不活性ガス中の酸素分圧の電気化学的測定*

岩瀬正則** 藤村侯夫*** 盛 利貞**

Masanori Iwase, Kimio Fujimura and Toshisada Mori: Electrochemical Measurement of Oxygen in Inert Gases. The emf measurement of two types of solid oxide galvanic cells have been carried out to measure the oxygen partial pressure in argon and nitrogen. The cells are

Cell (A) Pt, p_{O_2}' (gas) / ZrO_2 (CaO) / p_{O_2}'' (gas), Pt

Cell (B) Pt, Ni-NiO / ZrO_2 (CaO) / Q (in Ag), p_{O_2}' (gas), Fe.

Cell (A) was used to measure the oxygen partial pressure directly. Cell (B) was used for indirect measurement by determining the oxygen activity in liquid silver in equilibrium with oxygen in argon blown into the melt.

The obtained results are as follows:

(1) In the case of cell (A), the emf was increased with increasing flow rate of argon, but constant emf values were obtained by keeping the flow rate beyond a critical value i , e, " V_{min} ".

(2) When the flow rate was beyond the V_{min} for cell (A), the measured values of oxygen partial pressure showed a good accordance with that by cell (A).

(3) Ullmann's equation gave an explanation to the relation between the gas permeability of solid electrolyte and the dependence of emf on the gas flow rate in cell (A).

(Received March 22, 1975)

I. 緒 言

近年、高温固体電気化学の発達により、溶融金属中の酸素の活量測定、2元合金の熱力学的諸量の測定など種々の熱力学的研究が比較的容易に行なわれるようになった。

高温固体電池を用いての不活性ガス中の酸素分圧測定は後藤、セントピエール⁽¹⁾、Rudd⁽²⁾、Mitchel⁽³⁾、Littlewood⁽⁴⁾、Palethorpe⁽⁵⁾、Fischer and Pateisky⁽⁶⁾、Etsell and Flengas⁽⁷⁾、Ullmann, Naumann and Burk⁽⁸⁾、Spacil⁽⁹⁾らによって行なわれてきた。

これらのうち比較的最近行なわれた研究^{(6)~(8)}では、いずれも起電力のガス流量に対する依存性、固体電解質のガス透過性など種々の問題点が指摘され、従来の研究を再検討する必要がある。さらに近年、製鋼現場への固体電池の利用が開発されるようになり^{(10)~(13)}、基準極にガスを用いた電池が必要となった。それゆえ、ガス電極の構造を解明することは、重要な研究課題となっている。

本研究では、上述の問題点を解明し、固体電池を用いての不活性ガス中の酸素分圧測定の測定限界、安定測定条件を考察することを目的とした。

II. 実験原理

いまライムで安定化したジルコニアを固体電解質として下記のような電池を組んだ場合を考える。

この電池の起電力は、Wagner⁽¹⁴⁾によれば次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{nF} \int_{\mu_{O_2}(1)}^{\mu_{O_2}(2)} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (1)$$

ここに

E : 起電力 (Volt)

n : 酸素分子のイオン価=4

F : Faraday 定数

μ_{O_2} : 酸素の化学ポテンシャル

t_{ion} : イオンの輸率

いま $t_{ion}=1$ のときには、式(1)の右辺の積分は、式(2)に書き改められる。

$$E = (RT/4F) \ln (p_{O_2}'' / p_{O_2}') \quad (2)$$

したがって、 p_{O_2}' が既知である場合には、起電力と温度の測定によって未知の p_{O_2}'' を知ることができる。

安定化ジルコニアのイオン電導性は、従来から多くの研究⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の対象となっているが、1000°C 近傍では、酸素分圧が少くとも $10^{-15} \sim 1$ atm の範囲ではほぼ100%のイオン電導性を示すことが知られている。

III. 実験方法

1. 固体電池の構造

(1) A型電池: $Pt, p_{O_2}'(gas) / ZrO_2(CaO) / p_{O_2}''(gas)$, Pt の構造

このタイプの電池の構造を Fig. 1 に示す。固体電解質の

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学工学部、現在: 関西大学工学部金属工学科 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto).
Present address: Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

* 1973年10月金属学会福岡大会に発表

Fig.1 Assembly of cell(A); Pt, $po_2'(gas)/ZrO_2(CaO)/po_2''(gas)$, Pt.

