

イオン導電性セラミックスとその応用

Ion Conductive Seramics and Its Applications

近 藤 繁 雄*

Shigeo Kondo

1. はじめに

セラミックスは陶芸の領域からハイテク産業領域にわたる非常に幅広い技術分野において用いられており、ここで用いられる材料の歴史も極めて古いものから新しいものが混在している。したがって、この分野では、各々のセラミックの展開に応じて、オールドセラミックスとニューセラミックスなる言葉が使用されている。

一般に使用されるセラミックス材料は粉体を成形し焼成した焼結体の形で用いられる。したがって、その性質は使用する粉体結晶粒子の性質、粒界および粒子間に出来る空隙状態等により大きく変化する。この性質の変化は、こうしたセラミックスが多結晶体の集合であることから生じている場合が多く、したがって、その性質を一定に保つ事が極めて困難なものであった。この事が、精度を要求する新しい技術分野での素子、例えばエレクトロニクスデバイスへ応用する事を困難なものとしてきた。しかし、今日、セラミックスの微構造を精密に制御する技術が出来、新しい用途をめざした素子を開発しようとする研究がさかんに進められるようになって来た。

周知の如く、エレクトロニクスデバイスを動作させる電流キャリアーには電子、および正孔によるものとイオンによるものがあり、特に固体物質中を流れる電

流がイオンによる場合、又、そのイオン導電率が、およそ $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の値を示す物質を固体電解質と一般に呼んでいる。この固体電解質は基本的には水溶液電解質とその役割りは同じであり、電気化学素子例えば、電池、センサー等の構成には重要な働きをはたすものである。

固体物質中で良好なイオン伝導を示すイオン種としては銀イオン、銅イオン、ナトリウムイオン、酸素イオン等、数種類程度が知られている¹⁾。このうち、実用化に成功しているものとしては高温で良好な酸素イオン伝導性を示す安定化ジルコニア(セラミックス)が酸素センサーを構成するために使用されているだけである。

本稿ではセラミックスの中でイオン伝導性を示す物質を中心にその伝導機構と材料応用について述べる。

2. 固体物質中のイオン伝導

セラミックスなどのような固体物質中での電気伝導は電子あるいは正孔によって生じ、金属的あるいは半導体的性質を示す物質となる。したがって、固体物質がイオン伝導を示すためには、一般にその物質はイオン結晶でなければならぬとされていた。中でも、実用的なイオン伝導体として要求される条件としては、このイオン結晶において、電子、正孔などのキャリアーが少なく、かつイオン性の格子欠陥濃度が大きいものが要求される。

表1は現在、知られている代表的なイオン伝導性固体電解質材料を示したものである。中でもジルコニア、 β アルミナ電解質が良く研究されていると同時に、各種素子へ応用がなされている。

以下、ジルコニア(ZrO_2)について詳細に述べる。本来、 ZrO_2 は融点が 2700°C と非常に高く、極めて耐熱性に優れたものである。しかし、実際は、結晶構造変化に伴う所の体積変化が著しく、 ZrO_2 を耐火物そのものとして使用することは困難な材料である。

表1 代表的な固体電解質

導電担体	電 解 質
Li^+	Li_3N , $\text{Li}-\beta$ -アルミナ, $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{CeO}_4)_4$, LiSiCON ,
Na^+	$\text{Na}-\beta$ アルミナ, $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, NaSiCON ,
K^+	$\text{K}-\beta$ アルミナ, ホンダライト
Cu^+	$\text{RbCu}_4\text{I}_{1.75}\text{Cl}_{3.25}$,
Ag^+	RbAg_4I_5 , $\text{Ag}-\beta$ アルミナ,
O^{2-}	ZrO_2 (doped with CaO , Y_2O_3 , MgO etc)
F^-	LaF_3 (doped with SrF_2)
Cl^-	CsPbCl_3 , CsSnCl_3
Br^-	CsPbBr_3

