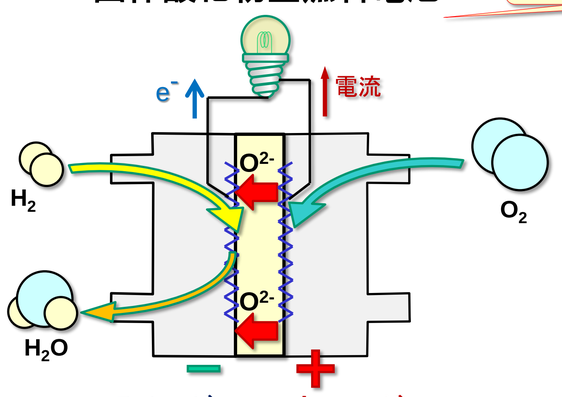
格子間イオンを導入

格子間拡散

電車内の写真は以下のサイトを利用
https://matome.naver.jp/odai/2142572923904877501
http://ranshi2.way-nifty.com/blog/2014/08/post-4.html

固体酸化物型燃料電池とイオン伝導体

固体酸化物型燃料電池



$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$　　$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Total Reaction　$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

高温動作のため高効率

カソードで酸素ガスがイオン化し，固体電解質内を酸化物イオンが移動．

電解質中の酸化物イオンの拡散が性能を決める．

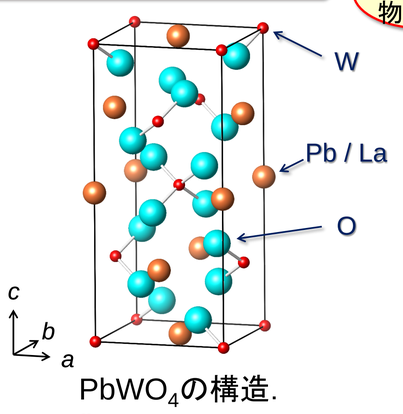
新規酸化物イオン伝導体の開発

格子間酸化物イオンを持つイオン伝導体の導電パス

