直流分極による $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 固体電解質の電荷担体の決定

武津典彦* 栗田典明** 大橋照男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 310-319

Determination of Charge Carriers in Solid Electrolyte $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ by DC Polarization

Norihiko Fukatsu*, Noriaki Kurita** and Teruo Ohashi*

In order to make clear the conduction mechanism of a new type proton conductive solid electrolyte $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, DC-polarization characteristics of a hydrogen concentration cell based on this electrolyte were investigated in the temperature range 973-1123 K. The cell was designed to have asymmetrical electrodes; one was reversible for both oxygen and hydrogen, and the other was irreversible for hydrogen. By polarization, only the movement of proton was blocked and the steady-state current due to the sum of the oxygen ion and the positive hole was measured. The current resulted from the migration of oxygen ion was separated from it by measuring the mass of transported oxygen with the volumetric method. Observed oxygen ion and positive hole currents were both negatively dependant on the hydrogen potentials of the reversible electrode. With increasing applied voltage, these currents increase exponentially in the small potential region and linearly in the high potential region. From a comparison between the theoretically derived and the observed voltage-current relationships, the conduction mechanism was examined and the parameters controlling the imperfection equilibria and the value of carrier mobilities were estimated. Based on these values, the partial conductivities and transport numbers of positive hole and oxygen vacancy were evaluated. In the electrolyte equilibrated with air containing 1% water vapour, the transport numbers of positive hole and oxygen vacancy were found to be in the range 0.2-0.6 and 0.01-0.15, respectively. They were found to increase with the temperature and decrease with the hydrogen partial pressure.

(Received September 3, 1987)

Keywords: solid electrolyte, proton conductor, ytterbia doped strontium cerate, strontium-cerium oxide, hydrogen concentration cell, conduction mechanism

I. 目 的

1979年に岩原ら⁽¹⁾が発見した高温型の酸化物プロトン導体 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ は水素センサーやクリーン・エネルギー用固体電解質として広い応用⁽²⁾⁻⁽¹¹⁾が期待され、その伝導機構の解明が待たれている。我々は前報⁽¹²⁾においてこの電解質を用いたガス濃淡電池の起電力を種々の条件のもとで測定し、プロトン、正孔のほかに酸素イオンが伝導に関与している可能性を示した。すでにこの電解質中の電導種の部分電気伝導度については、内田、前田、岩原らの報告⁽¹³⁾が見られる。内田らは、水蒸気濃淡電池によりプロトンの平均輸率を求め、この値と全電気伝導度からプロトンの部分電導度を決定し、残りを正孔の部分電導度

としており、酸素イオンの部分電導度については考慮していない。本報では前報と同じ形の電池に直流分極法を適用することによりプロトンの動きをブロックして酸素イオン並びに正孔による電流を分離して測定し酸素イオンの部分電導度を測定し得たのでこれについて報告する。

II. 実 験 原 理

この電解質の主な電荷担体としては前報でも述べたように次のものが考えられる。

$$H_i^+, h^+, e^-, V_o^{\bullet}$$

ここで、 H_i^+ は格子間位置にあるプロトン、 h^+ は正孔、 e^- は過剰電子、 $V_o^{\bullet}$ は酸素空孔を表す。しかし、本実験は過剰電子はほとんど考慮しなくても良い比較的高い酸素分圧

* 名古屋工業大学材料工学科(Department of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学大学院生、現在：日本電装株式会社(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Nippondenso Co. Ltd., Kariya)

のもとで行ったので、以下の考察では、電荷単体を H_i^+ , h^+ , $\text{V}_\text{O}^\bullet$ の 3 種類に限って話を進める。

いま、Fig.1 の概略図に示したような電池を構成する。式で示せば次のように表される。

(-) Pt, Air+H₂O/SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}/Air, Pt (+)

左側の電極には一定量の水蒸気を含ませた空気を流し、これを標準極とした。一方、右側の電極には乾燥空気を閉じ込め、これを測定極とした。この電池の左極を負、右極を正すなわちプロトンを右極から左極に移動させる方向に電圧を印加する。左極には常に一定組成のガスを流しているので酸素および水素に対して可逆な極と考えられる。一方右極側には乾燥空気を閉じ込めてあるので、水素に関しては非可逆電極として働き、電圧を印加して十分時間が経過した後は、水素の移動が阻止される。また、右極は流動パラフィンによってシールされており、全圧力がほぼ一定で体積が変化できるようにしているので、酸素に対しては可逆な電極となる。すなわち、電圧を印加して十分時間が経過し、定常と成った状態では、水素の流れはブロックされ回路を流れる電流は正孔による電流 I_{h^+} と酸素による電流 $I_{\text{V}_\text{O}^\bullet}$ の和と考えられる。また、酸素の移動量は右極の体積の増加となるので、Fig.1 に示した流動パラフィン・マノメーターにより読みとることができる。この右側の極に閉じ込められた酸素のモル数を n_{O_2} で表せば、ファラデーの法則より酸素によって運ばれる電流 $I_{\text{V}_\text{O}^\bullet}$ は、

$$I_{\text{V}_\text{O}^\bullet} = 4F(dn_{\text{O}_2}/dt) \quad (1)$$

で表される。この値を直流分極電流の定常値より除くことにより正孔の電流 I_{h^+} が求められる。

Fig.1 Schematic view of experimental apparatus.