ジルコニア管は、 $12\phi \times 9\phi \times 460$ mm の一端閉管である。このジルコニア管内を、ロータリーポンプを用いて排気したところ、ガイスラー管の色から判断した最高到達真空度は、常温と 1000°C において、各々 10^{-4} mm Hg, 10^{-3} mm Hg であった。本研究では、後に述べるようにジルコニア管の気密性が問題となるので、常温と 1000°C における最高到達真空度が上述の値にまで達しないジルコニア管は実験には用いていない。

ジルコニア管の底端部には、白金ネットを白金黒を用いて焼結してある。白金ネットの焼結は電池を組む以前に大気中、約 1000°C で 24~48 hr 行なった。内側電極の白金ネットは、さらにスプリングを用いてジルコニア管の内底へ押しつけてある。内外の電極には、ともに Pt-Pt Rh 13 熱電対を白金ネットの上へ点溶接してあり、それぞれの熱電対の Pt 側リード線は電池のリード線としても用いた。これら 2 本の熱電対は Al 点と Ag 点で補正したが、Al 点と Ag 点が両熱電対の間で完全に一致したので、両極の温度差を直読することができる。

内側電極に流れるガスは、アルミナ管の内部を通して、ジルコニア管の内底まで導く。このアルミナ管の先端には約 3.5 mm ϕ の小孔が開けてあり、ガスはこの孔からアルミナ管の外部を通り大気中へ放出する。大気中へ放出するさいには、内側電極ガス、外側電極ガスともに、オイルブリーダー（またはフタル酸ジブチルブリーダー）を用いて放出することとし、大気の混入をさけるよう配慮した。ガスの流量は石鹼膜流量計を用いて補正した流量計によって測定した。またこのタイプの電池に流すガスは常に次の関係を保つようにした。

$$po_2'(\text{内側電極}) \leq po_2''(\text{外側電極})$$

電池の加熱は、SiC 抵抗炉によって行ない、比例発振式温度調節器を用いて $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に炉温を調整した。

なおアルゴン、窒素、酸素、空気などは、市販のガスボンベを用い、シリカゲルと五酸化リンで脱水したが、脱水処理の有無による起電力の変化はどの場合にも見られなかった。

(2) B型電池: PtRh 13, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/O(Ag), O₂(Ar), Fe(18-8 stainless)の構造

このタイプの電池の構造を Fig. 2 に示した。溶融銀中に浸漬したジルコニアは、 $15\phi \times 9\phi \times 110$ mm の一端閉管でその内底には、Ni, NiO 混合微粉末を少量の水でねってスタンプしてある。さらに混合粉中には、内部に Pt-Pt Rh 13 熱電対を通したアルミナ管を挿入し、固定してある。この熱電対の熱接点には、長さ約 50 mm の Pt 線をうず巻き状にしたものを溶接してあり、Ni, NiO 混合粉との接触面積を大きくするよう配慮した。またこの熱電対の Pt Rh 13 側リード線は電池のリード線としても使用し、温度補正は、Al 点と Ag 点で行なった。

溶融銀中へ浸漬した 18-8 ステンレス鋼線は、 $1.5\phi \times 600$ mm で、起電力測定の際にのみ、溶融銀中へ浸漬し、それ以外は銀浴上へ引き上げている。ステンレス鋼線と、Pt Rh 13 線との間の熱起電力は、あらかじめ電池の使用状態において(冷接点を用いないで)測定し、 1200°C で約 1.2 mV の熱起電力を生じたが、 1100°C 以下では、熱起電力は、1 mV 以下であり、実質上この熱起電力は無視することができる。

B 型電池の基準極として用いた Ni, NiO の平衡酸素分圧は前報⁽¹⁷⁾の測定値を用いた。

Fig.2 Assembly of cell(B): Pt, Ni-NiO/ZrO₂(CaO)/O(in Ag), $po_2'(gas)$, Fe. (18-8 stainless)

2. 起電力測定

A 型電池: Pt, $po_2'(gas)/ZrO_2(CaO)/po_2''(gas)$, Pt を組み立てたのち、炉内へセットし、ジルコニア管内およびガス流通路を 10^{-3} mm Hg 以下の真空にまで排気し、そのうち、サンプルガスを電池内へ導き約 24 hr 放置した。起電

力測定を開始したのち、一定温度において 3~8 hr にわたって ± 1 mV の範囲内で起電力が安定していることを確認し、測定値として採用した。

B 型電池 : Pt Rh 13, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/Q(Ag), O₂(Ar), Fe(18-8 stainless) を組み立てたのち、炉内へセットし、反応管内を排気し、約 30 deg/hr の昇温速度で加熱し、Ni, NiO 混合粉末のバインダーとして用いた水の除去を行ない、さらに 300~400°C に 3~8 hr 保持して反応管内を乾燥させ、反応管内が 10^{-3} mm Hg 以下の真空になったことを確認したのちに、サンプルガス (Ar) を反応管内へ流した。銀が溶融したのちサンプルガスを銀中へ吹き込み起電力測定を開始し、約 1~2 hr にわたって ± 1 mV の範囲内で起電力が安定していることを確認して測定値として採用した。

起電力測定器として、精密級直流電位差計およびデジタルボルトメーターを用意したが、安定かつ簡単に測定可能でしかも読み取り誤差の全くないデジタルボルトメーターを専ら用いた。なおデジタルボルトメーターの入力インピーダンスは $10^8 \Omega$ である。これは A 型電池の内部インピーダンス (600°C 以上では $10^6 \Omega$ 以下) に比して十分大きいと考えた。また B 型電池の内部インピーダンスは 1000°C で $10^2 \Omega$ 以下であった。

