電子・イオン混合電導性酸化物中の物質移動

岩 瀬 正 則*

1. 緒 言

本稿では、酸化物系電子・イオン混合電導体中の物質移動と金属製錬との関連について述べる。

固体酸化物中の電荷担体(チャージキャリア)は金属陽イオン、酸素陰イオン、あるいは電子欠陥(過剰電子または正孔)のいずれかである。イオンと電子欠陥の両方が電気電導に寄与する酸化物を電子・イオン混合電導体と言う。

混合電導体は固体酸化物だけとは限らない。液体酸化物なかでも製鋼スラグなど冶金用スラグのほとんどは混合電導体である。ゆえに混合電導体中の物質移動は金属製錬反応を取り扱う上で非常に重要である。

2. 混合電導性ジルコニア中の物質移動

我々が混合電導体中の物質移動を研究するのは(少なくとも筆者にとっては)金属製錬反応をより深く理解したいためである。ゆえに研究対象としては液体スラグを選ぶことが望ましい。ところが研究対象としてジルコニア系の固体酸化物を選ぶことが多い。ジルコニアを用いると理論的取り扱いが容易になるからである。

ところでジルコニアが混合電導体であるといえ、意外に思う方も多だろう。ジルコニアはイオン電導体の代表のように考えられてきたから無理もない。実際、ジルコニアは固体電解質として広く利用されている。イオン電導体としてのジルコニアの応用については解説⁽¹⁾を参照されたい。

ところがジルコニアがイオン電導体として利用できるのは、ある特定の温度と酸素分圧の範囲内に限られる。この範囲外ではジルコニアは電子・イオン混合電導体となる。

混合電導性ジルコニアの物質移動については非常に精密な理論が確立されており、かつこの理論の妥当性が多くの実験によって確認されている。混合電導体の研究にジルコニアを用いるのは主としてこの理由による。

(1) ジルコニアの混合電導性

純粋なジルコニアは 1273~1473 K (1000~1200°C) 以下では単斜晶、以上では正方晶の結晶構造を持つ。ところがジルコニアに CaO, MgO など原子価の異なる金属の酸化物を固溶させると立方晶構造となる。この固溶体は室温から 2273 K (2000°C) 付近までの広い温度範囲にわたって安定であることから安定化ジルコニアと呼ばれる。この場合、Zr (4 価) と Ca (2 価) の原子価の差により、酸素イオン空孔を生じる。たとえば、ZrO₂ (90 mol%) + CaO (10 mol%) の固溶体では酸素イオンの格子位置のうちなんと 5% が空孔となっている。このように空孔濃度が非常に大きいので、ジルコニア中の電荷担体は酸素イオンとなる。事実、ジルコニアは非常に大きいイオン電導度を示す。

ところが酸素分圧が低くあるいは高くなると、p-型または n-型の電子電導が生じる。p-型、n-型の電子欠陥とジルコニア中の格子欠陥の間には次の平衡が成り立つ。

O_O[×]: 酸素イオン正常格子上の O²⁻ イオン, 相対的に中性とみなす。

V[●]: 酸素イオン空孔, 相対的にプラス 2 価とみなす。

h[·]: 正孔

e': 過剰電子

(Kröger-Vink notation による。)

式(1), (2)の欠陥平衡から、過剰電子と正孔の濃度は次式のような酸素分圧依存正をしめすことがわかる。

$$\text{正 孔: } [\text{h}^\cdot] \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (3)$$

$$\text{過剰電子: } [\text{e}'] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (4)$$

さて、一般に電荷担体 i の部分電導度は i の濃度に比

* 京都大学助教授; 工学部冶金学科
Electronically Driven Transport of Oxygen in Solid and Liquid Oxides; Masanori Iwase (Dept. of Metallurgy, Faculty of Eng., Kyoto Univ., Kyoto)
Keywords: mixed conduction, zirconia, liquid slag, mass transport, ionic conduction, electronic conduction, oxidation, desulfurization, oxygen transport
1985年5月27日受理

例する。したがって、p-型、n-型の部分電子電導率は等温下では次式のように表わせる。

$$p\text{-型}: \sigma_{\oplus} = \sigma_{\oplus}^{\circ} P_{O_2}^{1/4} \quad (3')$$

$$n\text{-型}: \sigma_{\ominus} = \sigma_{\ominus}^{\circ} P_{O_2}^{-1/4} \quad (4')$$

(ただし $\sigma_{\oplus}^{\circ}$, $\sigma_{\ominus}^{\circ}$: 定数)

