

生研公開講演

電池と材料科学 —固体アイオニクスの新展開— Batteries and Materials Science

工 藤 徹 一*

Tetsuichi KUDO

1. は じ め に

どんなに不精な方でも電池を自分で交換されたことのない方はここにはおられないと思います。それほどわれわれの生活に密着したデバイスでございます。ですから「電池とは」というところからお話する必要はまったくないと思いますので、まず最初に電池のマーケットからご覧に入れたいと思います。

図1は去年の日本における電池の生産額を示したのですが、個数でも55億個、金額で約5,700億円、そのうち

35%が充電のきかないマンガン乾電池のような一次電池、残りの65%が鉛蓄電池のように充電できるタイプのものがございます。

この電池の生産額、あるいは消費額といってもよいのですが、この不況にもかかわらず年率7%ぐらいの割合で伸びています。とくに最近のいろいろなポータブル機器、たとえばビデオムービー、携帯電話、ラップトップパソコンなどが急速に伸びているのに伴いまして、二次電池の伸びは特に顕著であります。年率で10%~20%ぐらいの割合で増えてます。ですから電池産業というのは不況に強いといえるか、不況知らずの着実な成長産業ということができると思います。

しかし驚くべきことは、電池の主力製品、つまりマンガン乾電池、鉛蓄電池、ニカド電池は、その原形がすべて前世紀、つまり19世紀に出来上っているということでございます。

電池の関連の年譜を調べてみますと、電池の基礎となる電気化学は1791年に Galvani が蛙の筋肉を金属片でさわったところ筋肉がピクピクと収縮するという現象の発見に始まると言われております。こういうことにヒントを得て1800年には Volta の電池が発明されています。1833年にファラデーが、「ファラデーの法則」を発見したとき、こういう電気化学が学問としての体裁を整えたと考えられます。

その約30年後に Planté が、現在の鉛電池の原形を発明しております。ちなみに鉛電池は二次電池といわれるわけですが、なぜかという、鉛電池が発見された当時、まだ発電機が発明されておらず、これを充電するためにボルタの電池を使って充電したことに由来します。ですからボルタの電池が一次電池、つまりプライマリー・バッテリー、鉛電池がセカンダリー・バッテリー、と呼ばれるわけです。つぎに1864年にいまのマンガン乾電池の原形が出来上っています。ですからマンガン電池や鉛電池は、日本の年代でいうと江戸時代の遺物ということになります。ニカド電池

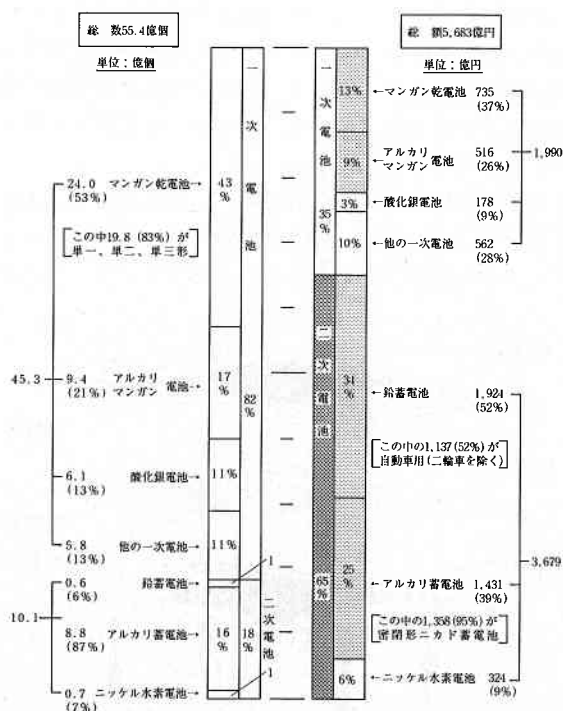


図1 日本の電池の総生産 (1993年)
(社団法人日本乾電池工業会「電池・器具」より作成)

*東京大学生産技術研究所 第4部

の発明も1899年ですから、これも前世紀の遺物ということになります。

このように、電池の進歩は遅々としており、旧態依然のものがいまだに使われているわけであります。われわれ電気化学に携わるものとしてはもどかしいというか、恥ずかしいというような気持ちがしているわけですが、この大きな原因は何かというと、その一つは、電池には電解液という液相を使わなければならないということがあるのではないかと思います。

そこで、この電解液を固体化することができれば、ちょうど真空管を半導体に固体化してエレクトロニクスが大きな進歩を遂げたのと同じように、電池も進歩するのではないかなという考えに基づいて1970年ごろ、名古屋大学の高橋武彦先生が“固体アイオニクス”という学問を提唱された、これが本講演の副題としてついているものでございます。以降、固体アイオニクスという学問分野は徐々に成長し、教科書ができるようなところまで進歩してきました。それとともにきょうお話しするいろいろな成果も生まれつつあるということでもあります。

固体アイオニクスというのは、イオンを輸送する固体材料の合成、構造を中心とする材料科学と輸送現象の物性論、物理学、およびそれらの応用が渾然一体となった学際的な学問分野であります。材料的には固体電解質と混合伝導体を取り扱いますが、今日はこういう材料と燃料電池、二次電池あるいはエレクトロクロミズムとの関係につきまして、最新の研究開発の状況を紹介するような格好でお話ししたいと思います。