* 松下電器産業(株)中央研究所エネルギーグループ主任研究員
〒570 守口市八雲中町三丁目15番地

即ち、 ZrO_2 は常温付近では単斜晶系の結晶構造を示すが900~1100°C付近で相転位し、正方晶系の結晶となる。更に2370°C以上では立方晶系に変化する。この単斜晶から正方晶への変化における体積変化は約9%で、しかも、昇温、降温時での結晶変化に対するヒステリシスが著しい。したがって、純料な ZrO_2 はヒートショックによって破壊しやすい材料であるとされている。このことから、実用的な素子に用いられるジルコニア電解質は ZrO_2 に2~3価の種々の金属酸化物(CaO, MgO, Y_2O_3 等)を固溶させて用いる。 ZrO_2 にこれら金属酸化物を固させると蛍石構造(図-1)の立方晶となり、その構造が常温から高温にわたり安定化する。1例として、 $ZrO_3-Y_2O_3$ 系の相図を図-2に示す。このように金属酸化物を ZrO_2 に固溶させたものは一般に安定化ジルコニア²⁾と呼ばれる。

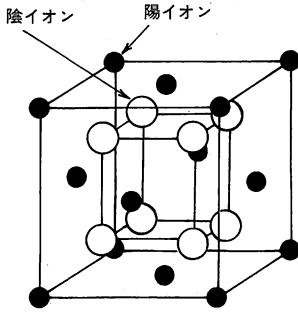


図-1 蛍石型構造

図-1²⁾において、 ZrO_2 中の酸素イオンは単純な立方格子を形成しており、その体心の位置にジルコニウムが占めた状態となっている事が分る。金属酸化物を固溶させると、イットリウム、カルシウム、マグネシウム等の陽イオンはジルコニアの位置に入り、2個の Y^{3+} イオンは2個の Zr^{4+} の格子点を占める。同時に酸素に関しては4個の格子点に対して3個がしめられ、その結果、空格子点が1個導入されることになる。このようにして、生成した多数の空格子によって酸素イオン O^{2-} は高温で容易に動きうるものとなり、高いイオン導電性を示すものとなる。したがって、イオン導電性は空格子点濃度により左右され、金属酸化物のドーピング量により影響を受けるものとなるが、その関係は単純なものではなく、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系安定化ジルコニアでは Y_2O_3 のドーパ量が8%前後でイオン伝導率は極大を示す。

しかしながら、このような金属酸化物を固溶させて安定化させたジルコニアの信頼性に関しては、必ずしも優

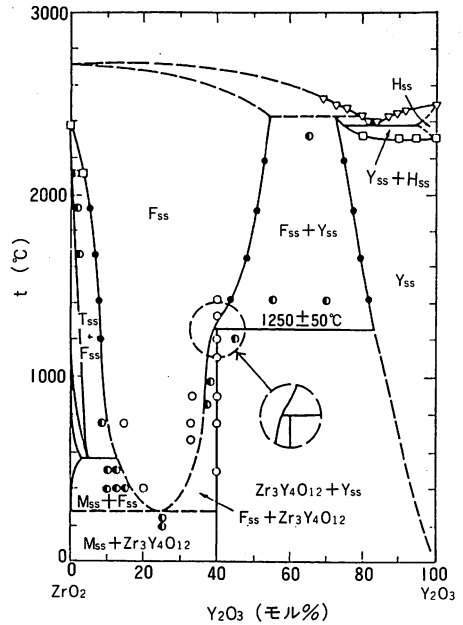


図-2 $Zr_2O-Y_2O_3$ 系相図

れたものではない。例えば1000°C付近の高温で保存すると、徐々に分解反応が進行し、常温においても熱力学的に不安定なものといえる。図-2³⁾において、蛍石型立方晶(Fss)が存在するのはこの共晶点温度(300~400°C附近)以上の温度でなければならない。 ZrO_2-CaO 系ジルコニアでは、この共晶点は約850°Cであり、 Y_2O_3 でジルコニアを安定化させたものが、より信頼性の高いものとなる。

