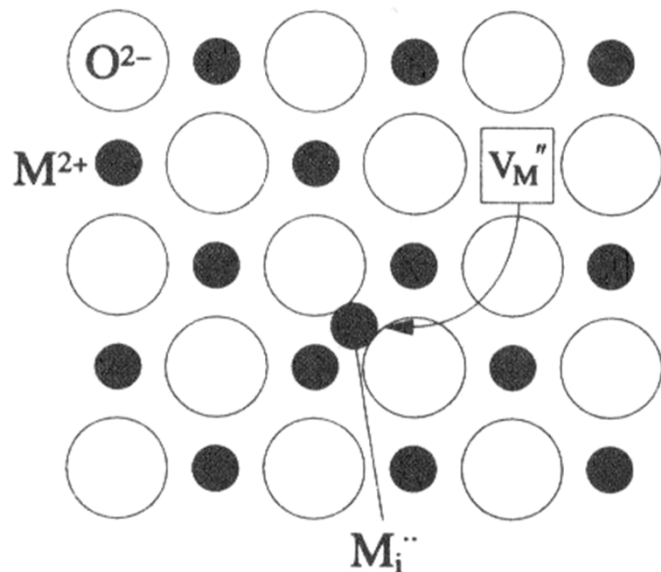


4. 欠陥化学

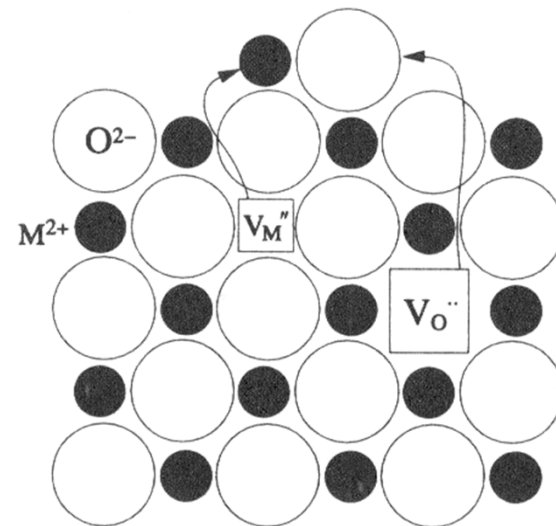
フレンケル欠陥



Y. I. Frenkel

イオン M_M^\times が、格子サイトから格子間サイトへ移動して、空孔 V_M'' と格子間イオン M_i'' が生じる欠陥

ショットキー欠陥



W. Schottky

イオン M_M^\times と O_O^\times が、別の格子サイトへ移動して、空孔 V_M'' と V_O'' が生じる欠陥

4. 欠陥化学

Kröger-Vinkの表記

 M_S^C

M : 原子

V : 空孔

e : 電子

h : 正孔 (ホール)

S : 格子サイト

i : 格子間

C : 電荷

\times : 無電荷

\bullet : 正電荷

$'$: 負電荷

Zr_{Zr}^{\times} Zrサイトにある無電荷のZrカチオン

Sr_{Ba}^{\times} Baサイトにある無電荷のSrカチオン

H_i^{\bullet} 格子間にある正電荷1のHカチオン

$V_O^{\bullet\bullet}$ Oサイトにある正電荷2の空孔

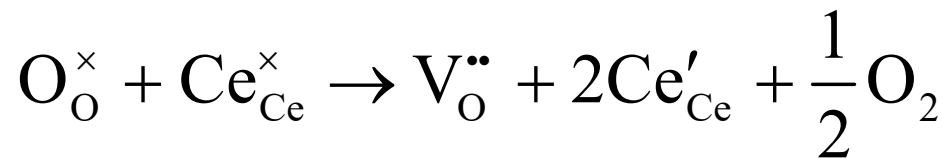
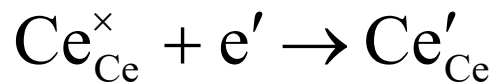
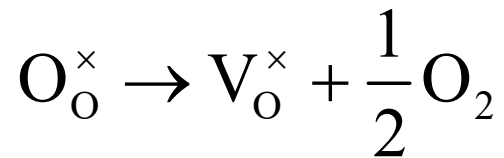
Y_{Zr}' Zrサイトにある負電荷1のYカチオン

O_i'' 格子間にある負電荷2のOアニオン

e' 電子 (サイトは不特定)

4. 欠陥化学

$\text{CeO}_{2-x/2}$ の価数変化によって酸素空孔が生じた時の欠陥平衡を考える。



$$K = \frac{a_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}} a_{\text{Ce}'_{\text{Ce}}}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}_\text{O}^\times} a_{\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times}} = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

電気的中性条件

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$$

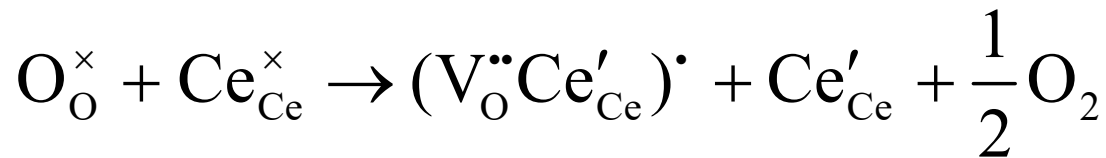
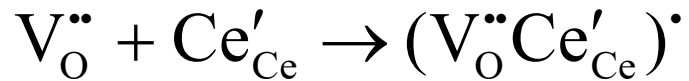
$$K = 4[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^3 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