2. 固体電解質と燃料電池

まず「固体電解質とは」ですが、これは、固体でありながらイオンによって電流を導くことができる物質をいいます。ご在じのように食塩水などの電解質溶液はナトリウムイオンや塩素イオンなどのイオンが電流を導くわけですが、これに対して金属や半導体という固体は電子、あるいはその抜け穴であるホール（正孔）が電気を導きます。ところが固体であっても電解質溶液と同じようにイオンが電流を導くものがある、これを固体電解質と呼んでおります。

固体電解質のなかでも最も古くから知られており、しかも応用上現在では最も重要なものの一つに安定化ジルコニアという材料がございます。これは酸化ジルコニウムと酸化カルシウムとを混ぜて千何百度という温度で焼き固めてできるセラミックスであります。この結晶のなかでは+2価のカルシウムが+4価のジルコニウムの一部を置き換えているので、このチャージのアンバランスを埋め合わせるために酸素イオンの抜け孔ができております。イオン伝導は、格子点にある酸素イオンとこの抜け孔との交換に

よって起こります。

単位時間に起こるこの交換の頻度は、温度の低いときには非常に小さいもので、非常に大きな抵抗をもっておりますが、温度を上げていくとだんだん頻繁に交換が起こるようになって、1,000度ぐらいの温度にしてやると電池に使えるような程度の抵抗値になります。

このセラミックス材料を用いる燃料電池（SOFC; solid oxide fuel cell）の開発が電力会社、ガス会社などのエネルギー関係の企業を中心に非常に活発に行われておりまして、また、国家的なプロジェクトも動いております。この燃料電池（SOFC）の原理であります。いまのジルコニアの両側に電極をつけて、その両側に酸素と水素を流してやる。そうしますと、両方の電極のあいだには、ちょうど水素の燃焼エネルギーに相当する1Vの電圧が生じます。それで、外に負荷をつないでやると、酸素がジルコニアのなかをイオンとして伝導して水素と接する電極の方に移動しまして、そこで水ができる。つまりこの燃料電池というのは水素の燃焼エネルギーを直接電力に変換する直接変換でございます。

そのために理論上の変換効率はカルノーサイクルの効率を上回ることができます。理論的な効率は、水素の場合73%、メタン等では100%近い燃効率を得ることができます。現実の熱機関、つまりボイラーで蒸気をつくってタービンをまわすというような火力発電のそれは最新鋭のものでも40%ぐらいですから、燃料電池を使うことによってこの効率をかなり高くすることができるものと期待でき、開発が活発に行われております。いろいろなタイプのものが開発されておりますが、きょうは東京ガスで開発中の平板型SOFCをご紹介します。

図2はその構造を示したもので、上記原理と同じように電解質（ジルコニア）、燃料極、空気極という3層のシートが1つの電池のユニットをつくっております。それが上

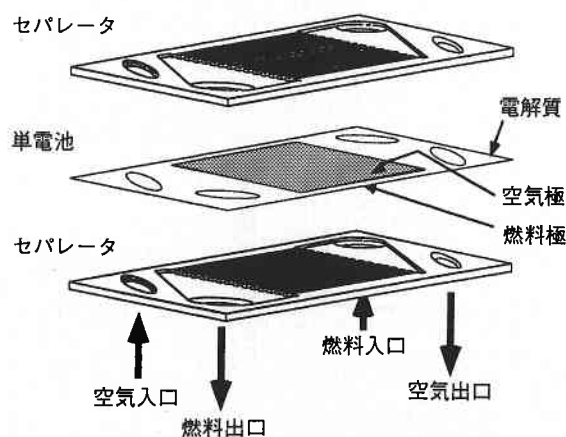


図2 平板型 SOFC の構造
(東京ガス株式会社提供)

下から溝を刻んだセパレーターというものでおさえつけられています。燃料と空気は上下の溝の中を流れるといった、非常に単純な構造です。このユニットを何層も積層して一つの燃料電池モジュールが作られます。この場合の電解質は、カルシアの替りにイットリアで安定化したジルコニア (YSZ) が用いられます。この方が導電率が大きいからです。抵抗を下げるために厚手の紙ぐらい薄く作成されています。以前は難しかったのですが、最近は大変な研究開発をして、こういう薄く、しかも丈夫なセラミックスをキャスト法によりつくることができるようになってきました。

燃料極はニッケルと YSZ のサーメットでスクリーン印刷法で形成されます。空気極はランタンとマンガンの複合酸化物で同じくスクリーン印刷でつくります。セパレーターはランタン・コバルタイトという導電性の酸化物で、これはプレス成形で先ほどのような溝を切ったような形状加工するという、非常に手の込んだものでございます。

先ほどのユニットを200枚ぐらい重ねて1つの積層電池 (モジュール) を形成し、1331Wの出力を得ることに東京ガスでは成功しております。このように大きな出力が得られたのはこれが世界でも初めてであると聞いております。

しかし実際の発電所、たとえば高速道路を横浜に向いますと、左側に大井の発電所がありますが、あのような発電所は一つの発電所で50万 kWあるいは100万 kWの出力のもので、このモジュールが10万個ないし100万個必要になるわけで、コストや信頼性の点でまだまだ大きな課題が残されています。そこでもう少し規模の小さい分散型の SOFC を各ビルに配置するようなことも考えられています。ともあれこのような燃料電池によってエネルギーの高効率変換が可能となるわけで、継続的な開発努力が望まれます。