Ⅲ. 実験方法

1. 試料

電解質試料は前報と同様に東京窯業(株)製の、5 mol% の Yb₂O₃ をドーピングした SrCeO₃ の多結晶焼結体を用いた。X 線回折の結果からは実験の前後において結晶構造の変化は認められず、ペロブスカイト構造の単相であることが

認められた。電解質の形状は外形 9 mm、内径 7 mm、長さ 18 mm のスリーブ付きタンマン管形状である。この内面および外面に白金ペーストを塗布し、乾燥後、空気中にて 1373 K で 18 ks 焼結し多孔質白金電極を作成した。電極リードには白金線を用い、白金ペーストにて電極に固定した。

2. 実験装置

実際に用いた装置の概略図を Fig.2 に示す。試料と保持用の石英管との間には軟質ガラスをガスケットとして用い、別の石英管を介してスプリングで押し付け両極を完全に分室し高温状態において両極間にガスの漏れがないようにして使用した。内部に閉じ込めたガスは組成が均一となるようにサーキュレーション・ポンプを用いて循環させている。また、試料保持管とサーキュレーション・ポンプとは真ちゅう製のジョイントを使用して結合させており、このジョイントを通して内部電極を取り出している。電池全体は巻線形抵抗炉に装入され ± 1 K の精度で所定の温度に制御した。内部の極室の体積膨張は流動パラフィンを充填したマノメーターの読みより決定した。この読み取り値と内部ガスの体積の増加との関係は、実験条件と同じ条件で酸素ガスをマイクロシリンジにより注入することにより校正している。電圧の印加にはポテンショスタットを用い回路に直列に接続した標準抵抗に生じる電圧をボルトメータにより

Fig.2 Schematic diagram of cell assembly.

読み取り，電流値を決定した。

3. 実験手順

まず，四方コックを開き内部の極にシリカゲルと五酸化リンで乾燥した空気を導入した。乾燥空気に置換した後，四方コックを閉じ，内部にガスを閉じ込め，サーキュレーション・ポンプによって循環させる。その後速やかに所定の電圧を印加し，電流値とマンメータ読みを時間に対して記録する。印加電圧の変更ごとに内部のガスを入れ替え同じ操作を繰り返した。実験は 973, 1023, 1073, 1123 K で行った。

4. 印加電圧の補正

本測定では装置上の制約から検出リードを取り出すことができず，試料より取り出した 2 本のリード間に一定の電圧を印加した。よって，試料に実際にかかる電圧を知るにはポテンショスタットに設定した値からリードおよび電極の抵抗による電圧降下を補正した値となる。本測定においては，両極のガス雰囲気 Air+H₂O とし，まずリード線を含めた直流抵抗を測定し，別に交流法により求めた電解質の電気伝導度より試料の抵抗を計算し，この差をリードおよび電極の抵抗とみなして印加電圧を補正した。この補正法によりほぼ正確な印加電圧が求められることは，別の異なる形状(ペレット状)の試料について参照電極を設けカレント・インターラプト法により真の印加電圧を調べることにより確かめた。以下に述べる印加電圧はすべてこの方法により補正された値を示している。

5. 標準極ガス雰囲気の調整

標準極には一定の水蒸気を飽和させた空気を送った。流量 2×10^{-6} m³/s で空気を送り，加湿器で加湿した後所定の温度に保たれた恒温槽を通すことにより余分の水蒸気を結露させ，一定の水蒸気を含むガスを得た。炉内に導入されたガスが実験温度において平衡状態になるとして，平衡酸素分圧，水素分圧を計算した。本実験におけるような温度では H₂O から解離する水素および酸素はごく僅かであるので，平衡酸素分圧および平衡水素分圧は次式でもとめられる。

$$P_{O_2} = 0.209 \cdot (1 - P_w) \quad (2)$$

$$P_{H_2} = (P_w / K) \cdot \left\{ \frac{1}{0.209 \cdot (1 - P_w)} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

ここで K は，反応 $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ の平衡定数， P_w は恒温槽温度における飽和水蒸気分圧である。平衡定数 K には Barin らの表の値⁽¹⁴⁾を，飽和水蒸気分圧には Kubaschewski らの表の値⁽¹⁵⁾を用いた。