酸素空孔濃度は酸素分圧の $-1/6$ 乗に比例する。

4. 欠陥化学

欠陥クラスターが生じる場合もある。



$$K = [(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\bullet}][\text{Ce}'_{\text{Ce}}]p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

電気的中性条件 $[(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\bullet}] = [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$

$$K = [(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\bullet}]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$[(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}$$



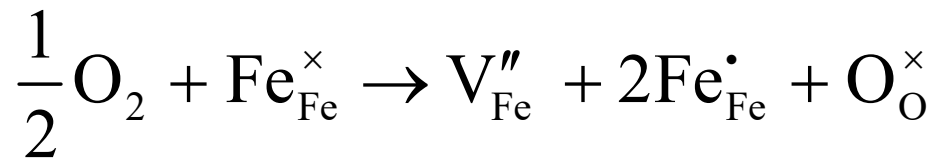
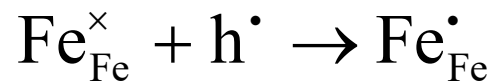
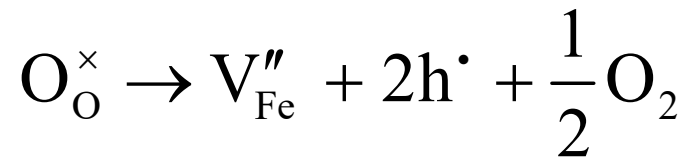
$$K = [(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}2\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\times}]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$[(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}2\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\times}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

欠陥の種類によって
酸素分圧依存性が異なる。

4. 欠陥化学

Fe_{1-x}O の価数変化によって酸素空孔が生じた時の欠陥平衡を考える。



$$K = \frac{a_{\text{V}_{\text{Fe}}''} a_{\text{Fe}_{\text{Fe}}^\cdot}^2 a_{\text{O}_\text{O}^\times}}{a_{\text{Fe}_{\text{Fe}}^\times} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = [\text{V}_{\text{Fe}}''] [\text{Fe}_{\text{Fe}}^\cdot]^2 p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

電気的中性条件

$$2[\text{V}_{\text{Fe}}''] = [\text{Fe}_{\text{Fe}}^\cdot]$$

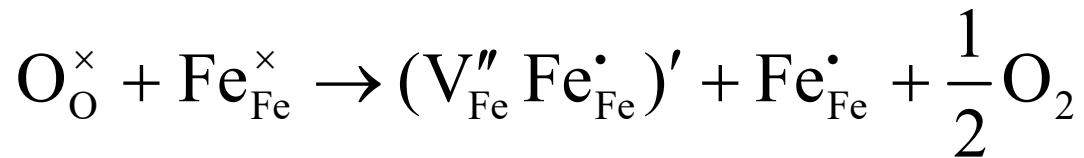
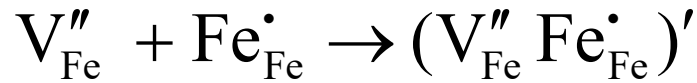
$$K = 4[\text{V}_{\text{Fe}}'']^3 p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

Fe空孔濃度は酸素分圧の+1/6乗に比例する。

4. 欠陥化学

欠陥クラスターが生じる場合もある。



$$K = [(V_{\text{Fe}}'' \text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)'] [\text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot] p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

電気的中性条件 $[(V_{\text{Fe}}'' \text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)'] = [\text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot]$

$$K = [(V_{\text{Fe}}'' \text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)']^2 p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$[(V_{\text{Fe}}'' \text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)'] \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

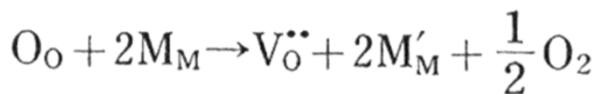
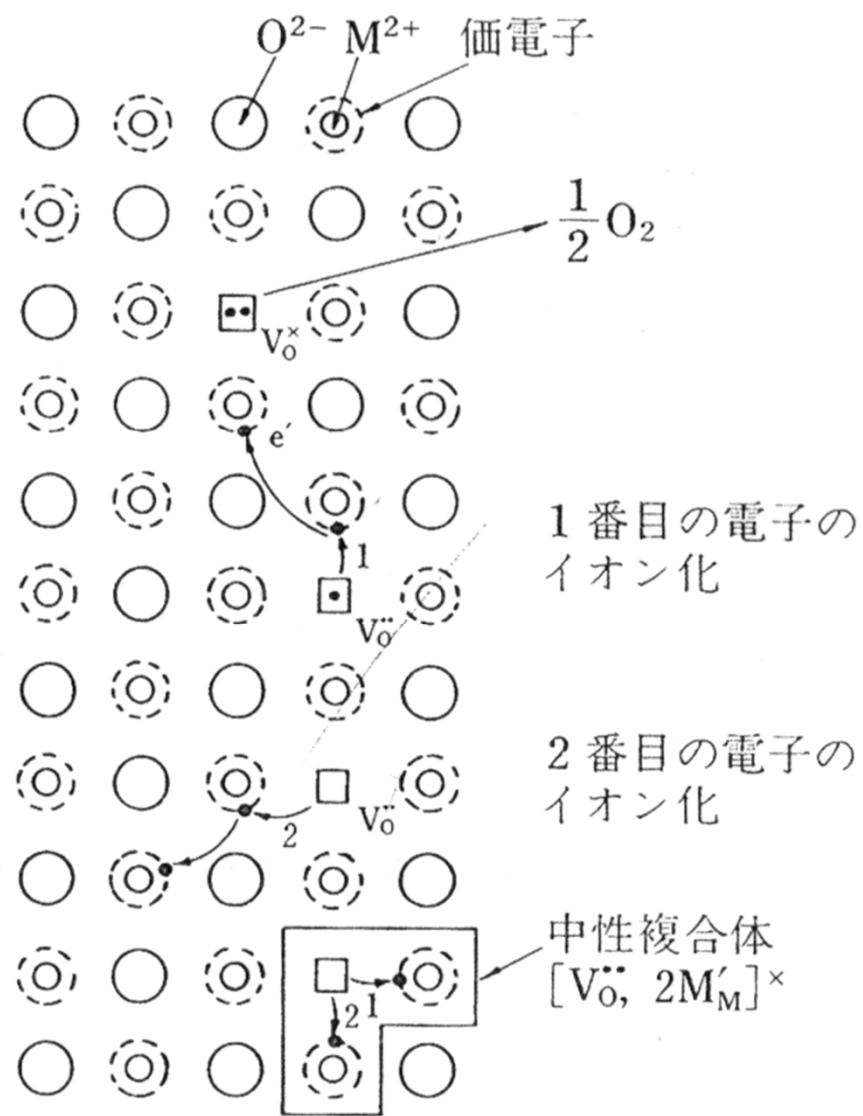