本研究で用いた電池を一括して下記に示す。

A 型電池

- (I) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{air})$, Pt
- (II) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(1 \text{ atm})$, Pt
- (III) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{N}_2)$, Pt
- (IV) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{Ar})$, Pt
- (V) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{purified N}_2)$, Pt
- (VI) Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{purified Ar})$, Pt

B 型電池

- (VII) Pt Rh 13, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/Q(Ag), O₂(Ar), Fe (18-8 stainless)

IV. 実験結果および考察

1. 電池(I) : Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{air})$, Pt による起電力測定

この電池 (I) の起電力は全温度範囲にわたってゼロであるが、このことを確認し、同時に用いた空気ポンベ中の酸素分圧を決定するためにまず両極を大気にさらした状態で起電力測定を行なった。測定温度範囲は 600~1300°C とした。測定起電力値は、この温度範囲で、0.0 mV であった。

次に内側電極には市販のガスポンベより得た空気を流し外側電極は大気にさらしたまま起電力測定を行なった。測定温度範囲は 600~1300°C である。また内側電極の空気の流量は 0~1200 cc/min† および約 3000 cc/min とした。

† N.T.P.cc/min の意味である。以下同じ。

空気流量 0~1100 cc/min では両極に温度差を生ずることはなく、また測定起電力値も 0.0 mV であった。約 3000 cc/min では、両極温度差は 10~15°C であり、さらに空気を全く流さない場合に比して約 50~65°C の温度低下が見られた。また測定起電力値は、非等温酸素濃淡電池の誤差起電力に対して Goto⁽¹⁸⁾ が与えた補正式とはほぼ一致した。以上の結果により、ガスポンベより得た空気は大気と同一の酸素分圧を持っているとし、空気ポンベ中の酸素分圧は $p_{O_2}=0.21 \text{ atm}$ として以下の実験結果の整理を行なった。

また以下の実験では、各測定の前に必ず電池 (I) の起電力がゼロであることを確認し、熱電対による両極温度差の測定と併せて、両極温度差ゼロの確認とした。

2. 電池(II) : Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(1 \text{ atm})$, Pt による起電力測定

内側電極に空気を、外側電極に純酸素を流して起電力を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。図中に示したごとく、このときの空気および純酸素の流量は、それぞれ 730 および 830 cc/min である。測定値は 800~900°C で約 2 mV の理論値からの偏位を生じている以外は、いずれも理論値とよく一致している。

このときの起電力のガス流量依存性について検討した結果の一例を Fig. 4 に示す。この図において電池の温度は 1030°C であり、○印は純酸素の流量を 770 cc/min に一定し、空気の流量を変化させたもの、●印は空気の流量を 680 cc/min に一定し、純酸素流量を変化させたものである。このときの起電力の変化は約 ± 0.5 mV であり、実験

Fig. 3 EMF of cell (II) : Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(1 \text{ atm})$, Pt.

○ O₂ flow rate const. 770(cc/min)
● Air flow rate const. 680(cc/min)
Fig. 4 Effect of flow rate on the emf of cell (II).

誤差範囲内に入るものと考えられる。また、Fig.4 に示した温度以外の温度においても同様の結果を得た。それゆえ、電池(II)による測定では、起電力のガス流量依存性はこの実験条件のもとでは全くないものと考えてよいであろう。

3. 電池(III), (IV) : $\text{Pt}, p_{\text{O}_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{\text{O}_2}(\text{N}_2 \text{ or Ar}), \text{Pt}$ による起電力測定

このときの起電力測定における起電力の温度依存性を Fig.5 に示した。図に示したように、アルゴンおよび窒素の流量はともに 750~1100 cc/min, 空気の流量は、700~1100 cc/min とし、ガス中の酸素分圧測定値としては、理論値との良好な一致を見た。なお起電力のガス流量依存性についても検討した。空気の流量を 800 cc/min に一定し、アルゴンガス流量を変化させた場合、およびアルゴンガス流量を 890 cc/min に一定し、空気の流量を変化させた場合、おのおの場合について起電力の流量による変化を検討した。ここでは一例として、Fig.5 における[Ar-2]のガスボンベによる起電力測定の場合について述べる。変化させる側のガス流量は、約 50~1100 cc/min としたが、これは、1 に述べたとおりこの流量範囲では両極に温度差を生ずることもなく、またガスを全く流さない場合に比較しても温度低下をもたらさないためであり、空気とアルゴンおよび窒素の比熱差を考慮しても、この流量範囲ならば、上述の条件が保ちうるからである。実際に熱電対による両極温度測定では、両極に温度差は認められなかった。サンプルガス流量依存性を検討する際の固体電池の温度は、800, 1040, 1198°C とした。測定は、流量を変化させたのち、約 10~15 min にわたって起電力が安定したことを確認したのちの測定値をその流量における起電力測定値として採用した。

この結果を Fig.6 に示す。この図から次のことがわかる。空気流量の変化(●印)は 0~800 cc/min の範囲では起電力になら影響を及ぼさない。一方、アルゴンの流量の変化(○印)は起電力に影響を及ぼし、ある一定流量以下では起電力はアルゴンの流量に対してほぼ直線的に増大し、

Fig.5 EMF of cell(III), (IV) : $\text{Pt}, p_{\text{O}_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{\text{O}_2}(\text{Ar or N}_2), \text{Pt}$.