一方ジルコニア中の主たる電荷担体である O^{2-} イオンの濃度は CaO や MgO の固溶量によって決まるので、イオン電導率は酸素分圧には依存しない。以上の関係を模式的に示すと図 1 のようになる。ここで 3 つのパラメーター、 $P_{\oplus}$, $P_{\ominus}$, $P_{\oplus\ominus}$ を定義しておくとの議論に大変便利である⁽²⁾⁽³⁾。

図 1 ジルコニアの部分電導率と酸素分圧の関係。

$$\sigma_{\oplus}^{\circ} P_{\oplus}^{1/4} = \sigma_{ion} \quad (5)$$

$$\sigma_{\ominus}^{\circ} P_{\ominus}^{-1/4} = \sigma_{ion} \quad (6)$$

$$\log P_{\oplus\ominus} = (\log P_{\oplus} + \log P_{\ominus}) / 2 \quad (7)$$

図 1 からわかるように、 $P_{O_2} = P_{\oplus}$ では $\sigma_{ion} = \sigma_{\oplus} \gg \sigma_{\ominus}$ であり、イオンの輸率 t_{ion} は 0.5 となる。一方、 $P_{O_2} = P_{\ominus}$ では $\sigma_{ion} = \sigma_{\ominus} \gg \sigma_{\oplus}$ であり、同様に $t_{ion} = 0.5$ となる。次に $P_{O_2} = P_{\oplus\ominus}$ では、 $\sigma_{\oplus} = \sigma_{ion}$ となり、これは p-n junction の酸素分圧に相当する。また P_{O_2} が $P_{\oplus\ominus}$ に近づくほど $\sigma_{ion} \gg \sigma_{\oplus}$, $\sigma_{ion} \gg \sigma_{\ominus}$ となり、完全なイオン電導体に近づく。以上のパラメータを用いると t_{ion} は

$$t_{ion} = \left[1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_{\oplus}} \right)^{1/4} + \left(\frac{P_{O_2}}{P_{\ominus}} \right)^{-1/4} \right]^{-1} \quad (8)$$

と表わされる⁽²⁾。

(2) 混合電導体中の物質移動

混合電導体中の物質移動を取り扱う基礎理論は、金属の高温酸化に関する Wagner 理論⁽⁴⁾と全く同一である。ところが、ジルコニアの場合には 2. (1) に示したパラメータを用いることにより、より洗練された形の式を導くことができる。いま混合電導性のジルコニアを隔

膜として 2 つの相が存在する場合を考えてみよう (一方の相の酸素分圧を P_{O_2} , 他方のそれを P_{O_2}' とする)。混合電導体の両端に酸素分圧の差があるので、混合電導体中には P_{O_2} の高い方から低い方へ O^{2-} イオンの流れが生じる。逆に電子欠陥は O^{2-} イオンと電気的中性を保つ方向に流れる。この時の O^{2-} イオンの移動速度は次式で与えられる。

$$J_{O^{2-}} = -\frac{RT\sigma_{ion}}{2F^2L} \left[\ln \left\{ 1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_{\oplus}} \right)^{1/4} \right\} - \ln \left\{ 1 + \left(\frac{P_{O_2}'}{P_{\oplus}} \right)^{1/4} \right\} \right. \\ \left. - \ln \left\{ 1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_{\ominus}} \right)^{-1/4} \right\} + \ln \left\{ 1 + \left(\frac{P_{O_2}'}{P_{\ominus}} \right)^{-1/4} \right\} \right] \quad (9)$$

ただし、 $P_{O_2} > P_{O_2}'$

L : 混合電導体の厚み

A : 断面積

R : ガス定数

F : ファラデー定数

ここで式 (9) 中の物性値、 σ_{ion} , $P_{\oplus}$, $P_{\ominus}$ は、ジルコニアの場合にはすべて実測可能であることに注意していただきたい。なお式 (9) の導出は解説等を参照されたい⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。式 (9) は図 1 に示すような条件下では次のように簡単になる。

(A) $P_{\oplus} \gg P_{O_2} > P_{O_2}' > P_{\oplus\ominus}$ (図 1 (a) の場合)

$$J_{O^{2-}} = -\frac{RT\sigma_{\oplus}^{\circ}}{2F^2L} (P_{O_2}^{1/4} - P_{O_2}'^{1/4}) \quad (10)$$

(B) $P_{\oplus} \gg P_{O_2} > P_{\oplus\ominus} \gg P_{O_2}' > P_{\ominus}$ (図 1 (b) の場合)

$$J_{O^{2-}} = -\frac{RT}{2F^2L} (\sigma_{\oplus}^{\circ} P_{O_2}^{1/4} + \sigma_{\oplus}^{\circ} P_{O_2}'^{-1/4}) \quad (11)$$