$$K = [(V_{\text{Fe}}'' 2\text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)^{\times}]^2 p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

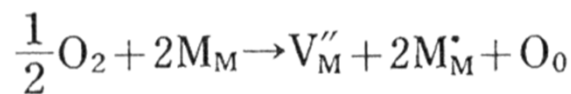
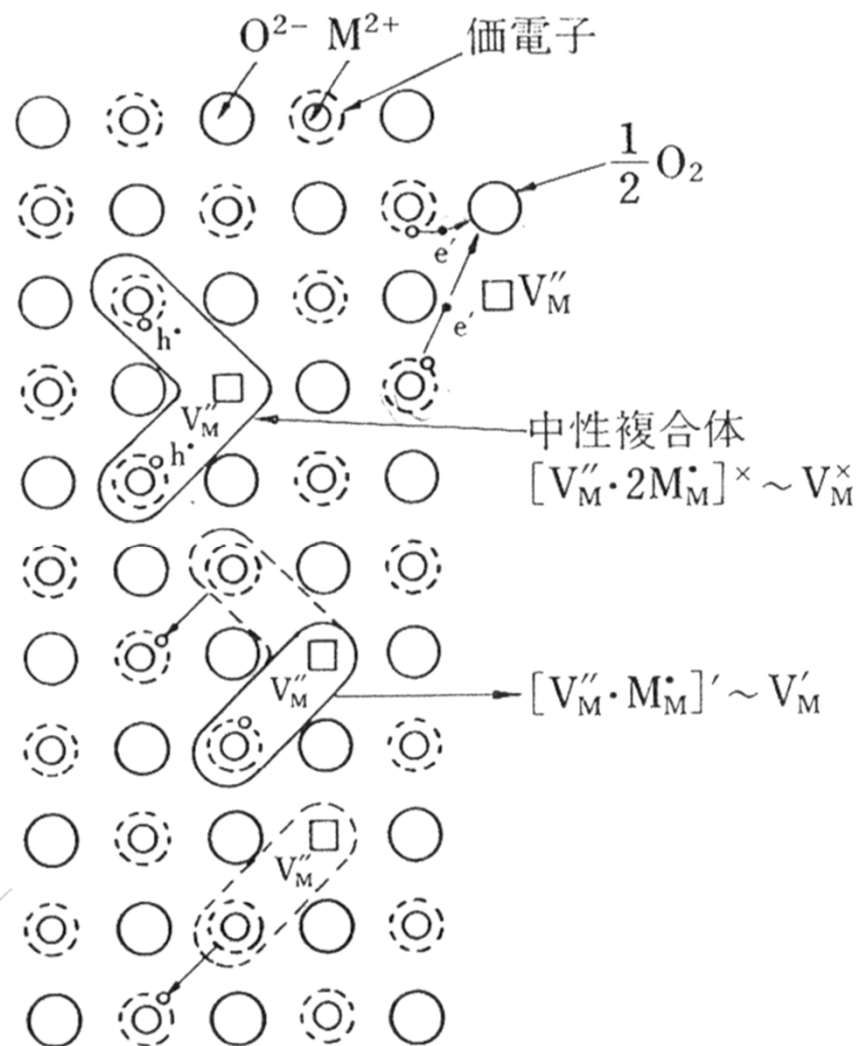
$$[(V_{\text{Fe}}'' 2\text{Fe}_{\text{Fe}}\cdot)^{\times}] \propto p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