$PbWO_4 \Rightarrow Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$

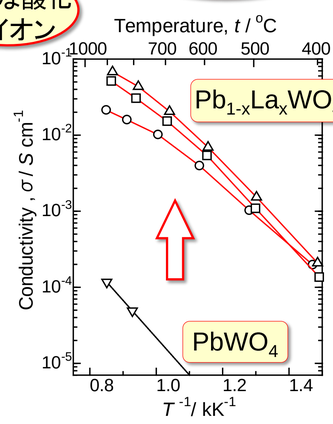
Pb^{2+}をLa^{3+}で置換

過剰な酸化物イオン



$PbWO_4$の構造．

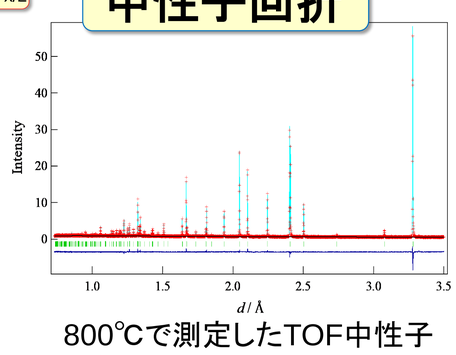
導電率は2-3桁上昇



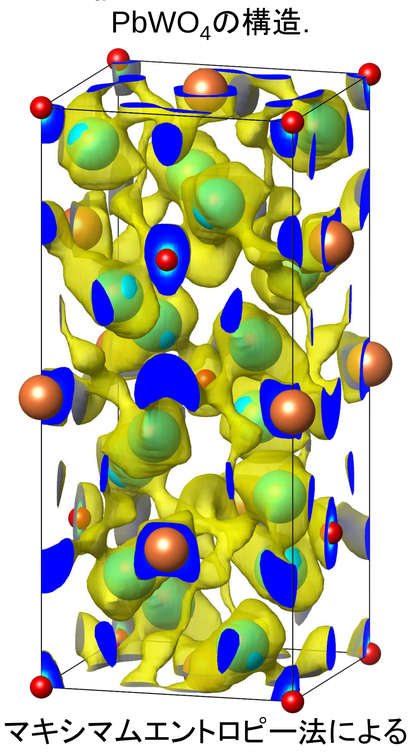
イオン伝導率のアレニウスプロット．

格子間サイトはどこ？どのように拡散？

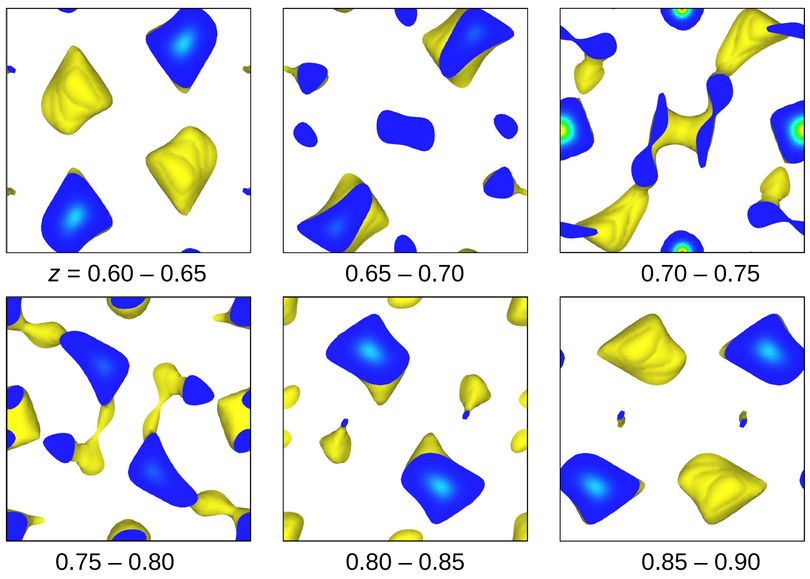
中性子回折



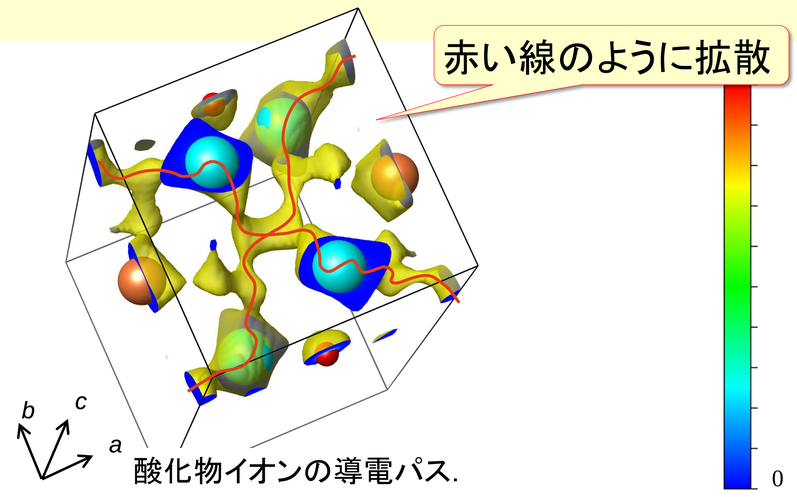
800℃で測定したTOF中性子回折パタン．



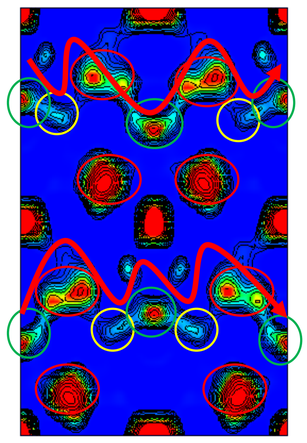
マキシマムエントロピー法による$Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$の核密度分布．