(C) $P_{\oplus\ominus} \gg P_{O_2} > P_{O_2}' > P_{\ominus}$ (図 1 (c) の場合)

$$J_{O^{2-}} = -\frac{RT}{2F^2L} \sigma_{\oplus}^{\circ} (P_{O_2}^{-1/4} - P_{O_2}'^{-1/4}) \quad (12)$$

混合電導性ジルコニア中の物質移動を記述する式は式 (9) ~ (12) に尽きる。ここで式 (9) ~ (12) の導出過程を振り返ってみよう。混合電導体の研究用材料としてなぜジルコニアが用いられるかがよくわかる。

まず p-型、n-型の電子欠陥の濃度と酸素分圧の関係を導くために式 (1), (2) を用いた。液体スラグの場合、このように明瞭な欠陥平衡は考えにくい。次に液体スラグでは式 (3'), (4') のような電子電導率と P_{O_2} の関係も明確ではない。現在までのところ液体スラグ中の電子電導率の測定例はない。したがってパラメーター $P_{\oplus}$, $P_{\ominus}$ 等を定義することもできないし、またその測定も当然不可能である。

一方、混合電導性ジルコニアの場合には式 (9) ~ (12) の妥当性が実験的に証明されている。混合電導性ジルコニア中の酸素イオンの移動速度測定装置を図 2 に示した⁽³⁾⁽⁵⁾。試料のジルコニアは一端閉管状で 1673 ~ 1873 K (1400 ~ 1600°C) に加熱する。試料管の内部はあらかじめ排気したのち純酸素を $P_{O_2} = 101325$ Pa (1 atm) になるように封じてある。管の外側には $N_2 + O_2$ または $CO + CO_2$ 混合ガス (P_{O_2}') を一定流速で流しておく。試料中の

図2 ジルコニア中の酸素イオン移動速度測定装置⁽³⁾.

- A: 白金/ロジウム熱電対
B: 水冷銅キャップ("O"リングシール付)
C: グラファイトフラットブリーダー
D: 水銀マンネーター E: ジルコニア管
F: 炭化ケイ素抵抗炉 G: アルミナ管
H: 流量計

混合電導により管内の酸素は外側へ移動していくので、ジルコニア管の内側に接続した水銀マンネーターのレベルを調整して、管内の圧力をいつでも $P_{O_2} = 101325 \text{ Pa}$ に保つようにすると、水銀レベルの上昇速度から酸素の移動速度を求めることができる。この測定装置は次のように書き表すことができる。

(A), (B) の P'_{O_2} と P_{O_2} の関係はそれぞれ式 (10) または (11) が適用できるような範囲に調整してある。図 3, 図

図3 ジルコニア中の酸素イオン移動速度と酸素分圧の関係 (高酸素分圧領域)⁽³⁾.

図4 ジルコニア中の酸素イオン移動速度と酸素分圧の関係 (低酸素分圧領域)⁽⁵⁾.

4 はそれぞれ (A), (B) の装置を用いた場合の実験結果である。図 3 では移動速度は $(1 - P'_{O_2})^{1/4}$ に比例し、図 4 では $P'_{O_2}^{-1/4}$ に比例する直線関係が得られている。この結果は式 (9) ~ (12) の妥当性を証明した最初のものである。

3. 固体酸化物系混合電導体の高温材料化学への応用

現在入手できるジルコニアの代表的な組成と物理的性質を表 1 に示した。このジルコニアについてはイオン電導度、p-型、n-型電子電導度ともに実測値が報告されている⁽⁸⁾。現状では電子・イオン混合電導体というよりも不完全なイオン電導体というべきものであるが、これを用いて溶鉄中の酸素を除去した例⁽⁶⁾を紹介する。

表1 安定化ジルコニアの代表的な組成と物理的性質 (質量%)⁽⁸⁾.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂
1.58	0.24	0.71	0.20	5.93	0.92	0.02	tr.	91.62

かさ比重=5.36~5.39 気孔率=0~0.6%

図 5 は実験装置の概略である。溶鉄 600 g をアルミナるつぼ内に溶解する。溶鉄中の酸素濃度はアルミナるつぼと溶鉄との反応：

を利用して $580 \pm 10 \text{ ppm}$ に調整する。これは $P_{O_2} \approx 10^{-5} \text{ Pa}$ に相当する。この酸素分圧の下ではジルコニアは約 2% の電子電導、98% のイオン電導を示す。溶鉄中へ一端閉管状のジルコニアを浸漬し、管の内側には $CO + CO_2$ 混合ガスを流しておく。混合ガスの P_{O_2} は十分低くし、n-型電子電導 36%、イオン電導 64% 程度の混合電導を