欠陥の種類によって
酸素分圧依存性が異なる。

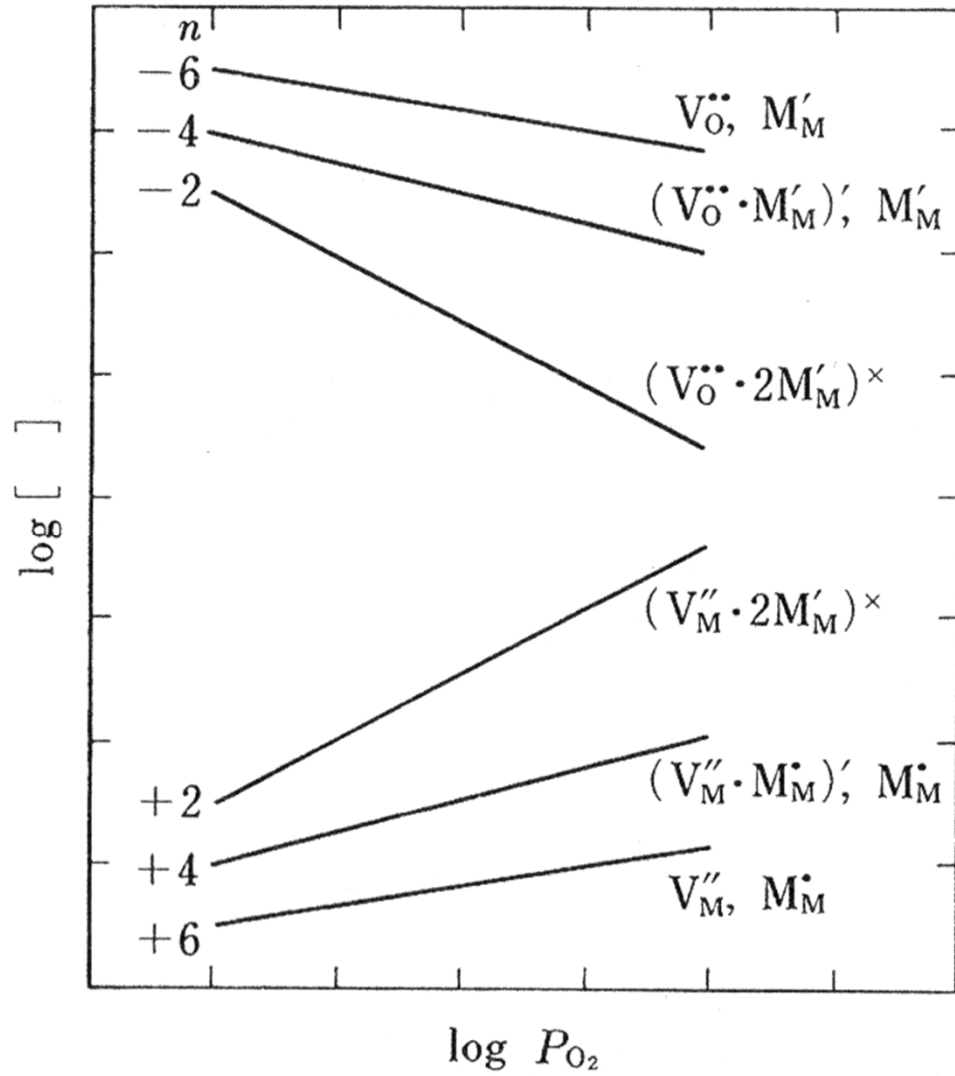
4. 欠陥化学



金属空孔の生成



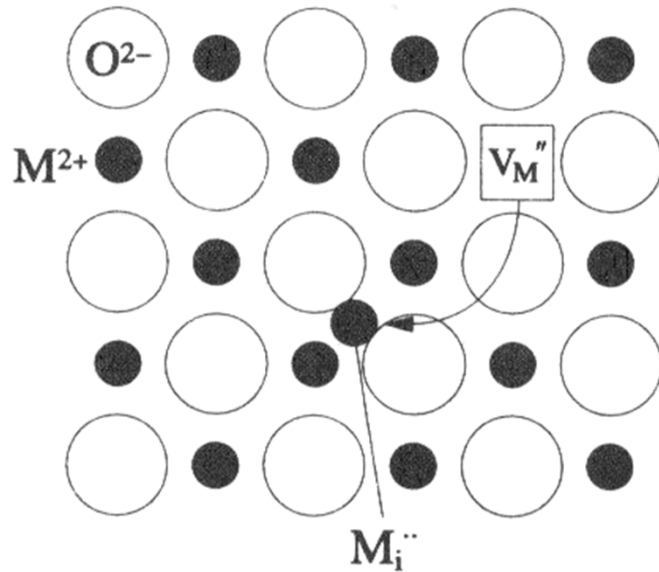
4. 欠陥化学



酸素分圧依存性を調べれば
欠陥の種類が分かる。

4. 欠陥化学

フレンケル欠陥

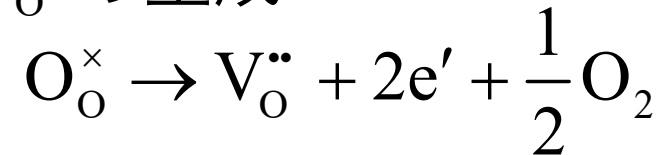


Y. I. Frenkel

イオン M_M^{\times} が、格子サイトから格子間サイトへ移動して、空孔 V_M'' と格子間イオン M_i'' が生じる欠陥

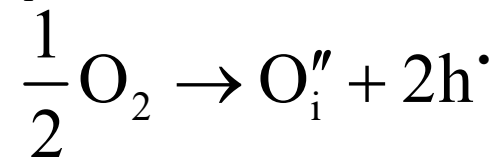
$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{\prime\prime}]$$

$V_O^{\bullet\bullet}$ の生成



$$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$O_i^{\prime\prime}$ の生成



$$K_{O_i^{\prime\prime}} = [O_i^{\prime\prime}][h^{\bullet}]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