c軸に垂直に切り出した核密度分布．

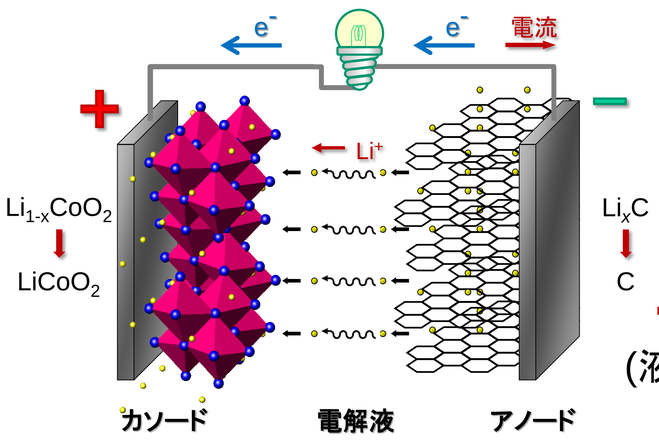


酸化物イオンの導電パス．



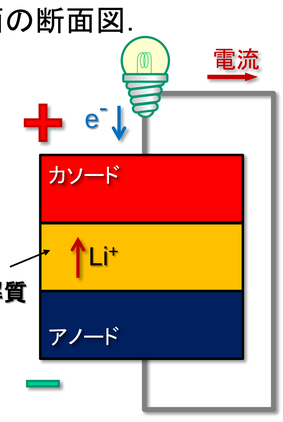
(110)面の断面図．

全固体電池とリチウムイオン伝導体



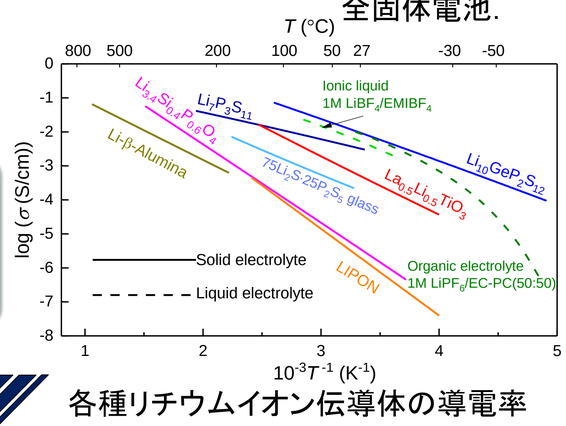
従来のリチウムイオン電池．

電解液を固体に
(液漏れの心配なし)



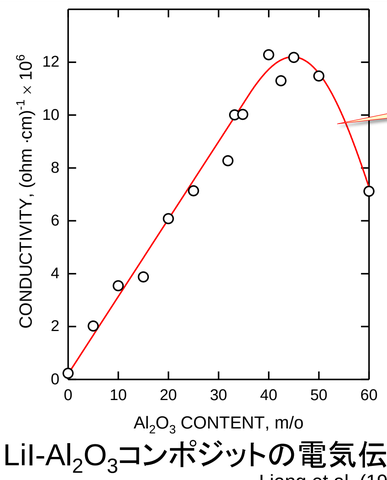
全固体電池．

近年，硫化物系で高いイオン伝導率を示す系が見いだされているが，空気中での安定性から酸化物系も依然として重要．



各種リチウムイオン伝導体の導電率
After: Kato et al. (2012)

絶縁体分散リチウムイオン伝導体



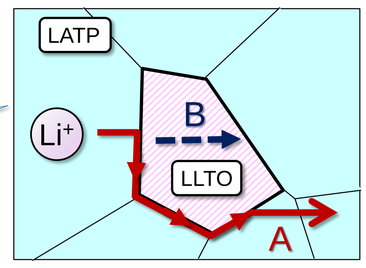
LiI-Al_2O_3コンポジットの電気伝導率．
Liang et al. (1973)