IV. 実験結果

973 K において，標準極の水素分圧を 5×10^{-12} P[°] に保

ち電圧を印加した場合の電流の時間変化を Fig.3 に示す。

(a) は 280 mV を印加した場合，(b) は 450 mV を印加した場合である。それぞれ，(1) 内部の極に湿らせた空気を閉じ込めた場合，(2) 何も処理しない空気を閉じ込めた場合，(3) 乾燥空気を閉じ込めた場合，の 3 つの場合について測定した結果を示している。Fig.3(a) より分かるように，印加電圧の小さい場合には，最初に大きな電流が観察されるが，徐々に減少しやがて一定の値となる。この変化は中に含まれる水素量が少ないほど速く終了し，乾燥空気の場合には数分で一定値が得られた。得られた定常値は何れの場合も同じ値であり，温度と標準極の水素分圧のみに依存することが認められた。これらの事から，湿った空気に対して見られる初期の大きな電流変化は内部の極室から水素が取り除かれ，電解質内に電荷担体が再分布されるまでの過渡的な過程に対応するものと考えられる。

一方，印加電圧が高い場合には，電流の時間変化は別の挙動を示す。すなわち，Fig.3(b) に示すように，電流は徐々に増加して一定値をとる形になる。内部の極室に水素が多い場合には，この立ち上がりに停滞がみられ，水素が少ないほど，この停滞時間が短い。このような条件におい

Fig.3 Variations of decay curves of the polarization currents with the extent of humidity in the enclosed air. (a) for relatively low applied potential. (b) for relatively high applied potential.

† 本論文では圧力の単位として $P^{\circ} = 101325$ Pa を用いている。

ては、内部の極室の水素が取り除かれ、電荷担体の再分布に伴って電流が流れ易くなることを示している。この場合にも、得られた定常値は始めの極室内の水素量にかかわらずほぼ同じ値となり、印加電圧が同じであれば、温度と標準極の水素分圧のみに依存することが認められた。

このようにして得られた定常値 I_{ext} を、各温度について、印加電圧の関数として測定した。1073 K における結果を Fig. 4 に示す。標準極の水素分圧はそれぞれの温度について三通り変化させた、その値は図中表示している通りである。電流は温度が高いほど大きく、また、いずれの温度においても標準極の水素分圧が高くなるほど電流は流れ難くなることが認められた。さらに、電流の印加電圧依存性について見れば、電流は低い印加電圧の領域では指数関数的に、高い印加電圧の領域ではほぼ直線的に増加することが認められ、また、高温になるほど直線に近づくことが分かった。

つぎに、同時に測定した測定極側のガスの体積変化について述べる。1123 K において体積変化を測定した例を Fig. 5 に示す。標準極に水蒸気を含んだ空気を流した場合には、内部の体積は印加電圧と標準極の水素分圧に依存して一定の速度で増加してゆくことが認められた。しかし、標準極に Ar を流した場合には、この体積増加は全く観察されなかった。以上の結果と、印加電圧の向きと物質移動の方向が一致することから考えて、この体積の増加は酸素イオンの移動によるものとみなした。

この体積増加を、各標準極の水素分圧ごとに、印加電圧に対してプロットすると Fig. 6 のようになり、いずれの場合にも一定速度でモル数が増加することが認められた。Fig. 6 には 1073 K の場合のみを示したが、他の温度、他の標準極水素分圧についても同じように一定速度でモル数

Fig. 4 Variations of polarization currents with applied voltages and hydrogen potentials of the reference electrode.

Fig. 5 Variations of volume increments of the gas enclosed in the inner electrode compartment with different atmospheres of the reference electrode.

Fig. 6 Variations of rates of oxygen transport with applied voltages and hydrogen potentials of the reference electrode.

が増加することが認められたので、式(1)を用いてこれらを酸素イオン電流 $I_{V_0^-}$ に変換した。その結果の一例を、1073 K について、印加電圧の関数として、Fig. 7 に示した。さらに上で述べた I_{ext} の値から $I_{V_0^-}$ を除いた値を正孔による電流 I_h とみなし、Fig. 8 に 1073 K の場合について、印加電圧の関数として示した。図からも明らかなように、標準極の水素分圧が高いほど小さく、印加電圧の低い領域では印加電圧に対して指数関数的に、印加電圧の高い領域においては印加電圧に対して直線的に増加する。また、

Fig.7 Variations of currents due to oxygen ion with applied voltages and hydrogen potentials of the reference electrode.

Fig.8 Variations of currents due to positive hall with applied voltages and hydrogen potentials of the reference electrode.

$I_{V\ddot{O}}$, $I_{h^{\cdot}}$ ともに温度が高いほど大きく、温度が高いほど直線に近い形で増加することが認められた。

V. 考 察

1. 酸素イオン電流および正孔電流の理論式の導出

ここでは既に述べたように電荷担体を $H_i^{\cdot}$, $h^{\cdot}$, $V\ddot{O}$ として取り扱い、電池 1 に電圧を印加した場合に流れる電流を Choudary と Patterson の方法⁽¹⁶⁾により解析する。ただし、電極における分極は無視できるものとする。一般に、電荷担体 i によって運ばれる電流 I_i は、各々の電気化学