いま各メーカーや研究機関がいろいろ努力をなさっておりますから、ジルコニアを使う燃料電池も行き着くところまで行き着いて、一部では実用に供されるようになるかもしれません。しかし、問題点は、なんといっても動作温度が1000℃と余りにも高過ぎることです。そのためにコスト、寿命、信頼性などに問題が生じてまいります。

1000℃という温度は並大抵の温度ではありません。赤くなった赤熱状態より、むしろ白く光った白熱状態に近い温度でありまして、こういう温度の中で長持ちするような材料を見つけるのは容易ではなくて、非常に特殊な材料を用いなければならない、つまり、使われる材料が限られるということからコストの問題が生じます。また、現状で適当と思われるものを使ったとしても寿命とか信頼性にまだまだ問題が出て来るかも知れません。ですからジルコニアよりも導電率が高く、せめて500℃ぐらいで使えるような固体電解質 (図3参照) を深すことが必要で、それが固体

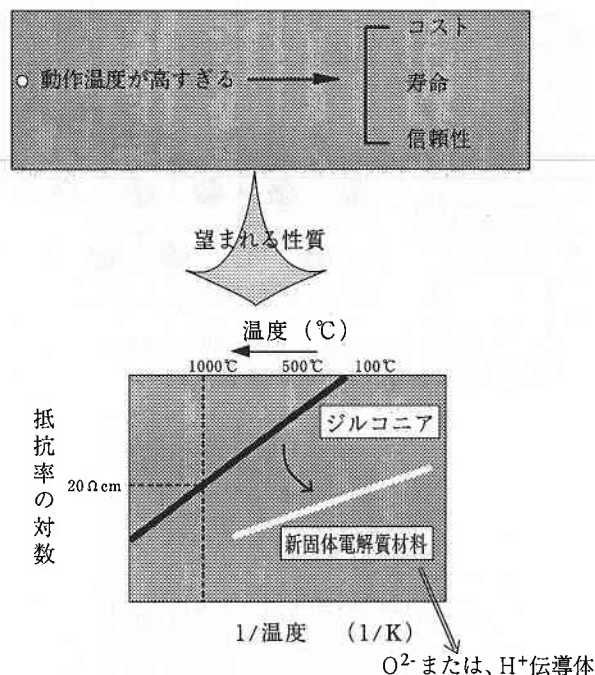


図3 SOFCの問題点と今後の材料的課題

アイオニクスという学問の一つの大きな課題だと思います。こういう研究こそわれわれ大学のサイドで行うべき課題と考えております。現在このような目的の研究プロジェクトを準備しており、来年度から科研費の重点領域研究としてスタートする予定です。

3. ベータアルミナとナトリウム硫黄電池

もう一つの実用上重要な固体電解質としてベータアルミナがありますが、ベータアルミナを用いるナトリウム硫黄電池という二次電池の話題に移らせていただきます。

ベータアルミナはナトリウムとアルミニウムと酸素とからなる化合物でありまして、構造的には $\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$ という組成をもつ、ちょうど鉱石のスピンネルにあるのと同じような原子配置のブロックのあいだに NaO という組成の層がサンドイッチされた状態で積み重なってできる層状の結晶でございます (図4参照)。ナトリウムイオンはこの NaO 層内を伝導いたします。図4にはこの伝導層構造も示してありますが、酸素がつくる六方格子の隙間に、亀の子状のナトリウムの位置があり、その頂点を1つおきにナトリウムイオンが占めています。

ところがこの NaO 層には過剰のナトリウムがありまして、これは空いているほうの亀の子の頂点に位置します。それが正規の位置にあるナトリウムを玉突き式に押し出して、また新たな位置に過剰のナトリウムをつくるというようなメカニズムによってイオンを導きます。こういう独特の構造に伴う独特のメカニズムでナトリウムが動きますの

