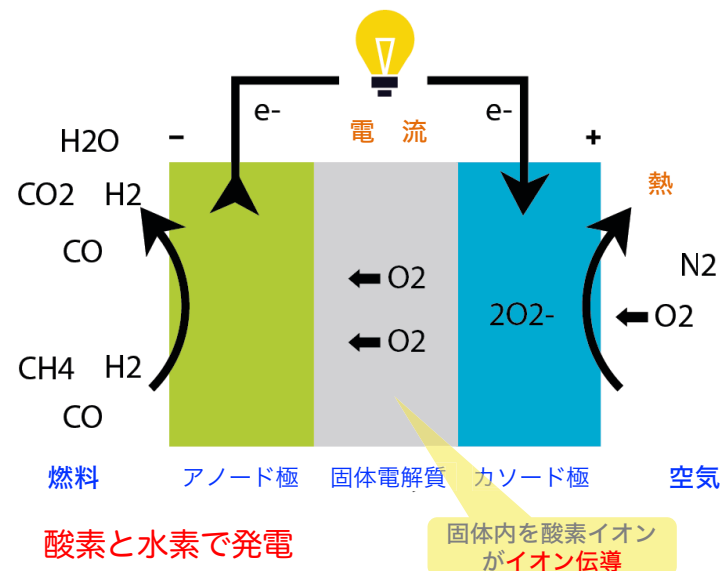


セラミックス材料学2019 (11回目)
セラミックス材料の機能：
電子伝導性とイオン伝導性

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

固体酸化物燃料電池 (SOFC)

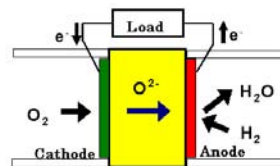


セラミックスにおける電気伝導

キャリア (carrier; 電気伝導の担い手)

- 金属: 主に電子 (自由電子)
- 半導体: 電子と正孔 (hole; ホール) → 共有結合性結晶
- セラミックス (イオン結合性): 電子、正孔、イオン

イオン性セラミックスの電気伝導



固体酸化物燃料電池と
固体電解質

- 電子導電体 → 電子伝導を示す。電子、正孔がキャリア
 - イオン導電体 → イオン伝導を示す。陽イオン、陰イオンがキャリア
 - 混合導電体 → 電子、正孔、イオンがキャリア
- ↓
“イオニクス材料”

構造欠陥

セラミックスにおける電気伝導
構造欠陥

一般に、自由電子を持たないイオン結晶は、完全な結晶では電気伝導を示さない。電気伝導の担い手であるキャリアを生成するためには、結晶構造中の欠陥が必要である。

構造欠陥

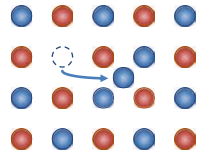
- 原子的欠陥
 - フレンケル欠陥
 - ショットキー欠陥
 - コッフ・ワグナー型欠陥
 - F中心型欠陥
 - V中心型欠陥
- 不定比組成固体 (真性)
 - 非化学量論的化合物 (non-stoichiometric compound)
 - 各元素間における原子量が整数比をとらない化合物
 - ① 金属イオン不足型
 - ② 金属イオン過剰型 (陰イオン不足型)
- 外因的不定比性
 - 原子価制御 (valence control)
 - 異なる原子価の原子 (or イオン) を添加し導電率を制御
 - ① n型半導体
 - ② p型半導体
- 酸化物組成の酸素圧依存性

1. 原子的欠陥

フレンケル欠陥 (schottky defect)

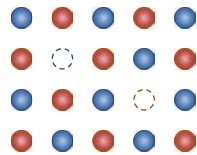
●: 陽 (+)イオン ●: 陰 (-)イオン

- イオンが正規のサイトを離れて、格子空孔と格子間原子(侵入型)を生成する。



ショットキー欠陥 (frenkel defect)

- 等しい数の陰・陽両イオン空孔が生成する
- ハロゲン化アルカリなど X線照射による



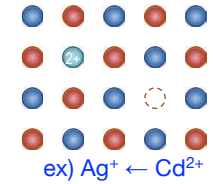
化学量論的組成は変わらない 6

1. 原子的欠陥

コッフ・ワグナー型欠陥

(Koch-Wagner defect)

