

# 安定化ジルコニア固体電解質における電極過電圧理論と諸問題への応用

小林 清\*

## 1. はじめに

固体電解質におけるイオン輸送現象論は Wagner 理論として知られている<sup>(1)</sup>。Wagner 理論は金属表面における高温酸化皮膜成長、固体電解質を用いた電池の起電力、イオンブロッキング法による電子伝導度測定、化学電池の理想発電特性など多岐の現象を説明できる<sup>(2)</sup>。後に Wagner 理論は古典不可逆熱力学と整合する理論であると指摘された<sup>(3)</sup>。これは欠陥化学とイオン輸送現象論が熱力学によってつながる重要な意味を持つ。

より俯瞰的な視点として熱力学から固体電解質に関わる現象とその理論を見直すと図1のような関係にあり、電極過電圧が熱力学問題として組み込まれていないことに気付く。この問題は Kleitz により何度も提起されていた<sup>(4)(5)</sup>。しかし

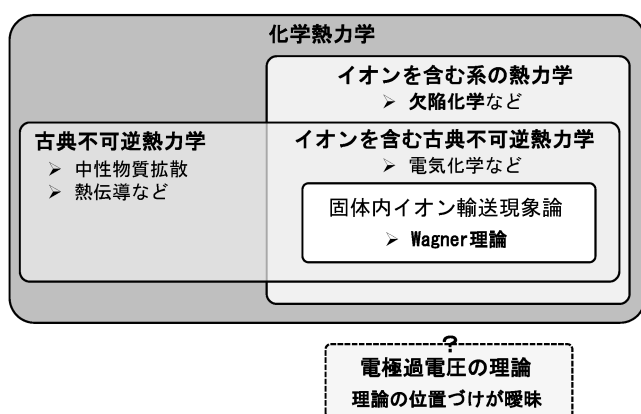


図1 固体電気化学に関わる理論間関係。

この提起に共感した研究者は少なかったようだ。固体電解質を用いても電気化学現象であれば液体系の電極過電圧理論を援用して問題ないとの考えが主流だったのだろう<sup>(6)</sup>。しかし絶対反応速度論の研究進歩により電気化学で用いられている電極過電圧モデル描像の正しさが揺らぎつつある<sup>(7)</sup>。固体電解質を用いるシステムは蓄電池など次世代エネルギー転換を実現化する主役と期待され、電極過電圧はその性能を左右するにも関わらず理論は曖昧なまま放置されているのだ。

Kleitz の研究を調べていくと固体電解質における電極過電圧への問題意識はイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の黒色化現象から生まれたことがわかる<sup>(8)</sup>。YSZ の黒色化問題は後に、巧妙に設計された環境下における実験によって説明された<sup>(9)</sup>。しかし、この測定環境は Kleitz が問題にした黒色化を生じる環境とは大きく異なるものであった。加えて近年そのような人為的な測定環境を構築していないにも関わらず黒色化が生じる現象、すなわちフラッシュ処理・焼結における黒色化現象により YSZ の黒色化問題が再来したのだ<sup>(10)</sup>。本稿では熱力学から Wagner 理論を再考し、更にそれらと整合する過電圧理論へ展開する。それらを基に YSZ の黒色化機構、伝導度測定問題等を説明する。

## 2. イオン結晶の熱力学

固体電解質のイオン輸送理論と電極過電圧理論を結合できる体系に組み込むためにはイオン結晶の熱力学を考える必要がある。Gibbs が重力効果を考慮した熱力学的内部エネルギー式を与えた方法<sup>(11)</sup>を応用してイオン結晶における内部エネルギー式を考える。イオン結晶性固体の熱力学的内部エネルギー( $U$ )は構成要素に電荷を持つ原子・分子(イオン)を含

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構；主幹研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)  
Theory of Electrode Overvoltage for Stabilized Zirconia Solid Electrolyte and Its Application to Several Topics; Kiyoshi Kobayashi (Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: electrode overvoltage, classical irreversible thermodynamics, Wagner theory, flash sintering, blackening of stabilized zirconia, 4-terminal impedance  
2022年1月17日受理[doi:10.2320/materia.61.210]

むため、静電ポテンシャル項を含む下記関係で与えなければならぬ<sup>(1)(2)(12)</sup>。

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq \quad (1)$$

$T, S, p, V$ は絶対温度、エントロピー、全圧力、体積を示す。 $\mu_i$ と $n_i$ はイオンを含む系の構成化学種の真性化学ポテンシャル<sup>(11)</sup>およびそのモル濃度、 $\phi$ は系の静電ポテンシャル、 $q$ は電荷量を示す。イオンは固有の電荷を持つ粒子であることを表記すると下記関係が拘束条件として与えられる。

$$q_i = z_i F n_i \quad (2)$$

ここで $q_i, z_i$ は構成種 $i$ の部分電荷および価数、 $F$ はファラデー定数である。この関係を用いると内部エネルギー式は下記にまとめられる。

$$dU = TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i \quad (3)$$

加えて電気的中性条件として下記が成立する。

$$\sum_i z_i n_i = 0 \quad (4)$$

式(3)中の $\mu_i + z_i F \phi$ 項で $z_i \neq 0$ 、すなわちイオンによる項を電気化学ポテンシャル( $\tilde{\mu}_i$ )と表記する。電気化学ポテンシャルとは「電荷を持つ粒子」をポテンシャル形式で表現したものとなる。式(3)では正負イオンの反応により生成する中和物も含める。このように表記した式(3)からGibbsエネルギー関数に変換、式(4)を加え、さらに完全結晶を標準状態に設定した化学熱力学が欠陥化学なのである<sup>(2)(13)</sup>。加えて式(3)、(4)を基礎とする熱力学を古典不可逆熱力学に拡張した輸送理論がWagner理論と等価なのだ。

### 3. 古典不可逆系の考え方とWagner理論の関係

古典不可逆熱力学では局所平衡仮説の成立を基礎に据える<sup>(14)</sup>。局所平衡仮説では、マクロには非平衡にある系を仮想的に小さなセルに分割、その集合体であると考え、そして、それぞれのセル内部状態は密度に対して平衡熱力学の法則が成り立つとする。この仮説は熱伝導や拡散の現象論において暗黙に用いられている<sup>(12)</sup>。