図5 ジルコニアを用いて溶鉄中の酸素を除去する実験装置⁽⁶⁾。

図6 溶鉄中の酸素濃度の経時変化⁽⁶⁾。

示すように調整する。この条件下ではジルコニアは一種の選択性透過膜ともいべき機能をも有し、溶鉄中の酸素がジルコニアを介して混合ガス中へ移動する。酸素濃度の経時変化を図6に示した。

以上の物質移動過程の律速段階はジルコニア中の O^{2-} イオンの移動であると仮定して、溶鉄中の酸素の経時変化を計算すると図6の鎖線のようにになる。実験には酸素の除去速度はこの計算値よりはるかに遅い。そこで次に溶鉄側境界膜内の酸素の移動が律速段階であると仮定し速度式を立ててみると実験値とよく合うことがわかった。つまり溶鉄を攪拌すれば酸素の除去速度はもっと速くなると考えられる。

図7 ジルコニアを用いた水素製造装置⁽⁹⁾。

図8 図7の装置によって製造された水素量と酸素分圧の関係⁽⁹⁾。

Ounalli ら⁽⁹⁾は高温で水蒸気を熱分解し、生成した O_2 を混合電導性ジルコニアを用いて分離し、水素を製造することに成功している。図7は彼らの用いた実験装置の概略である。ジルコニアは一端閉管状のものであり、内側には $Ar+H_2O$ 混合ガスを流しておく。外側は Ar または $CO+CO_2$ 混合ガスを流す。 Ar 中の H_2O は高温で一部熱分解して H_2 と O_2 を生成する。このうち O_2 だけがジルコニア中を O^{2-} イオンとして移動し、結果的に H_2 製造できることになる。図8はこのようにして製造された水素量と $CO+CO_2$ 混合ガス中の酸素分圧の関係を示す。式(11)または(12)に従い、水素の生成量は P_{O_2} のマイナス $1/4$ 乗に比例する結果となっている。

以上のように混合電導性ジルコニアは高温選択性透過膜として使用できる。先に述べたように現状のジルコニアは混合電導体というよりも不完全なイオン電導体に近いものである。そこで、より完全な混合電導体を合成しようとする試みがいくつか報告されている。代表的なものに Browall と Doremus⁽¹⁰⁾の研究がある。これによる

と $\text{ZrO}_2\text{-CeO-Y}_2\text{O}_3$ 系のセラミックスが混合電導体として最も期待できそうである。

4. 混合電導性液体スラグ中の物質移動

混合電導性液体スラグ中の物質移動に関する研究はきわめて少ない。また数少ない研究例のほとんどはスラグ中の酸素の移動に注目したものである。

(1) 液体スラグ中への酸素の溶解・吸収

液体スラグを介して気相から熔融金属中へ酸素が移動する過程を考えてみる。この過程には必ず酸素ガスがスラグ中へ溶解する過程が含まれる。酸素ガスのスラグ中への吸収・溶解はどのようなメカニズムで起こるのだろうか？熔融塩中への気体の吸収・溶解には物理吸収と化学吸収の2種があることはよく知られている⁽¹¹⁾。熔融塩についてはこの2つは現象論的に次のように区別できる。

物理吸収：液体と気体の間に狭義の化学反応を伴わない吸収(例、熔融フッ化物中への He, Ne, Ar の吸収、熔融炭酸塩中への O_2 の吸収)。一定圧力下での溶解度は温度の上昇およびいわゆる“free volume”の増大とともに増大する。

化学吸収：液体と気体の間に狭義の化学反応を伴う吸収(例、熔融フッ化物中への HF の吸収)。一定圧力下での溶解度は温度とともに減少する場合が多い。

さて、液体スラグへの酸素ガスの吸収に関しては物理吸収、化学吸収のどちらが起り得るかは、長い間不明であった。この問題に1つの解答を与えたのは Sasabe と Goto⁽¹²⁾である。図9、10に彼らが用いた実験装置を示す。図9はスラグ中の酸素の見掛けの拡散係数の測定に用いられたものである。アルミナるつぼにスラグを溶解し、スラグ中に浸漬したアルミナ管を用いて、このスラグ上へ純

図9 スラグ中の酸素の見掛けの拡散係数測定装置⁽¹²⁾。

図10 スラグ中の酸素透過度測定装置(Sasabe と Goto による)⁽¹³⁾。

酸素を吹きつける。吹きつけられた酸素ガスはスラグ中へ溶解し、スラグ中を拡散した後、炉内へ放出される。この酸素ガスを Ar キャリヤースで炉外へ導き、 Ar 中の酸素分圧を酸素濃度電池で測定すれば透過度が求められる。