ポテンシャルの濃度勾配に比例する。よって、 $H_i^{\cdot}$, $h^{\cdot}$, $V\ddot{O}$ による電流 $I_{H_i^{\cdot}}$, $I_{h^{\cdot}}$, $I_{V\ddot{O}}$ はそれぞれ、

$$I_{H_i^{\cdot}} = -A(\sigma_{H_i^{\cdot}}/F)(d\eta_{H_i^{\cdot}}/dx) \quad (4)$$

$$I_{V\ddot{O}} = -A(\sigma_{V\ddot{O}}/2F)(d\eta_{V\ddot{O}}/dx) \quad (5)$$

$$I_{h^{\cdot}} = -A(\sigma_{h^{\cdot}}/F)(d\eta_{h^{\cdot}}/dx) \quad (6)$$

ただし、 A は電解質の断面積、 σ_i はおのおのの電気伝導度、 η_i は電気化学ポテンシャルである。ここで、プロトン電流とその他の電流の和との比を r とおく、すなわち、

$$r = \frac{I_{H_i^{\cdot}}}{I_{h^{\cdot}} + I_{V\ddot{O}}} \quad (7)$$

このパラメータ r を用いて各電流を表すことにする。

これら 3 種の電荷担体は電解質の各場所において局所的に次で示される平衡状態にあるとする。

これより、 $\mu_{O_2}^X = \text{const}$ の条件を用いて、

$$d\eta_{H_i^{\cdot}} = d\eta_{e'} + \frac{1}{2}d\mu_{H_2} \quad (11)$$

$$d\eta_{V\ddot{O}} = -\frac{1}{2}d\mu_{O_2} + 2d\eta_{h^{\cdot}} \quad (12)$$

$$d\eta_{e'} = -d\eta_{h^{\cdot}} \quad (13)$$

式(4), (5), (6)を式(7)に代入し式(11), (12), (13)を用いて $d\eta_{H_i^{\cdot}}$, $d\eta_{V\ddot{O}}$, $d\eta_{h^{\cdot}}$ を消去すれば、

$$\frac{d\eta_{e'}}{dx} = -\frac{\sigma_{H_i^{\cdot}}}{2\{r(\sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_{V\ddot{O}}) - \sigma_{H_i^{\cdot}}\}} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} - \frac{r\sigma_{V\ddot{O}}}{4\{r(\sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_{V\ddot{O}}) - \sigma_{H_i^{\cdot}}\}} \frac{d\mu_{O_2}}{dx} \quad (14)$$

しかし本研究の場合、両極の酸素分圧はほぼ同じ条件に保たれているので、第 2 項が無視され、

$$\frac{d\eta_{e'}}{dx} = -\frac{\sigma_{H_i^{\cdot}}}{2\{r(\sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_{V\ddot{O}}) - \sigma_{H_i^{\cdot}}\}} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \quad (15)$$

これを電解質の左端から右端まで積分すると、

$$\eta_{e'}(II) - \eta_{e'}(I) = -\frac{1}{2} \int_{\mu_{H_2}(I)}^{\mu_{H_2}(II)} \frac{\sigma_{H_i^{\cdot}}}{r(\sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_{V\ddot{O}}) - \sigma_{H_i^{\cdot}}} d\mu_{H_2} \quad (16)$$

電解質と電極との異相間平衡より、両極には同種の金属(白金)を用いているので、

$$E_{\text{apply}} = \varphi'' - \varphi' = -\frac{1}{F}(\eta_{e'}(II) - \eta_{e'}(I)) \quad (17)$$

式(16)を式(17)に代入すると印加電圧を水素の化学ポテンシャル差で表す次式が得られる。

$$E_{\text{apply}} = \frac{1}{2F} \int_{\mu_{H_2}(I)}^{\mu_{H_2}(II)} \frac{\sigma_{H_i^{\cdot}}}{r(\sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_{V\ddot{O}}) - \sigma_{H_i^{\cdot}}} d\mu_{H_2} \quad (18)$$

次に、各々の電流について考える。プロトン電流 $I_{H_i^{\cdot}}$ は式(4)に式(11)を代入し、式(15)を用いることにより、水素の化学ポテンシャル差の関数で表され、

$$I_{\text{H}_i} = -\frac{A}{2F} \frac{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) \cdot \sigma_{\text{H}_i}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} \frac{d\mu_{\text{H}_2}}{dx} \quad (19)$$

$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}}$, I_{h^*} についても同様に,

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = -\frac{A}{2F} \frac{\sigma_{\text{H}_i} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} \frac{d\mu_{\text{H}_2}}{dx} \quad (20)$$

$$I_{\text{h}^*} = -\frac{A}{2F} \frac{\sigma_{\text{H}_i} \sigma_{\text{h}^*}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} \frac{d\mu_{\text{H}_2}}{dx} \quad (21)$$

I_{H_i} , $I_{\text{V}\ddot{\text{O}}}$, I_{h^*} は定常電流であるから電解質中どこでも同様である。よって、これらを電解質の左端から右端まで積分すると,

$$I_{\text{H}_i} = -\frac{A}{2FL} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} \frac{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) \sigma_{\text{H}_i}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} d\mu_{\text{H}_2} \quad (22)$$