逆フレンケル欠陥の生成



$$K_F = [V_O^{\bullet\bullet}][O_i^{\prime\prime}]$$

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[O_i''] + [e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h']$

I. 低 p_{O_2} 領域 $[V_O^{\bullet\bullet}] \gg [O_i''], [h']$

電気的中性条件 $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$

$V_O^{\bullet\bullet}$ の生成 $O_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$

$$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$
$$= 4[V_O^{\bullet\bullet}]^3 p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2}[e']^3 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{V_O^{\bullet\bullet}} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$[e'] = (2K_{V_O^{\bullet\bullet}})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

酸素分圧の
-1/6乗に比例

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[O_i''] + [e'] = 2[V_O''] + [h\cdot]$

II. 中間 p_{O_2} 領域 $[V_O''] = [O_i'']$

逆フレンケル欠陥の生成 $O_O^\times \rightarrow V_O'' + O_i''$

$$K_F = [V_O''] [O_i''] \quad [V_O''] = [O_i''] = K_F^{1/2}$$

$$K_{V_O''} = [V_O''] [e']^2 p_{O_2}^{1/2} = K_F^{1/2} [e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[e'] = K_{V_O''}^{1/2} K_F^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \quad \text{酸素分圧の}-1/4\text{乗に比例}$$

$$K_{O_i''} = [O_i''] [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2} = K_F^{1/2} [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

$$[h\cdot] = K_{O_i''}^{1/2} K_F^{-1/4} p_{O_2}^{1/4} \quad \text{酸素分圧の}+1/4\text{乗に比例}$$

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[O_i''] + [e'] = 2[V_O''] + [h\cdot]$

III. 高 p_{O_2} 領域 $[O_i''] \gg [V_O''], [e']$

電気的中性条件 $2[O_i''] = [h\cdot]$

O_i'' の生成 $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_i'' + 2h\cdot$

$$K_{O_i''} = [O_i''] [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

$$= 4[O_i'']^3 p_{O_2}^{-1/2} = \frac{1}{2} [h\cdot]^3 p_{O_2}^{-1/2}$$

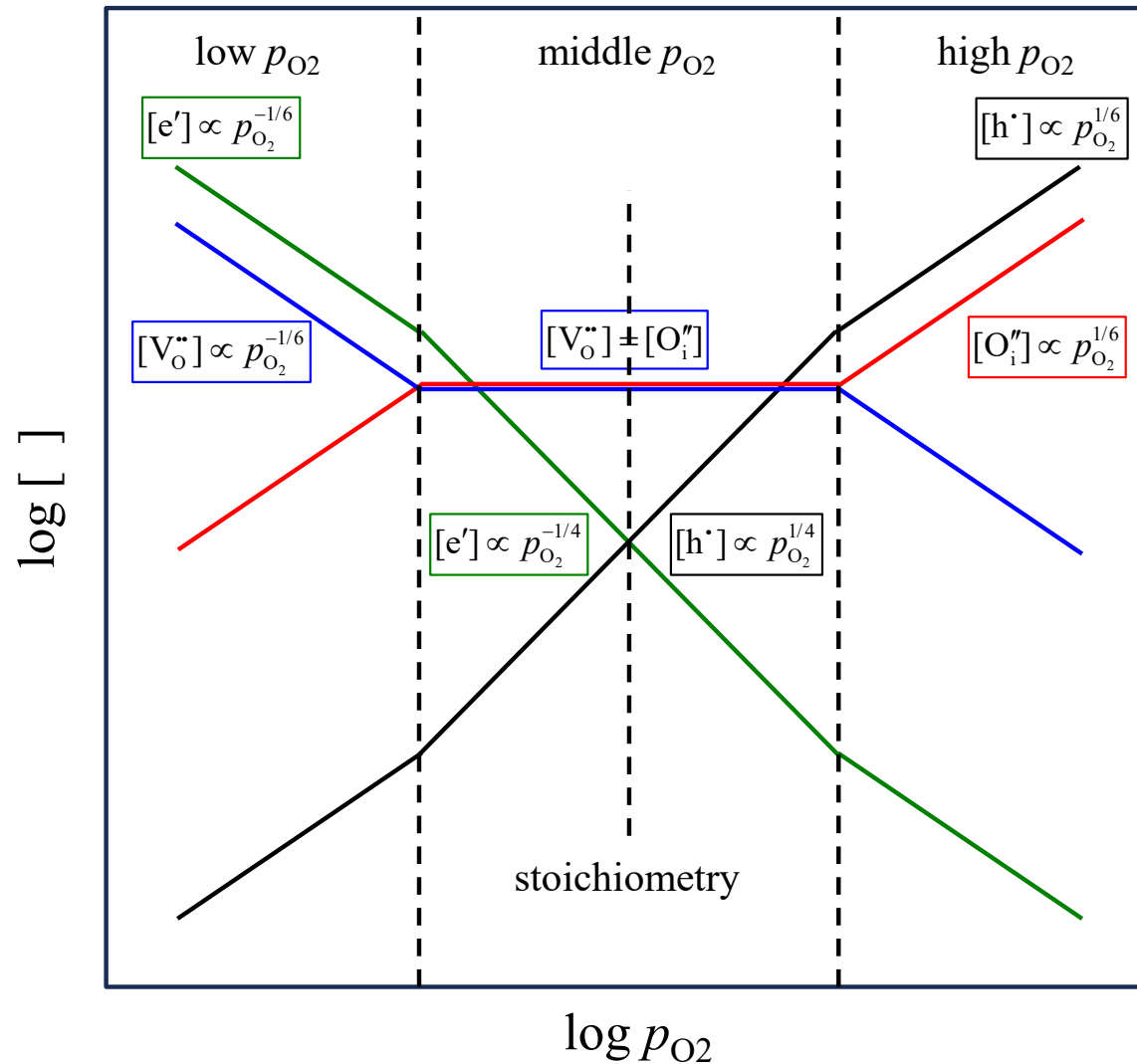
$$[O_i''] = \left(\frac{1}{4} K_{O_i''} \right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