例: LiIに絶縁体を分散

LATPにLLTOを分散

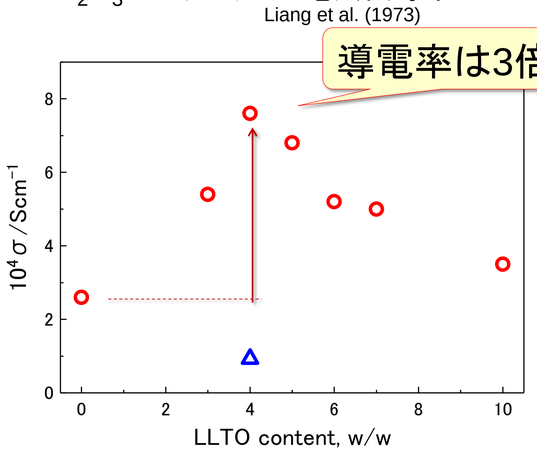
2種類の導電機構で材料設計．

実際にはLATP中に$LaPO_4$が分散

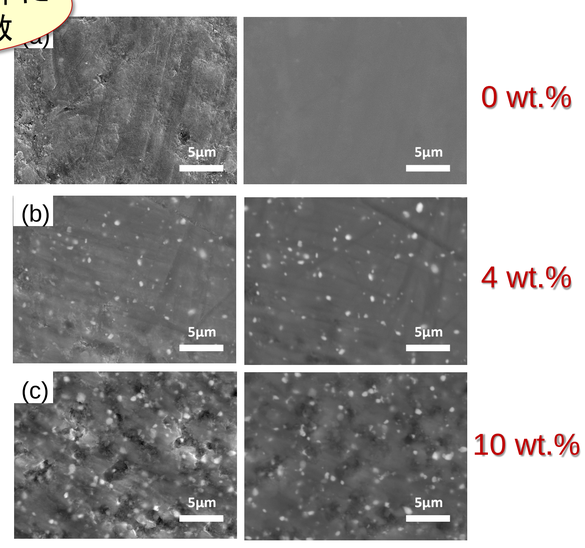


LATP-LLTOコンポジットの模式図．

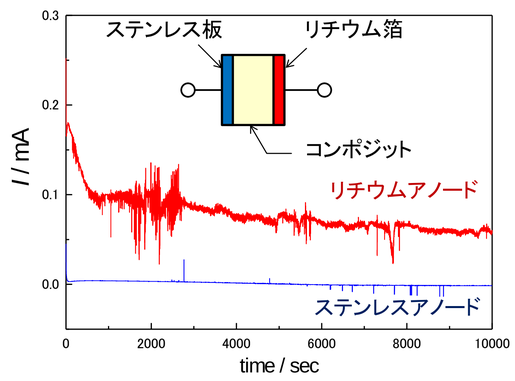
導電率は3倍に



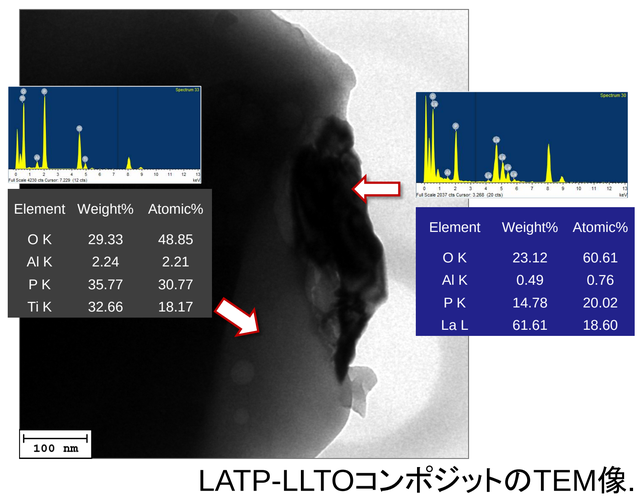
LATP-LLTOコンポジットの電気伝導率．



LATP-LLTOコンポジットの表面SEM像．
左: 二次電子像，右: 反射電子像．



アノードをリチウムおよびステンレスにしたときのLLZ-LLTOコンポジットの直流通電の結果．



LATP-LLTOコンポジットのTEM像．

Thank you for your attention!　http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp

S. Takai <stakai@energy.kyoto-u.ac.jp>