はじめての電気化学計測—まず測定してみよう

電位測定 (参照電極・固体電解質系)

川田 達也

1 はじめに

固体酸化物燃料電池や二次電池、化学センサ、あるいは、酸素透過膜型の触媒反応器など、固体のイオン導電体が応用される技術が注目されている。ナトリウムイオン (Na^+)、リチウムイオン (Li^+)、銀イオン (Ag^+) などの金属イオン、または酸化物イオン (O^{2-}) やプロトン (H^+) などのイオン導電性固体が知られている。これらのイオン導電体では、水溶液電解質等と同じようにイオンが電荷を運ぶ。特にイオン輸率が1に近いものは「固体電解質」と呼ばれる。しかし、溶液系とは異なる点もある。たとえば、溶液系では、水にしろ有機系にしろ、1つの溶媒中に多種類のイオンが存在し得るが、固体電解質では、導電キャリアとなり得るのは結晶格子の特定のサイトのイオンのみであり、その種類は限られている。また、イオン以外に電子伝導性があり、電極電位や電流にこの影響が出てくる。

実際の固体電解質の電気化学測定においては、電極をどのように選ぶかが重要になる。特に、参照電極は水溶液の場合のように整備されておらず、測定したい系にあわせてその都度最適なものをつくる必要がある。本稿では、まず酸化物イオン導電体を例に、具体的な参照電極の材質の選び方、最適な設置位置などについて議論しながら、一般的な固体電解質の参照電極について考えていく。

2 酸化物イオン導電体上の電極特性を測りたい。 さて、どうしよう？

まず、固体酸化物燃料電池や酸素センサで使われる酸化物イオン導電体について、研究の現場で使われている参照電極の材質と設置方法を具体的に見ていくことにしよう。代表的な酸化物イオン導電体として、イットリア安定化ジルコニア (YSZ: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) を取り上げる。この材料は、自動車用や製鋼用の酸素センサとして実用化されている他、固体酸化物燃料電池の電解質として広く研究されているものである。

今、ペレット状に成形した焼結体の YSZ に電極をとりつけ、電極特性を評価する実験をしようとしている。測定温度は、600℃ から 1000℃ 程度とする。試験極はペレットの一方の面に、もう一方の面には対極をとりつけてある。このとき、どのような参照電極をどこにとりつけるべきだろうか？

電解質が水溶液であれば、Fig.1 のように作用極近傍にルギン管を近付けてそこから（場合によっては塩橋を介して）参照電極に接続することになるが、固体電解質では、そうはいかない。報告されている論文を調べると、ほとんどの場合、白金電極を参照電極として用いている。電極の接点には、通常、

市販の白金ペーストが使われていることが多い。測定の雰囲気は試験極も対極も参照極もすべて同じ雰囲気に入れているもの、対極と参照極を分離して、別のガスを流しているもの、すべての電極に異なるガスを流しているもの、など様々である。電極の位置については Fig.2 (a) から (g) のように、対称位置についているもの、試験極のすぐ近くに置いたもの等々、中には、溶液系のルギン管のように、白金線を固体電解質中、作用極のすぐ近くに埋め込んだものも報告されている。これらのうち、どのような配置をとるのが、最適であろうか？

2.1 なぜ白金電極か？

電極の配置を決める前に、まず電極の材料について考えておこう。白金電極が一般的に使われているようだが、本当にこれでよいのだろうか？ 白金は電子導電体である。YSZ は酸化物イオン導電体である。この白金電極は、いったい何を測っているのだろうか？ 電位はどのように決まるのか？ この疑問を解決するために、まず、YSZ と白金電極との間で何が起きているのかに立ち戻って考えてみよう。

いま、酸性溶液中の水素電極を考える (Fig.3)。白金線に白金黒をつけたものを、塩酸水溶液に浸し、この白金線の周囲に1気圧の水素の気泡を供給している。このとき、この電極の電位は、水素イオン活量によって規定される。「標準水素電極」は、水素イオンの活量（平均活量）が1となるように塩酸の濃度を調整することになっている。塩酸の濃度を

Fig.1 水溶液系での電気化学測定用セル。

Fig. 2 酸化物イオン導電体上の参照電極の例.