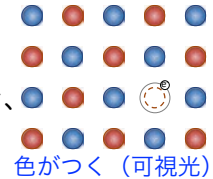
- 異なった原子価の成分が不純物として入る場合、格子欠陥ができる。



ex) Ag+ ← Cd2+

F中心型欠陥 (F-center)

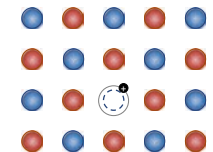
- ハロゲン化アルカリ結晶において、例えばNaCl, Cl-格子空孔が存在するとき、 $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ によって放出される電子はCl-の格子孔に捕獲されている。



色がつく (可視光)

V中心型欠陥 (V-center)

- 正孔がNa+の格子孔に捕獲



紫外部に特性吸収 着色なし

1. 原子的欠陥

ショットキー欠陥の平衡濃度

$$C_v = C_v^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{2kT}\right)$$

例) MgO 2000°Cで 5×10^{-9} ($10^8 \sim 10^9$ に一個)

生成 → 結晶粒界, 自由表面, 転位

ΔH : 欠陥の形成エネルギー

点欠陥の形成エネルギー

材料	H (eV)	C_v^0	点欠陥の種類
Au	0.94	1	単空孔
Cu	1.17	1.5	単空孔
格子間隙大 分極しやすい CaF ₂	2.3~2.8	10 ⁴	フレンケル欠陥
AgBr	1.1	30~1500	フレンケル欠陥
NaCl	2.2~2.4	5~50	ショットキー欠陥
MgO	7.5	—	ショットキー欠陥
Al ₂ O ₃	10.5	—	ショットキー欠陥

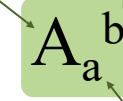
1eV= 23.05 kcal/mol= 96.44 kJ/mol

点欠陥の構造: Kröger - Vink 表記

Kröger - Vink 表記

占有要素

- 原子 (元素記号)
- 空孔 (V)
- 伝導電子 (e)
- ホール (h)



有効電荷: 結晶中でその位置が本来もつべき電荷を基準とした相対的な値

- プラス (·)
- マイナス (')
- 中性 (x)

原子位置, サイト

- 原子 (元素記号)
- 格子間位置 (i)

(ex) M⁺X⁻結晶 陽イオン空孔: V_M' 格子間にM⁺イオン: M_i⁺
陰イオン空孔: V_X' 格子間にX⁻イオン: X_i⁻

不純物の陽イオン L²⁺が、M⁺を置換: L_M²⁺ 格子間位置に侵入: L_M²⁺
不純物の陽イオン Y²⁺が、X⁻を置換: Y_X²⁺ 格子間位置に侵入: Y_X²⁺

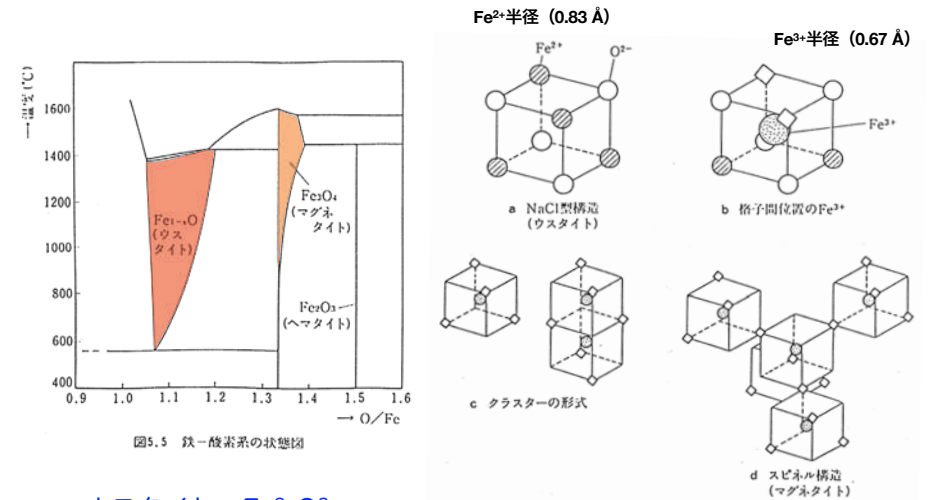
2. 不定比組成固体 (真性不定比性)

非化学量論的化合物 (non-stoichiometry)

各元素間における原子量が整数比をとらない化合物

- ① 金属イオン不足型
- ② 金属イオン過剰型

2-1. 非化学量論的化合物 (金属イオン不足型)