2つの平衡状態にあるセル1とセル2を考える。これらのセルに含まれる中性 $j$ 種濃度をそれぞれ $n_{j1}, n_{j2}$ とする。またセル1, 2中の $j$ 種化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_{j1}, \mu_{j2}$ とする。さらに $j$ 種はセル1と2を自由に往来できるとすると、式(3)から $j$ 種は $\mu_{j1}$ と $\mu_{j2}$ が等しくなるようセル間を移動する。この移動過程について、それぞれのセル重心間距離と移動時間を導入、さらに距離の微小極限と定常状態を考えると熱力学的なFickの拡散関係が導出される。

$$j_j = -D_j \nabla \mu_j \quad (5)$$

ここで $j_j, D_j$ は $j$ 種のフラックスおよび拡散係数で、 $\nabla$ は勾配演算子である。拡散は古典不可逆熱力学の一現象である<sup>(12)</sup>。

この関係をイオンに対して拡張する。 $j_j$ はFickの第一法則式と荷電粒子の伝導式の和で与えられるとすると

$$j_j = -z_j F D_j \nabla n_j + |z_j| n_j m_j F \nabla(-\phi) \quad (6)$$

で与えられる。ここで $z_j, n_j, m_j$ はイオン種( $j$ )の電荷、キャ

リア濃度、移動度を示す。 $F, \phi$ はそれぞれファラデー定数、静電ポテンシャルを示す。 $| |$ は絶対値を示す。イオンの化学ポテンシャルが理想溶液における中性化学種と同様の形式で与えられるとすると式(6)は下記に変形できる。

$$j_j = -\frac{z_j F D_j n_j}{RT} \nabla \mu_j + |z_j| n_j m_j F \nabla(-\phi) \quad (7)$$

$R$ と $T$ は気体定数と絶対温度である。ここで式(3)に立ち返ると $j_j$ の駆動力は $-\nabla(\mu_j + z_j F \phi)$ であることが要請される。式(7)に対して駆動力の要請を満たす関係を求めるとNernst-Einsteinの関係が必要になる。

$$\frac{z_j^2}{|z_j|} F \frac{D_j}{RT} = \frac{|z_j| F D_j}{RT} = m_j \quad (8)$$

この関係を式(7)に代入し、拡散係数を移動度に変換すると下記関係が得られる。

$$j_j = \frac{|z_j| F n_j m_j}{z_j F} (-\nabla \tilde{\mu}_i) \quad (9)$$

$|z_j| F n_j m_j$ は定義によりイオン伝導度( $\sigma_j$ )であるから

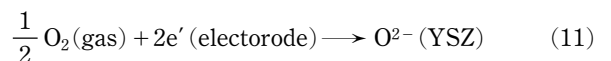
$$j_j = \frac{\sigma_j}{z_j F} (-\nabla \tilde{\mu}_i) \quad (10)$$

となりWagner理論の基本になるイオン電流密度式を求めることができる<sup>(1)</sup>。Wagner理論とは、荷電粒子の電流密度式、外部電流の関係、局所平衡、対象系周囲の熱力学状態を組み合わせる様々な状況下での物質・電荷輸送関係を定式化した物理化学現象を表現するものである。また古典不可逆熱力学から式(5)と(10)は不可逆系定常状態におけるエントロピー生成速度と関係するのである<sup>(12)</sup>。

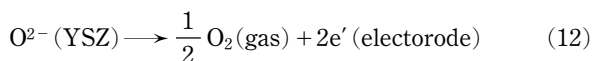
### 4. Kleitzによる電極過電圧問題の提起

Kleitzが提起した電極過電圧の理論問題とは、単純に言えば過電圧そのもの、あるいは電解質/電極界面において印加電圧により中性化学ポテンシャルが変化する物理的因果律が不明という問題である<sup>(4)(5)</sup>。電極過電圧は直流過渡応答信号または交流応答測定によって分離できるが、これは全印加電圧から固体電解質のオーム損を差し引いた値を電極過電圧に割り当てるという意味に過ぎない。電極過電圧式は測定された電極過電圧と電流の関係を示すものであり、電極過電圧の理論を与える関係式ではない。これでは固体電解質に電圧を印加しても、全印加電圧に対して電極過電圧にどれだけ分配されるかという規則はわからない。

さらに解釈を困難にしたのはYSZの黒色化だった。YSZに電極を取り付けて高温下の大気中で直流電圧を印加するとマイナス極側からプラス極に向けてYSZ内部で黒色化が進行する。黒色化は強還元による色中心によることは別の実験で確認された<sup>(8)</sup>。電極反応を考えると、それぞれの電極における反応式は書いても総反応は何も残らない。なぜならマイナス極の電極反応は



プラス極における電極反応は



となる。これらは反応の向きが異なるのみであり総反応は消失する。電圧を印加すると YSZ の還元が生じると単純に現象を結びつけてしまうと、電圧は中性酸素ポテンシャルを変化させる能力があることになる。これは熱力学、電磁気学、電気化学のいずれを用いても理論で説明できない。

酸化物イオン伝導体/金属電極/気相が共存する界面を三相界面という。酸化物イオン伝導体の電極過電圧理論において、三相界面の酸素ポテンシャルが変化するモデルは既に存在すると考える読者もいるだろう。モデルとして電極過電圧と三相界面酸素ポテンシャル変化を結びつけているものは柳田ら<sup>(15)</sup>、水崎ら<sup>(16)</sup>のモデル等がある。これらのモデルに共通するのは酸化物イオン電流が流れている場合、三相界面の酸素ポテンシャルが変化していることを前提に理論が構築されていることだ。三相界面酸素ポテンシャルが変化しているとする理由は実験結果によるもので理論からの帰結ではない。したがって Kleitz が問うた三相界面の酸素ポテンシャルが変化する理由については何も触れていない。つまり Kleitz の問いに対する解にならないのだ。