○ Air flow rate const. 880 cc/min

● Ar flow rate const. 890 cc/min

Fig.6 Effect of flow rate on the emf of cell (III), (IV).

一定流量以上では起電力を一定に保つことができる。以下この起電力を一定に保つに必要な最小のガス流量を、 V_{min} cc/min として表示する。この V_{min} は、温度依存性を持っており本研究の結果からは、

1198°C で $V_{\text{min}} \approx 700$ cc/min

1040°C で $V_{\text{min}} \approx 600$ cc/min

800°C で $V_{\text{min}} \approx 500$ cc/min である。

さて、Fig.6 からアルゴン流量 360, 460, 600, 800 cc/min における起電力を温度に対してプロットすると Fig.7 を得る。この図から 800 cc/min ($> V_{\text{min}}$) では起電力は約 800~1200°C の温度範囲において良い直線性を示し、理論直線によく従うことがわかる。600 cc/min ($< V_{\text{min}}$) では 1050°C 以上で理論値からの偏位を示し、この偏位は 1200°C で約 5 mV に達する。460, 360 cc/min と流量が低下するにしたがって、起電力がその理論値よりも偏位を示す温度は低下し、360 cc/min では 800°C においても約 5 mV の偏位を、1200°C においては、約 20 mV もの偏位を生じていることがわかる。

Fig.7 Effect of temperature on the emf of cell (III), (IV).

さてこのように起電力を一定に保つに必要な最小のガス流量 $V_{\min}$ が存在することは, Etsell and Flengas⁽⁷⁾, Fischer und Pateisky⁽⁶⁾ らによっても指摘されており, Etsell and Flengas は, $V_{\min}$ の温度依存性および酸素分圧依存性を指摘している。

サンプルガス流量による起電力の変化について次のような解釈も一応考えられる。

(1) ガス流通路に Dead Space が存在するときは, この Dead Space での空気からアルゴンへのガス置換が遅くなる。この置換速度は, ガス流量の増大とともに大きくなるから, 結果として起電力はガス流量の増大とともに増加する。

(2) ジルコニアとガス相との界面においてガス境膜内の酸素の移動が遅い場合には, ガス流量の増大に伴って, このガス境膜が薄くなり(したがって境膜内の酸素の移動が早くなり)結果として起電力の増大をもたらす。

しかしながら, 以上の2つの考え方のうち, まず(1)については既述したとおり, 本研究ではガス流通路をあらかじめ, 10^{-3} mm Hg 以下の真空中にしたのちガスを流しており Dead Space におけるガス置換もきわめて迅速であると考えられるうえに, 起電力測定開始前に約 24 hr にわたってサンプルガスを流しつづけていたのであるから, Dead Space におけるガス置換の遅速が起電力のガス流量依存性の原因であるとは考えにくい。

また(2)についても, ジルコニアとガス相との界面においてガス境膜内での酸素の移動が遅いため, 起電力のガス流量依存性があらわれると考えるならば, 十分な時間をかけて起電力測定を行なえばかなり小さい流量でサンプルガスを流した場合にも, $V_{\min}$ 以上のガス流量でサンプルガスを流した場合にも, 起電力は同一であるはずであるが, 試みに 50 cc/min のガス流量でアルゴンガスを 72 hr にわたって流しつづけたところ, 起電力はサンプルガス流量 $> V_{\min}$ の条件下における測定値よりも 800°C において約 20~25 mV 程度低い値を示し, しかもこの流量条件では起電力は温度を変化させてもほとんど変化せず, 理論直線には従わなかった。それゆえ上述の(2)の考え方も支持しにくい。

ここで Etsell and Flengas⁽⁷⁾ が与えた起電力のサンプルガス流量依存性を Fig. 8 に引用した。ただしこの図ではガス流量を [cc/min] で表示したが Etsell and Flengas の原論文では [cm³/sec·cm²] で表示されている。Fig. 8 には本研究結果も併載したが本研究は p_{O_2} (Ar) 一定のもとでの $V_{\min}$ の温度依存性を, 一方 Etsell and Flengas の研究では温度一定 (1000°C) のもとでの $V_{\min}$ の酸素分圧依存性について検討したものである。したがって彼らの研究と本研究とは実験条件が異なるが, ほぼ同一の条件下での $V_{\min}$ の値を比較すると

○ Present study, air/O²-/Ar, log $p_{O_2} = -4.2$
● Etsell and Flengas, O₂/O²-/Ar, 1000°C
Fig. 8 Effect of flow rate on the emf of cell (III), (IV) in comparison with that by Etsell and Flengas.