えれば、水素イオン濃度が変わり、電極電位も変化する。

固体でも、基本的な考え方は同じはずである。Fig. 4 のような固体電解質/白金電極界面を考えれば、気相の酸素と電解質中の酸化物イオンと電極中の電子との間に平衡が成り立っているはずである。ただし、水溶液系と少々勝手が違うのは、酸化物イオンの活量を独立には変えられない点である。

固体系で忘れてならないのは、固体内の電子の存在である。イオン輸率に比べて電子輸率が大きくなるような場合には当然であるが、例えばYSZのような、所謂「固体電解質」であっても、電子の存在がイオンの輸送や平衡に大きく関わってくる。もう一度、Fig. 3の水溶液系の水素電極の例を見てみよう。電極近傍では、水素と水素イオンと電極中の電子が平衡を保っているが、このとき、水素イオン濃度はHClの溶解量で規定され、気相の水素分圧とは独立に制御できる。ところが、Fig. 4の固体電解質では周囲の酸素分圧を変化させると、それに伴って

Fig. 3 水溶液系の水素電極における平衡.

Fig. 4 白金/固体電解質(酸化物イオン導電体)界面近傍での平衡.

(欠陥化学の書き方では

但し、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ は+2価の見かけの電荷をもつ酸素空孔、 $\text{h}^\bullet$ は電子ホール)

の反応が進む。この反応は酸化物イオンと電子のポテンシャルが、雰囲気中の酸素のポテンシャルとつり合うまで続く。つまり、固体内の酸化物イオンの活量は雰囲気中に合せて勝手に変化してしまう(固体内の酸化物イオンの“濃度”の変化は非常に小さいが、“活量”は大きく変化している)。この反応は“電極”がなくても進む。一方、電極と電解質との接合界面では、電子同士の平衡がなりたっているはずである。一般に固体同士の接合界面では、それぞれの電子のフェルミレベル(=電子の電気化学ポテンシャル)が一致するように電子が移動することは良く知られている。これは、固体電解質/電極界面でも同じはずである。しかもこの平衡は比較的すみやかに成立するであろう。

以上をまとめると、次のようになる。

「電極で測られる電位は、電極/電解質界面近傍での電解質中の電子の電気化学ポテンシャルであり、これは電極近傍の雰囲気との平衡によって決まる。」

このことを踏まえて、固体電解質に取り付けた2つの金属

電極間の電位差 $\Delta\phi$ についてまとめたのが Fig. 5 である。図では、化学ポテンシャルを μ_i 、電気化学ポテンシャル (μ_i に電場の項 $z_i\phi$ を加えたもの) を η_i で、それぞれ示している。電解質内部では、それぞれ、酸素との平衡によって電子のポテンシャルが決まる。イオン輸率が 1 に近い場合、酸化物イオンの電気化学ポテンシャルは電解質内でほぼ均一となるはずであり、電子の電気化学ポテンシャル差は酸素ポテンシャルの差の $1/4$ に等しくなる。一方、これはターミナルの電子の電気化学ポテンシャル差に等しい。2つのターミナルの材質が同じであれば電子の化学ポテンシャルは等しく、したがって電位差は酸素ポテンシャル差の $1/(4F)$ で表せることになる。白金電極が直接モニタしているのは、あくまでも界面付近での電子のポテンシャルであるが、界面で雰囲気との平衡が成り立っていれば、結局は Nernst の式で表される濃淡電池の起電力になる。

このように考えると、酸化物イオン導電体の参照電極材料として必要な要件が見えてくる。

- (1) まず、周囲との平衡をスムーズに進行させる必要があるから酸素の出入りを阻害しない構造になっていること。できれば酸素交換反応に関して触媒活性があるほうがよい。
- (2) 参照極近傍に、酸素の化学ポテンシャルが定義できる活物質があること。酸素分圧を制御したガスを常に流しておくとか、酸素分圧を固定できるような 2 相共存状態を形成する、などの方法が考えられる。
- (3) 材料が化学的に安定であることはもちろん重要である。

このような目でみると、白金/酸素電極を用いることは妥当な選択であるといえよう。また、白金ペーストを用いると、多孔性電極が形成でき、酸素との反応がよりスムーズに進行するようになる。(なお、白金ペーストには SiO_2 などのフラックスを含むものがあるが、これは酸素電極反応を阻害する。ペーストを選ぶ際には、ノンフラックスタイプのものを薦める。また、このタイプのペーストは、目的の場所に塗布したら乾燥させた後、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で 1 時間ほど焼きつけて使用する。焼きつけ温度が低いと接着強度が弱い、高すぎると焼結して多孔性が失われることがある。)