ウスタイト: $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$

マグネタイト: $(\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}) \cdot (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})$

2-1. 非化学量論的化合物 (金属イオン不足型)

ウスタイトの組成と構造

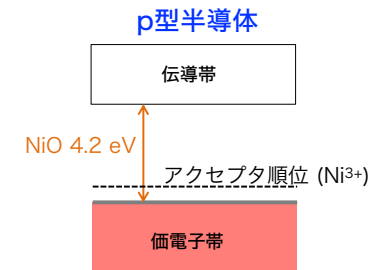
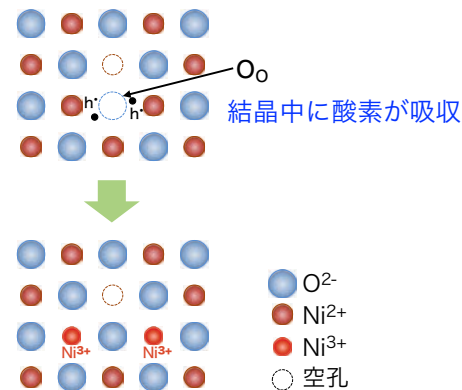
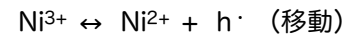
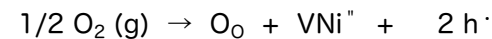
- ◆ 格子間酸素 $\text{FeO}_{1.05}$
- ◆ 陽イオン空孔
 - O/Fe減少 → 密度増加 → 陽イオン空孔
 - 陽イオン空孔の不足1つに対して, 2つの Fe^{3+} イオン生成で電荷を捕獲
 $\text{Fe}_3\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_2\text{V}_{\text{Fe}}\text{O}_3$ (陽イオン空孔のサイト)
 - 電気的中性条件は3つの Fe^{2+} イオンが2つの Fe^{3+} イオンと1つの空孔によって補償 (FeO への Fe_2O_3 の固溶と考えられる)

ウスタイトの組成と構造

組成	Feの原子%	単位胞の長さ (Å)	密度 (g/cm ³)
$\text{Fe}_{0.91}\text{O}$	47.68	4.290	5.613
$\text{Fe}_{0.92}\text{O}$	47.85	4.293	5.624
$\text{Fe}_{0.93}\text{O}$	48.23	4.301	5.658
$\text{Fe}_{0.945}\text{O}$	48.65	4.310	5.728

2-1. 非化学量論的化合物 (金属イオン不足型)

例) Ni_{1-x}O

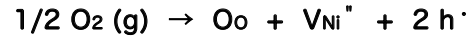


FeS, FeSe, Co_{1-x}O , Cu_{2-x}O の欠陥も同様

構造欠陥

2-1. 非化学量論的化合物 (金属イオン不足型)

導電率と酸素分圧の関係 (Ni_{1-x}O)



質量作用の法則 (mass-action Law)

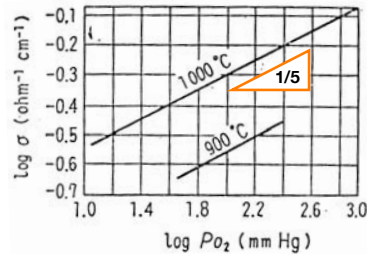
$$K = [O^{2-}] [V_{Ni}''] [h^\cdot]^2 / P_{O_2}^{1/2}$$

([O_o] ~ 1, 2 [V_{Ni}''] = [h[·]])

$$= 4 [V_{Ni}'']^3 / P_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_{Ni}''] = \sqrt[3]{k/4} P_{O_2}^{1/6}$$

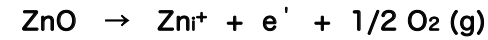
導電率は P_{O₂}^{1/6} に比例するはずである (実験結果 1/5)



構造欠陥

2-2. 非化学量論的化合物 (陰イオン不足型)