$$[h\cdot] = (2K_{O_i''})^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

酸素分圧の
+1/6乗に比例

4. 欠陥化学

フレンケル欠陥のBrouwer図

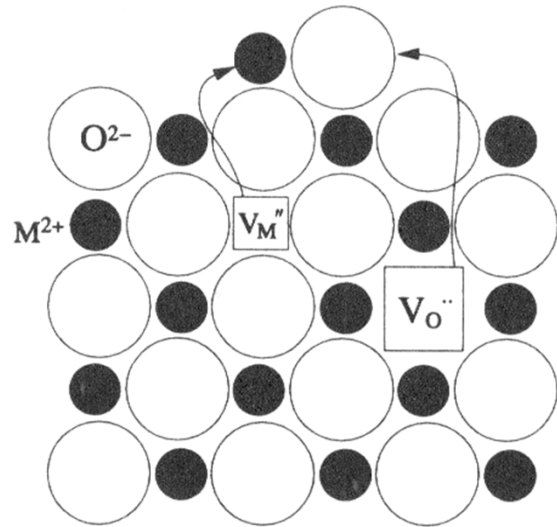


4. 欠陥化学

【問題⑦】 ショットキー欠陥のBrouwer図を作成せよ。

4. 欠陥化学

シュottキー欠陥

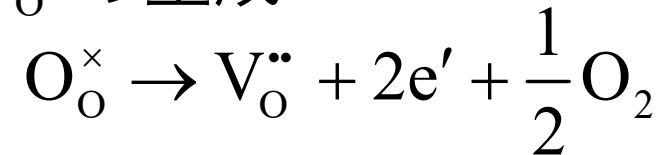


W. Schottky

イオンM_M[×]とO_O[×]が、別の格子サイトへ移動して、空孔V_M^{''}とV_O^{''}が生じる欠陥

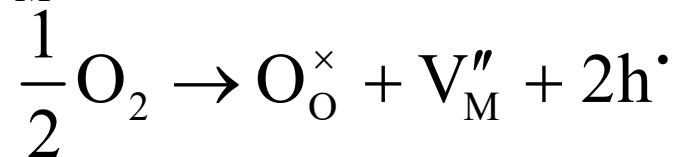
$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_M^{\bullet\bullet}]$$

V_O^{''} の生成



$$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

V_M^{''} の生成



$$K_{V_M^{\bullet\bullet}} = [V_M^{\bullet\bullet}][h^{\bullet}]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

シュottキー欠陥の生成



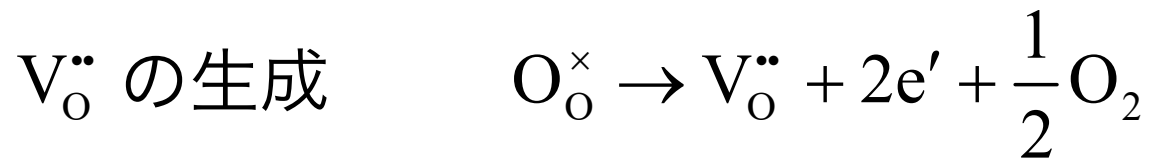
$$K_S = [V_O^{\bullet\bullet}][V_M^{\bullet\bullet}]$$

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[V_M''] + [e'] = 2[V_O''] + [h']$

I. 低 p_{O_2} 領域 $[V_O''] \gg [V_M''], [h']$

電気的中性条件 $2[V_O''] = [e']$



$$K_{V_O''} = [V_O''] [e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$
$$= 4[V_O'']^3 p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2} [e']^3 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_O''] = \left(\frac{1}{4} K_{V_O''} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

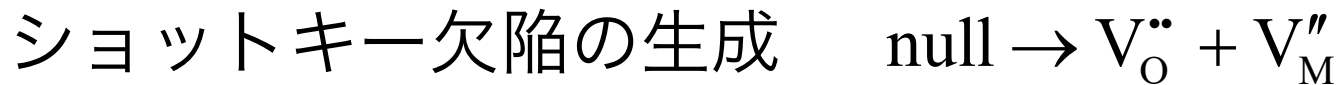
$$[e'] = (2K_{V_O''})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

酸素分圧の
-1/6乗に比例

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[V_M''] + [e'] = 2[V_O''] + [h\cdot]$

II. 中間 p_{O_2} 領域 $[V_O''] = [V_M'']$



$$K_S = [V_O''] [V_M''] \quad [V_O''] = [V_M''] = K_S^{1/2}$$

$$K_{V_O''} = [V_O''] [e']^2 p_{O_2}^{1/2} = K_S^{1/2} [e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[e'] = K_{V_O''}^{1/2} K_S^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \quad \text{酸素分圧の}-1/4\text{乗に比例}$$

$$K_{V_M''} = [V_M''] [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2} = K_S^{1/2} [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