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = -\frac{A}{2FL} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} \frac{\sigma_{\text{H}_i} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} d\mu_{\text{H}_2} \quad (23)$$

$$I_{\text{h}^*} = -\frac{A}{2FL} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} \frac{\sigma_{\text{H}_i} \sigma_{\text{h}^*}}{r(\sigma_{\text{h}^*} + \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}) - \sigma_{\text{H}_i}} d\mu_{\text{H}_2} \quad (24)$$

ここで, L は電解質の厚さを表す。

式(18)と式(22), (23), (24)が一般的にパラメータ r を介して印加電圧と各種電流の関係を表す式となる。

とくに, 本研究においては右極を水素に関して非可逆としており, 電圧を印荷して十分時間が経つと, $I_{\text{H}_i} = 0$ と考えられる。すなわちこの場合には式(7)より $r = 0$ とおけるので, 式(18), (23), (24)において $r = 0$ とおくと,

$$E_{\text{apply}} = -\frac{1}{2F} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} d\mu_{\text{H}_2} \quad (25)$$

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = \frac{A}{2FL} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}} d\mu_{\text{H}_2} \quad (26)$$

$$I_{\text{h}^*} = \frac{A}{2FL} \int_{\mu_{\text{H}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{H}_2}(\text{II})} \sigma_{\text{h}^*} d\mu_{\text{H}_2} \quad (27)$$

となる。すなわち本研究の条件においては印加電圧 E_{apply} と酸素イオン $I_{\text{V}\ddot{\text{O}}}$, 正孔による電流 I_{h^*} とは, 理論的に, 右極の水素ポテンシャル $\mu_{\text{H}_2}(\text{II})$ を介して式(25), (26), (27)で結ばれることとなる。

2. 電圧電流曲線の理論と実測との比較

つぎに, 簡単な欠陥モデルにしたがって, 上で求めた理論から導かれる電圧電流曲線と実測値との比較を行ない伝導機構について考察する。ここでは次に述べる3つの欠陥モデルについて考える。

(1) 酸素空孔が正孔や侵入型プロトンに比べて圧倒的に優勢とみなされる場合

この場合には, 電気的中性条件より,

$$[\text{V}\ddot{\text{O}}] = \frac{1}{2} [\text{Yb}'_{\text{ce}}] \quad (28)$$

となり, $[\text{V}\ddot{\text{O}}]$ はほぼ定数と考えられる。よって, 式(8), (9)の平衡より $[\text{h}^*]$, $[\text{H}_i]$ について Henry の法則が成立するとすると,

$$[\text{h}^*] \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (29)$$

$$[\text{H}_i] \propto P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (30)$$

一般に電荷担体 i の電気伝導度 σ_i は i の濃度 C_i を用いて,

$$\sigma_i = |Z_i| \cdot F \cdot C_i \cdot u_i \quad (31)$$

と表される。ここで Z_i , u_i はそれぞれ i の価数, 移動度である。移動度が酸素分圧, 水素分圧に依存しないとする, それぞれの伝導度は次のように表される。

$$\sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}^\circ = \text{const} \quad (32)$$

$$\sigma_{\text{h}^*} = \sigma_{\text{h}^*}^\circ \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (33)$$

$$\sigma_{\text{H}_i} = \sigma_{\text{H}_i}^\circ \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (34)$$

ここで, $\sigma_{\text{H}_i}^\circ$, $\sigma_{\text{h}^*}^\circ$ は $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1$ の場合の H_i と h^* の伝導度である。式(33), (34)を式(26), (27)に代入し P_{O_2} を一定とみなして積分を実行すると,

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = \frac{ART}{2FL} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}^\circ \cdot \ln \frac{P_{\text{H}_2}(\text{II})}{P_{\text{H}_2}(\text{I})} \quad (35)$$

$$I_{\text{h}^*} = \frac{ART}{2FL} \sigma_{\text{h}^*}^\circ \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot \ln \frac{P_{\text{H}_2}(\text{II})}{P_{\text{H}_2}(\text{I})} \quad (36)$$

となり, 式(25)を用いると,

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = \frac{A}{L} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}^\circ \cdot E_{\text{apply}} \quad (37)$$

$$I_{\text{h}^*} = \frac{A}{L} \sigma_{\text{h}^*}^\circ \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot E_{\text{apply}} \quad (38)$$

すなわち, 電圧電流曲線は直線関係となり, また, 酸素イオン電流, 正孔電流とも標準極の水素分圧には依存しない結果となる。これは観察された結果とは一致しない。すなわちこのような欠陥モデルはこの電解質にたいしては適合しないものと考えられる。

