

(304) 固体電解質の電子電導パラメータの測定法

京都大学大学院

P井上 衛,

京都大学工学部

岩瀬正則, 盛 利貞

1. 緒言 製鋼用酸素プローブの問題点として溶解酸素濃度が低い場合に起電力に影響する部分電子電導がある。電子電導に基づく起電力の補正には、使用する固体電解質の電子電導パラメータ P_0 を知る必要があるが、その測定装置を検討した結果、管状および板状の固体電解質について $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲において P_0 を決定することができたので、これらの結果について報告する。

2. 実験方法 酸素圧がそれぞれ $P_{O_2'}$, $P_{O_2''}$ なる二極間の起電力 E を ZrO_2 基固体電解質を用いて一定温度において測定する場合、 $P_0 \leq P_{O_2'} < P_{O_2''} \ll P_0$ (P_0 は正孔電導パラメータ) であれば、 E は

$$E = (RT/F) \{ \ln P_{O_2'}^{1/4} - \ln (P_0^{1/4} + P_{O_2''}^{1/4}) \}$$

で与えられ、 P_0 および分極の影響を受けない $P_{O_2'}$ が既知であれば E を測定することによって $P_{O_2'}$ を正確に求めることができる。著者らはクーロン滴定法を用いて P_0 を求めた。実験装置は 12 mm 中 $\times 2\text{ mm}$ 厚の円板状 $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ を内径 6.5 mm のアルミナ管の一端にアルミナ系ボンドで接着し、この管内に Ag 約 6 g を入れ、円板の底面に Pt 網を焼付け Pt 線を固定した。なお $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ 管を用いた場合はアルミナ管は用いない。 Ag 極からの導線は Mo を用い、アルミナ管内には $\text{Ar} + 3\% \text{H}_2$ ガスを、また管の外周には 1 atm の O_2 ガスを流し、この電池を SiC 抵抗炉内で一定温度に加熱保持しポテンショスタットにより定電圧 ($1 \sim 12\text{ V}$) を 3 分間印加し、回路に設けた Hg リレーを切った瞬間の電池両端の開路電圧 E_{oc} をトランジエントメモリーに記憶させこれを記録計に取り出した。管について測定した印加電圧と電流密度との関係は Fig. 1 のとおりで理論的に妥当な曲線を得た。印加電圧を増してゆくと E_{oc} は次第に上昇しやがて一定となる。この場合の E_{oc} は実験条件から $E_{oc} = -(RT/4F) \ln P_0$ となり P_0 が求められる。 $\text{ZrO}_2(11\text{ mol}\% \text{CaO})$ の円板について $\log P_0 = -57600/T + 15.3 \pm 0.16$ が、また $\text{ZrO}_2(10\text{ mol}\% \text{CaO})$ 管について $\log P_0 = -54670/T + 15.05 \pm 0.24$ が得られた。管では E_{oc} が 10 sec 以上安定した一定値を示すが、円板

では 0.1 msec のオーダーで次第に低下する。その原因は O_2 の透過によると思われるが、トランジエントメモリーを用いると十分 E_{oc} が測定できる。諸家が求めた $\log P_0$ と $1/T$ の関係直線を比較のため Fig. 2 に示した。これらの $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ は CaO 含有量が $10 \sim 14\%$ の間で変化しているが全般的に見て CaO 含有量が増すほど P_0 は低下しており妥当な測定値と考えられる。

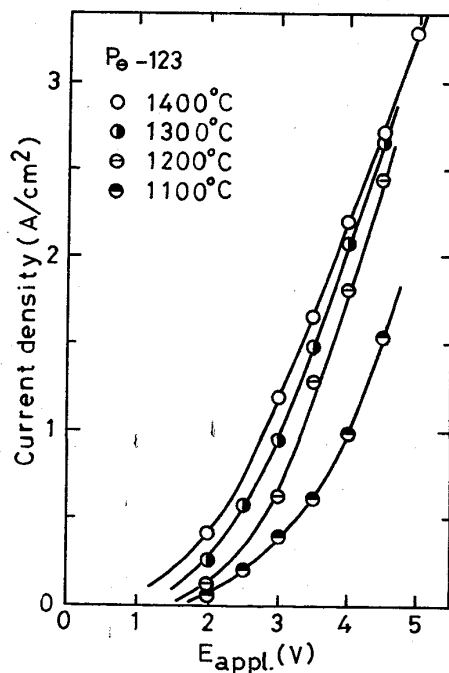


Fig. 1 Relation between current density and appl. voltage.

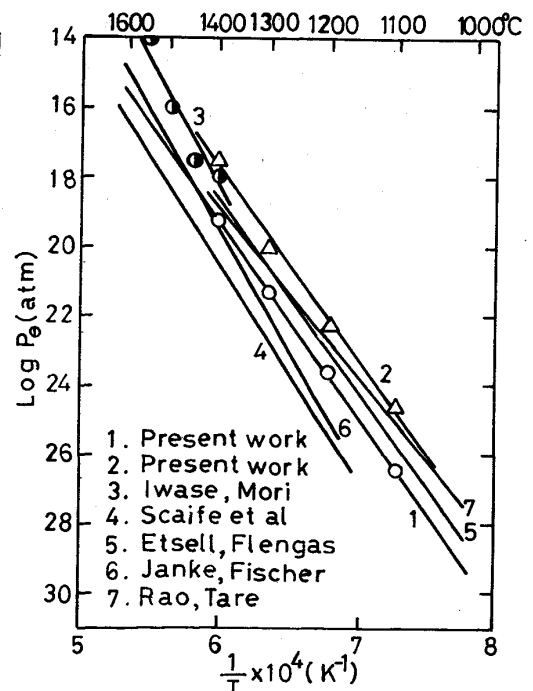


Fig. 2 Relation between $\log P_0$ and $1/T$.