

イオン伝導体と電極

松井 昇

(株)豊田中央研究所 電480-11 愛知県愛知郡長久手町

(1994年1月10日受理)

Ionic-Conductor and Electrode

Noboru MATSUI

Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute, Aichi 480-11

(Received January 10, 1994)

固体デバイスの電荷担体は、多くの場合、電子かホールである。固体の中には、支配的な電荷担体が電子やホールではなく、電子の数千倍の質量をもつイオンであるイオン伝導体と呼ばれる物質がある。電荷担体がイオンの場合に限らず、電子やホールの系でも電気的特性を調べるには電極が不可欠である。電極には、系を乱さないで計測するために工夫されたものから、積極的に電極反応を起こして、生成物やエネルギーを効率的に取り出すものまでたくさんの種類がある。生体電極は前者、電池は後者の代表例である。イオン伝導を応用する系は、デバイス全体の構成が電子伝導体(電極)/イオン伝導体/電子伝導体(電極)となる。この系は、全体が電子伝導の系と比べ、電極部での電荷担体のやりとりが異なるなど複雑で、電極に求められる機能も多岐にわたる。ここでは、最初に電荷担体が電子(ホール)とイオンの場合での電極機能の違いを考える。つぎに、電荷担体がカチオン(陽イオン)のイオン伝導体(β -アルミナ)と、アニオン(陰イオン)のイオン伝導体(定安定化ジルコニア)の場合の電極挙動を比較して考える。安定化ジルコニアの系については、さらに応用時の電極の問題について具体例で示す。

1. はじめに

固体の電気的特性を研究されている方々の大半は、電荷担体が電子の系を取り扱っています。固体の中には、このほかに支配的な電荷担体が電子やホールではなく、電子の何千倍の質量をもつイオンである伝導体が見出されています。そしてイオン伝導性の高い物質は、固体電解質(solid electrolyte)とか超イオン伝導体(superionic conductor)と呼ばれ、機能材料としてセンサ、表示素子および燃料電池などへの応用が進められています。本稿では以降、これらの物質をイオン伝導体と呼ぶことにします。

イオン伝導体を用いるデバイスでは、電極の性能がとりわけ重要です。電子伝導の系を含めて、電気的特性を調べるには電極が不可欠です。電極には、系を乱さないで計測するために工夫されたものから、積極的に電極反応を起こし、生成物やエネルギーを効率的に取り出すものまでたくさんの種類があります。

溶液系の電気化学もイオンが関係する電極反応を取り扱います。しかし、室温前後での反応を中心としたこの溶液系と、高温を主とする固体系の間にも取り扱い上の相違点があります。厳密な取り扱いについては専門書をご参照いただくことにして、ここでは、二、三のイオン伝導体について電極周辺的话题を取り上げながら、電荷担体が電子とイオンの場合の電極機能の違いなどを考えます。

2. イオン伝導体

1930年代に、ドイツでC. Wagnerを中心とする一派が高温系の固体化学の分野で多くの成果をあげました。そして1950年代後半になると、当時、赤熱させて照明用フィラメントに使われていたジルコニア系酸化物について、電子の何千倍の質量をもつアニオン(anion: 陰イオン)が電荷担体であることを明らかにしました。

これを契機に、固体中のイオンの移動現象を取り扱う高温電気化学、あるいは固体電気化学と呼ばれる分野が

表 1 イオン伝導体

イオン伝導体		電荷担体	応 用 例
ア型 ニオン	安定化ジルコニア ($\text{ZrO}_2\text{-MnO}_m$)	O^{2-}	酸素センサ 燃料電池
	CaF_2	F^-	
カチオン	β -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)	Na^+	Na-S 電池
	β -AgI	Ag^+	
	Li_3N	Li^+	
	$\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H^+	

急激に発展しました。ここでは、現在までに見出された代表的なイオン伝導体を表1に示すにとどめます。表中のジルコニアは、後で述べるように皆さんの身近で重要な機能をもつデバイスに应用されています。