以上、ジルコニアを中心に結晶構造とイオン伝導性について述べたが、ジルコニアのような結晶性材料だけでなく、非晶質状態(ガラス状態)でイオン伝導性を示すものも多数、報告されている。例えば、 $LiNbO_3$ の場合、結晶状態では約 $10^{-20} S \cdot cm^{-1}$ のイオン導電率を示すが、ガラス状態では約 $2 \times 10^{-20} S \cdot cm^{-1}$ と著しく変化する^{4,5,6)}。このようにガラス状態にすることにより、イオン導電率が向上する理由として、イオンが隣接原子に拘束されにくいこと、移動するための間隙が、ガラス状態では良く出来ること、可動イオンを形成しやすいことが報告されている。このように非晶質状態ではイオン伝導性の向上が期待されるだけでなく、結晶の不規則性によって、電子伝導性が低下⁶⁾するといわれており⁷⁾、エレクトロニクスデバイス素子構成に好ましい性質を有しているものと言える。しかし、非晶質状態は一般に熱的に不安定状態となるものが多く、結晶化による経時変化に特に注意しなければならない

材料といえる。

3. イオン伝導性セラミックスの応用

3.1. 酸素センサーへの応用

図-3は安定化ジルコニアを固体電解質に使った酸素センサーの基本構造^{8,9)}示したものである。安定化ジルコニアとして、CaOあるいはY₂O₃を10モル程度固溶させたものが使用されている。この安定化ジルコニアの両側に多孔質状態の白金電極を接触させ構成される。この素子を動作させるには、ジルコニア電解質が良イオン伝導性を示す温度（例えば600℃以上）にする必要がある。このような条件下で、素子の両側の電極に酸素分圧の異なるガスを通じると、両電極間にはネルンストの式に従う起電力が発生する。

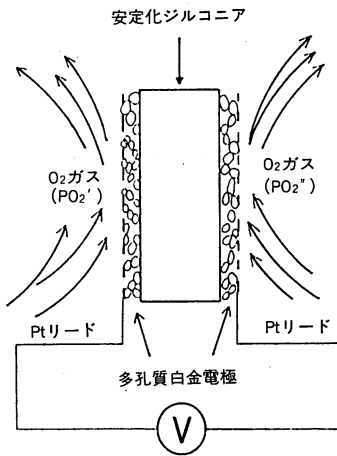


図-3 安定化ジルコニア酸素センサーの基本構成図

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2'}{PO_2''} \quad (1)$$

この際の反応は、高濃度側の電極では酸素の還元反応
 $\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$ (2)
 が進み、低濃度側では酸素イオンの酸化反応が進行し
 $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + 2e$ (3)

両電極間に酸素分圧の差によって起電力を発生する。この様な素子を別名、酸素濃淡電池という。この素子をセンサーとするには、一方の電極の電位を固定し（電位を固定する方法として、一定の酸素分圧を電極に接触させるかあるいは金属・金属酸化物の酸化還元を可逆的に行う材料を接触させる方法が多くとられている。）他方の電極に酸素濃度が不明の被検出ガスを流すことによって発生する各電極間の電位差を測定することによって酸素濃度を検知することが出来る。図-4¹⁰⁾は自動車用エンジンで実用化されてい

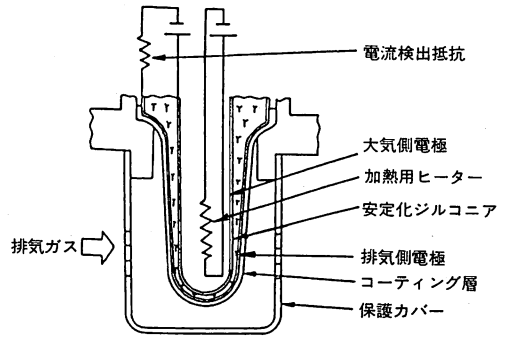
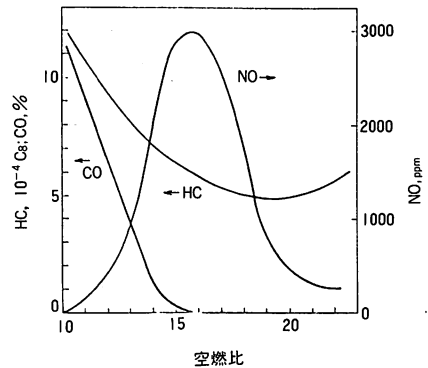
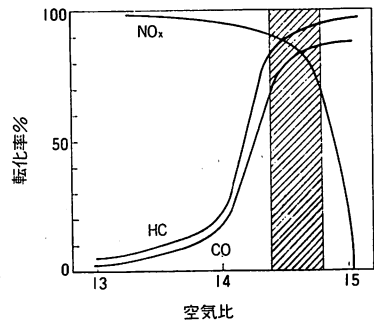