本研究 1040°C $p_{O_2} = 10^{-4.2}$ atm で $V_{\min} \approx 600$ cc/min
Etsell and Flengas
1000°C $p_{O_2} = 10^{-4.5}$ atm で $V_{\min} \approx 500$ cc/min
となり類似している。ただし Etsell and Flengas の論文にあるように流量を線速度 [cm³/sec·cm²] で表示すると,
本研究
1040°C $p_{O_2} = 10^{-4.2}$ atm で $V_{\min} \approx 67$ cm³/sec·cm²
Etsell and Flengas
1000°C $p_{O_2} = 10^{-4.5}$ atm で $V_{\min} \approx 18$ cm³/sec·cm²
となりかなりの差がある。

Fischer and Pateisky⁽⁶⁾ は起電力のサンプルガス流量依存性は固体電解質の酸素透過性に因るものとしている。彼らは, ジルコニアのガス透過性を検討するために下記の電池を組んだ。

- Pt Rh, air/ZrO₂(CaO)/99% He+1% air, Pt Rh (a)
Pt Rh, air/ZrO₂(CaO)/99% N₂+1% air, Pt Rh (b)
Pt Rh, air/ZrO₂(CaO)/99% Ar+1% air, Pt Rh (c)

彼らは上記(a)(b)(c)の3種の電池の起電力測定から次の結論を得ている。

(1) (a)の電池の場合 O₂ は He より重い。(b)の電池の場合 O₂ は N₂ とほぼ同じ重量である。(c)の電池の場合 O₂ は Ar よりも軽い。それゆえ各電池の右側の電極において熱拡散のために酸素分圧(ジルコニア-ガス相-電極リード線からなる3相界面での酸素分圧)が異なるという状態が現実には生じているならば, (a)(b)(c)各電池の起電力は異なるはずである。しかし実験結果は3種の電池の起電力がガス流量 167 cc/min のもとで, また同一温度のも

とでは1.5% 以内で一致した。それゆえ熱拡散によって各電池の右側の電極における酸素分圧が変化することはありえない。わずかな流量でサンプルガスを流すだけでも熱拡散は十分排除される。

(2) サンプルガスが電極へ達したとき、電池と同じ温度にまで加熱されずに電池から排出される可能性があるか否かを検討するため、電池(b)を用いて予熱した窒素-空気混合ガス、予熱しない窒素-空気混合ガス各場合について起電力測定を行なったが起電力は完全に一致した。それゆえ、混合ガスが電池と同じ温度にまで加熱されずに電池から排出される可能性はない。

上述の(1)のように熱拡散によって電極部における酸素分圧の変化する可能性はEtsell and Flengas も否定している。また(2)のようにサンプルガスが電極に達したとき電池の温度にまで加熱されずに電池から排出される可能性は、既述したような適当な流量条件下ではガスを全く流さない場合に比して電池の温度低下がなかったことから否定してよいであろう。

Fischer and Pateisky⁽⁶⁾は以上の(1), (2)の結果から起電力のサンプルガス流量依存性はジルコニアの酸素透過性によるものであるとしている。

本研究での実験結果(Fig.6)も、この酸素透過性によって説明しうる。すなわちFig.6において空気の流量を減ずることによる起電力降下はほとんど無視できるが、アルゴンの流量を減ずることによる起電力降下は無視できないという事実は次のことを意味する。すなわち内側電極のアルゴンの流量をある一定値以上にすれば、外側電極(空気)よりジルコニアを介して拡散してきたO₂をすみやかに電池の外へ排出し、内側電極の酸素分圧を事実上一定にすることができるのであり、これはV_{min}の存在を意味する。

さてUllmann⁽¹⁹⁾は固体電解質の酸素の透過に対してFickの第1法則が成立するとして次式

$$(d p_{O_2} V' / t) \propto (F/d) (p_{O_2}' - p_{O_2}'') \quad (3)$$

を与えた。

ただしV'は時間tに流れるガス(例えばアルゴン)の体積で、 $\Delta p_{O_2}'$ は透過によって増加したガス中の酸素分圧(atm)、Fは固体電解質の表面積、dは壁の厚さ、 p_{O_2}' および p_{O_2}'' はそれぞれ外側および内側電極における酸素分圧である。(V'/t)=V(cc/min)、 $p_{O_2}' \gg p_{O_2}''$ とし、比例定数を π_S とすれば π_S は拡散係数と同じ次元L²T⁻¹を有し、

$$\Delta p_{O_2}' \cdot V = \pi_S \cdot (F/d) \cdot p_{O_2}' \quad (4)$$

となる。

サンプルガスの酸素分圧 p_{O_2}' が固体電解質の酸素透過性によって Δp_{O_2} だけ高められたことによる起電力の降下 ΔE は

$$\Delta E = -0.0496 T \log[1 + (\Delta p_{O_2} / p_{O_2}')] \text{ (mV)} \quad (5)$$

であるので式(4)を式(5)に代入して

$$\Delta E = -0.0496 T \log[1 + (p_{O_2}' / p_{O_2}'') (F/d) (\pi_S / V)] \quad (6)$$