Fig. 2 にあげた参照電極では、(c)を除いて、上記の条件を満足しているといえる。Fig. 2 の(c)については、白金線を電解質中に埋め込んでしまっているために、電極の大部分が気相の酸素と触れない構造になっている。すでに述べたよ

Fig. 5 固体電解質 (酸化物イオン導電体) にとりつけられた 2 つの金属電極間の電位差。

うに、白金電極がモニタするのは、接点付近での電子のポテンシャルである。これは Fig. 5 で示した平衡を考えると、電解質内部の実効酸素ポテンシャルであるとも言える。電極反応が進行すると、作用極や対極と電解質との界面の酸素ポテンシャルは、分極によって変化すると考えられるから、内部の実効酸素ポテンシャル分布もこれに応じて変化する。したがって Fig. 2(c) の電極の電位も変化し、“参照”電極としては働かない。酸素との平衡が成り立つときに、はじめて参照電極として働くことを覚えておこう。

2.2 酸素ガス以外による酸素ポテンシャルの決め方

測定によっては、試料の安定性などの問題で、試料全体を還元性雰囲気になければならず、酸素や空気などにさらすことはできないという場合があるかもしれない。また、測定装置の関係で、ガスを流せない場合もある。このような場合は、その都度、酸素ポテンシャルが決まるように工夫して、電極材料や雰囲気を探さなければならない。

まず、還元性のガスを利用したい場合、よく用いられるのが CO-CO_2 の混合ガス、または $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ の混合ガスである。これらは、C と O または H と O の二成分系となるが、二種類のガスを混合することで、酸素ポテンシャルが一意的に決定できる。それぞれの場合の電極電位 E を酸素 1 気圧に対する値で示すと以下ようになる。

$$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O 系} \quad E = \frac{\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right] \quad (3)$$

$$\text{CO-CO}_2 \text{ 系} \quad E = \frac{\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CO})}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} \right] \quad (4)$$

ここで ΔG_f° はそれぞれの化合物の温度 T での標準生成自由エネルギー、 R は気体定数、 F はファラデー定数、 p は分圧を表している。 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の場合には通常、水素または、水素と Ar など不活性ガスとの混合ガスを用い、これを温度を一定に保った水中に通して水蒸気を導入する。このようにすることで、水素と水蒸気分圧をある程度コントロールすることができる。より精密な蒸気圧の制御が必要な時や、 0°C 以下の平衡蒸気圧を使いたい場合などは、一旦水中にくぐらせたガスを、温度をコントロールしたトラップに通す方法が用いられる。

CO-CO_2 系では、それぞれを適当な比で混合したガスを用いれば良いが、CO が多くなると、カーボンが析出する領域があるので、注意が必要である。

CO のガスボンベを使いたくない場合、あるいは水蒸気分圧のコントロールが面倒な場合などは、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の混合ガスを用いることもある。この場合、平衡酸素分圧の算出がやや複雑になり以下のように表される、

$$E = \frac{\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{H + C - B}{(1 - 2A)H - C + B}$$

$$A = \exp \left[\frac{\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{CO})}{RT} \right] \quad (5)$$

$$B = \sqrt{(C-H)^2 + 4ACH}$$

(但し, C および H はそれぞれ投入した CO_2 と H_2 の初期分圧)

この場合には, 平衡反応によってどのくらいの水や CO が発生するかをよく認識しておき, 系内の低温部に水が凝縮することのないようにしなければならない。

ガス以外の平衡を利用するものとしては, 例えば $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, Fe/FeO , $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の二相平衡を使うことがある。これらの場合には, 二種類の物質をよく混合して電極とするとともに, 周囲に不活性ガスを充填するなどして, 金属側の酸化が進まないように注意することが必要である。

3 酸化物イオン導電体以外の場合の参照電極

酸化物イオン以外のイオン導電体に関する測定を行う場合にも, それぞれ, キャリアとなる化学種の化学ポテンシャルを決められるような電極を用いばよい。

例えば, AgI や AgBr または AgRb_4I_5 などの銀イオン導電体では, 通常, 金属 Ag が参照電極として使われる。Fig. 6 は水崎ら¹⁾による測定の例である。彼等は, 硫化水素による銀の硫化反応 (の逆反応) の反応速度や真空中での硫化銀の分解速度を, 硫化銀中の銀の活量の関数として求めている。このために銀を基準電極とした固体電池を構成して, 銀イオン電流から反応速度を, また電圧から銀の活量を求めている。