図-4 自動車用センサー素子



1) ガソリンエンジンの排ガス組成



2) 三元触媒特性

図-5 排ガス組成と三元触媒特性

る素子の概略図を示したものである。ガソリンエンジンの排ガス組成は空気と燃料の混合比によって変化する(図-5-1)。燃料に対する空気の混合割合（空燃比あるいはA/F比と呼ばれる。）が14.6：1の値を理想空燃比と言うが、理想燃焼状態でも排ガス中のCO、NO_xあるいはハイドロカーボンを無くすることが出来ない。したがって、これらの有害ガスを浄化させるため、白金を中心とした貴金属触媒を用い分解させる三元触媒が使用される。しかし、三元触媒が理想的に働く空燃比は14.6±0.2という極めて狭い混合比であ

るため(図-5-2), 理想的に燃料を燃焼させ, 有害ガスの発生を少なくするためには, 酸素量を精度よくコントロールするセンサーが必要となるものである. 図-6は実機エンジンでのセンサー素子の出力特性を示したもので, 種々の空燃比のもとで, センサー素子に印加する電圧を変化させた場合に示す特性をあらわし, 空燃比とその出力(電流値)の間には, ほぼ一定の関係がある. この関係より, 排ガス中の酸素濃度を検出し, 希薄空燃比域での空燃比を求め, 燃焼をコントロールする素子となる.

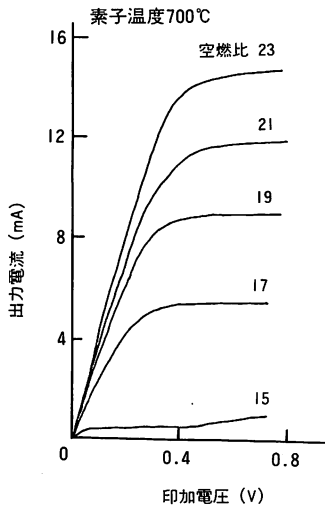


図-6 実機エンジンでのセンサー出力特性

以上, この原理を使用したセンサーとしては, 自動車用エンジンの燃焼コントロールのみならず, 一般燃焼機器用ガスセンサー, 製鋼, 製銅における, 溶鋼, 溶銅中に含まれる酸素量の検出等, 巾広く実用化されている.

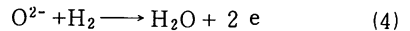
3.2. 電池への応用

3.2.1. 高温燃料電池

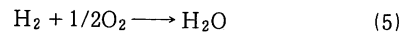
基本的には酸素センサーと同じ原理であり, ほぼ等しい構成で素子が形成される. 即ち, 安定化ジルコニア固体電解質の両側に空気電極と燃料電極を接触させ構成される. 本電池に用いられる固体電解質材料として必要とされる特性としては, 1) イオン導電率が高いこと, 2) イオン輸率が1に近く, 電子伝導性が出来る限り小さいもの, 3) 気体そのものを透過させないこと, 4) 高温においても, 物理的にも化学的にも安定であること, 等が挙げられ, これらの条件を, ほぼ満たすものとして, 安定化ジルコニアが使われている. 一方, 電極材料としては, 1) 電子伝導性が大きいこ

と, 2) 電解質と反応しないもの, 3) 電解質界面における整合性が良いもの, 4) 熱的に安定なもの, 等の条件が要求される結果, 空気電極, 酸素電極ともに白金あるいは白金合金が使用されて来た.