Kleitz の過電圧問題提起では固体電解質/電極界面におけるポテンシャル接続関係に関する重要な指摘にも注目すべきだろう<sup>(5)</sup>。固体電解質は電子構造上ワイドギャップ半導体であり自由電子が存在する。したがって固体電解質/電極界面で自由電子の電気化学ポテンシャル平衡が成立しうる。さらに欠陥化学で扱うように周囲雰囲気との平衡も成立しうる。これら界面平衡が成立すると固体電解質/電極界面で明確なポテンシャル接続関係が与えられるのだ。一方、液体電解質系における電極過電圧理論は確率過程を組み込んだ速度論であり、電解質/電極間のポテンシャル接続が曖昧あるいは存在しない。このような物理的違いを鑑みず、液体電解質系における過電圧理論を固体電解質系へ援用したことを Kleitz は批判したのだ。

## 5. 既存の電極過電圧モデルと固体電解質系適用への問題点

電極過電圧の関係式ならば Butler-Volmer 式を思い浮かべる読者もいるだろう。Butler<sup>(17)</sup>と Volmer<sup>(18)</sup>の原著論文を読むと、現代の電気化学教科書にある説明<sup>(6)</sup>と少し異なることに気付く。Butler と Volmer は溶液系電解質における電極反応の進行そのものに確率過程が存在するモデルを提唱したのみだ。

現在、一般的になっている確率過程が反応座標系におけるポテンシャル障壁に依存するモデルは Eyring の絶対反応速度論による<sup>(19)</sup>。この理論は電極反応そのものが律速過程にあるモデルである。電極反応そのものが律速過程にある場合、三相界面の酸素ポテンシャルは変化しない。加えて絶対反応速度論では熱力学における詳細釣り合いの原理不成立が要求されることも指摘され、電流遮断直後の残留電圧が

Nernst 式に従った酸素ポテンシャル差で与えられる根拠をも失う。これらは固体電解質、特に酸化物イオン伝導体の電極過電圧に関する実験結果や解釈と整合性を保てないのだ。

固体高分子型燃料電池の電極過電圧について化学動力学からの議論もある<sup>(20)</sup>。Marcus 理論によるものだが導出されるのは Butler-Volmer 式と等価であり、その内容も Eyring による解釈と大きな違いはない。

酸化物イオン伝導体の場合、三相界面の酸素ポテンシャルを Nernst 式で与え、反応速度論と組み合わせると形式的に Butler-Volmer 式と等価な関係を導出できることも指摘されている<sup>(21)</sup>。しかし三相界面の酸素ポテンシャル変化を与える物理的原因に触れていないことに変わりはない。

電極過電圧要因の異なるモデルとして固体電解質/電極界面近傍における電解質内部に生成した電気二重層モデルを考える研究者もいるだろう<sup>(22)</sup>。しかし電気二重層モデルの数理を検証すると電気化学ポテンシャルの拘束が外されており、イオンの真性化学ポテンシャルと静電ポテンシャルを個別に変動させている<sup>(23)(24)</sup>。これは電気二重層内部の状態がイオン結晶の熱力学で記述できないことを意味する。電気二重層の状態を表す物理法則がイオン結晶バルク部、気相、電極と大きく異なるのであれば電気二重層が正しく周囲の熱力学情報を伝達する保証を失い、様々な現象が Wagner 理論で説明できたことと齟齬が生じる。電気二重層問題については Guggenheim の論文においても迂遠に指摘されている<sup>(25)</sup>。

## 6. 不可逆系熱力学に基づいた電極過電圧モデル

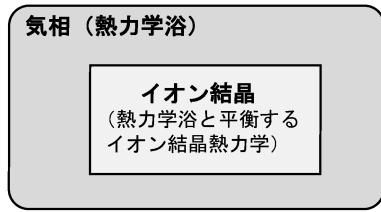
### (1) 系の設定

Wagner 理論と不可逆系熱力学の整合性を考慮すると電極過電圧理論も熱力学およびその拡張である古典不可逆熱力学に基づいて構築するのが自然である。なぜなら電気化学信号は両電極で生じる総反応の化学熱力学量と相関するためだ。

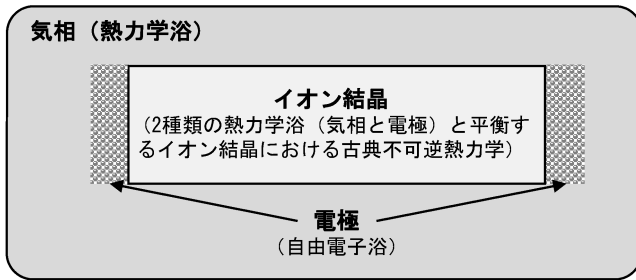
熱力学を基に理論を考える場合、対象にする系を適切に設定する必要がある。欠陥化学はイオン結晶を対象とする熱力学系、イオン結晶を取り囲む周囲を熱力学浴と設定する(図 2(a))。Wagner 理論も基本は同じだが電極が付いている場合は電極を自由電子の熱力学浴と扱う(図 2(b))。固体電解質はワイドギャップ半導体であり内部に自由電子が共存する。したがって電極/電解質界面では自由電子の電気化学ポテンシャル平衡が成立する。この関係は液体系電気化学では存在しない関係である。自由電子の平衡に加え、欠陥化学でも導入される三相界面における気相との平衡、三相界面から離れた位置における気相の化学ポテンシャルが三相界面における化学ポテンシャルと異なる可能性が高いことを考慮すると、扱うべき対象系は電解質、多孔質電極および多孔質電極内の気相から構成される不均質系となる。さらにその周囲の雰囲気も熱力学浴とすれば良い(図 2(c))。

図 2(b)で示した固体電解質と自由電子浴としての電極のみを対象系と設定し、Wagner 理論を適用した論文は複数存在する<sup>(26)(27)</sup>。これらの理論では電極過電圧あるいは三相界

(a) 欠陥化学における熱力学系の設定



(b) 従来のWagner理論における熱力学系の設定



(c) 電極過電圧モデルにおける熱力学系の設定

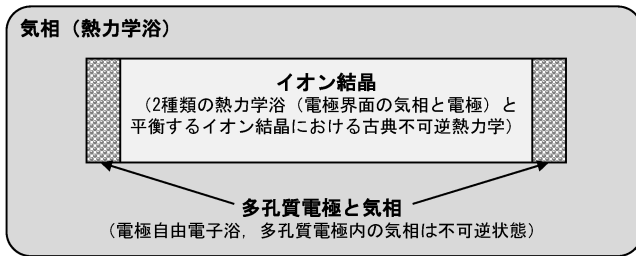


図2 (a) 欠陥化学, (b) 従来の Wagner 理論, (c) 古典不可逆熱力学に基づく電極過電圧モデルにおける熱力学系の設定.