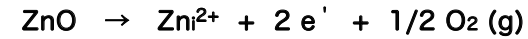
導電率σと酸素分圧P_{O₂}の関係 (σ = AP_{O₂}^{-1/n})



$$K = [Zn^{+}] [e'] P_{O_2}^{1/2} \quad ([Zn^{+}] = [e'])$$

$$= [Zn^{+}]^2 P_{O_2}^{1/2}$$

$$[Zn^{+}] = k \sqrt{P_{O_2}^{-1/4}}$$



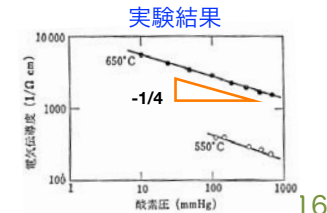
$$K = [Zn^{2+}] [e']^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (2 [Zn^{2+}] = [e'])$$

$$= 4 [Zn^{2+}]^3 P_{O_2}^{1/2}$$

$$[Zn^{2+}] = \sqrt[3]{k/4} P_{O_2}^{-1/6}$$

ZnOの電気伝導度は P_{O₂}^{-1/4} に比例

→ Zn⁺ (1価) である

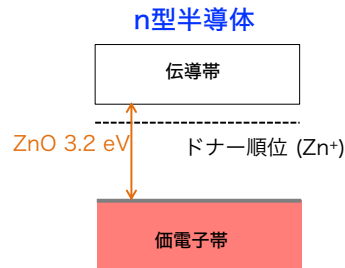
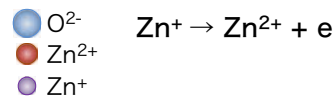
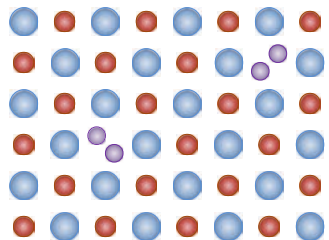
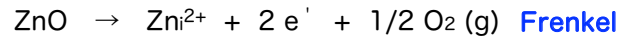
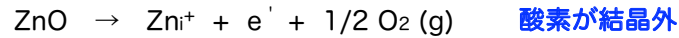


構造欠陥

2-2. 非化学量論的化合物 (陰イオン不足型)

金属イオン過剰型 : CeO_{2-x}, TiO_{2-x}, ZrO_{2-x}, ZnO

例) ZnO



構造欠陥

3. 外因的不定比性

原子価制御 (controlled-valency)

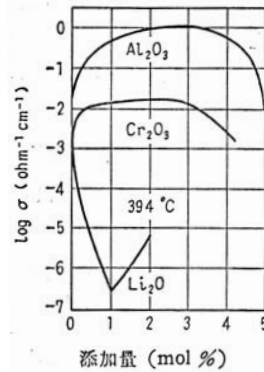
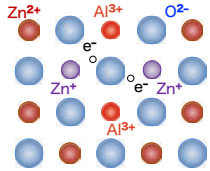
異なる原子価の原子 (or イオン) を添加し導電率を制御

- ① n型半導体
- ② p型半導体

3-1. n型半導体

例) ZnO に Al₂O₃ 添加 (3価)

- Al₂O₃ ↔ 2 Al³⁺_(Zn) + 2 e⁻ + 2 ZnO + 1/2 O₂ (g)
- 自由電子の増加 → 導電率増加



例) ZnO に Li₂O 添加 (1価)

- Li₂O + 2 e⁻ + 1/2 O₂ (g) ↔ 2 Li⁺_(Zn) + 2 ZnO
- Li が置換 → e を取り込む → 導電率減少

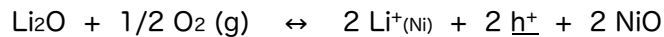
4. 酸化物組成の酸素圧依存性

1つの原子価状態をとりやすい陽イオンの安定な酸化物
不定比組成の範囲が非常に狭い
(Al₂O₃, MgOなど)

低いイオン化ポテンシャルをもつ陽イオンの酸化物
広い範囲の不定比組成

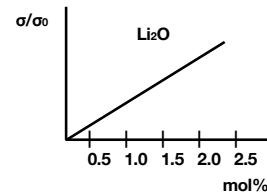
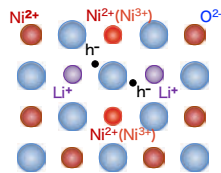
3-2. p型半導体

例) NiO に Li₂O 添加 (1価)

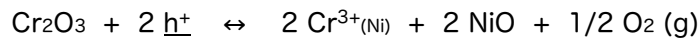


正孔の増加

→ 導電率増加



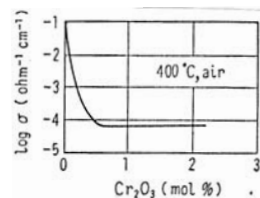
例) NiO に Cr₂O₃ 添加 (3価)