今, この電池の空気極に例えば, 1気圧の空気($P_aO_2 = 0.21$)をもう一方の燃料極側に純酸素($P_cO_2 = 1$)を供給すると, 動作温度が $1000^{\circ}C$ では式1より34 mVの起電力が発生し, 素子に外部負荷を掛けることにより, 酸素センサー同様の反応が起こり, 電流を取り出すことが出来る. しかし, このような酸素濃淡電池では, 発生する起電力が小さいため, 燃料電池として用いられない. 実際には, 電池が発生する起電力を大きくさせる必要があり, 燃料極に水素を, 空気極に酸素又は空気を連続的に供給するとともに, 発電の際に生成する反応生成物を連続的に排出させる形態をとる. この電池の反応としては, 空気電極で(2)の反応が起こり, 燃料極では



の反応が進む, 即ち, 電池系内では酸素と水素が反応し, 水を生成する反応(5)となる.



(5)式の反応起電力(E)は(6)式で表わされる.

$$E' = E^{\circ} + RT/2F \cdot \ln \frac{PH_2PO_2^{1/2}}{PH_2O} \quad (6)$$

式中, E° は標準起電力, Rは気体定数, Fはファラデー定数, Tは絶対温度をそれぞれ示す.

(6)式に $1000^{\circ}C$ での標準起電力($E^{\circ} = 0.919$ V), $RT/2F$ の値(0.0549 V)を代入するとEは1.07Vと計算され, 本燃料電池は約1 Vの起電力を有する装置となることがわかる.

以上, 燃料電池へのイオン伝導体材料の応用を概説したが, この燃料電池の空気電極あるいは燃料電極には, 高価な白金が使用されており, 白金電極に代替させる安価な材料探査が現在進められている. その一例¹¹⁾として, 多元金属酸化物, 中でもペロブスカイト形酸化物, $LaCoO_3$, $LaCrO_3$, $PrCoO_3$ 等が注目されている材料として挙げることが出来る. これらの材料が注目される理由として, 白金と比べ安価であるという理由以外に, これらの材料が電子伝導性に優れていると同時に酸素イオン導電性にも優れていることから空気電極用材料として研究が進められている.

3.2.2. ナトリウム/イオウ電池

イオン伝導性セラミックスとして安定化ジルコニア以外に β -アルミナ(Al_2O_3)が固体電解質として重要な役割

をはたしてきた。β-Al₂O₃とはNa_{1+x}Al₁₁O_{17+x/2}で示される非化学量論的化合物をさし、もっとも一般的なものとして、Na_{1.2}Al₁₁O_{17.1}が使用される。このβ-Al₂O₃の単位格子は六方晶系に属し、その構造はスピネル構造のAl₁₁O₁₆でNaO層を中間介在させた形態をとり、高温状態ではNaO層のNa⁺が非常に動きやすくなり、優れた固体電解質材料となるものである。ナトリウムイオンの伝導性を使って、ナトリウム(Na)/イオウ(S)電池の応用が行われ、ムーンライト計画の一つとして取りくまれてきた。図-7はNa/S電池の構成図¹²⁾を示したものである。即ち、正極活物質としてイオウを、負極活物質としてナトリウムを使用し、正極と負極間には筒状のβ-Al₂O₃を介在させ構成される。電池を動作させるには、この電池系を約300℃以上の温度とし、正、負極活物質を熔融状態にして用いる。

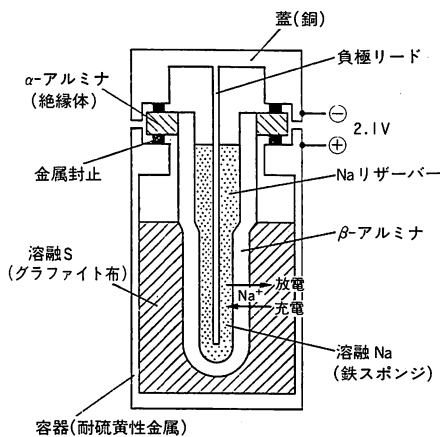
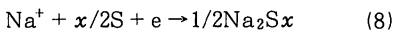
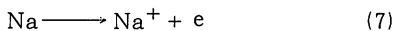