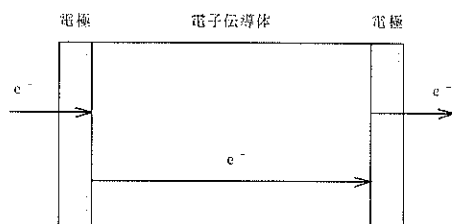
3. イオン伝導体の電極

3.1 電子伝導体の電極との比較

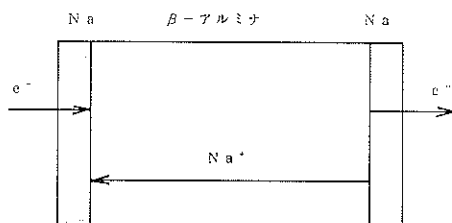
図1に電荷担体が電子とイオンの系について、電極の役割を示しました。この図で両者の電極に求められる機能が異なることがおわかりいただけるかと思います。イオン伝導体には、表1のように電荷担体がアニオンとカチオン(Cation:陽イオン)のものががあります。図1(b)に示したのはカチオン伝導体/電極(電子伝導体)系の電荷担体の流れです。図1(c)にはアニオン伝導の場合を示しました。

β -アルミナは、300℃前後で作動するNa-S電池の隔壁に使われる優れたカチオン(ナトリウムイオン: Na^+)伝導体です。また、安定化ジルコニアは1,000℃近くできわめて良好なアニオン(酸化物イオン: O^{2-})伝導体です。カチオン伝導体ではたいいていの場合、電荷担体になるイオンと同じ元素の金属電極を用いることができます。特に図の例のナトリウム($\text{mp: } \sim 98^\circ\text{C}$)は300℃で液体状態で、固体の β -アルミナとの界面は良好な接触界面を形成します。この場合には、電極(電子伝導体)/イオン伝導体界面での電子の授受(図中、カッコ内に示した)が容易に行われます。一方、アニオン伝導体の場合、電荷担体の元素と異なる電極材料が使われる系も多くあります。この種の系では、電極物質は電荷担体になって移動することができません。図の例でも、白金は多孔性薄膜にして、電荷担体になる酸素分子が容易に移動できるように構造にします。図の例からイオン伝導体と電極の関係は、電子伝導体の系に比べ複雑なおわかりいただけるかと思います。つぎに、応用の最も進んだ安定化ジルコニアに絞って、電極周辺的话题を少し詳細

(a)



(b)

 $(\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na})$ $(\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-)$

(c)

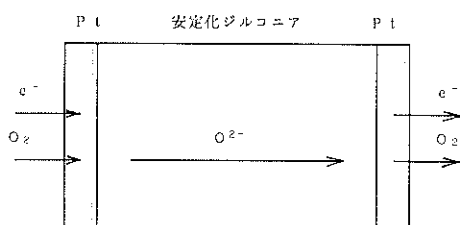
 $(1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-})$ $(\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-)$

図1 電子伝導体およびイオン(カチオン、アニオン)伝導体の電荷担体の流れ

(a) 電子伝導体/電極系

(b) カチオン伝導体(β -アルミナ)/Na電極系

(c) アニオン伝導体(安定化ジルコニア)/Pt電極系

に紹介します。

3.2 安定化ジルコニアの応用

酸化物イオン伝導体として安定化ジルコニアが注目され、隔壁として利用した電気化学的セルの起電力に対する考察が報告¹⁾されたのは、40年前です。この原理に基づくガスセンサは、1961年に報告²⁾され、まもなく世界中で酸素分析機器の心臓部として製品化されます。さらに、自動車排出ガス浄化システムの中で、この形のセンサが注目され、大量に生産されるようになります。図2に示した三元触媒方式は、昭和53年排気規制以来、現在まで市販されているガソリンエンジン乗用車の排気浄化システムとして主流になっています。図3(a)に示した酸素センサは、このシステムで排気の状態をモニタシ

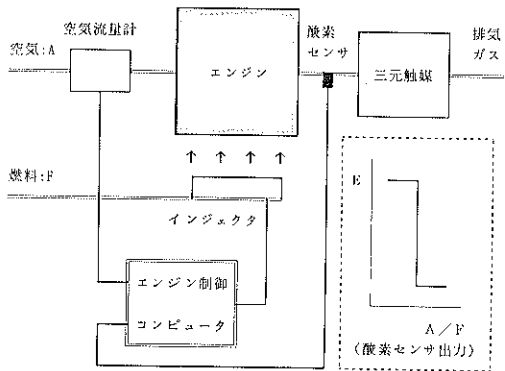


図2 三元触媒方式自動車エンジン排気ガス浄化システム

て空気と燃料の比を制御するのに不可欠です。ドイツで早くこのシステムが提案³⁾されましたが、排気規制の厳しい日本や米国で先に大量に生産されはじめました。

安定化ジルコニアは、センサのほかに高温型燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)の隔壁として研究が進められています。図3(b)に電池の構成を示しました。