Cr³⁺ により正孔が奪い取られる

→ 正孔の濃度の減少

→ 導電率減少



原子の拡散

- Fick の法則
- 定比化合物の拡散
- 不定比酸化物の拡散
- 粒界・表面拡散
- 超イオン伝導体
 - ① 平均構造をとる
 - ② 多量の空格子点をもつ
 - ③ 層状・網目構造をとる
 - ④ ガラス (非晶質) 構造
- 混合導電体とその応用
 - Li イオン電池

1. Fick の法則

Fick の法則

$$1. J = -D \left(-\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

(D : 拡散係数)

$$2. \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(-\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

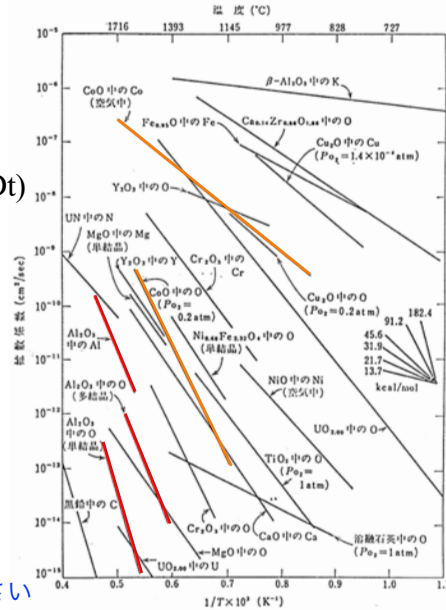
$$C = \alpha / (2\sqrt{\pi Dt}) \cdot \exp(-x^2 / 4Dt)$$

$$x \sim 2\sqrt{Dt} \quad \text{拡散距離}$$

例) 1716°C $x = 2\sqrt{Dt}$ $t = 1 \text{ hr}$

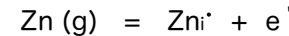
- ▶ CoO
 - Co $x \sim 8 \times 10^{-2} \text{ cm}$
 - O $x \sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}$
- ▶ Al₂O₃
 - Al $x \sim 1 \times 10^{-3} \text{ cm}$
 - O (多) $x \sim 8 \times 10^{-5} \text{ cm}$
 - O (単) $x \sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm}$

酸素イオンの拡散係数は小さい



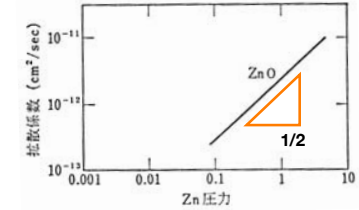
3. 不定比化合物の拡散

不定比化合物の拡散



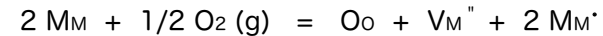
格子間亜鉛イオンの濃度

$$C_{\text{Zni}} = [\text{Zni}^{\cdot}] \sim P_{\text{Zn}}^{1/2}$$



① 金属不足型酸化物 (FeO, NiO, CoO, MnO)

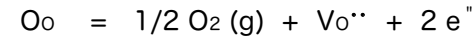
陽イオン空孔が多い



$$D_{\text{M}} \sim P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

陽イオン空孔
陽イオンに局在した正孔

② 酸素不足型酸化物 (CdO, Nb₂O₅)



$$\text{酸素の拡散係数 } D_{\text{O}} \sim P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