図-7 ナトリウム—イオウ二次電池の概略図

この電池の放電反応は負極ではナトリウムがナトリウムイオンとなる反応(7)が、正極ではイオウとナトリウムイオンが反応し、硫化ナトリウムを生成する反応(8)が進み、その起電力として2.1Vが得られる。



この電池の特徴としては、極めて大きなエネルギー密度をもち、理論的には790WH/kgの値を示し、鉛電池の約4.7倍のエネルギー密度を有している。更に、高温で使用することにより、高率の充放電が可能となり、電気自動車用電源、電力貯蔵用電源として、その研究が進められ、実際の電池として、約200WH/kg(300WH/l)のエネルギー密度を有する電池が試作されている。しかし、この電池が実用化されるには、いくつかの課

題が残されており、特にβ-アルミナに関しては、コストの低下以外に耐久性の向上が望まれている。即ち、β-アルミナは電池動作時には絶えず、高温のもと、ナトリウム、イオウにさらされており、かつ、ナトリウムイオンを大量に移動させる状態となっている。したがって、β-アルミナに欠陥が存在すると、特に欠陥に添ってナトリウムが浸入し、大きなストレスを与え、電池性能に致命的な投撃を与えるものとなる。このことより、β-アルミナに関しては欠陥のない、β-アルミナセラミックスを、いかにして作製するか重大な課題として存在している。

3.3. 電気二重層コンデンサー

電子機器のマイクロ化が進むにしたがい、その消費電力も極めて少ないものとなっている今日、半導体の多くは、メモリー性を有さないため、停電などにより電源が遮断されると、その機器に入れた情報を失ってしまう。したがって、これらの問題を防ぐため、バックアップ用電源が必要となる。とりわけ、こうした機器への応用には素子の信頼性が重大な要素をもつ。電気二重層コンデンサーは、こうした用途に比較的、良く合致するものと考えて良い。即ち、一般電池では、電極活物質が電池の充放電により化学変化をとまうものであり、その変化は電池寿命に影響を与えるものとなる。しかし、電気二重層コンデンサーでは、電極—電解質界面において、形成される電気二重層に電荷を蓄積させ、その電荷をエネルギーとして外部へ取り出すものであり、電池電極のように化学変化を伴わない素子となる。しかし、現実には、使用する固体電解質の分解電圧以内で、素子を動作する必要があるため、一方の電極には可逆電気化学反応を使い、他方の電極界面でのみ、電気二重層の充放電を行わせている。こうした素子が、1970年代にEnergy storage Device, (ESD)として実用化された¹³⁾。この素子の固体電解質としてはRbAg₄I₅粉末をペレット状にプレス成形したものが用いられ、電極としては、銀電極とカーボンが使用され、特にカーボン極はその表面積を大きくし、かつその表面で、銀イオンと電子の授受をさせる必要があるため、固体電解質とカーボンの混合物を成形し使用される。ここで使用されるカーボン電極は、充放電に際し、物質の変化を起こさないことより、ブロッキング電極と一般に呼ばれる。このブロッキング電極をプラスにし銀電極をマイナスに分極すると、銀電極界面ではAg⁺が還元され、金属銀が析出する。一方、ブロッキング電極のカーボンからは銀イオンを供給す

ることが出来ず、カーボン電極と固体電解質界面ではマイナスイオンが過剰となり、この過剰イオンを相殺するために正電荷が蓄積されることになり、コンデンサーと同等の働きを示すものとなる。この電気二重層コンデンサーの性能としては、耐圧は固体電解質(RbAg_4I_5)の分解電圧(0.67V)以下であり、0.5V以下の端子電圧であれば、通電電流量に対して、電圧は直線的に変化し、良い充放電性をもっている。又、コンデンサー容量は電極に用いるカーボン材料の表面積の大小によって大きく変化する。更に、本素子では、固体電解質の電子伝導性が $\sim 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と極めて小さいことから、リーク電流が通常液体系電気二重層コンデンサーより極めて少なくなるため、メモリー性にも優れた素子となる。