面における酸素ポテンシャル変化を求めることはできない。理論的に三相界面の酸素ポテンシャル値を規定してから電解質内部の酸素ポテンシャル分布等が計算できる、という構造になっているためだ。この帰結と対象系の取り方を考えると過電圧発生原因は電解質外部にあると考えられる。なぜなら電解質内部にあるならば固体電解質のみを対象系にしたWagner理論のみで現れなくてはならないためだ。

## (2) YSZにおける電極過電圧モデルの定式化<sup>(28)</sup>

著者はYSZの電極過電圧モデルを構築するに当たり、式(10)のYSZ内部に $\nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}}$ が存在すれば氧化物イオン電流密度( $j_{O^{2-}}$ )が発生する現象を基にして展開した。以降、著者が構築したモデルを電極過電圧モデルと記載する。YSZに同一物質からなる多孔質電極を取り付け外部から電圧を印加した状態(図3)を考える。温度は氧化物イオン伝導が生じる温度であるとする。また単純化のためYSZは大気中にあり、電子伝導は無視できるとする。

電極からYSZに電圧が印加されると式(10)に従ってイオン電流密度が発生する。古典不可逆熱力学では局所平衡を原理とするためYSZ内部では下記の局所平衡関係が成立する。

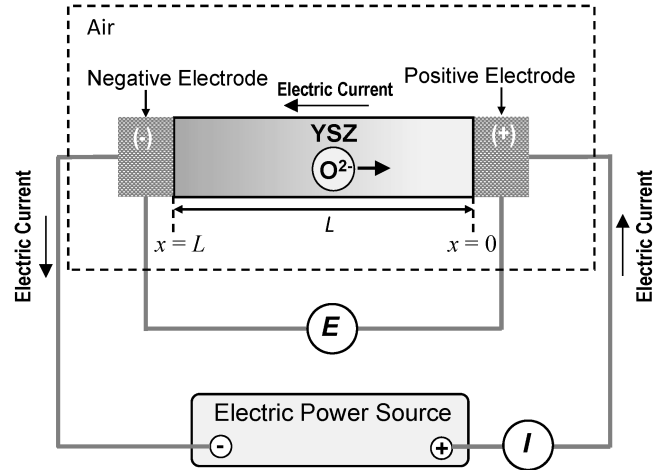


図3 YSZの電極過電圧モデルで用いた電解質、電極、電源などの配置、構成、位置設定.

$$O^{2-} = O + 2e', \quad \tilde{\mu}_{O^{2-}} = \mu_O + 2\tilde{\mu}_{e'} \quad (13)$$

ここで $\mu_O$ 、 $\tilde{\mu}_{e'}$ はYSZ内部の酸素化学ポテンシャルおよび自由電子の電気化学ポテンシャルを示す。YSZ内部の定常氧化物イオン電流密度は位置によらないこと、ポテンシャルは積分経路に依存しないことを考慮しながら、式(13)を(10)に代入後、 $x=0$ から $x=L$ まで積分すると下記式が得られる。

$$j_{O^{2-}} L = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \left[ \frac{1}{2} \left\{ \mu_{O_2}^{(-)} - \mu_{O_2}^{(+)} \right\} + 2 \left\{ \tilde{\mu}_{e'}^{(-)} - \tilde{\mu}_{e'}^{(+)} \right\} \right] \quad (14)$$

ここで $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ はマイナス電極およびプラス電極が取り付けられたYSZの三相界面における酸素化学ポテンシャル、 $\tilde{\mu}_{e'}^{(-)}$ と $\tilde{\mu}_{e'}^{(+)}$ は同三相界面におけるYSZ内電子の電気化学ポテンシャルを示す。注意すべきことは $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ が大気中の酸素化学ポテンシャルと異なる値を取るか否か、この時点ではわからないことだ。したがって $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ が大気と異なるとしても対応できるように $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ を導入したと考えるべきなのである。

YSZの電極面積で規格化した見かけ抵抗を $R_{O^{2-}}$ とすると $\sigma_{O^{2-}}$ は伝導度の定義から下記で与えられる。

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{L}{R_{O^{2-}}} \quad (15)$$

固体電解質は電子構造上ワイドギャップ半導体であり自由電子が存在する。したがって固体電解質と電極界面において自由電子における局所平衡が成立する。各電極の自由電子電気化学ポテンシャルを $\tilde{\mu}_{e'}^{(+)}$ 、 $\tilde{\mu}_{e'}^{(-)}$ で表記し、式(14)と(15)を組み合わせると下記関係を導出できる。

$$-\frac{\tilde{\mu}_{e'}^{(+)} - \tilde{\mu}_{e'}^{(-)}}{F} = R_{O^{2-}} j_{O^{2-}} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (16)$$

電極材料は同一物質を仮定していることから式(16)の左辺は印加電圧( $E$ )になる。

$$E = R_{O^{2-}} j_{O^{2-}} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (17)$$

式(17)の左辺第2項がYSZ両電極で発生した電極過電圧

( $\eta$ )で酸素フガシティー( $p_{O_2}$ )を用いると酸素濃淡起電力と同一式になる.

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{(+)}}{p_{O_2}^{(-)}} \quad (18)$$

再度, 電極過電圧部を見直そう. 式(14)で説明した様に  $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  は理論によって変化を説明したものではなく, あくまで変化しても対応できるように導入したに過ぎない. 式(17)は見かけ電圧の釣り合い式になっているが, 式(17)右辺第1項の Ohm 損と第2項の電極過電圧への分配比は理論で決められない. また式(17)の左辺と右辺第2項の電極過電圧は電流項を含んでいないため, その依存性もわからない. イオン電流が0かつ大気中に置かれた YSZ の場合,  $E=0$ であれば式(17)の過電圧も0になる. したがって式(17)の電極過電圧項はイオン電流に依存することは実験で確かめられる事実だ.