SOFCには、セルの形状から一体型、円筒型および平板型が考えられています。セルの基本構成は、いずれも安定化ジルコニアをイオン伝導体として、その両側を空気極と燃料極が挟んだ形をとります。円筒型などでは、すでに、数kW規模のモジュールで稼働テストが繰返されています。電極としては、ペロブスカイト型酸化物や金属サーメットが検討されています。

SOFCは、動作温度が1,000℃前後と高温で、他の電池より、①高出力密度で高い効率、②改質装置が不要、③高温の排熱を利用できる点で優れています。

3.3 燃料電池の電極について

図3(a)と(b)を見比べて、SOFCは酸素センサと同じイオン伝導体を使っているのに、なぜセンサでは白金電極が使われ、SOFCでは酸化物電極が検討されているのかも疑問をおもひのことと思います。最も大きな違いは動作温度です。SOFCは常時1,000℃前後で動作し、センサは平均して500℃前後で働きます。また、SOFCは大量の電力をエネルギーとして取り出すため、効率よく燃料と空気を反応させる必要があります。一方、センサは微弱な電気信号を取り出す少量の反応で済みます。センサ電極で第一に望まれるのは、SOFCの動作温度と比べかなり低い温度、500℃でも電極反応の触媒活性が高いことです。

最後に、価格の問題があります。高温でも白金電極の性能はたいへん優れていますが、動作中の白金蒸発量が無視できません。SOFCでは、プラントとして稼働させた場合に価格的に成立する電極材料の研究がなされ、

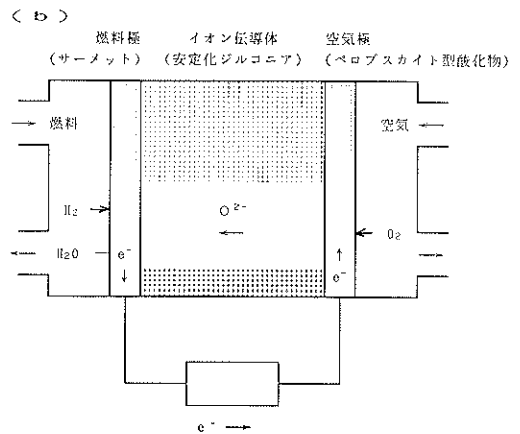
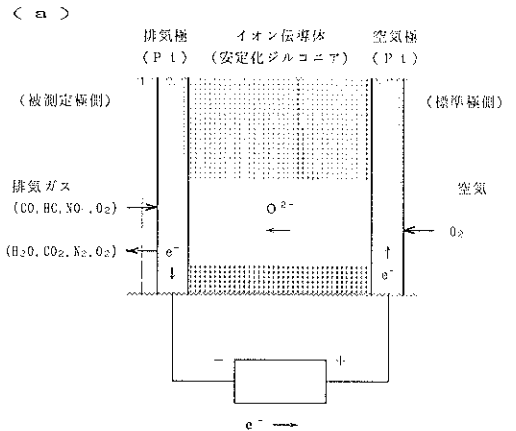


図3 酸素センサおよび燃料電池の原理図

- (a) 酸素センサ
(b) 燃料電池 (SOFC)

一連の探索から、ペロブスカイト型酸化物などが空気極の候補として残ったわけです。

3.4 酸素センサの電極について

電極の開発が重要なのは、SOFC だけではなく、センサの電極にもたくさんの工夫が詰め込まれています。

図4(a)に示したように、センサの排気極側電極は、多孔性セラミックスで覆われています。このコーティング層は、汚れたガスが直接電極へ到達するのを防ぐだけでなく、応答速度を調整する役割を担っています。電極が裸のセンサでは、 μs オーダの応答信号が得られます。これは排気の瞬時ごとの組成に応答したためです。エンジン制御システムは、このような早い応答を必要としません。むしろセンサは、平均化したガス組成に対応する、 ms オーダの応答信号が得られれば制御に好都合です。コーティング層の孔径、厚さなどはこの応答性と耐久性の観点から詳細に研究⁴⁾されています。