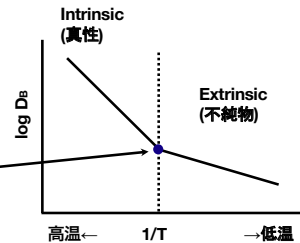
酸素空孔

2. 定比化合物の拡散

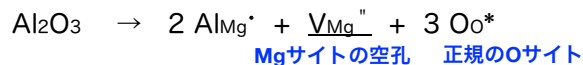
定比化合物の拡散

- 高温側 : Intrinsic 真性な拡散
- 低温側 : Extrinsic 外因的な拡散

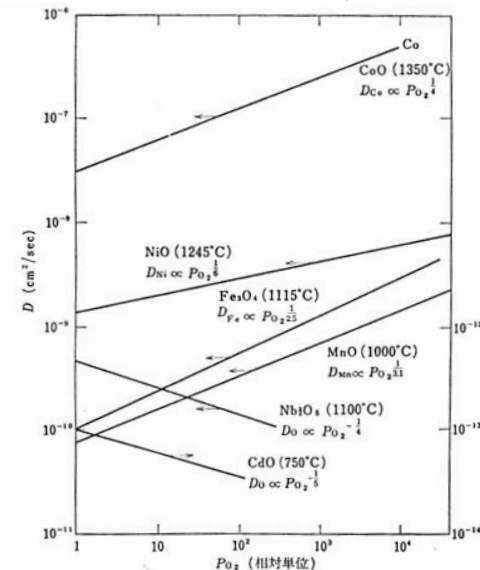
空孔濃度と不純物濃度が等しい



- 真性の拡散は高純度な結晶のみにあられる
例) MgO 2700~2800°C ショットキー欠陥
- 現状では10⁻⁷以下の不純物濃度の酸化物結晶を得るのは不可能である
- MgO中にAl₂O₃が不純物

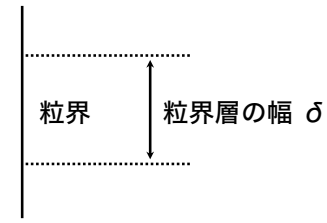


3. 不定比化合物の拡散

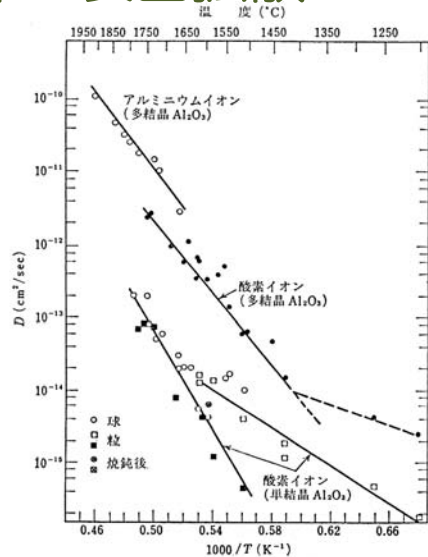


数種の酸化物における陽イオンおよび酸素イオン拡散係数の P_{O2}依存性

4. 粒界・表面拡散



$\beta = \delta / (2 \sqrt{Dt})$
 $\beta > 1$ (粒界拡散が重要)



酸化アルミニウムにおける酸素イオンおよびAl³⁺イオンの自己拡散係数

5. イオン伝導

超イオン伝導体

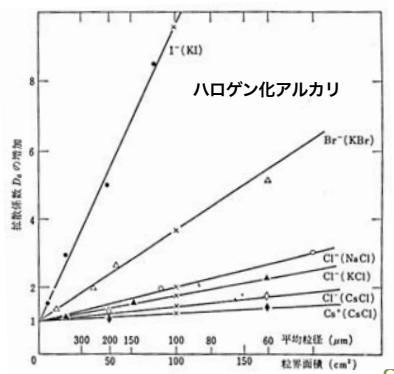
- ◆ イオン伝導性を示す固体電解質
 - 例) RbAg₄I₅ 2.7×10^{-1} S/cm (室温)
 - 5%食塩水 6×10^{-2} S/cm
 - 5%硝酸銀水溶液 2×10^{-2} S/cm
 - 電解質溶液と同等の伝導度 (異なる点→電解質溶液は正負両イオン移動)
- ◆ イオン伝導体の構造の特徴 (イオン移動に都合のよい構造)
 - ① 平均構造をとる (α -AgI)
 - ② 多量の空格子点をもつ (安定化ジルコニア)
 - ③ 層状・網目構造をとる (β -アルミナ)
 - ④ ガラス (非晶質) 構造 (AgI-Ag₂O-B₂O₃)

S (ジーメンズ) = A/V
 $= \Omega^{-1}$

4. 粒界・表面拡散

拡散係数と粒界面積の関係

- 陽イオンには粒界効果がない
 - 湿った試料で観察 (1 μ m中の粒界程度) (残留気孔 5%)
 - 乾燥した試料では観察されない (残留気孔 1~0.5%)
- 酸素の粒界拡散促進
 - Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, CoO, SrTiO₃
 - × BeO, UO₂, Cu₂O, (ZrCa)O₂
- 陽イオンの粒界拡散促進
 - UO₂, SrTiO₃, (ZrCa)O₂
 - × Al₂O₃, Fe₂O₃, NiO