一方、この素子で使用されている固体電解質を新しい固体電解質($\text{RbCu}_4\text{I}_{1.75}\text{Cl}_{3.25}$)¹⁴⁾に置き換えた素子¹⁵⁾が検討されている。即ち、高価な銀に代えて銅を使用したものである。この素子の一方の電極としては、銅と硫化銅の混合物が用いられ、他方の電極にはAg系素子と同様、カーボンが使用されている。

4. おわりに

本稿では、イオン導伝性セラミックの伝導機構とエレクトロニクスデバイスへの応用を中心に述べた。周知のようにデバイスを動作させるに必要な電流は電子正孔あるいはイオンの働きによって流れる。電子等のキャリアーによって動作する半導体素子、例えばトランジスタはその発明以後、技術的進歩には衰えの様子がみられず、超々LSIあるいは生体模擬素子(バイオメテックデバイス)の開発を旨とし、進められている。しかし、模擬素子の開発段階にいたって、その技術的限界が指摘される様になって来ている。即ち、電子デバイスでは同一信号系路に同時に別の信号を送ることが出来ないためである。

一方イオンの働きを利用した電気化学素子是一对の電極とイオン伝導体から構成され、外部から加えられたエネルギーに相応し、系内の物質に化学変化を中心とした変化を与えるものである。生体の多くはこうした作用をもつ多くの細胞の集合であり、模擬素子の開発に際してはイオン導電体が重要な役割をもつことになる。即ち、イオニック素子は非線形素子としての機能を有しているため、電子の動きに比べ極端に遅い動きを示すイオンであっても、その素子は非常に多くの情報処理を行うことの出来る素子となるためであ

る。

イオニック素子の集合体を形成しようとする時、イオン導電体が固体状であることが望ましく、イオン導電性セラミックがクローズアップされるものと思われる。以上の様な考えをもつ一方、現実にはイオン導電性セラミックの進む方向として、より安定でしかも分解電圧が高く、イオン導電性に優れた材料の開発が行われなければならない。又こうした研究と平行して、セラミックスの薄膜化技術の開発、さらに新しい機能をもった材料、例えば光エネルギーにより物質に化学変化を行わせることの出来る材料開発^{16),17)}が進むにつれて、より一層、イオン導電性セラミックスの重要性は高まることになるだろう。

参考文献

- 1) 吉沢四郎編, 電池, P-206 講談社出版.
- 2) 日本金属学会編, 非化学量論的金属化合物, P432 丸善出版.
- 3) V.S.Stubican et al., J.American Ceramic Society **61** 17(1978).
- 4) A.M.Glass et al., J.Appl. Phys., **49** 4808 (1978).
- 5) " " , Fast Ion Transport in Solids, P707 (1979).
- 6) 南 努, MOL **24** [8] 29 (1986).
- 7) 南 努, Plus E. No85[12] 72 (1986).
- 8) 水崎純一郎他, 電気化学 **50** 7 (1982).
- 9) 山内繁, 笛木和雄, " **50** 46 (1982).
- 10) 本杉勝彦, 他, トヨタ技術 **34** 149 (1984).
- 11) Y.Ohno, et al., 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf. P881 American Institute of Aeronautics and Astronautics (1980).
- 12) 工藤徹一, 笛木和雄編, 固体イオニクス, P131 講談社出版(1986).
- 13) J.E.Oxley, Proc. Power Sources Symp., **24** 20 (1970).
- 14) T. Takahashi et al., J.Electrochem. Soc., **126** 1654 (1979).
- 15) 関戸聡, 他, 第7回固体イオニクス討論会要旨集 P61 (1979)
- 16) 川合知二, 河合七雄, 工業材料, **31** [10] 3 (1983).
- 17) 川合知二, 他, 大阪大学産研第3回「エネルギー変換材料」シンポジウム要旨集 p.9 (1985).