

(723) MgOで安定化したジルコニア系固体電解質の電子および正孔伝導性パラメータ

千葉工業大学金属工学科○雀部 実

学生 狩谷 佳孝、菊田 英司

1. 緒言 筆者等は先に、固体電解質を汚染させずに電子および正孔伝導性パラメータを測定する方法を考案し、CaOで安定化したジルコニア系固体電解質についての測定を報告した¹⁾。本研究は同様の測定方法を用いて、MgOで安定化したジルコニア系固体電解質の電子および正孔伝導性パラメータを求めることを目的とする。

2. 方法 固体電解質の全電気伝導度 σ_T と、イオン、電子および正孔のそれぞれの部分伝導度、 $\sigma_{ion}, \sigma_e, \sigma_h$ との関係は、一般に、

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h = \sigma_{ion} + \sigma_e^c P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^c P_{O_2}^{1/4} \quad (1)$$

として記述される。ここで、 P_{O_2} は雰囲気酸素分圧、 σ_e^c および σ_h^c は、 $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ におけるそれぞれの部分伝導度である。電子伝導パラメータ Pe' および正孔伝導パラメータ Ph' はそれぞれ $\sigma_e = \sigma_{ion}$ および $\sigma_h = \sigma_{ion}$ と与える酸素分圧と定義されているので、部分伝導度と P_{O_2} の関係を測定すれば、求めることができる。用いた試料は外径6mm、内径4mm、長さ35mmの市販の一端閉管の $ZrO_2 \cdot 9 \text{ mol\% MgO}$ である。

3. 結果 σ_T と $P_{O_2}^{-1/4}$ の関係を Fig. 1 (a) に、 σ_T と $P_{O_2}^{1/4}$ との関係を Fig. 1 (b) に示した。測定結果が (1) 式を満足しているならば、Fig. 1 (a) の直線の傾きから σ_e^c が、Fig. 1 (b) のそれから σ_h^c が、またそれぞれの図の切片から σ_{ion} が求まる。この σ_{ion} の値は Fig. 1 (a) から求めた値と Fig. 1 (b) から求めた値が等しくなるはずである。ところが、Fig. 1 の両図に見られるように、この2つの値は等しくならなかった。そこで、固体電解質には、酸素分圧に依存しない電子または正孔伝導がある、と仮定して (2) 式を導入した。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_I + \sigma_e^c P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^c P_{O_2}^{1/4} \quad (2)$$

ここで、 σ_I は酸素分圧に依存しない電子または正孔伝導度であり、これが電子伝導により決まるときには、Fig. 1 (a) 上ではプラスに Fig. 1 (b) 上ではマイナスとして扱われ、正孔伝導であるばあいには、それぞれその逆として扱われる。このようにすると、Fig. 1 (a) と Fig. 1 (b) の縦軸の切片の平均値が σ_{ion} となる。

(2) 式を用いて求めた Pe' および Ph' を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。測定結果は2本の固体電解質についてはほとんど同一の値となったが、 Pe' は従来報告されている本報告に用いた試料に近い組成のものデータより小さい値として求められた。 Ph' については比較するデータは見当らなかった。

4. 結論 電子伝導性パラメータおよび正孔伝導性パラメータは、電解質個々によって異なる可能性があるので、正確な酸素の活量を測定するためには、これらのパラメータを予め実測してある固体電解質を使用すべきである。

本研究に用いた試料のパラメータの温度依存性は次の通りである。

$$\log Pe' = 5.85 - 44.1 \times 10^{-4} (1/T)$$

$$\log Ph' = -23.5 + 40.5 \times 10^{-4} (1/T)$$

文献 1) 長塚、柏谷、雀部：鉄と鋼；71(1985)P. S1591

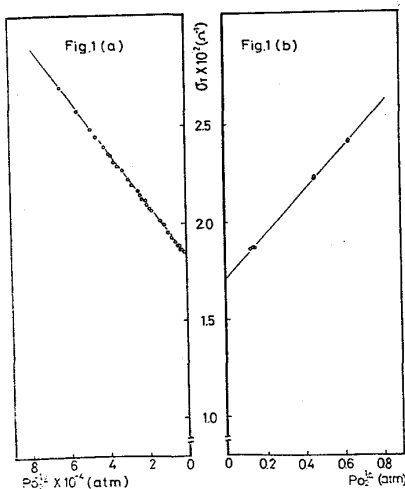


Fig.1 Relationships between $-1/4$ th as well as $1/4$ th powers of oxygen partial pressure and overall electric conductivity.

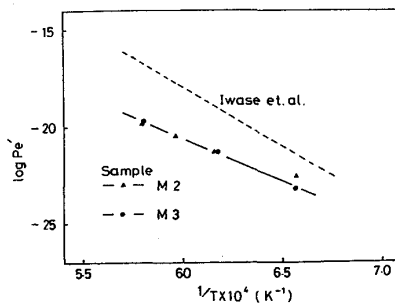


Fig.2 Relationship between logarithm of electron partial conductivity parameters and reciprocal temperature.

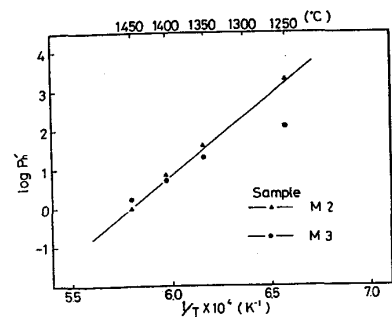


Fig.3 Relationship between logarithm of positive hole partial conductivity parameters and reciprocal temperature.