これは式(17)に含まれる情報が不完全であるために定常イオン電流が流れている状態を表現しきれていないことを意味する. 式(17)をより完全な式にするため,  $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  について考える.  $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  が変化すると検知できるのはイオン電流が流れていない初期状態との比較からなされる. YSZは大気中であると仮定しているため, 電流が流れていない初期端子間電圧( $E^\circ$ )は下記で与えられる.

$$E^\circ = 0 = \frac{\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{Air}}{2F} \quad (19)$$

式(19)に初期状態を導入すると以下の関係が導かれる.

$$E - E^\circ = E = R_{O_2} j_{O_2} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{Air}}{4F} + \frac{\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (20)$$

さらにイオン電流密度と電極界面における中性酸素流速( $j_{O_2}$ )の間には下記の関係が成立する.

$$j_{O_2} = -4F j_{O_2} \quad (21)$$

この関係を式(20)と組み合わせると下記関係を導出できる.

$$E j_{O_2} = R_{O_2} j_{O_2}^2 + j_{O_2} [ -(\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{Air}) + j_{O_2} [ -(\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{(-)}) ] \quad (22)$$

この関係は外部から YSZ に投入された電力と YSZ と電極からなる系におけるエネルギー消費関係を表している. 左辺が外部電源から投入された電力であり, 左辺第1項は酸化物イオン伝導による Joule 熱である. 左辺第2項と第3項はそれぞれプラス極とマイナス極でのエネルギー消費速度を意味する. ただし熱力学的流れは中性酸素であり, その駆動力は中性酸素ポテンシャル差であることから直接的には電気による効果ではない<sup>(29)</sup>. 中性酸素の化学ポテンシャル分布は YSZ 外部空間に存在し, 中性酸素は YSZ を取り囲む大気から収集, 散逸する必要があることを考慮すると, 式(22)右辺の第2, 第3項は中性酸素の拡散, すなわち中性化学種仕事によるエネルギー散逸である<sup>(29)(30)</sup>.

式(22)とその導出を注意しながら理解すると中性酸素による化学仕事によるエネルギー散逸項は中性酸素拡散によって発現していると結論できる<sup>(31)</sup>. 因果律の観点から見直せば YSZ 内のイオン電流が過電圧を生む原因であると捉える

ことができる. この関係式が正しければ YSZ 部分を酸化物イオン伝導体に一般化した場合, 次の現象が現れるはずだ. 固体電解質に酸化物イオン伝導度が高い物質を用いると, 同一印加電圧で過電圧が大きくなる. なぜなら同一の電圧が印加された場合, 酸化物イオン伝導度が高い物質ではより大きなイオン電流を発生しようとする. しかし電極部の酸素収集・放出能力が同一であればより大きな酸素濃度差が必要になる. 結果として過電圧が大きくなるのだ. この現象は複数の研究グループによる実験結果と一致する<sup>(32)(33)</sup>.

YSZ の高電圧印加フラッシュ現象については電気化学分解電圧以上の電圧が印加されているにも関わらず電解質が分解しないことに疑問を抱く研究者もいる. YSZ の電気化学分解電圧は 973 K で 2~3 V であるのに対し, フラッシュ現象では約 50 V の電圧を印加しているためだ<sup>(28)(34)(35)</sup>.

Wagner 理論によると電圧を酸素ポテンシャルに変換できるのは外部電流が0の場合, およびイオン電流が0になっている場合のみである<sup>(1)</sup>. 逆にこれらの条件が成立していなければ印加電圧のみから酸素ポテンシャル変化を単純に予測・計算できない. これは式(17), (18), (22)における酸素ポテンシャルの理論値を計算できない事実と一致する. したがって電極がブロッキング電極の状態にならないければ電気化学分解電圧を超える電圧を印加しても分解しない. 逆に電極が理想的な可逆電極の場合, 式(22)の右辺第2, 3項は0になり投入電力は全て Joule 熱に変換される. 現実の電極はブロッキング電極と理想的な可逆電極の間にある部分ブロッキング電極状態である<sup>(16)</sup>.

式(22)は5(1)で説明した通り電解質とその周囲雰囲気を含む不均質系で取り扱った場合にのみ導出できることがわかるだろう. なぜなら電解質と電極そして三相界面における気相状態のみで定式化すると, 導出できる式は(17)が限界となり過電圧発生の物理原因を探れる関係まで到達できないためだ. 重要な視点は YSZ と多孔質電極, これらを取り囲む熱力学浴としての大気に加えて, 熱力学浴と接続する非平衡状態部も考慮して定式化することだった. この様な取り扱いとは固体酸化物燃料電池の過電圧測定で暗黙に取り入れられている. なぜなら電流遮断法による過電圧測定では電流遮断直後の電圧降下を Ohm 損とし, 残留電圧を過電圧と評価する. 残留電圧は時間緩和しながら消失するが, 最終的にはイオン電流が流れていない状態での酸素ポテンシャル差に対応する起電力に変化することは既知であったのだ.

### (3) YSZ 黒色化現象の検証

Biesuz らは YSZ 単結晶に2端子電極を取り付け大気中で高電圧を印加するとマイナス極側から黒色部が比較的遅い速度で成長する現象をその場観察することに成功した<sup>(10)</sup>. さらに放射温度計による温度分布測定から黒色部は温度が低いことを報告している. 実際に直流フラッシュ焼結した 3YSZ の断面写真を図4(a)<sup>(28)</sup>に示す. マイナス極の一部から黒色部がプラス極側に広がっていること, プラス極近傍は黒色化していないことがわかる.

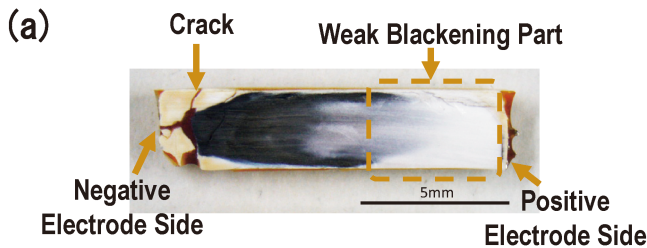


図4 3YSZにおける(a) 直流フラッシュ焼結体断面写真, および(b) 交流フラッシュ焼結体断面写真. 文献(28)より引用. (オンラインカラー)

Biesuz らはマイナス極側から YSZ が還元されるのは自由電子が電極からエミッションによって YSZ に注入されるとする定性的なモデルを提案している<sup>(10)</sup>. このモデルであれば還元部の温度低下を説明しうるが, 自由電子がマイナス極付近から伝導しにくい現象を新たに説明する必要がある. しかしこの点については何も触れられていない.