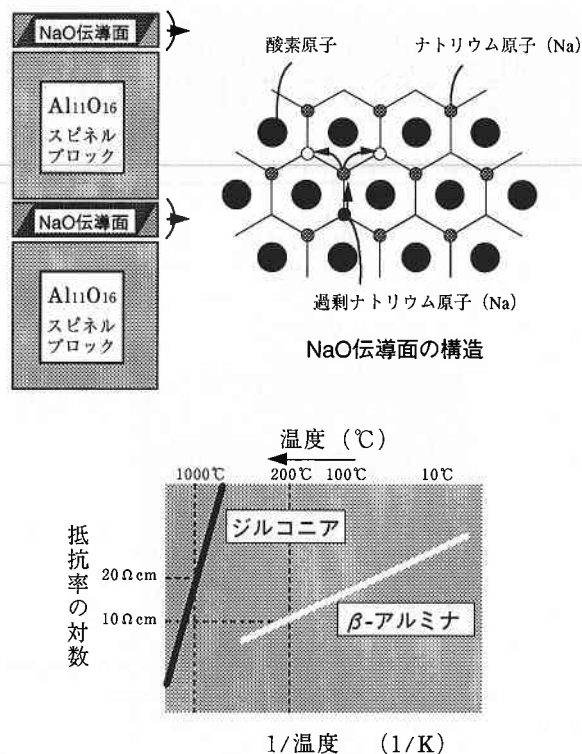


図4 ベータアルミナの構造とイオン伝導度

で、電気伝導は先のジルコニアよりはるかに起こりやすく、200度とか300度ぐらいで十分電池に使えるような抵抗値になります。

ベータアルミナセラミックスを使ったナトリウム硫黄 (NaS) と呼ばれる二次電池が電力メーカー、電気メーカー、あるいはバッテリーメーカーが中心になりまして、世界的に開発が進められております。チューブ状に加工したベータアルミナ焼結体の両側に溶けたナトリウムと硫黄を配すると硫化ナトリウムの生成エネルギーに相当する2Vぐらいの電圧が生じます。これに負荷を継なぐと、ベータアルミナの中をナトリウムがイオンの形で硫黄側に移動し、硫化ナトリウムが生成します (放電反応)。ほとんどすべての硫黄が硫化ナトリウムになったとき充電してやるともとのナトリウムと硫黄に戻ります。こういう電池はイオン伝導層と隔型を兼ねる固体電解質があって初めて可能となったものです。

図5に日立の製作所の開発した実際のナトリウム硫黄電池の構造と外観を示します。正極容器と呼ばれる金属の容器の内側にベータアルミナのチューブを配します。チューブと容器のあいだに炭素の繊維を配して、溶けた硫黄を含浸させておきます。これがプラス極になります。中側は溶けたナトリウムで安全管を通して負極端子に結ばれます。図4に外観を示したものの場合ですと直径が7cm、高さが約40cmで、だいたい60Wぐらいの出力があります。こ

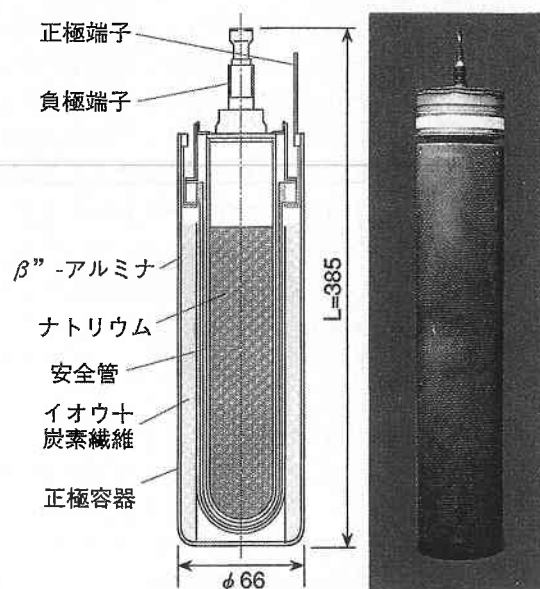


図5 NaS電池の構造と外観
β''-アルミナはβ相とは異なるが類似のベータアルミナ属化合物 (日立製作所提供)

れを150~160本連結して、全体として10kW ぐらいの出力の電池のモジュールが出来上がります。

10kW ぐらいの電池のモジュールができますと、電気自動車を駆動するためのバッテリーとして使うことができます。自動車の排ガスの環境問題は年々きびしい目で見られるようになっておりまして、カリフォルニアでは全体の自動車の生産台数のうち5%ぐらいは排ガスのない電気自動車にしなければいけないという規制もできております。こういう事情からベータアルミナ固体電解質を使ったナトリウム硫黄電池を電気自動車用の電池として用いようとする試みが盛んに行われております。

もう一つのナトリウム硫黄電池の大事な用途はロードレベリングであります。ご存じのように電力の需要というのは、1日を見ても、夜中は需要量は少なくて昼間高い。ですから夜中に余った電池をナトリウム硫黄電池にためこんで、ピークのときにそこから出してやるというようなことができれば、発電所をいっぱい作る必要がなくなり、トータルとしてエネルギー問題、あるいは環境問題に対してプラスに作用することになります。これがロードレベリングで、各電力会社はこういう用途のため非常に力を入れてナトリウム硫黄電池を開発いたしております。

