

(170) 酸素濃淡電池を用いて不活性ガス中の酸素を正確に測定するための条件

熊本大学 ○砂山寛之 津田賢資 堀一夫
東京工業大学 後藤和弘

1. 緒言 本実験では $ZrO_2 \cdot CaO$ 固体電解質を用いた酸素ガス濃淡電池を作成し起電力のガス流速依存性と経時変化の測定、交流インピーダンス測定、直流分極実験を行ないアルゴンガス中の微量の酸素を正確に測定するための条件を明らかにした。

2. 実験方法 図1に電池の概略図を示した。外径8mmの $ZrO_2 \cdot CaO$ -端閉管の内部にPt線をアルミナ管と共に固定した。このアルミナ管に適当な流速で空気を吹込みガス基準極とした。測定用のガス検知極は0.5mmφのPt線を $ZrO_2 \cdot CaO$ -端閉管の先端にカッターで小さな溝をつけ二巻きし固定した。インピーダンス測定は交流ブリッジ法により1kV/s ~ 10kV/sの範囲で行なった。直流分極実験は定電流源として直流500V発生装置にセル抵抗にくらべ十分大きな抵抗を直列につなぎ行なった。起電力測定には感度±0.1mVの電位差計を用いた。

3. 実験結果および考察 図2に測定される P_{O_2} とアルゴンガスの流速の関係を示した。図2に示すような傾向は従来の2つの研究⁽¹⁾⁽²⁾とよく一致したが測定される P_{O_2} が一定になる流速の範囲は研究者によって非常に異なる。 P_{O_2} が小さくなる程、一定 P_{O_2} を得るための臨界流速は大きくなっている。これは系およびCell部からの漏れによる O_2 によると推定出来る。故に研究者によって O_2 ガスの漏れの度合いが異なるので、一定の P_{O_2} を得るための臨界流速は非常に異なると考えられる。次に微量の O_2 を定量する場合バルクガス中の P_{O_2} と Pt/ $ZrO_2 \cdot CaO$ 界面の P_{O_2} が常に等しいが否かという問題がある。それで図3に示すようなインピーダンス測定、および直流分極実験を行なった。(図面省略) その結果、分極はPtと $ZrO_2 \cdot CaO$ の両者の間の気相中の拡散によることがわかった。故に拡散律速なので一定流量で長時間かければ必ずバルク中の P_{O_2} と Pt/ $ZrO_2 \cdot CaO$ 界面の P_{O_2} が一致することがわかった。実際EMFは長時間かけると必ず一定値に到達した。以上要約すると不活性ガス中の微量の O_2 を正確に測定するための条件は、(1)なるべく低温で測定し O_2 ガスの電池部からの漏れを防ぐ、(2)不活性ガスの流速を臨界流速より大にする、(3)臨界流速はガス系の構造と電池の構造によるので実験により求める、(4)分極の研究よりバルク中の P_{O_2} と Pt/ $ZrO_2 \cdot CaO$ 界面の P_{O_2} は拡散に要する時間をかければ必ず一致することがわかった。

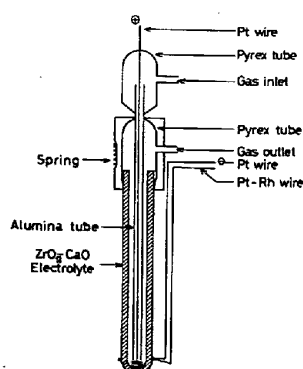


図1. 電池の構造

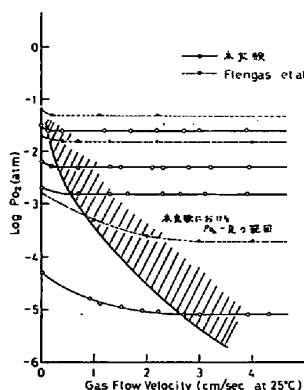


図2. 実験結果

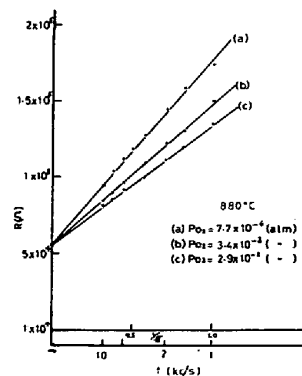


図3. 実験結果

参考文献 (1) T.H. Etsell and S.N. Flengas; Metall. Trans. vol.3 Janu. (1972) p.27
(2) 岩瀬、藤村、盛; 学振才19季資料 No. 9554 (1973)