過電圧モデルであればマイナス極から還元が生じた結果, YSZ 内部に酸素化学ポテンシャル変化が伝搬するモデルとなり黒色化部が低速で成長する現象を説明しうる. また YSZ の還元反応は吸熱であるため黒色化部の温度が低いことも説明できる.

さらに新しい現象として高振幅電圧印加による交流フラッシュでは YSZ の黒色化が生じないことが報告された<sup>(10)(28)(34)(35)</sup>. 10 kHz の交流フラッシュ焼結した 3YSZ の断面写真を図 4(b)<sup>(28)</sup> に示す. 直流フラッシュの場合と異なり, 黒色化部がないことがわかる. この現象は自由電子のエミッションモデルでは説明が難しい. なぜなら自由電子のエミッションは閾値電圧で決まるため交流を用いても電圧が高ければ黒色化が生じる, あるいは YSZ 内部に残留する可能性が高いためである. 一方, 過電圧の場合, 周波数依存性は電極インピーダンスと相関する. 周波数が高いと電極インピーダンスが現れないことは既に知られている. 電極インピーダンスは電極過電圧に対応する中性酸素化学ポテンシャル差と中性酸素流速の関係で導出される<sup>(29)(31)</sup>. これらの結果によれば周波数が高いと過電圧は発生しにくいのだ. したがって高振幅電圧を印加しても周波数が十分高ければ, 黒色化が生じないことも説明できる.

#### (4) 電極過電圧情報を含む部位, 電極過電圧分離の問題

式(22)は誤解を招きやすい欠点もある. 誤解とはプラス極とマイナス極の電極過電圧は電極部分での電圧降下であり, 電解質内部に電極過電圧の影響は現れないという考えである. 図 4 の配線で YSZ に直流電圧が印加されイオン電流

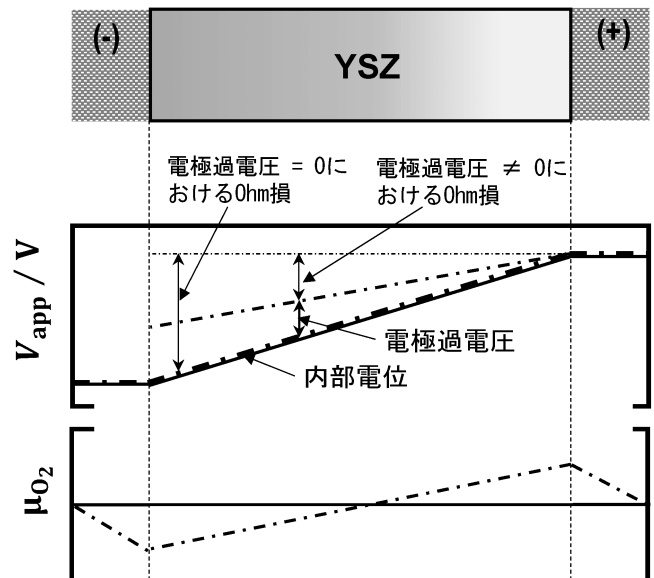


図5 YSZ に電圧印加時の見かけ内部電位 ( $V_{app}$ ) および酸素ポテンシャル ( $\mu_{O_2}$  分布模式図.  $V_{app}$  はプラス電極における電位を基準にして表記した. 実線は電極過電圧が 0 の場合, 一点破線は電極過電圧が発生している場合を示す.

が流れている時の YSZ および電極における見かけ内部電位 ( $V_{app} = -\tilde{\mu}_e / F$ ) と酸素ポテンシャル ( $\mu_{O_2}$ ) 関係を模式的に図 5 に示す.  $V_{app}$  の絶対値は決められないため図 5 ではプラス極の見かけ電位を基準にして示した. 実線は電極過電圧が 0 の場合, 一点破線は電極過電圧が発生している場合である. 電極過電圧発生の有無によらず外部電源電圧は全て YSZ に印加されていることから式(17), (22)と齟齬を感じる読者がいるかもしれない. 電極過電圧が 0 の場合, 式(17)の右辺第 2 項は 0 となるため印加電圧は Ohm 損と一致する. 一方, 電極過電圧が発生している場合, 外部電源から印加された電圧は電解質内部で Ohm 損と電極過電圧に分割される. これらの和が印加電圧と一致するのだ. 電解質内部における電極過電圧とは何かと問われれば, 二つの三相界面における酸素ポテンシャル差により発生する酸素濃淡電池起電力だ. この起電力は式(18)で与えられる. 電極過電圧として発生する酸素濃淡電池起電力は YSZ 内部における酸化物イオン電流の発生に寄与しない電圧になるのだ. 定性的には酸素濃淡電気起電力により電圧の原点ずれが生ずると考えれば良い. 更にその原点ずれ電圧値がイオン電流値に依存するのだ. 式(17)と(18)が示す重要な点は YSZ に取り付けられた電極間で酸素濃度差があれば酸素濃淡の発生要因によらず濃淡電池起電力を発生する. 当然だが YSZ は酸素濃度差を電気信号として出力するが酸素濃度差の発生機構については何も出力しない. このため YSZ 内部の酸化物イオン輸送式と三相界面の局所平衡のみを考えてしまうと電極過電圧の関係は導出できなくなるのだ.