酸素の透過が細孔内の分子状気体の拡散であっても、また固体電解質内の酸素の拡散であっても、いずれの場合でも π_S の温度依存性は式(7)の形で与えられる。

$$\pi_S = \pi_S^0 \exp(-\varepsilon / RT) \quad (7)$$

ただし π_S^0 : 定数

ε : 酸素透過の活性化エネルギー

したがって式(7)を式(6)に代入すれば

$$\Delta E = -0.0496 T \log\{1 + (p_{O_2}' / p_{O_2}'') (F/d) (\pi_S^0 / V) \exp(-\varepsilon / RT)\} \quad (8)$$

式(8)は次のことを意味している。すなわち固体電解質の酸素透過性による起電力降下は、サンプルガス流量の増大とともに、また温度の低下とともに、さらには両極の酸素分圧比の低下とともに減少する。

実験上は、 ΔE を1~2 mV程度にすることができればよいのであってそのためには、式(8)より

$$1 \geq \Delta E \quad (9)$$

なる条件下でVを求めれば、実際にはこれがV_{min}となるはずである。電池(II)の起電力測定においては両極の酸素分圧比は1/0.21であり、電池(III)(IV)では両極の酸素分圧比は約0.21/10⁻⁴である。電池(II)の起電力はガス流量に依存せず、一方電池(III), (IV)では起電力がガス流量に依存し、しかも既述のV_{min}が温度依存性を持つという事実は、式(8)の右辺の対数項中の第2項について、(p_{O₂'}/p_{O₂''})が小であれば、Vの値が小さくとも ΔE の値を小さくできるが、(p_{O₂'}/p_{O₂''})が大になれば、この項の値を小さくするためにはVを大きくしなければならないこと、ならびに ΔE のTに対する依存性から定性的に理解できる。

4. 電池(VII): Pt Rh 13, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/Q(Ag), O₂(Ar), Fe(18-8)による測定

既述したように電池(III), (IV)を用いてアルゴンや窒素中の酸素分圧を測定する際には、サンプルガス(アルゴン、窒素)の流量を適当な条件にしなければならないことがわかった。しかしながら本研究でのサンプルガス流量条件: V_{min}>800 cc/min のもとの測定起電力値からアルゴンや窒素中の酸素分圧を決定するには、まだ若干の不安が残る。一方、溶銅中の酸素の活量測定に、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法は、数年前から実施されているが^{(20)~(22)}、いずれも起電力は良好な温度依存性を示し、また測定値は従来のガス平衡法による測定と比較しても良く一致している。それゆえジルコニア固体電解質を用いた起電力法による溶融銅あるいは銅合金中の酸素の活量測定は、すでに実験方法として、十分確立されたものと考えられる。大石、森山ら^{(20)~(22)}が、溶融銅あるいは銅合金中の酸素の活量測定に用いた電池は次に示すタイプのものである。

Pt, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/Q(in Cu), Mo

それゆえここではアルゴンを溶融銀中へ吹き込みアルゴ

ン中の酸素と平衡した熔融銀中の酸素の活量を測定することによって間接的にアルゴン中の酸素分圧を測定しようと試みた。用いた電池は B 型電池: Pt, Ni, NiO/ZrO₂(CaO)/Q(in Ag), O₂(Ar), Fe(18-8) である。この電池の構造はすでに Fig. 2 に示したが、電池の起電力は次式で与えられる。

$$E = (RT/2F) \ln \{p_{O_2}^{1/2}(\text{Ni, NiO})/a_{O_2}(\text{Ag})\} \quad (10)$$

熔融銀中へアルゴンを常時吹き込み、アルゴン中の酸素と熔融銀中の酸素が平衡に達すれば、

$$Q(\text{Ag}) = 1/2 O_2(\text{Ar}) \quad (11)$$

となり結局

$$E = (RT/2F) \ln \{p_{O_2}^{1/2}(\text{Ni, NiO})/p_{O_2}^{1/2}(\text{Ar})\} \quad (12)$$

電池 (V) による測定値と比較するため, [Ar-2]~[Ar-4] の 3 本のポンベについて起電力測定を行なった。Fig. 9 にはこの 3 本のポンベ中の酸素分圧測定値に対する 2 種の電池の測定結果を示した。B 型電池では起電力はガス流量に依存しなかった。この図で電池 (III) の測定値は既述したように $V_{\min}$ 以上の流量でサンプルガスを流した場合の値である。なお [Ar-2] のポンベによる測定値は他の 2 つの測定値よりもややバラツキが大ききようであるが、これは、[Ar-2] の場合には、アルゴンを約 1 hr 間隔で約 10 min 熔融銀中へ吹き込んで測定を続けたのに対し、他の 2 本のポンベの場合にはアルゴンを常時熔融銀中へ吹き込んでおり、そのため [Ar-2] による測定ではガス-メタル間の酸素の分配平衡が完全には達成されていなかったためではないと思われる。

さて、2 種の電池の起電力測定の結果から、電池 (III) (IV) において、「サンプルガス流量 $\geq V_{\min}$ 」なる流量条件下での酸素分圧測定値は、B 型電池 (VI) の測定値と良く一致することから考えて、アルゴン中の酸素分圧の真の値を示しているが、一方「サンプルガス流量 $< V_{\min}$ 」なる流量条件下での測定値は、ジルコニアの酸素透過性のために、真の値よりも高く測定されているとする既述の考え方が裏付けられたと考えてよいだろう。

Fig. 9 Measured values of oxygen partial pressure in argon by two types of solid galvanic cells.