4. 混合伝導体とリチウム二次電池

ここまで固体電解質のお話をしてきたわけですが、固体アイオニクスという学問が扱うもう一つの重要な材料は、混合伝導体であります。固体電解質は、もっぱらイオンに

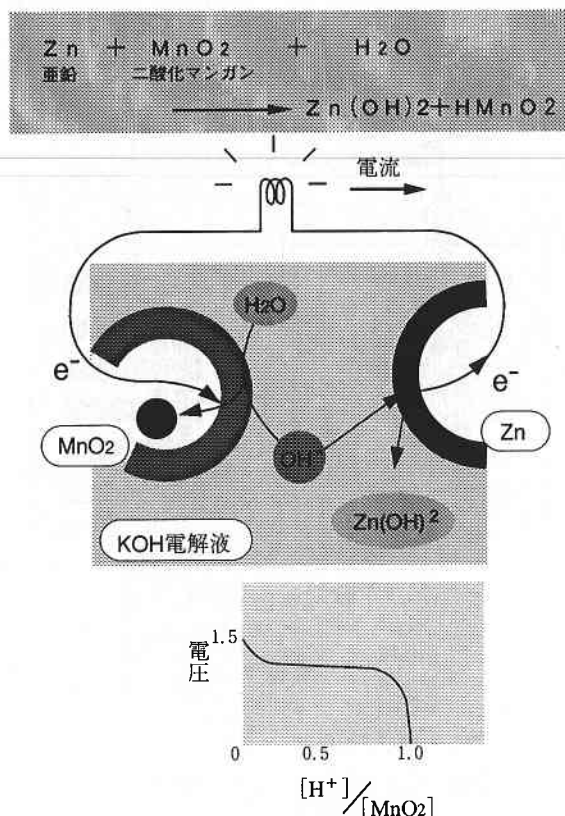
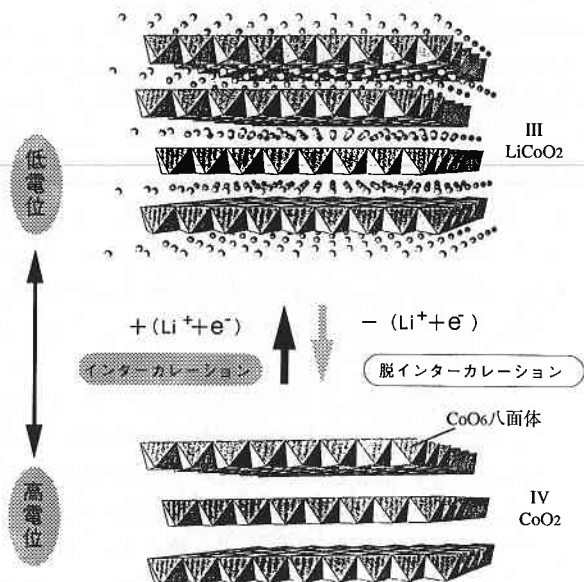


図6 アルカリマンガン乾電池の放電反応と混合伝導現象

よって電流が流れるものですが、混合伝導体というのは、イオンが流れるとともに電子、あるいはその抜け孔であるホールによっても電気が運ばれるという性質をもった物質のことです。

いま述べたナトリウム硫黄電池や SOFC において固体電解質が混合伝導現象を示すとすると、電池を内部的に短絡してしまうので非常に好ましくない性質なのですが、電池の電極材料、つまり活物質の材料としてはかえって好ましい性質になります。混合伝導体を使うことによって高性能で長寿命な電池をつくるのが可能になります。

実は皆様におなじみの乾電池に用いる二酸化マンガンの電極材料ですが、これも二酸化マンガンの混合伝導現象を利用しているものであります。図6はマンガン乾電池のなかでもアルカリマンガン乾電池と呼ばれるものの動作の原理を示したのですが、外部の回路を流れてきた電子は二酸化マンガンの中を通して、二酸化マンガンの界面に達して、水に電子を与え、プロトンが二酸化マンガンの中に注入されるという反応です。ですから二酸化マンガンは電子は通さなければならない。それと同時に、注入されたプロトンが内部まで伝導あるいは拡散しなければなりません。そうしないと電池の電圧は急激に低下してしまいます。二酸化マンガンの表面付近にプロトンが

図7 $\text{LiCoO}(\text{CoO}_2)$ の構造と可逆的インターカレーション反応

たまっただけでは二酸化マンガンの内部が使われないということになりますのでプロトンの伝導、あるいは拡散という性質がどうしても必要になってくるわけでありす。

二酸化マンガンは、ある程度電子とプロトンとの混合伝導性を示すものですから、マンガン乾電池の電極材料に使うことができているわけです。しかしこの性質が十分でないため、いったん注入されたプロトンを引き抜いてやろうとしてもなかなかうまくは引き抜けないような不十分な性質もありますので、さらに優れた混合伝導体とくにエネルギー密度の非常に高いリチウムと組み合わせることのできるような混合伝導材料を探索する研究が非常に盛んに行われてきましたし、現在でも行われております。

そういう研究の結果見つかったものに、 LiCoO_2 という組成のリチウムとコバルトの複合酸化物があります。この物質は酸化コバルトと炭酸リチウムを 700°C ぐらいに酸素中で加熱して得られる結晶性の固体で、図7にその構造を示してあります。

この図は配位多面体モデルで示してありますが、中心にコバルトが位置する CoO_6 八面体がそれぞれの稜を共有してつながって CoO_2 という組成を持った層を作り、その層と層のあいだにリチウムが入っております。この構造は、皆様よくごなじみの塩化ナトリウム（岩塩）型構造と密接な関係があります。塩化ナトリウムの塩素を酸素に置き換え、また、塩化ナトリウムの (111) 面にあるナトリウムを1層おきにコバルト、リチウム、コバルト、リチウムと置き換えることによってできる構造がこれでありまして、そういう意味で、層状岩塩型化合物という名前がつけられております。

電子は、正確に言えばホールは、 CoO_2 の層を流れ、層

のあいだはリチウム伝導ができる混合伝導体です。

ですから、これを電解液の中に浸漬し、その中のリチウムと電子を電気化学的に引き抜く、つまり脱インターカレートしますと、層内のリチウムは $\text{Li}_{0.05}\text{CoO}_2$ の程度まで引き抜くことができます。またリチウムを注入してやるともとの状態に戻るといふ、可逆的なインターカレーション、つまり注入引き抜きを、この層状化合物は行うことができます。ですから、これをリチウムと組み合わせてやると、充電のできる二次電池をつくることができるわけでありす。