図 5 は他にも興味深いことを示している. 2 端子セットアップによる YSZ の電気化学インピーダンス・スペクトルにおいて  $R_{O_2}$  が周波数に依存せず一定になることだ. 電気化

学インピーダンス法とは、大まかに言えば Ohm 損と電極過電圧の分配比が周波数に依存することを利用したスペクトル分離法と考えれば良い。電極インピーダンスの時定数が大きいと高周波数域では電極過電圧が発生し難く Ohm 損が支配的になる。逆に低周波数域では電極過電圧が発生しやすいため、全印加電圧に対する電極過電圧の割合が大きくなる。しかしイオン電流を発生させる実行電圧-イオン電流関係の勾配は過電圧の大小に依存しないため  $R_{O_2}$  は一定になる。これがバルク抵抗と電極インピーダンスを直列接続した等価回路モデルで YSZ の電気化学インピーダンスを解析できる理由である。

4 端子セットアップを考えてみよう。4 端子における電圧測定端子は、理想的には計測回路への電流漏れはないため電解質内部の電圧関係、酸素ポテンシャル関係は変わらない。電圧測定端子は何を測定するか考えれば理想的には 2 箇所電解質内部電圧を測定する。電解質内部電圧には電極過電圧情報も含まれているため、単純な 4 端子法ではイオン電流を発生させる駆動電圧を測定できない。したがって 4 端子法を用いても正確なイオン伝導度を測定するには電流遮断法または交流インピーダンス法を用いる必要があることも理解できるだろう。

YSZ の電気化学インピーダンスについて、電解質と電極構造と等価回路を対応させ図 6 (a) で与えている論文もある<sup>(36)</sup>。図 6 (a) の等価回路は 2 つの電極インピーダンスをスペクトルとして分離できない場合がある問題を除けば正しいものだ。この等価回路は式 (22) の形式と整合性も良く見える。しかし誤解を招きやすく、図 5 で示した関係を見落としやすい。事実、4 端子セットアップの等価回路図は図 6 (b) になっている<sup>(36)</sup>。電圧測定端子に電極インピーダンスをつなげた理由は下記であった。“電圧測定電極は有限の幅がある。YSZ 両端電極から電圧が印加された場合、電圧測定電極と YSZ の界面は短絡電池状態になり電極反応が生ずるため電極インピーダンスが発現する”これは 4 端子セットアップで電気化学インピーダンスを測定したにも関わらず電極インピーダンスが低周波数域で現れた実験事実を説明する

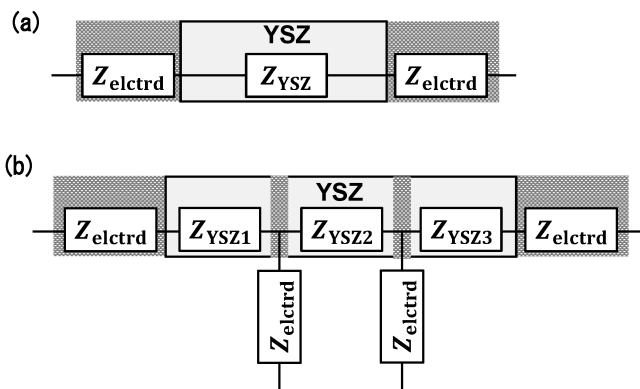


図 6 YSZ の (a) 交流 2 端子法による電解質、電極配置と等価回路、(b) 交流 4 端子法による電解質、電極配置と文献<sup>(36)</sup>で提案された等価回路。

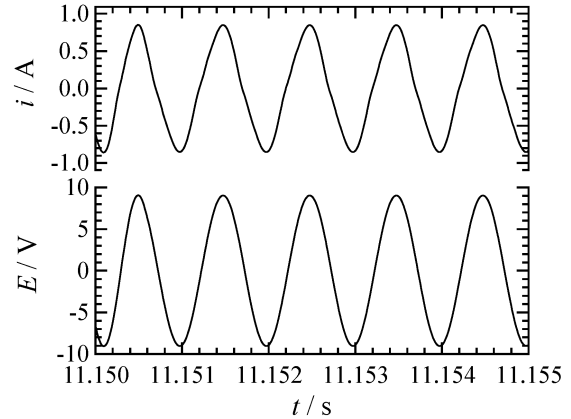


図 7 987 K, 大気中において YSZ 焼結体に 1 kHz, 振幅電圧 9 V を印加したときの電流と電圧の関係。文献<sup>(28)</sup>より引用。

ためにひねり出された解釈だろう。

不可逆状態にある系にプローブを付けて測定されたポテンシャルは必ずしも局所平衡仮説を含むとは限らないとの指摘もある<sup>(37)</sup>。金属または気相平衡を伴わない電子伝導体の場合、この指摘は妥当と考えられる。しかしイオン結晶の場合、欠陥化学における気相平衡関係など他の実験結果との関係も考慮されたものだ。欠陥化学の知見を組み合わせた結果として局所平衡を組み込んだ理論が固体内イオン輸送現象をうまく説明できるようになっているのだ。固体内イオン輸送現象と欠陥化学が密接に相関していることは重要な意味を持つ。

YSZ の交流フラッシュ状態のインピーダンス測定は更に別の問題が生じる<sup>(28)</sup>。大きな交流振幅電圧が印加された場合、YSZ のイオン電流と印加電圧の関係が非線形になっているため通常のインピーダンス理論を適用できないのだ。非線形効果は交流印加電圧と電流の時間変動を測定することで確認できる。図 7 に YSZ へ 9 V 振幅、1 kHz の交流電圧を印加したときの電流の関係を示す。印加電圧曲線は単純な三角関数型波形であるのに対し、電流曲線が歪んでいることがわかる。このような歪みが生じている場合、高調波の影響により正しいインピーダンス値を演算できない。この非線形効果の原因は YSZ のイオン伝導そのもの、電極過電圧どちらもあり得るのだ<sup>(28)</sup>。インピーダンス測定の目的が過電圧の分離であるとするならば、フラッシュ状態における過電圧分離は電気化学インピーダンス法とは異なる手法で行うことが望ましいと考えられる。さらに残された最も大きな問題は非線形現象を普遍的に記述できる不可逆系熱力学はまだ確立されていないことだ。フラッシュ焼結・処理によるジルコニアの黒色化は過電圧モデルである程度、説明できたがフラッシュ状態にあるジルコニアの状態そのものは未だ理論で記述できないのだ。