その他, Na や Li などのアルカリ金属イオン導電体も応用上重要である。これらはグローブボックス内などで, 水蒸気の入らない雰囲気を作った上で Na や Li の金属を用いて基準電極とする。ただし, これは実験装置上大変であるから, 例えば Na_2CO_3 や Li_2CO_3 などの化合物を利用することも考えられる。例えば, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの Na イオン導電体に $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ の混合物を塗り付けて, 雰囲気中の酸素と二酸化

Fig. 6 水崎による銀イオン導電体の電位測定の例。

炭素の分圧を制御すれば,

$$RT \ln \frac{1}{a(\text{Na})p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{CO}_2)} = -\Delta G_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) \quad (6)$$

から Na の活量を決定することができ, 参照極とすることができる。 Li_2CO_3 についても同様である。また, 逆に, この反応を用いて炭酸ガスセンサーに応用しようという試みもなされている²⁾。

4 参照電極の設置位置

では, もう一度, 酸化物イオン導電体に戻って, 今度は, 参照電極をどこに取り付けるのがよいか, 考えてみよう。固体電解質の場合, 電極の配置に関してはあまり自由度がない。Fig. 2 の (c) は水溶液系のルギン管に近い発想であるが, これはすでに述べたように酸素ポテンシャルが決まらないので不適切である。次に電極の近くの電位をモニタできるのは (d) の配置である。しかし, 酸化物イオン導電体に関する限りでは, これはあまりお勧めできない。実は, この配置は私の知り合いが以前用いていたものであるが, この配置でインピーダンスの測定を行うと, 低周波数領域で奇妙な応答が現れることがわかった。彼はインピーダンス解析を得意としていたので, これを数値化していろいろ議論していたが, たまたま参照極の配置を (a) のように変えてみたところ, この現象が消えてしまった。実は, (d) の配置のときには, 参照極まわりの酸素分圧が, 試験電極から出入りする酸素ガスによって影響を受け, 参照極電位が変化していたのである。参照極は, 常に一定の電位を示していることが確信できるような配置にすべきである。

しかたがないので「ルギン管」式の発想はあきらめることにする。電解質抵抗については, インピーダンス測定やカレントインタラプション測定を行い, 補正すればよい。そこで, 電解質内部で等電位面 (正確には可動イオンの等電気化学ポテンシャル面) がどのようになるかを予想しながら配置を決定する。固体電解質中の等電位面は, 試料内部の各場所でイオン電流が定常状態になるように形成されるはずである。試料内の導電率が均一であれば Laplace の式, $\nabla^2 \eta = 0$, の解となる。境界条件は, 電極の形状や分極によって決まる。きちんと等電位面を描くには有限要素法等の手段を使う必要があるが, だいたいの雰囲気を見積もるのはむずかしいことではない。今, 簡単のために, 分極を無視して電極直下が等電位面になると仮定する。電極のない表面ではイオン流束がほとんどゼロであると考えられるから等電位面は表面に垂直になる。これらがうまくつながるように等電位面をひけばよいので, およその形は予想できるであろう。Fig. 2(a) の電極配置であれば, だいたい Fig. 7 のような形になると考えられる。この場合参照電極と作用極間の電圧には, 電解質抵抗のちょうど半分が含まれることになる。参照電極が作用電極から十分に遠い場合には, 参照極の位置が多少上下しても, モニタする電位はあまり変わらないだろうと予想できる。したがって, Fig. 2(b) の電極配置でも, 測定される電位は Fig. 2(a) の場合とあまり変わらない。ただし, 参照極を必要以上に大きくとるのは好ましく無い。場合によっては, 電流が参照極内部を通るような配置になることも考えられる。