5. 不活性ガス中の酸素分圧の調整と確認

不活性ガスあるいは N₂ ガス中の酸素分圧を調整し確認

することは化学冶金実験においては重要な問題である。例えば、Ar-CO-CO₂ 混合ガスを用いて溶鉄の脱炭反応を研究する場合、Ar-N₂ 混合ガスを用いて溶鉄の脱窒吸窒反応を研究する場合などは Ar または N₂ 中の不純物としての酸素分圧を調整し確認する必要がある。

市販のボンベから得たアルゴンや窒素は、既述したように全圧 1 atm に対して約 10⁻³~10^{-4.5} atm の不純物としての酸素を含有しており、上述のような実験では酸素を除去する必要がある。さらにボンベ毎に酸素含有量が異なるということが問題となる場合もあるだろう。実験室的な酸素の除去方法として赤熱還元銅、活性銅、アンモニア性銅塩溶液、アルカリ性亜 2 チオン酸ナトリウムなどを通す方法⁽²³⁾がある。また 800~900°C 程度の金属チタン層を通す方法⁽²⁴⁾もあるが、これらの方法は長時間の使用には不便である。

本研究では約 600°C の金属マグネシウムを用いてアルゴンあるいは窒素中の酸素を除去する方法について検討した。用いた金属マグネシウムは、18-8 ステンレスパイプ中に充填してあり、厚さ 0.1~0.2 mm、見かけの表面積 30~40 cm² の薄片で 10~20 g を用いた。使用前のマグネシウム薄片の片面は酸化物質層が薄く付着していた。マグネシウムはステンレスパイプの一端から他端までいっぱい充填してあり、パイプの一部は炉外に出ているので、マグネシウムの温度は均一ではないが、加熱炉の均熱帯の温度は 590±5°C に調整した。

以上のようにして酸素を除去したのちのアルゴンおよび窒素中の酸素分圧を電池 (V), (VI) によって測定し、その結果の一例を Fig. 10 に示した。窒素の場合についても同様の結果を得た。Fig. 10 に示した測定でのアルゴンの流量は 700 cc/min, 空気の流量は 690~800 cc/min とした。

起電力測定はまずマグネシウムの温度を室温にした状態で、ガス系路、マグネシウム脱酸炉、電池に至る系をロータリーポンプで 10⁻³ mm Hg 以下まで排気してからアルゴンをマグネシウム脱酸炉へ導入し、700 cc/min の流量で約 24 hr 流したのち開始した。まずマグネシウムを室温のままで清浄前の酸素分圧を測定し、次にマグネシウムの温

Fig. 10 EMF of cell (VI): Pt, $p_{O_2}(\text{air})/\text{ZrO}_2(\text{CaO})/p_{O_2}(\text{purified Ar})$, Pt.

度を上げ起電力を約 48 hr にわたって測定を続けた。

Fig. 10 からわかるように起電力値は式(2)の理論直線には一致しなかった。例えば 600°C では $p_{O_2} \approx 10^{-25}$ atm, 1200°C では $p_{O_2} \approx 10^{-10}$ atm となった。Fig. 10 に示した○印の添字は、測定の順序を示しており、清浄後の酸素分圧測定は 1000°C から開始し(○印の 1)昇温、降温をくりかえしたのち約 48 hr 後に再び 1000°C で起電力を測定(○印の 8)したが、その値は始めの値とほとんど変らなかった。したがってこの 48 hr の間にマグネシウムの脱酸能力が低下したとは考えられない。清浄後のアルゴン中の酸素分圧が一定であると考えられるにもかかわらず、このように酸素分圧測定値が電池の温度によって異なる理由について考えてみる。

(1) 既述のようにジルコニアには酸素透過性がある。ジルコニアを通して移動する酸素の量は両極の酸素分圧比の増大とともに増加するから被測定酸素分圧がきわめて小さくなり、両極の酸素分圧比が大きくなると温度上昇に伴う酸素透過性の増大による起電力低下(式(8))が温度上昇に伴う理論起電力の増加を上まわることになり、測定した起電力値は温度上昇とともに低下することになる。

(2) 酸素分圧の低下により式(1)の $t_{ion}=1$ が成立しなくなり、測定した起電力値(E_{ob})が理論起電力(E_{th})より小さくなる。すなわち $t_{ion} < 1$ では、いいかえれば電子電導があるときには、

$$E_{ob} = t_{ion} \cdot E_{th} \quad (13)$$

となり、 t_{ion} は低酸素分圧側では温度の上昇とともに急速に 1 より小さくなるから、 E_{ob} は温度上昇とともに低下する。

以上の(1)、(2)のように考えれば Fig. 10 の結果は一応説明できる。さらにアルゴン中に含まれる H_2O , CO_2 などの不純物の影響も酸素分圧が低くなれば無視できなくなるだろう。