## 7. 最後 に

YSZ の黒色化から端を発した過電圧問題について、イオ

ン輸送理論, 欠陥化学と整合する過電圧理論を構築した。この理論は矛盾なく様々な現象を説明できることも紹介した。本解説では YSZ に対称電極を付けた場合を取り上げたが, 電極過電圧モデルは蓄電池などのエネルギー変換デバイスへも一般化できる。より抽象化を進めた上で化学電池発電に適用した理論も報告済み<sup>(30)</sup>なので興味がある方は参照頂きたい。

重要な問題提起をした Kleitz は電極過電圧問題を解明するに至らなかった。この理由は古典不可逆熱力学が現在ほど洗練されていなかったこと, 適切な熱力学系の設定という発想の転換ができなかったことにあると推測される。固体物理を電気化学と融合させることが先端研究であった背景を考えれば, 先を見すぎた結果と言うべきだろう。固体物理を超えた問題だからだ。

全固体電池の現象を詳しく検討すると現在の固体電気化学理論では説明しきれないことも多い。固体電気化学は主に Wagner 理論以降に発展したものであり未成熟な部分も多く残されている。分野を問わず固体電解質, 固体電気化学が興味の対象であり続け, 多分野の研究者から新しいアイデアが生まれ今後も発展し続けることを望みたい。

本研究は, JST, CREST, JPMJCR1996 の支援を受けたものです。固体電解質における電極過電圧, 特に YSZ の黒色化に関する研究機会を与えて下さいました関係者の皆様に御礼申し上げます。

## 文 献

- (1) C. Wagner: Z. Phys. Chem., **B41** (1933), 25-41.
- (2) H. Rickert: Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 6-234.
- (3) H. Schmalzried: Proc. 9<sup>th</sup> Asian Conf. Solid State Ionics, World Scientific, (2004), 31-44.
- (4) M. Kleitz, P. Fabry and E. Schouler: Electrode Processes in Solid State Ionics, D. Reidel Pub. Comp. Dordrecht-Holland (1975), 1-17.
- (5) M. Kleitz: Solid State Ionics, **3-4** (1981), 513-523.
- (6) K. S. Goto: Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices, Elsevier, Amsterdam, (1988), 196-230.
- (7) 遷移状態理論の基本仮定: 漁火書店 (2021), 1-19. <https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/ja/00014977>
- (8) R. E. W. Casselton: J. Appl. Electrochem., **4** (1974), 25-48: および論文内引用文献 (8)。
- (9) J. Janek and C. Korte: Solid State Ionics, **116** (1999), 181-195.
- (10) M. Biesuz, L. Pinter, T. Saunders, M. Reece, J. Binner, V. M. Sglavo and S. Grasso: Materials, **11** (2018), 1214.
- (11) J. W. Gibbs: The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ox Bow Press, Connecticut (1906), 144-150.
- (12) イリヤ・プリゴジン, ディリブ・コンデプディ: 現代熱力学, 朝倉書店, (2009), 22-48.
- (13) W. van Gool: Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids, Academic Press, New York (1966), 13-43.
- (14) D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon: Extended Irreversible Thermodynamics, Springer, New York (2010), 14-23.
- (15) H. Yanagida, R. J. Brook and F. A. Kröger: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), 593-602.
- (16) J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi and K. Fueki: Solid State Ionics, **22** (1987), 313-322.
- (17) J. A. V. Butler: Trans. Faraday Soc., **28** (1932), 379-382.
- (18) T. Erdely-Grúz and M. Volmer: Z. Physik Chem., **150A** (1930), 203-213.
- (19) A. J. Bird and L. R. Faulkner: Electrochemical Methods, John Wiley & Sons Inc., New York (2004), 87-134.
- (20) R. D. レヴィン: 分子反応動力学, 丸善出版 (2012), 479-481.
- (21) J. Mizusaki: Electrochem., **82** (2014), 819-829.
- (22) J. Maier: Physical Chemistry of Ionic Materials, Wiley, West Sussex (2004), 217-267.
- (23) 日本化学会編: 化学の原典 第Ⅱ期 2 電解質の溶液化学, 学術出版センター (1984), 79-101.
- (24) G. N. Lewis and M. Randall: Thermodynamics, McGraw-Hill Book Comp., New York (1961), 332-348.
- (25) E. A. Guggenheim: J. Phys. Chem., **32** (1928), 842-849.
- (26) N. S. Choudhury and J. W. Patterson: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 1398-1403.
- (27) R. Kirchheim: Solid State Ionics, **320** (2018), 239-258.
- (28) K. Kobayashi, T. Yamamoto, K. Morita and T. S. Suzuki: J. Ceram. Soc. Jpn., **130** (2022), 172-179.
- (29) K. Kobayashi and Y. Sakka: Solid State Ionics, **232** (2013), 49-57.
- (30) K. Kobayashi and T. S. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., **59** (2020), SIIG04.
- (31) K. Kobayashi, K. Terabe, T. Sukigara and Y. Sakka: Solid State Ionics, **249-250** (2013), 78-85.
- (32) T. Kenjo, S. Osawa and H. Murahashi: Denki Kagaku, **58** (1990), 533-541.
- (33) H. Uchida, M. Yoshida and M. Watanabe: J. Phys. Chem., **99** (1995), 3282-3287.
- (34) T. Kurachi, Y. Yamashita, T. Tokunaga, H. Yoshida and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **103** (2020), 3002-3007.
- (35) T. Kurachi, K. Kobayashi, T. Tokunaga and T. Yamamoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal., **68** (2021), 487-493.
- (36) G. Fafilek: Solid State Ionics, **176** (2005), 2023-2029.
- (37) 清水 明: 熱力学の基礎 I, 東京大学出版会 (2021), 290-293.



小林 清

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1998年 名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
 主な略歴  
 1998年 4月-2006年 3月 独立行政法人産業技術総合研究所 研究員  
 2006年 4月-2013年 3月 独立行政法人物質・材料研究機構 主任研究員  
 2013年 4月-現職  
 専門分野: 無機固体電気化学  
 ◎主にイオン伝導性酸化物の低温合成プロセス開発とその固体電気化学評価研究に従事。最近は固体電気化学理論の体系化とフラッシュ焼結現象への応用、結晶配向セラミックス製造、統合型電気化学インピーダンス解析ソフトウェア開発を中心に活動中。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★