

(305) 固体電解質の内部電流に基づく基準極の分極

京都大学大学院

○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基準極として $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ の混合粉末が一般に使用されているが, 起電力の測定温度が高いため通常はこれらの基準極は分極がないものとして取扱われている。しかし製鋼温度附近でも酸素圧が低下 ($\text{O} < 20 \text{ ppm}$) すると $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の分極を認めた文献もあり, 1000°C 附近で $\text{Ni} + \text{NiO}$, $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Fe} + \text{FeO}$, $\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ の分極についての報告もある。そこで $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 混合粉末の基準極について $1000 \sim 1550^\circ\text{C}$ の範囲で分極性を検討したのでその結果を報告する。

2. 実験概要 Fig.1 の電池を用いた。内径 6.5, 長さ 30 mm の 2 本の Al_2O_3 管の中間に自家焼成した ZrO_2 (15 mol% CaO) の円柱状チップ (直径 5.5, 長さ 10 ~ 15 mm) をジルコニア系ボンドで固定した。 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 極は Mo , MoO_2 の粉末を重量比 9 : 1 で混合し両極に 1 g ずつ詰め粉末極の厚さが 8 mm になるように押し固め 0.5 mm の Mo 線を渦巻状にして粉末に押し付け アルミナ系ボンド

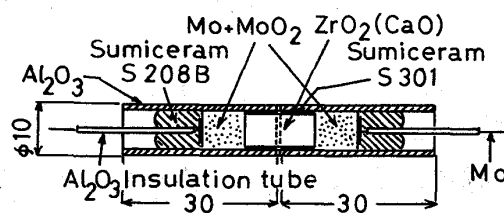


Fig.1 Cell assembly.

で固定した。この電池をアルミナ管にくくりつけてエレマ炉内に吊り下げ, 清浄化した Ar 内で所定温度に加熱保持し, コールラウシュブリッジにより電池の内部抵抗を測定し, つぎにガルバニスタットで定電流を 20 秒間流しこの間の電池両端の電圧変化をデジタルボルトメーターで読み, 記録計に記録した。電流値を変えて見かけの電流密度 i と過電圧 η との関係調べると Fig.2 のように 1000°C では i が約 0.2 mA cm^{-2} 以下では $\log \eta$ と $\log i$ との間に比例関係が認められ, 1550°C では実験ごとに i に対する η の絶対値はかなり変化し, 幅は広いが全般的にはやはり比例関係が存在する。さて内部電流密度 i (A/cm^2) とこれに基づく単位時間単位面積当たりの O^{2-} あるいは O_2 透過量は $i = 2FJ_{\text{O}^{2-}} = 4FJ_{\text{O}_2}$ の関係がある。 F はファラデー定数である。また部分電子電導による $J_{\text{O}^{2-}}$ の透過量は次式で計算できる。

$$J_{\text{O}^{2-}} = -\left\{ (RT\sigma_{\text{ion}})/(2F^2\Delta x) \right\} \left\{ (P'_{\text{O}_2}/P_{\text{O}})^{-1/4} - (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}})^{-1/4} \right\}$$

以上の 2 式を用いて $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 基準極酸素プローブの酸素透過量 J_{O_2} とその場合の内部電流密度 i とを種々の O 値に対して計算すると, $\text{O} : 1 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲で $\log J_{\text{O}_2} (\text{mol/cm}^2\text{sec})$ は $-6.3 \sim -8$, i は $100 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ が得られ, O が低下するほどいずれも大となる。計算は $\sigma_{\text{ion}} = 1.44 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\Delta x = 0.4 \text{ cm}$, $P_{\text{O}} = 10^{-16}$, $P'_{\text{O}_2} = 1.49 \times 10^{-8} \text{ atm}$, $T = 1823 \text{ K}$ として行った。たとえば $\text{O} = 50 \text{ ppm}$ では $J_{\text{O}_2} \approx 10^{-7}$, $i \approx 40$, $\eta = 25 \sim 60 \text{ mV}$ になり, 理論値起電力 -336 mV に対して $7 \sim 18\%$ 低値を与えることになる。

3. 結言 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 基準極は従来非分極性として扱われているが, 製鋼温度においてもやはり分極を示すことが判明した。とくに低酸素濃度範囲を測定する場合に内部電流に基づく分極の寄与が大きい。しかも基準極の分極は粉末の粒度, みかけ密度, 混合比, 熱履歴によって変化しやすいから, 原料粉末の粒度, 充填方法, 混合比などはじゅうぶんに管理する必要がある。

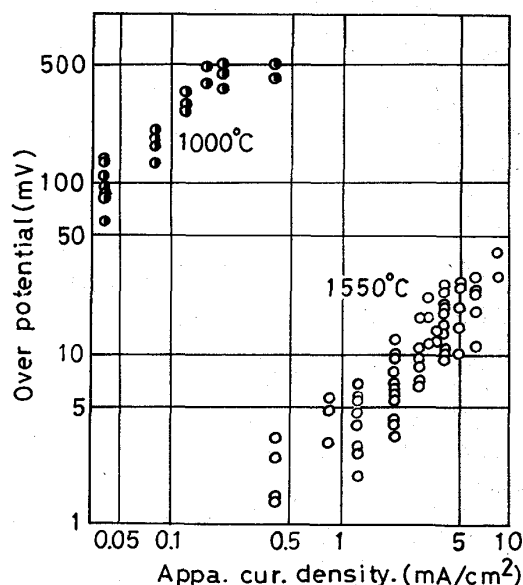


Fig.2 Relation between apparent cur. density and over pot. after polariz. treat. for 20s.