LiCoO_2 という組成は、放電状態に対応しますから、 LiCoO_2 を電解液（有機電解液）の中に入れ対極にリチウムを配して、まず充電をする。すると、 LiCoO_2 からリチウムが抜けて、それが金属リチウムの上に析出する。この状態が充電された状態でありまして、約 4 V の起電力を示します。そして負荷をつないでやれば、またもとの放電状態に戻ります。この系の電圧は 4 V というのですから鉛電池の倍、さらにリチウムが非常に軽いということもありまして、エネルギー密度、つまり重さあたりに蓄めこむことのできるエネルギーは 1000Wh/kg （理論値）にも達します。これは鉛電池の 6～7 倍で、エネルギー密度の高い電池として期待できます。

この電池の充電、放電を繰り返していく際、充電中に析出するリチウムが、平滑に電析されればいいのですか、しばしば針状結晶として成長します。それで、もし運が悪いとこの針状結晶が、相手の CoO_2 のほうまで伸びていき、そこでショートが起こって、電解液が燃えたり爆発したりというようなことが起きることがあります。そのようなことで信頼性に大きな問題であったわけです。

それを解決するために提案されたのが、リチウム極のほうにも、金属リチウムではなくてインターカレーション材料を使えばよいというアイデアであります。

実は黒鉛というおなじみの材料がリチウムや他のアルカリ金属をインターカレートすることは古くから知られております。この物質は炭素原子の六員環からなる平面が分子間力で積層してできる構造をしており層と層の結合力は非常に弱いために、そのあいだにはリチウムやほかのイオンも入ることができ、また抜くこともできます。したがって極材料として基本的には使えるわけですが、正規の構造をもつ黒鉛は性能的にはあまりよくないので、さまざまな製法の黒鉛状の炭素材料が探索されてきて、その結果有機樹脂を焼成するなどの方法によって最近よいものができてきました。ソニーはこういう炭素と CoO_2 を組み合わせてリチウムイオン電池と呼ばれる二次電池の開発に成功し商品化しました。

図 8 はリチウムイオン電池の原理図です。放電状態ではリチウムはすべて CoO_2 の層内に入っていますが、充電し

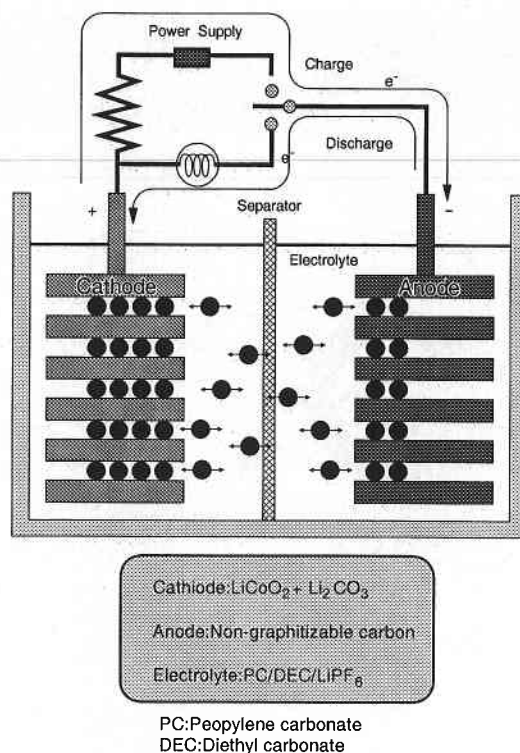
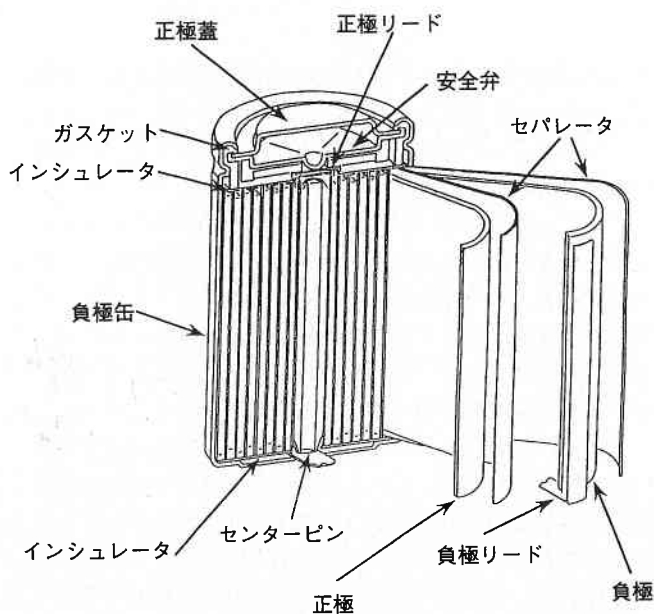


図 8 リチウムイオン電池の動作原理
(ソニー株式会社提供)



電解液：1M-LiPF₆/PC+DEC(1:1)
PC (炭酸プロピレン)
DEC (炭酸ジエチル)