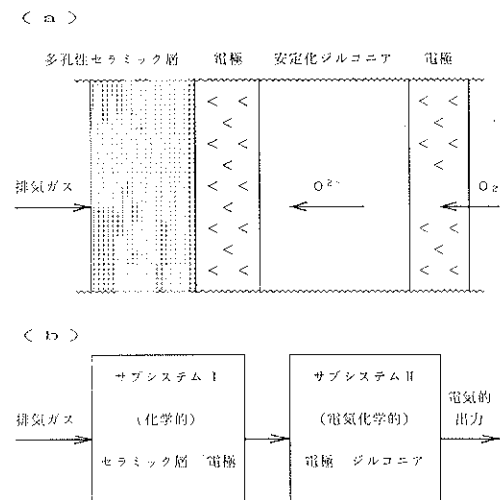


図4 酸素センサの構成と起電力発生
(a) センサ電極周辺の断面
(b) 起電力発生プロセス

センサが図4(a)に示したような構成で、起電力を発生する過程を考えてみます。図4(b)は、Fleming⁵⁾が提示した起電力発生プロセスです。ガソリンがエンジンで燃焼した後のガスには、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 などのほかに HC 、 CO 、 NO_x などが含まれます。ガスの組成は回転数やエンジン負荷に応じてたえず変化しています。センサ電極が裸のとき、これらのガスとの接触で発生する起電力は、信号というよりノイズに近い応答になります。コーティング層を設けますと、ガスはこれを通る間に平均化されます。そして、電極に到達したガスでは、起電反応に対して平衡酸素分圧としての作用を考えればよくります。事実、両極間のこの酸素分圧による濃差電池の起電力を計算⁶⁾すると、実際のセンサ出力とほぼ一致することが確かめられています。

3.5 電極反応メカニズム

図1(c)のように白金ガス電極では、電荷担体となる酸化物イオンは、電極外部から供給された酸素分子がイオン化したものです。高温系においては、電極内部で起こるこのイオン化反応のメカニズムを解析するのは容易ではありません。ジルコニア系でも電極内での物質移動や電荷のやり取り(電極反応過程)は、まだ完全に解明されていません。すなわち、図1(c)の下部にカッコ内に示した電極反応の速度は電極の材料、性状、周囲の雰囲気および温度などに左右されます。多孔性白金電極で起こる物質移動には、体積拡散、粒界拡散、表面拡散そして細孔内拡散が考えられます。そして、気相の酸素分子が図の左側電極内で活性化されてイオンとなる位置としては、三相界面(気相・電極・伝導体の界面)、電極/伝導体界面および伝導体内部が考えられています。一連

の反応プロセスについて、律速となる過程が把握され、活性化の位置もいずれ決定されると思います。そうなれば、図1、3および4の中で電荷担体の流れを示す矢印も、もっと正確に示すことができます。

4. おわりに

電極の重要性をご理解いただくために、イオン伝導体について、安定化ジルコニア系を中心に紹介してきました。ジルコニアの機能素子への応用は進み、酸素センサなどはエンジン制御に不可欠なものとなりました。このセンサが実用化され、はや15年になります。しかし、電極界面や電極表面での反応過程などの基礎的研究は、触媒表面などでの研究に比べ大きく立ち後れています。理由として高温系で使える測定手法に制約があり、研究者の絶対数が少ないことなどが考えられます。

イオン伝導体系以外にも、電極周辺に関心をもたれる分野があります。たとえば、分析用イオン電極、医用電極などは、それだけで一つの分野を占めています。本稿ではふれられなかった興味ある現象が、電極周辺にまだまだたくさんあります。医学や生理学の分野では、電極技術の進歩⁷⁾が細胞の働きについて新しい知見をもたらしています。また最近、超LSIの世界でも電極の研究⁸⁾が注目されています。サブミクロン、クォータミクロンデバイスにおける微小電極の問題です。1988年11月宝塚で行われた第2回半導体の界面形成の国際会議、日本学術振興会半導体界面制御技術研究委員会(第154委員会)発足などは、この周辺に関する関心の増加を示すものです。

イオン伝導体の電極について述べた本稿が、少しでも表面および界面と電極のかかわりを理解するお役にたてば幸いです。

文 献

- 1) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc. 104, 379 (1957).
- 2) J. Weissbart and R. Ruka: Rev. Sci. Instrum. 32, 593 (1961).
- 3) R. Zechnall, G. Baumann and H. Eisele: SAE Paper 730566, SAE Automobile Engineering Meeting, Detroit, May 14-18, (1973).
- 4) 内田清, 大久保緑治, 河合満雄: トヨタ技術 28 (1), 99 (1978).
- 5) W. J. Fleming: SAE Paper 800020 (1980).
- 6) D. S. Eddy: IEEE Trans. Veh. Tech. vt-23, 125 (1974).
- 7) E. Neher and B. Sakmann: Nature 260, 799 (1976).
- 8) 第49回応用物理学会学術講演会, シンポジウム「金属-半導体 Si の界面形成と新しい評価法」(1988).