(2) 侵入型プロトンが酸素空孔, 正孔に対して圧倒的に優勢である場合

このモデルは先に西野, 永田, 後藤ら⁽¹⁷⁾によって提案されたものである。電解質中に H_i が大量にとけ込み電気的中性条件は殆どプロトンによって保たれているとする, すなわち,

$$[\text{H}_i] = [\text{Yb}'_{\text{ce}}] \quad (39)$$

この時, 前と同様に $[\text{V}\ddot{\text{O}}]$, $[\text{h}^*]$ に関して Henry の法則が成立すると仮定すると, 式(8), (9)より,

$$[\text{V}\ddot{\text{O}}] \propto P_{\text{H}_2}^{-1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (40)$$

$$[\text{h}^*] \propto P_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (41)$$

となる。さらに移動度が水素分圧, 酸素分圧に依存しないとする,

$$\sigma_{\text{H}_i} = \sigma_{\text{H}_i}^\circ = \text{const} \quad (42)$$

$$\sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}^\circ \cdot P_{\text{H}_2}^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (43)$$

$$\sigma_{\text{h}^*} = \sigma_{\text{h}^*}^\circ \cdot P_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (44)$$

式(43), (44)を式(26), (27)に代入し P_{O_2} を一定とみなして積分を実行すると,

$$I_{\text{V}\ddot{\text{O}}} = -\frac{ART}{2FL} \sigma_{\text{V}\ddot{\text{O}}}^\circ \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2} \cdot P_{\text{H}_2}(\text{I})^{-1} \left\{ \left(\frac{P_{\text{H}_2}(\text{II})}{P_{\text{H}_2}(\text{I})} \right)^{-1} - 1 \right\} \quad (45)$$

$$I_{\text{h}^*} = -\frac{ART}{2FL} \sigma_{\text{h}^*}^\circ \cdot P_{\text{H}_2}(\text{I})^{-1/2} \left\{ \left(\frac{P_{\text{H}_2}(\text{II})}{P_{\text{H}_2}(\text{I})} \right)^{-1/2} - 1 \right\} \quad (46)$$

さらに, 式(25)を用いると,

$$I_{V\ddot{O}} = -\frac{ART}{2FL} \sigma_{V\ddot{O}}^{\circ} P_{O_2}^{-1/2} P_{H_2}(I)^{-1} \left\{ \exp\left(\frac{2F \cdot E_{\text{apply}}}{RT}\right) - 1 \right\} \quad (47)$$

$$I_{h^{\cdot}} = -\frac{ART}{2FL} \sigma_{h^{\cdot}}^{\circ} P_{H_2}(I)^{-1/2} \left\{ \exp\left(\frac{F E_{\text{apply}}}{RT}\right) - 1 \right\} \quad (48)$$

となる。この場合には酸素イオン電流、正孔電流はそれぞれ標準極の水素分圧、水素分圧の平方根に反比例し、かつ印加電圧に対して指数関数的に増加することが分かる。これは実測された結果と比較的良好一致を示す。そこで測定された $I_{V\ddot{O}}$ と $I_{h^{\cdot}}$ をそれぞれ $\exp(2EF/RT)-1$, $\exp(EF/RT)-1$ の関数としてプロットした。1073 K の結果は Fig. 9 に示す。この欠陥モデルが適合する場合にはこれらの間には直線関係が認められるはずであるが、図に見られるように、 $I_{V\ddot{O}}$, $I_{h^{\cdot}}$ とともに、上に凸の曲線となった。図には 1073 K の結果のみを示したが、他の温度についてもほぼ同じ形状の曲線となった。このことから、この様な欠陥モデルもこの電解質にたいしては必ずしも適切ではないことが明らかとなった。

Fig.9 Plots of observed currents due to oxygen ion and positive hole as a function of the exponentials of the applied voltages.

(3) 侵入型プロトン、酸素空孔のどちらも圧倒的に優勢とみせない場合

以上の考察の結果、この電解質においては、酸素空孔、侵入型プロトンとも圧倒的に優勢であると見なすことはできず、雰囲気条件にたいして化学平衡と電気的中性条件により優勢な電荷担体が定まるものと考えられる。この考え方に従い、以下に実験結果を解析する。

まず、この場合には電気的中性条件は次式で表される。

$$[Yb_{ce}'] = 2[V\ddot{O}] + [h^{\cdot}] + [H_i^{\cdot}] \quad (49)$$

電荷担体 $H_i^{\cdot}$, $V\ddot{O}$, $h^{\cdot}$ はこの束縛条件の下に式(8), (9)で示される平衡条件にあるとする。いま、これら欠陥の活量が濃度に比例すると仮定すると、平衡関係より、

$$\frac{[H_i^{\cdot}]}{P_{H_2}^{1/2} \cdot [h^{\cdot}]} = K_1 \quad (50)$$

$$\frac{[V\ddot{O}'] P_{O_2}^{1/2}}{[h^{\cdot}]^2} = K_2 \quad (51)$$

ここで、定数 K は活量係数と平衡定数からなる定数で、温度のみの関数である。式(49), (50), (51)を連立させて $h^{\cdot}$, $V\ddot{O}$ について解くと、