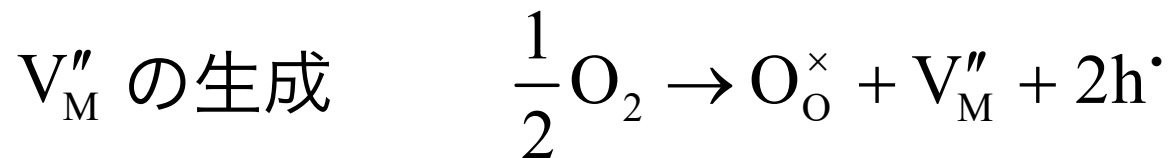
$$[h\cdot] = K_{V_M''}^{1/2} K_S^{-1/4} p_{O_2}^{1/4} \quad \text{酸素分圧の}+1/4\text{乗に比例}$$

4. 欠陥化学

電気的中性条件 $2[V_M''] + [e'] = 2[V_O''] + [h\cdot]$

III. 高 p_{O_2} 領域 $[V_M''] \gg [V_O''], [e']$

電気的中性条件 $2[V_M''] = [h\cdot]$



$$K_{V_M''} = [V_M''] [h\cdot]^2 p_{O_2}^{-1/2}$$
$$= 4[V_M'']^3 p_{O_2}^{-1/2} = \frac{1}{2} [h\cdot]^3 p_{O_2}^{-1/2}$$

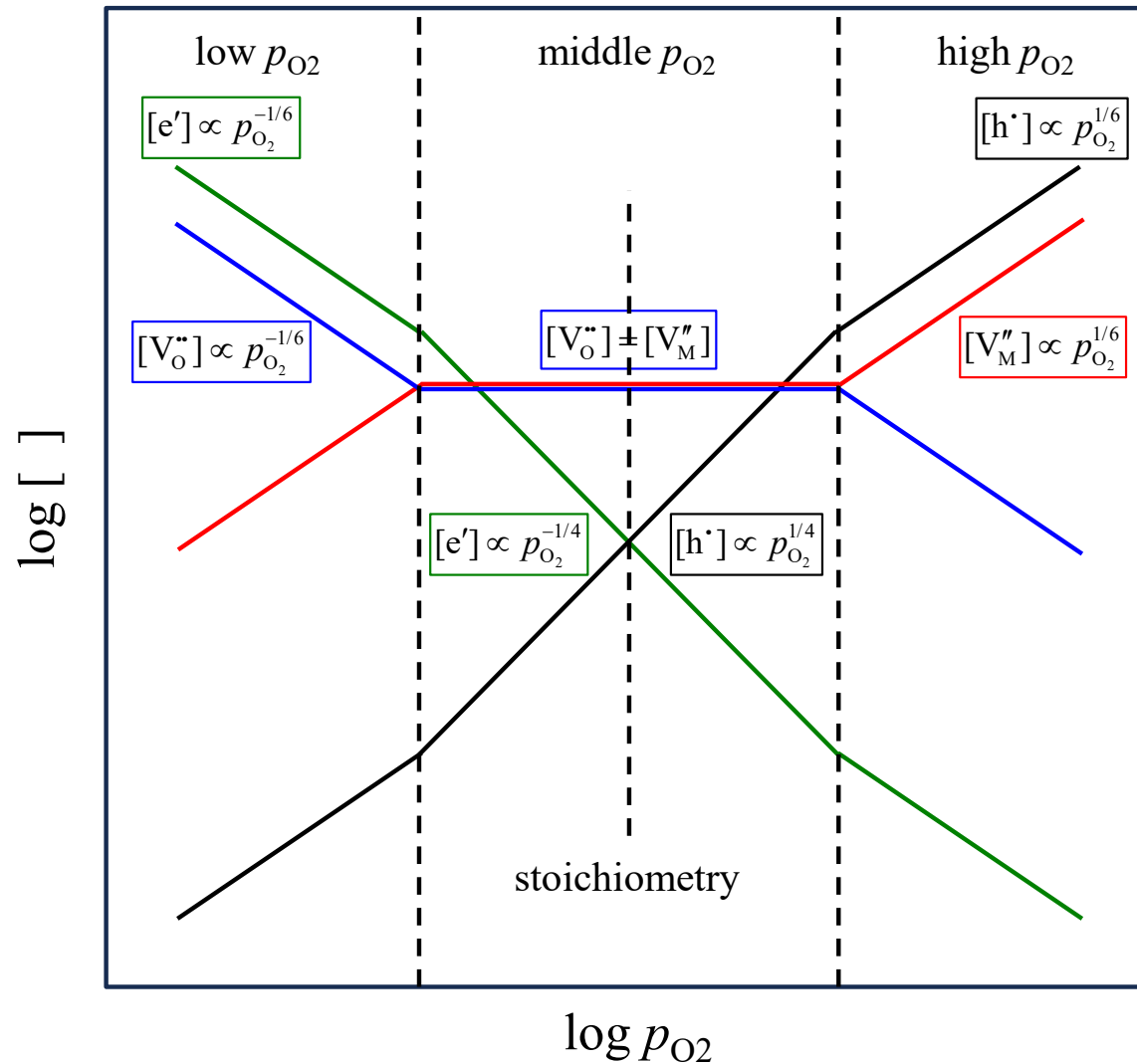
$$[V_M''] = \left(\frac{1}{4} K_{V_M''} \right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

$$[h\cdot] = (2K_{V_M''})^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

酸素分圧の
+1/6乗に比例

4. 欠陥化学

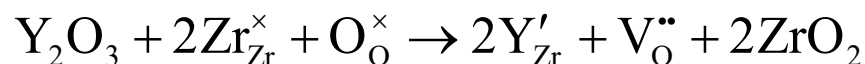
ショットキー欠陥のBrouwer図



4. 欠陥化学

$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ (YSZ)の $V_O^{\bullet\bullet}$ 伝導