本研究では電池の温度を 600~1200°C に設定したが、結論的には、約 600°C のマグネシウム層にアルゴンを通すとその酸素分圧は少なくとも 10^{-10} atm 以下に低下するといえよう。

V. 結 言

不活性ガス(Ar, N_2)中の酸素分圧を直接測定するために種々の固体電池を組み、起電力測定を行なった。

(1) 電池(I) : Pt, p_{O_2} (air) / ZrO_2 (CaO) / p_{O_2} (air), Pt の起電力測定を行ない、起電力を生じないことを確認し、ついで空気の流量が 0~1200 cc/min の範囲では両極に温度差を生じないことを確認した。

(2) 電池(II) : Pt, p_{O_2} (air) / ZrO_2 (CaO) / p_{O_2} (1 atm), Pt の起電力測定を行なった。起電力は理論値とよく一致し、空気および酸素の流量が 0~1200 cc/min の範囲では、起電力は流量に依存しなかった。

(3) 電池(III), (IV) : Pt, p_{O_2} (air) / ZrO_2 (CaO) / p_{O_2} (N_2 or Ar), Pt の起電力測定を行なった。起電力は空気の流量の変化に対しては、ほとんど変化しなかったが、窒素お

よびアルゴンの流量に対しては変化し、起電力を一定にするために必要な最小の流量 V_{min} が存在することがわかった。この V_{min} の温度依存性および酸素分圧依存性は、固体電解質の酸素透過性にもとづく起電力誤差に対して Ullmann が与えた理論式を実験誤差を考慮した不等式として解くことによって説明できることを示した。

(4) 電池(VII) : Pt-Rh 13, Ni, NiO / ZrO_2 (+CaO) / Q(Ag), O_2 (Ar) Fe(18-8 ステンレス)の起電力測定を行ない、アルゴン中の酸素分圧を測定した。測定酸素分圧値は、電池(III), (IV)において、 V_{min} 以上の流量でサンプルガスを流したときの測定酸素分圧値と一致した。

(5) 600°C に加熱したマグネシウム薄片層中へアルゴンまたは窒素を通じて、酸素を除去したのちの酸素分圧を空気を基準極とした電池(V), (VI)によって測定した。測定酸素分圧値は、電池の温度が 600°C の場合、約 10^{-25} atm 1200°C の場合、約 10^{-10} atm となった。

文 献

- (1) 後藤和弘, G. セントピエール: 鉄と鋼, **49**(1963), 1873.
- (2) D.A. Rudd: Iron Steel, (1970), Oct., 331.
- (3) A. Mitchel: Nature, **201**(1964), 1390.
- (4) R. Littlewood: Steel Times, **25**(1964), 423.
- (5) L. Palethorpe: Iron Steel, (1970), Oct., 326.
- (6) W.A. Fischer und G. Pateisky: *Elektrochemische Messungen an Inergas-Sauerstoff-Gemischen*, Westdeutsche Verlag, (1970), 12.
- (7) T.H. Etsell and S.N. Flengas: Met. Trans., **3**(1972), 27.
- (8) M. Ullmann, P. Naumann und W. Burk: Z. Phys. Chem., **237**(1968), 337.
- (9) H. Spacil: Metal Progr., **96**(1969), 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118.
- (10) B. Hans, M. Widell, O. Kruserticven and K. Torsell: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, **11**(1970), 367.
- (11) S. Richards, D. Swinkell and J. Henderson: *ibid.*, **11**(1970), 371.
- (12) 熊井 浩, 平岡照祥, 浅井鋼一, 佐伯 毅: 製鉄研究, **272**(1971), 119.
- (13) 井樋田 睦, 河井良彦: 鉄と鋼, **58**(1972), 1477.
- (14) C. Wagner: Z. Phys. Chem., **21**(1933), Abt B, 25.
- (15) B.C.H. Steele and C.B. Alcock: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 1359.
- (16) J.W. Patterson, E.C. Bogren and R.A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **114**(1967), 752.
- (17) 岩瀬正則, 藤村侯夫, 盛 利貞: 学振 19 委 - 9553 (1973), 2 月.
- (18) K.S. Goto and W. Pluschke: *Physics of Electrolyte*, Vol. II. Ed. by J. Hladick, Academic Press, London, (1972), 563.
- (19) H. Ullmann: Z. Phys. Chem., **237**(1968), 71.
- (20) 幸塚善作, 鈴木康治, 大石敏雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, **32**(1968), 1132.
- (21) 大石敏雄, 永幡 勉, 森山徐一郎: *ibid.*, **34**(1970), 1103.
- (22) 大石敏雄, 山口昭雄, 森山徐一郎: 日本鋳業会誌, **88**(1972), 103.
- (23) 藤本晶利: 物性(1961), 9 月, 58; 10 月, 40; 11 月, 39.
- (24) 幸塚善作, 森山徐一郎: 金属学会会報, **10**(1970), 28.