

(672) 酸素センサー用固体電解質の電子伝導性

千葉工業大学金属工学科 ○ 省部実

1)はじめに

酸素濃度電池の起電力から酸素濃度を求める方法をとる酸素センサーの起電力Eと酸素濃度の関係は(1)式で与えられる。

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}'}^{\ln P_{O_2}''} t_{ion} d \ln P_{O_2} \quad (1)$$

ここで P_{O_2}' と P_{O_2}'' は基準極と作用極の酸素分圧(濃度に換算することができる)、RとFはそれぞれガスおよびファラデー定数、Tは絶対温度、 t_{ion} は電解質のヒットルフの輪率である。一般に $t_{ion}=1$ が成立する条件下で酸素センサを用いることが多いが、溶鋼中の酸素を測定する場合には必ずしも $t_{ion}=1$ の条件が成立しているとは限らない。このため(1)式を近似的に(2)式として用いることが提唱されている。

$$E = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{P_{e'}^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}}{P_{e'}^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}} + \ln \frac{P_{h'}^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}}{P_{h'}^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}} \right] \quad (2)$$

ここで、 $P_{e'}$ および $P_{h'}$ はそれぞれ電子伝導性およびホール伝導性パラメータと呼ばれるもので、電子とイオンあるいはホールとイオンのそれぞれの部分伝導度が等しくなった時の酸素分圧と定義されている。

2) パラメータの測定法

従来発表されている酸素センサ用固体電解質の $P_{e'}$ の測定方法である分極起電力法は、 P_{O_2}' を一定に保ちながら P_{O_2}'' を減少させて行くと(2)式のEは、

$$E' = \frac{RT}{4F} \ln(P_{e'}/P_{O_2}') \quad (3)$$

と、一定値 E' となることを利用している。Fig. 1にこの測定方法の一例を示す。酸素分圧が一定に保たれている溶融金属中に $P_{e'}$ を測定するための固体電解質管を入れ、この管の内側にも溶融金属を充填する。固体電解質に直流を流して電解質内側の酸素の濃度を減少させて、電解を継続しても変化しなくなった起電力を E' として $P_{e'}$ を求める。

筆者らはこれとは異なったFig. 2に示すような電気伝導度法と呼ぶ方法を考案し、 $P_{e'}$ と $P_{h'}$ を測定した。この方法は、できるだけ定義に忠実に求めようとするところに特徴がある。固体電解質の全伝導度 σ_T は部分イオン伝導度 σ_{ion} と部分電子伝導度 σ_e と部分ホール伝導度 σ_h との和である。 σ_e と σ_h は $P_{O_2}^{-1/4}$ と $P_{O_2}^{1/4}$ に比例するので(4)式が得られる。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h P_{O_2}^{1/4} \quad (4)$$

σ_e と σ_h は定数である。 P_{O_2} 小の時 σ_h を、大の時 σ_e を無視できるので、 P_{O_2} 小の時は σ_T と $P_{O_2}^{-1/4}$ の関係のプロットの切片と傾きより σ_{ion} と σ_e が、 P_{O_2} 大の時 σ_T と $P_{O_2}^{1/4}$ の関係のプロットより同様にして σ_{ion} と σ_h が求まる。そして、 $\sigma_{ion} = \sigma_e P_{O_2}^{-1/4}$ および $\sigma_{ion} = \sigma_h P_{O_2}^{1/4}$ を与える P_{O_2} がそれぞれ $P_{e'}$ および $P_{h'}$ である。

3)測定結果

Fig. 3(a)およびFig. 3(b)に電気伝導度法で求めた σ_T と $P_{O_2}^{-1/4}$ あるいは $P_{O_2}^{1/4}$ の関係の一例を示した。いずれも良い直線関係を示している。しかし(4)式が成立しているとするこの図の二本の直線の切片は一致しなければならないが、一致はしなかった。そこで、酸素分圧に依存しない部分電子伝導度 σ_{ie} が存在すると仮定して(5)式を得た。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_{ie} + \sigma_e P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h P_{O_2}^{1/4} \quad (5)$$

(5)式が成立する場合Fig. 3(a)およびFig. 3(b)の切片はそれぞれ $\sigma_{ion} + \sigma_{ie}$ および

$\sigma_{ion} - \sigma_{ie}$ となる。

この様にして求めた $P_{e'}$ の一例として、 $ZrO_2-11mol\% MgO$ の電子伝導性パラメータをFig. 4に示した。全般に電気伝導度法で求めた値は分極起電力法で求めた値よりも小さい値として測定された。しかしこの差は、測定方法の相違によるためのものか固体電解質そのものの差によるものなのかは、今のところ明確になっていない。

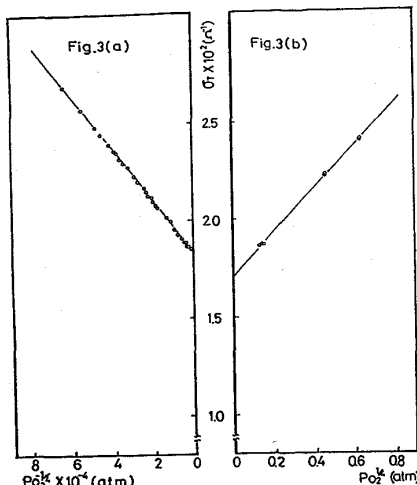


Fig. 3 Relationship between σ_T and $P_{O_2}^{-1/4}$ as well as σ_T and $P_{O_2}^{1/4}$.

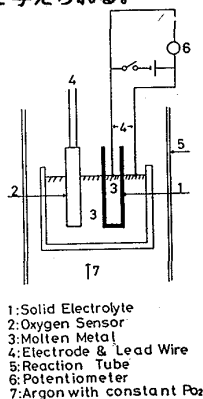


Fig. 1 Schematic Illustration of an Example of Polarization-EMF Method.

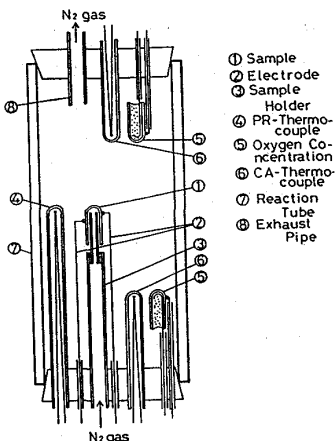


Fig. 2 Schematic Illustration of Electrical Conductivity Method.

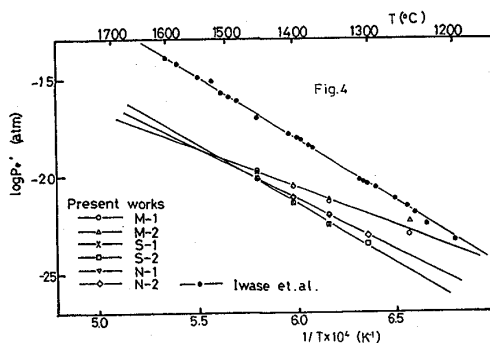


Fig. 4 Partial Electronic Conductivity Parameters measured by Polarization-EMF as well as Electrical Conductivity Methods.