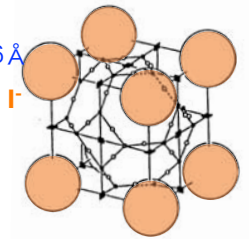
5. イオン伝導

① 平均構造をとる

結晶中でイオンの占める格子点の数が実際に存在するイオンの数よりも多くあり、可動イオンがこの格子点に統計的に分布している

例) α -AgI

トイオン	BCC	
Ag ⁺ イオン	6配位	6ヶ
	4配位	12ヶ
	12配位	24ヶ
合計		42個のサイト



- 単位格子あたり Ag⁺ イオン2個 → 2ヶ / 42サイト
- 陰イオン固定, Ag⁺が融解した「半融状態」 (陽イオン半融構造)
 - 他に Ag₃SI, RbAg₄I₅, Rb₄Cu₁₆I₇Cl₁₃

5. イオン伝導

② 多量の空格子点をもつ

イオン結晶において異なる原子価をもつ不純物を母結晶に固溶させて空格子点や格子間イオンを生成させ、イオンを移動させる

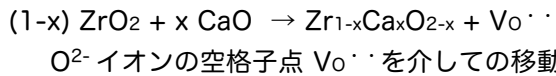
例) 安定化ジルコニア

ZrO₂- CaO, Y₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃

- 2370°C以上での立方晶を室温まで安定して存在させる

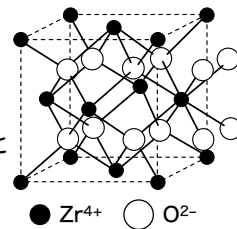
- 安定化の原因

Zr⁴⁺がCaF₂型構造の8配位に対して小さいこと
Ca²⁺ (1.03 Å)は理想の8配位



他に 91ZrO₂ · 9Y₂O₃, 7.5Bi₂O₃ · 2.5Y₂O₃, β-PbF₂

CaF₂型 Zr⁴⁺(0.82 Å)
8配位 → 1.02 Å



5. イオン伝導

③ 層状・網目構造をとる

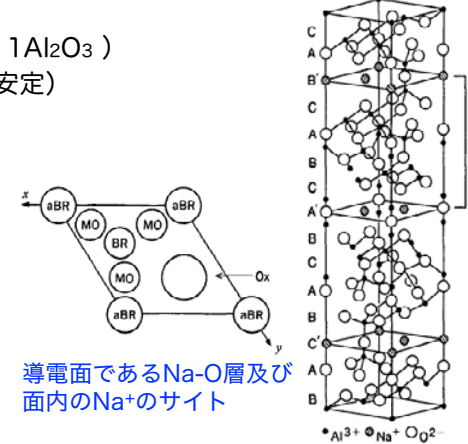
イオンの通り道が2次的あるいは3次的につながった構造を持つ化合物

例) β-アルミナ (Na₂O · 11Al₂O₃)

Na⁺ イオン BR 位置 (安定)
aBR 位置
m 位置

→ 温度上昇で3つの位置エネルギーが等しくなる

層に平行 …伝導度高い
層に垂直 …伝導度低い



導電面であるNa-O層及び面内のNa+のサイト

他に 3次元 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NASICON)

β"-アルミナの構造

5. イオン伝導

② 多量の空格子点をもつ (応用)

安定化ジルコニア酸素センサー

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(II)} \right)$$

(F : ファラデー定数)

$$P_{O_2}(I) : P_{O_2}(II) = 10 : 1, \quad T = 1000 \text{ K}, \quad 50 \text{ mV}$$

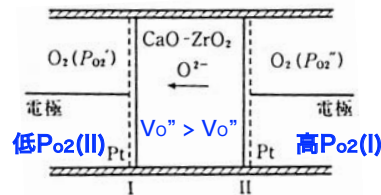
I または II を既知 (1 atm O₂, Metal Oxide) とすると, E を測定すれば酸素分圧が求まる

実際には低酸素分圧側で電子が生じ, 電子導電率も寄与
(測定限界600°C, -33 atm)



$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_{electron}$$

$$= \sigma_{ion} + k P_{O_2}^{-1/4}$$



5. イオン伝導

③ 層状・網目構造をとる (応用)