O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times
Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times
O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times
O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times

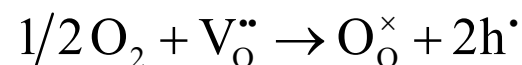
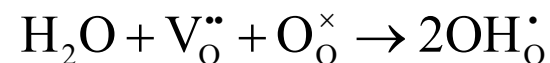


O_O^\times	Y'_{Zr}	$O_O^\times \rightarrow O_O^\times$	Y'_{Zr}	O_O^\times
Zr_{Zr}^\times	$V_O^{\bullet\bullet}$	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	$V_O^{\bullet\bullet}$
O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times
O_O^\times	Y'_{Zr}	O_O^\times	Y'_{Zr}	O_O^\times

$$[Y'_{Zr}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (BZY)の OH_O^\bullet 伝導

O_O^\times	Y'_{Zr}	Ba_{Ba}^\times	O_O^\times	Y'_{Zr}	Ba_{Ba}^\times
Ba_{Ba}^\times	$V_O^{\bullet\bullet}$	O_O^\times	Ba_{Ba}^\times	O_O^\times	O_O^\times
O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times
Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	$V_O^{\bullet\bullet}$	O_O^\times



O_O^\times	Y'_{Zr}	Ba_{Ba}^\times	O_O^\times	Y'_{Zr}	Ba_{Ba}^\times
Ba_{Ba}^\times	OH_O^\bullet	O_O^\times	Ba_{Ba}^\times	OH_O^\bullet	O_O^\times
O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times
Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times	Zr_{Zr}^\times	O_O^\times	O_O^\times

$\leftarrow h^\bullet \leftarrow h^\bullet$

$$[Y'_{Zr}] = [OH_O^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^\bullet]$$

$$[OH_O^\bullet] + [O_O^\times] = 3$$

4. 欠陥化学

イオン伝導体

$$I = z c_i v_i \quad (c_i: \text{イオン濃度}, v_i: \text{平均移動速度})$$

$$\text{イオン導電率} : \sigma_i = z c_i \frac{v_i}{V} = z c_i \mu_i$$

$$\text{イオン移動度} : \mu_i = \frac{z F^2 D_i}{RT} \quad (D_i [\text{m}^2/\text{s}]: \text{拡散係数})$$

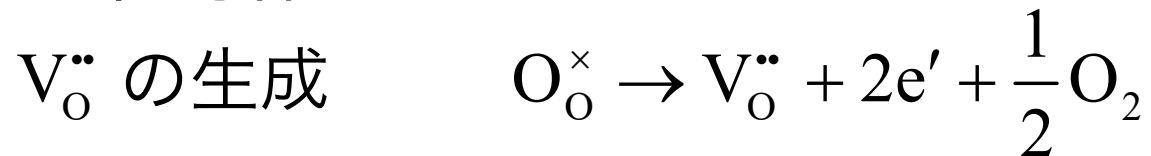
$$\sigma_i = \frac{z^2 c_i F^2 D_i}{RT} : \text{ネルンスト=アインシュタインの式}$$

$$= \frac{z^2 c_i F^2}{RT} D_{0,i} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{\sigma_{0,i}}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln(\sigma_i T) = \ln \sigma_{0,i} - \frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \ln(\sigma_i T) \text{ vs } 1/T \text{ のアレニウスプロット}$$

4. 欠陥化学

混合伝導体



$$K_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

中間 p_{O_2} 領域での電気的中性条件 $2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [M'_{\text{M}}] + [e']$

$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \gg [e']$ とすると $2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [M'_{\text{M}}]$

$$\sigma_i = 2e\mu_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sigma_{0,i}$$

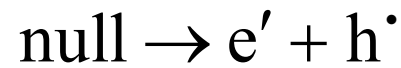
$$K_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} = \frac{1}{2}[M'_{\text{M}}][e']^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$[e'] = \left(\frac{2K_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}}{[M'_{\text{M}}]} \right)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

4. 欠陥化学

$$\sigma_e = e\mu_e \left(\frac{2K_{V_o^{\bullet\bullet}}}{[M'_M]} \right)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} = \sigma_{0,e} p_{O_2}^{-1/4}$$

電子と正孔



$$K_i = [e'][h']$$

$$[h'] = \frac{K_i}{[e']} = \left(\frac{K_i^2 [M'_M]}{2K_{V_o^{\bullet\bullet}}} \right)^{1/2} p_{O_2}^{1/4}$$

$$\sigma_h = e\mu_h \left(\frac{K_i^2 [M'_M]}{2K_{V_o^{\bullet\bullet}}} \right)^{1/2} p_{O_2}^{1/4} = \sigma_{0,h} p_{O_2}^{1/4}$$

全導電率

$$\sigma_h = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h = \sigma_{0,i} + \sigma_{0,e} p_{O_2}^{-1/4} + \sigma_{0,h} p_{O_2}^{1/4}$$

4. 欠陥化学

混合伝導体の導電率