Fig. 7 は, 電極の分極のない場合の分布であったが電極の

分極を考慮すると等電位面は少し違って来る。電極の端の部分では電流が集中するが、そこでは当然分極が他よりも大きくなるので、電極/電解質界面が等電位ではなくなり、等電位面が電極下部に入り込んでくる (Fig. 8)。このような端部の効果を考えると、電極面積はなるべく大きくして、全体に対する端部の寄与が少なくなるようにしたほうがよいということになる。できれば、Fig. 2(g)のように、電解質の形状を工夫して作用電極近傍の等電位面が電極面とほぼ平行になるようにするのが理想的である。ただ、電解質の加工は必ずしも容易ではないので、通常は Fig. 2(a) のような配置になろう。また、セッティングの関係で、Fig. 2(e) や (f) のような電極配置とすることもある。このような場合、作用極と対極の相対的位置が、電解質をはさんで出来る限り対称となるようにするのがよい。非対称な位置であると、お互いに遠い方の端で、等電位面の電極への侵入が顕著になる。特に、電解質が薄い場合にはこのような影響が大きく出る。対極側に等電位面が侵入する場合、測定される作用極/参照極間の電圧に、対極の分極の影響が部分的に入り込むことになる。場合によっては非常に大きな測定誤差の原因となる。このあたりの事情は、たとえば Nagata³⁾ らが報告している。最近、有限要素法などにより詳しい電位分布も報告されている。たとえば Huveln と Janssen⁴⁾ による計算では、Fig. 2(e) のような非対称のセルを用いる場合、作用極の電気化学反応抵抗に対して対極のそれが 1/10 以下でないと、顕著な影響が現れると報告している。なるべく分極の小さい対極を使用し、対称な電極配置となるよう注意すべきである。電極の配置に関する注意事項は、酸化物以外のイオン導電体でも同様である。

混合導電体の場合

これまでの議論は、電解質のイオン輸率がほぼ 1 であることを想定していた。しかし、場合によっては電子伝導の寄与が無視できないような電解質を使うこともあろう。たとえば、固体酸化物燃料電池の電解質として通常は安定化ジルコニアが使われるが、これよりもイオン導電性の高いセリア系酸化物 ($M_2O_3-CeO_2$: M は Y, Sm, Gd などの希土類元素) を使おうという試みがある。セリア系酸化物は酸化雰囲気では酸化物イオン導電体であるが、水素などの還元性雰囲気では

Fig. 7 Fig. 2(a) の電極配置の場合のおよその等電位面 (等 η_{O_2} 面)。

Fig. 8 電極端付近の等電位面。分極の影響を受けている場合。

電子導電性が顕著になる。混合導電体を化学ポテンシャルの勾配下に置いた場合、純粋なイオン導電体とは異なり、起電力 E は Nernst の式だけでは決まらない。酸化物イオン導電体であれば、イオン輸率を $t_{O^{2-}}$ として以下のような式となる。

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^1}^{\ln P_{O_2}^2} t_{O^{2-}} d \ln P_{O_2} \quad (7)$$

このような材料で Fig. 2 のようなセルを構成し電極の分極特性を測定をしようとする、(1) 電流値に電子電流が含まれ、また、(2) 起電力が Nernst の式で与えられるものよりも小さくなるので、正しい分極値の評価が難しくなる。しかも、電極の分極によってこれらの効果が変化するところが悩ましい。このような場合の分極の評価方法として、電解質のイオン導電率、電子導電率をあらかじめ知っておき、分極値をパラメータとして電流/電位曲線を数式で表し、実験データをフィッティングする手法を Riess ら⁵⁾ が提案している。ただし、彼等の解析にもいくつかの仮定が含まれており、まだ明らかにしなければならないことも多くのこされている。いずれにしても、混合導電体の場合は分極の評価は簡単では無いことを留意するべきである。

5 まとめ

以上、固体系の参照電極の取り方について、酸化物イオン導電体の例を中心にみてきた。溶液系の電気化学的取り扱いの常識をそのまま固体系に適用しようとする、失敗することがある。常に原理に立ち返って考えることが重要である。本稿で紹介した内容にも、さらに考え直さなければならない部分があるかも知れない。固体電気化学の初学者の方には、本稿を、自ら「考える」きっかけにいただければ幸いである。

文 献

- 1) 水崎純一郎, 電気化学, 45, 70(1977).
- 2) T. Maruyama, S. Sasaki, and Y. Saito, *Solid State Ionics*, 23, 107(1987).
- 3) M. Nagata, YU. Itoh, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 67, 215(1994).
- 4) F. Huveln and G. Janssen, Proc. 10th SOFC Workshop, IEA Programme of R, D& D on Advanced Fuel Cells, Les Diablerets, Switzerland, 28-31 January 1997, ed. A. J. McEvoy and K. Nisancioglu, p.210.
- 5) I. Riess, M. Gödickemeier, and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 90, 91(1996).

●著者プロフィール

氏名: 川田 達也 Tatsuya KAWADA
 所属: 東北大学科学計測研究所 (〒980-8577
 仙台市青葉区片平 2-1-1)
 役職: 助教授
 趣味: 飲食