セルサイズ：φ18mm 高さ65mm

図 9 リチウムイオン電池の構造の一例
(ソニー株式会社提供)

てやると炭素の層間に移って、 CoO_2 は空になる。この繰り返しで、リチウムは両層間のあいだを行ったり来たりすることになります。ですから“ロッキングチェアタイプの電池”などとも言われております。

この電池では、負極の充電反応が電析反応ではありませんから、針状結晶の成長もありません。

またもう一つ重要なことは、炭素のなかにあるリチウムは、金属リチウムではなくてリチウムイオンという格好になっております。要するにリチウムの電子が炭素のほうに移動している。そういうことで金属リチウムよりは安定・安全ということです。リチウムイオン電池という呼び名はこういう事情に由来するものです。

図9は実際の電池の構造の一例です。 CoO_2 を主成分とする正極層、有機電解液をしみこませたポリオレフィン系ポリマーのセパレーターフィルム、炭素を主体とする負極層、およびセパレーターからなる4層のラミネートをぐるぐる巻きにして一つの電池の管の中に装填してあるという構造でありまして、用途に応じていろいろなサイズのものが商品化され、ビデオムービー、携帯電話等の電源として使われております。

この電池 (18mm ϕ × 65) は作動電圧4.1~2.8V、重量40g、容量980mAh、エネルギー密度205wh/l (88wh/kg)、充放電サイクル寿命は1200回程度であります。動作電圧が高いため、一個の電池で大概の機器を動かすことができるメリットがあります。

こういうリチウム二次電池は、エレクトロニクス機器にはこれからどんどん普及していくと思いますが、これを電気自動車を動かすような大容量・大規模なものにスケールアップできないかという課題があります。それには幾つかのブレークスルーが必要です。一つはコストの高いコバルト (CoO_2) を比較的安価なマンガンあるいはバナジンなどに置き換えることが重要で、われわれのところではバナジン系の酸化物リチウムインターカレーションに関する研究をやっております。第2は炭素電極が容量を支配するネックになっていることです。つまりいまの炭素材料ですと、炭素6原子に対してリチウムが1原子ぐらいしかインターカレートできないということで、もっと詰め込むことができないかというのがもう一つの課題です。最近では炭素2原子に対し1原子のリチウムを挿入することができるという報告がなされ注目されています。

しかし最大の課題は電解液の電気抵抗です。リチウムを使う場合には、電解質に有機電解液というものを使いますが、有機電解液の抵抗は希硫酸や苛性カリの水溶液に比べると100倍とか1000倍とかいう非常に大きな抵抗値をもちます。ですから小さなパワーしかとれず、自動車の加速性能が極端に悪くなります。電解質の抵抗を低くして大きなパワーをとれる電池にならないかということでもあります。

固体アイオニックスの夢の一つは、有機電解液を、リチウムを非常によく通すような固体電解質に置き換えて、大容量・大出力のソリッドステイトのリチウム・バッテリーを可能とすることです。これはいまのところ夢でしかありませんが、そのようなことを一つの目標として研究を行っていいこうと思っております。

5. エレクトロクロミック材料

最後になりますが、これから私どものところで行っております混合伝導体の応用についてお話をさせていただきたいと思います。それはエレクトロクロミック材料および素子への応用の研究です。

エレクトロクロミック素子というのは、色が変わる二次電池というように思ってくださいと思います。三酸化タングステンという材料は混合伝導体の一種でありまして、これは先ほどの CoO_2 と同じようにリチウムをインターカレートすることができる、また入ったリチウムを引き抜いてもとの状態に戻してやるができるという性質をもっておりますが、そのとき、リチウムのない状態では無色、リチウムの入った状態では青い色がつくというように色が変わるのが特徴であります。これはリチウムが入った状態ですと、そのなかにはタングステンの六価の状態と5価の状態ができるわけで、このエネルギー差に相当する波長の光を吸収するために青い色がつくわけですね。ですからこういう三酸化タングステンを薄膜にしてやれば、絵や文字を消したり消したりするようなディスプレイ・デバイスができるはずである、そんな提案が1970年ごろ、アメリカのRCAのグループから行われまして、以降、エレクトロクロミック・ディスプレイ (ECD) と呼ばれる表示素子への応用が活発に研究されました。

しかし、ほとんど同時期にLCD (液晶ディスプレイ) が提案され、これと競争になったのですが、液晶に比べるとエレクトロクロミック・ディスプレイというのはちょうど電池の充放電みたいなものですから応答速度が遅いために劣勢に立たされました。そういうことで残念ながらディスプレイとしては成功裏には進まなかったということです。ところが最近になりましたたとえば自動車の窓、あるいはビルディングの窓にエレクトロクロミズムを示す膜をつけ明るさの制御ということに使ったらどうかという提案がなされました。そうすると色が連続的な濃度でついたり消えたりしますが、まぶしくなれば色を濃くして、光の欲しいときには消すというようにすれば環境の制御にもなりますし、さらに重要なのは、熱線を遮断することができますので、冷房効率を上げるというような、省エネルギーの効果も非常に大きいということで、世界的に研究が非常に盛んに行われています。