NaS 電池

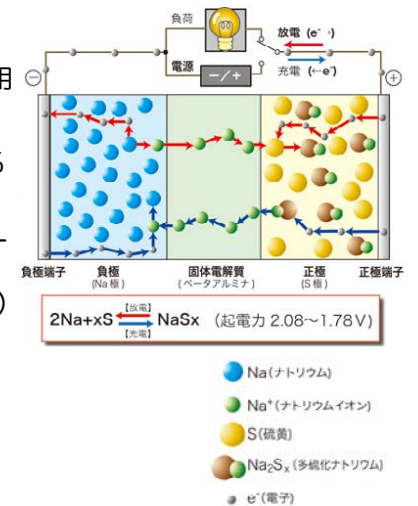
β-アルミナを固体電解質として利用

特長

- 副反応がなく電気量効率は100%
- 自己放電がない
- 単位重さあたりの貯蔵エネルギーが大きい
760 W · h / kg (鉛電池の4倍)
- 完全密閉型構造

- 120°C
- ナトリウム硫黄とも熔融状態
- 約2 V
- 実際には300~350°Cで作動させる

NAS電池の動作原理



5. イオン伝導

④ ガラス (非晶質) 構造

ガラス密度が結晶と比べ 5~10%

(小さい→すき間が多い→イオン伝導可)

例) 伝導度 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$

AgI-Ag₂O-B₂O₃

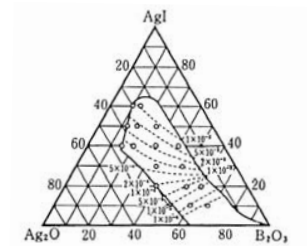


図 6.41 AgI-Ag₂O-B₂O₃ 系のガラス生成域と室温 (25°C) における伝導度 (S·cm⁻¹) の等高線

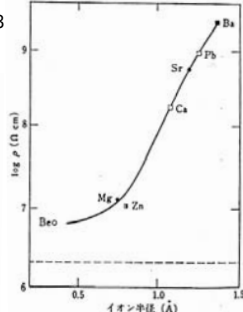


図 17.18 0.20 Na₂O-0.20 RO-0.60 SiO₂ ガラスにおける 2 価イオンの半径による抵抗率の変化。直径=0.20 Na₂O-0.80 SiO₂ ガラスの抵抗率。

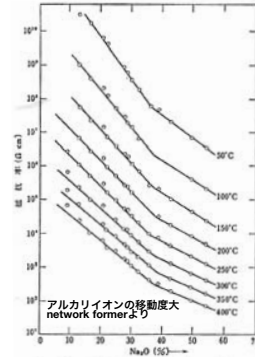
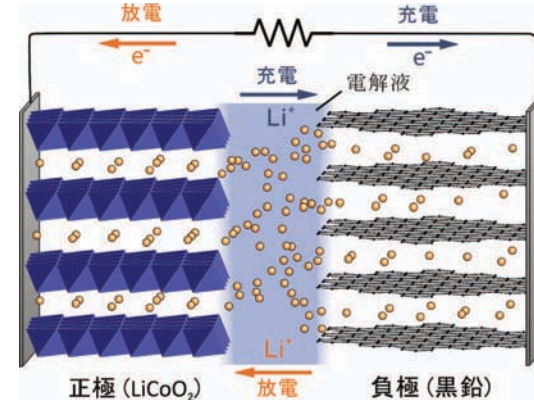
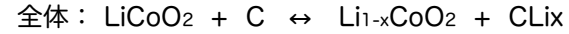
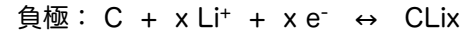
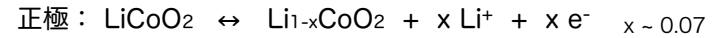


図 17.17 Na₂O-SiO₂ 系ガラスの抵抗率

リチウムイオン電池

Liイオン電池 (3.6 V)



6. 混合伝導体とその応用

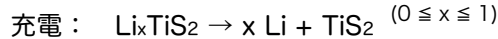
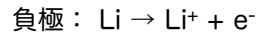
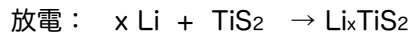
混合導電体

イオン伝導性 + 電子伝導性

例) TiS₂

TiS₂層間に外部から種々のイオンを取り込むことができる (インターカレーション)

リチウム電池への応用



その他の正極物質 ... MoS₂, NbSe₃

問題点... 充放電にともなうLiのデンドライト状の析出, 微粉化

... 安全性の問題