$$[h^{\cdot}] = \frac{-P_{O_2}^{1/2}(K_1 P_{H_2}^{1/2} + 1) + \{P_{O_2}(K_1 P_{H_2}^{1/2} + 1)^2 + 8K_2 P_{O_2}^{1/2} [Yb_{ce}']\}^{1/2}}{4K_2} \quad (52)$$

$$[V\ddot{O}] = K_2 P_{O_2}^{1/2} [h^{\cdot}]^2 \quad (53)$$

また、式(31)より、

$$\sigma_{h^{\cdot}} = F \cdot u_{h^{\cdot}} \cdot [h^{\cdot}] \quad (54)$$

$$\sigma_{V\ddot{O}} = 2F u_{V\ddot{O}} [V\ddot{O}] \quad (55)$$

この電導度から式(26), (27)を用いて実験データを説明するためには、 K_1 , K_2 のほかに、それぞれの移動度 $u_{V\ddot{O}}$, $u_{h^{\cdot}}$ の値が必要となる。これらの値は知られていないので、ここでは、実験値に最もフィットするようにこれらを決定し、それにより求められた理論曲線と実験値の一致の程度から、このモデルの妥当性を検討する。

定数の決定は、他の酸化物固体電解質に見られる値を参考にして、試行錯誤的に行った。その結果、Table 1 に示した定数を用いた場合に、各温度において良いフィッティングができることが明らかとなった。1073 K の例を酸素空孔について Fig.10 に、正孔について Fig.11 にそれぞれ示す。図中の曲線は Table 1 のパラメータを用い、式

Table 1 Values of equilibrium constants and carrier mobilities determined from curve fittings.

Temp./K	Equilibrium Const.		Mobility/cm ² s ⁻¹ V ⁻¹		
	K_1	K_2	$u_{h^{\cdot}}$	$u_{V\ddot{O}}$	$u_{H_i^{\cdot}}$
973	4.5·10 ⁹	2.0·10 ⁸	3.8·10 ⁻²	1.3·10 ⁻⁵	2.2·10 ⁻⁵
1023	8.8·10 ⁸	6.6·10 ⁷	3.5·10 ⁻²	2.5·10 ⁻⁵	2.8·10 ⁻⁵
1073	2.0·10 ⁸	3.2·10 ⁷	3.2·10 ⁻²	4.0·10 ⁻⁵	3.6·10 ⁻⁵
1123	4.4·10 ⁷	1.5·10 ⁷	2.9·10 ⁻²	5.9·10 ⁻⁵	4.3·10 ⁻⁵

Fig.10 Comparison between the measured and the theoretically calculated oxygen ion currents.

Fig.11 Comparison between the measured and the theoretically calculated positive hall currents.

(52), (53), (54), (55)より各電荷担体の部分電導度を求め、これらを式(25), (26), (27)に代入することにより求めた理論曲線である。図から分かるように、このモデルでは、電流の電圧依存性、電流の標準極水素分圧依存性とも良好に説明できることが明らかとなった。また、Table 1の各パラメータはそれぞれ合理的な温度依存性を持つように設定しているが、1073 K以外のそれぞれの温度についても理論値と実験値との間に同様な一致がみられた。これらの事実から、このモデルがほぼ正確に伝導機構を表しているものと考えられる。

3. 正孔と酸素空孔の輸率とその水素分圧および温度依存性

以上のように、3種の電荷担体の濃度を、電気的中性条件と平衡条件とから、厳密に取り扱う考え方で、実験値が説明できることが明らかとなった。Table 1の定数の正確な値については、直接的な測定から、さらに検討を必要とするところであるが、ここでは、これらの定数を用いて酸素空孔と正孔の部分電導度を求め、それぞれの輸率の概略値を求めることにする。

Fig.12に、1073 Kについて、この様にして求めた正孔と酸素空孔の空气中 ($P_{\text{O}_2}/P^* = 0.21$)における部分電導度を水素分圧の関数で示した。

図にはプロトンの部分電導度も含めたが、これは前報の起電力測定の結果を用いて同様なフィッティング操作で決定したプロトンの移動度から計算したものである。その移動度の値もTable 1に示しているが、フィッティングの詳細については次報に報告する予定である。

図から分かるように、プロトンの部分電導度は水素分圧の増加とともに増大し、正孔と酸素空孔の部分電導度は減少する。

つぎに、これらの部分電導度の値から決定した空气中における正孔、酸素空孔、およびプロトンの輸率の水素分圧依存性を1073 KについてFig.13に示す。水素分圧の上昇とともにプロトンの輸率が上昇し正孔および酸素空孔の輸率は減少する。1073 Kの温度において、通常の水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P^* = 0.0001 \sim 1$)を含む空气中では、正孔の輸率は約0.1~0.7、酸素空孔の輸率は約0.01~0.2の範囲

Fig.12 Hydrogen partial pressure dependance of evaluated partial conductivities in the electrolyte equilibrated with air containing water vapor at 1073 K.