このような調光機能をもつガラス (窓) はエレクトロク

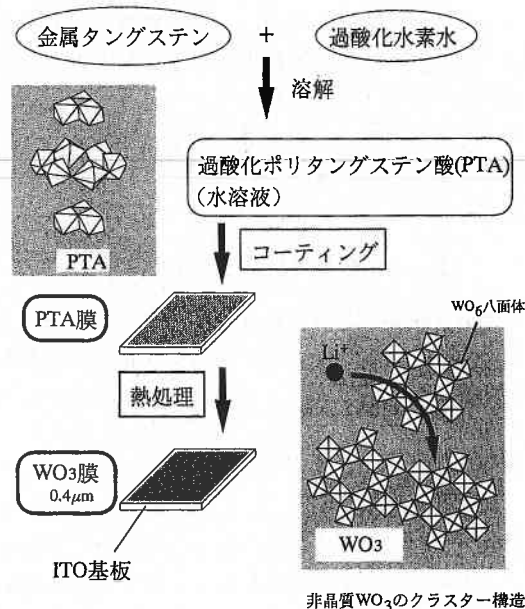


図10 過酸化ポリタングステン酸からのエレクトロクロミック塗布膜

ロミック・スマート・ウインドーというような呼び名で呼ばれておりますが、これを実現するには一つの大きな技術課題があります。ディスプレイ用の素子は比較的小さいので真空蒸着やスパッタ法により酸化タングステンの薄膜を形成することができます。ところが窓ガラスになりますと非常に大きな面積の薄膜を生産性よく形成できなければなりません。こういうものを真空容器の中で作るというのは容易ではございませんので、湿式法とくに塗布法(コーティング)による成膜技術の開発が必要になります。たまたまれわれのところには、そういうコーティングに適した材料がございましたので、塗布型EC膜の研究に着手しております。

その材料というのは金属のタングステンを過酸化水素に反応溶解することによって生じる過酸化ポリタングステン酸(PTA)でございます。一種のポリ酸で、図10にあるような構造のポリアニオンからなる非晶質の物質です。これを導電性ガラスの上にコーティングするとPTAの膜ができますが、それをたとえば100度とか150度の比較的低い温度で熱処理すると、厚さが0.1~1μm程度の均質な三酸化タングステン水和液の薄膜が形成されます。この膜は、WO₆八面体の頂点共有六員環が積み重なった柱状クラスターからなる非晶質構造をとります。クラスターとクラスターのあいだをリチウムイオンが伝導し、電子はこのクラスターの中を流れるという混合伝導体でありまして、これは蒸着したWO₃など従来法で形成した薄膜に勝るとを劣らない可逆的なエレクトロクロミック特性を示します。

実際のエレクトロクロミック素子、たとえば、スマー

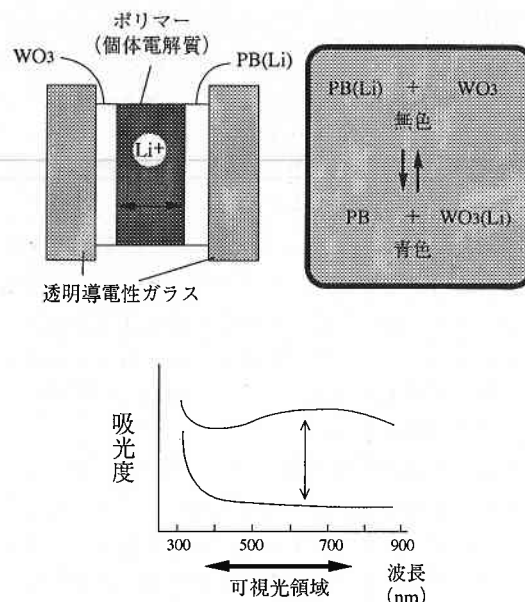


図11 エレクトロクロミック調光素子の1例

ト・ウインドで、電池と同じようにWO₃と組み合わせる対極が必要となります。いろいろな組み合わせがあるわけですが、われわれはプルッシュンブルー(PB)という物質を使って素子としています。プルッシュンブルーというのは青色の鉄のシアノ錯体の一種でリチウムをインターカレートすると色が消えています。これに対してWO₃はリチウムのない状態で色が消えている、ですから電池で放電するようなかっこうで、PB中リチウムをWO₃のほうに移してやると両方とも青くなる(図11参照)。今度は電池を充電するようにして、もとに戻してやると両方とも、無色になりますから無色の状態と青い色のついた状態で変色するというデバイスができます。

われわれの研究室はこのようなデバイスについても研究しておりますが、最も力を入れているのは、むしろ材料の開発でありまして、同じような作り方で青以外の色に発色する材料などを探索いたしております。例えばバナジンとモリブデンなどの、遷移金属あるいはその混合物を過酸化水素に溶かして、PTAと同じようなポリ酸を合成し、その溶液から種々のエレクトロクロミックな薄膜をつくっております。三酸化タングステンは無色から青になりますが、バナジンの酸化物はオレンジ、黄色、ブルー、このあいだを可逆的に変色しますし、またバナジンとモリブデンの混合物ですと黄色からバイオレット、バイオレットから黄色にまた戻るといような、いろいろな材料が作られます。

これも研究室のほうに展示してございますので、ご興味のある方は後ほどお見えいただければ幸いかと在じます。時間がまいりましたので、このへんでお話を終わらせていただきます。ご静聴ありがとうございました。

(1994年6月3日講演分)