Fig.13 Hydrogen partial pressure dependence of evaluated transport numbers in the electrolyte equilibrated with air containing water vapor at 1073 K.

Fig.14 Temperature dependence of evaluated transport numbers in the electrolyte equilibrated with air containing 1% water vapor.

で水素分圧の大きさによって変化することが分かる。

また、1%の水蒸気($P_{H_2O}/P^*=0.01$)を含む空気中における輸率の温度依存性を Fig.14 に示す。図から明らかなように、温度の上昇とともにプロトンの輸率は減少し、正孔と酸素空孔の輸率は増加する。973 K~1123 K の温度範囲では、正孔の輸率は約 0.2~0.6、酸素空孔の輸率は約 0.01~0.15 の範囲で温度によって変化する。その増加の程度は酸素空孔のほうが著しく、より高温においては酸素空

孔による電導が優勢になるものと考えられる。

これらの値は Table 1 のパラメータを用いて計算したものであり、回帰に伴う多少の誤差が含まれている可能性があるが、この電解質の電導機構の概要は正しく表されているものと思われる。なお、同じパラメータにより、既報の濃淡電池の起電力値も合理的に説明できるが、その詳細については次報に報告する。

VI. 結 論

$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ を電解質として多孔質白金層を電極としたガス濃淡電池を直流分極することによりプロトンの動きをブロックして酸素イオンと正孔による電流を測定し次のような結論を得た。

(1) この電解質では、水蒸気を含む空気雰囲気において、1073 K で約 $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5} S \cdot m^{-1}$ 程度の酸素イオンによる部分伝導度が測定された。これは酸素空孔の存在によるものと考えられる。

(2) 両極の酸素分圧をほぼ空気のそれと同じ値にし、一方の極を水素に関して非可逆な極として直流分極し、プロトンをブロックして測定した酸素イオン電流並びに正孔電流は、ともに可逆極の水素分圧が大きいほど小さく、印加電圧の増加に対して、印加電圧の低い領域では指数関数的に、高い領域では直線的に増加することが認められた。

(3) これらの結果は侵入型プロトン、正孔、酸素空孔の電荷担体のうちどれかが圧倒的に多いとする考え方では説明できないが、温度と雰囲気の状態に対して化学平衡と電気的中性条件により優勢な電荷担体が定まるとすれば合理的に説明できる。

(4) このような考え方に従い、水蒸気を含む空気雰囲気中で正孔と酸素空孔の輸率を評価したところ、これらの輸率は水蒸気分圧の上昇とともに減少するが、1%の水蒸気を含む空気においては、973~1123 K の温度変化に対して、正孔の輸率は 0.2~0.6、酸素空孔の輸率は 0.01~0.15 の範囲で変化し、ともに温度の上昇とともに増加することが認められた。

文 献

- (1) 岩原弘育, 江坂享男, 沖野貴司, 宮沢洋明: 第 20 回電池討論会(名古屋)予稿集, (1979), 127; H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda: Solid State Ionics, 3/4(1981), 359.
- (2) H. Iwahara, H. Uchida and N. Maeda: J. Power Sources, 7(1982), 293.
- (3) H. Iwahara, H. Uchida and T. Esaka: Prog. Batteries and Solar Cells, 4(1982), 279.
- (4) H. Uchida, N. Maeda and H. Iwahara: J. Appl. Electrochem., 12(1982), 645.
- (5) H. Iwahara, H. Uchida and J. Kondo: J. Appl. Electrochem., 13(1983), 365.

- (6) 岩原弘育, 内田裕之, 田中伸一郎: 電気化学, 51 (1983), 187.
- (7) H.Iwahara and H.Uchida: *Proc. Intern. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, (1983), 227.
- (8) H.Iwahara, H.Uchida and N.Maeda: *Solid State Ionics*, 11(1983), 109.
- (9) H.Iwahara, H.Uchida and S.Tanaka: *Solid State Ionics*, 9(1983), 1021.
- (10) H.Uchida, S.Tanaka and H.Iwahara: *J. Appl. Electrochem.*, 15(1985), 93.
- (11) H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida and K.Ogaki: *Solid State Ionics*, 18/19(1986), 1003.
- (12) 武津典彦, 山下晃市, 大橋照男, 岩原弘育: 日本金属学会誌, 51(1987), 848.
- (13) H.Uchida, N.Maeda and H.Iwahara: *Solid State Ionics*, 11(1983), 117.
- (14) I.Barin and O.Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, N. Y., (1973), 316, 384; I. Barin, O. Knacke and O.Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Supplement, Springer-Verlag, N.Y., (1977), 295.
- (15) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, (1979), p.362.
- (16) N.S.Choudary and J.W.Patterson: *J. Electrochem. Soc.*, 117(1970), 1398.
- (17) 西野 真, 永田和宏, 後藤和弘: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), 164; K.Nagata, M.Nishino and K.S.Goto: *J. Electrochem. Soc.*, 134(1987), 1850.