一方、図10はスラグ中の酸素の見掛けの拡散係数の測定に用いられた実験装置である⁽¹³⁾。まずスラグをアルミナるつぼ内、空気中で加熱・溶解して気相と平衡させる。つぎにスラグ表面のガスを空気から Ar に切り換える。スラグ中の酸素はスラグ内を下から上へ拡散しスラグの表面から放出される。よって、るつぼの底部のスラグ中の酸素分圧の変化を測定すれば、スラグ中の酸素の見掛けの拡散係数を求められる。

以上の透過度および拡散係数の測定結果から、Sasabe と Goto はスラグ中への酸素の溶解は物理吸収であると結論した。とくに PbO-SiO_2 系スラグについては O_2 ガスの物理吸収の溶解度も求めた。彼らの研究はスラグ中へ酸素が物理溶解しうることを実証したという観点からその意義は非常に大きい。またこの研究以後、混合電導

図11 PbO-SiO_2 スラグ中への酸素の溶解度⁽¹⁴⁾。

性スラグ中の物質移動の重要性が次第に明らかになってきたのである。

一方, Grau と Masson⁽¹⁴⁾ は PbO-SiO_2 スラグ中への O_2 溶解度を測定し(図 11), このスラグへの O_2 吸収過程は次の反応を伴う化学吸収であると主張した。

Grau と Masson⁽¹⁴⁾, Sasabe と Goto⁽¹²⁾ の実験結果をみると PbO-SiO_2 系スラグに関しては化学吸収の方が主体的であると考えた方がよさそうである。しかしながら, かといって液体スラグでは物理吸収は起こり得ないというわけではない。Sasabe ら⁽¹⁵⁾ はその後新しい実験方法を考案し, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグなど遷移金属の酸化物を含有しないスラグでは依然として物理吸収が主体的であることを実証した。図 12 に彼らの実験装置を示す。

図 12 スラグ中の酸素透過度測定装置(Sasabe による)⁽¹⁵⁾。

(2) 混合電導性液体スラグ中の酸素の移動

一般にスラグ中の O_2 の物理吸収による溶解度は, 化学吸収の溶解度に比べて非常に小さい。そこで, 物理吸収がほとんど無視できるようなシリケートスラグを想定し, このスラグ中を酸素イオンが移動する場合を考えてみよう。

もしスラグが完全なイオン電導体であれば, O^{2-} イオンが移動するためには, 他のイオン例えばシリケートイオンが同時に移動しなければならない(ただし逆方向に)。この時, O^{2-} イオンの移動はシリケートイオンと全く同じ速度でしか起こりえない。シリケートイオンの方が O^{2-} イオンよりも易動度が小さいので, O^{2-} イオンは移動しにくいシリケートイオンをひきずりながら移動するようなものである。

一方, スラグが p-型の電子電導とイオン電導の混合電導性を示す場合には, 正孔の方が O^{2-} イオンよりも易動度が大きいので, こゝでは逆に正孔が O^{2-} イオンを引

図 13 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の酸素の透過速度におよぼす添加酸化物の影響(Sasabe による)⁽¹⁵⁾。

きずりながら移動することになる。このような時の O^{2-} イオンの移動速度はかなり大きいものになることは容易に予想できる。スラグ中の正孔の濃度を増大させれば, O^{2-} イオンの移動速度はさらに大きくなるだろう。スラグ中の正孔濃度を大きくするために有効な手段は, 異なった原子価を取り得る金属の酸化物を添加することである。例えば, Fe_2O_3 を添加すれば

の反応により正孔濃度は大きく増大するだろう。これは Sasabe ら⁽¹⁵⁾ により実験的に証明されている。図 13 に $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の酸素の移動速度が添加した酸化物によりどのように影響されるかを示した。 Fe_2O_3 の添加の影響が特に顕著である。0.2% 添加するだけで酸素の移動速度は約 10^{10} 倍大きくなると Sasabe らは報告している。ただし, この 10^{10} 倍というのは $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に物理溶解した O_2 の移動速度に比べてという意味である。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系は高炉スラグの基本系であるが実高炉のスラグは必ず酸化鉄を含有している。従って実際の製鉄過程では物理溶解した O_2 の移動はほとんど考慮する必要がない。逆に言うと, Sasabe らの研究結果から混合電導性スラグ中の物質移動がいかに重要であるかわかる。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中へ FeO を過度に添加すると電子電導度は大きくなるが, イオン電導度は次第に小さくなる。Wagner の酸化理論によれば O^{2-} イオンの移動速度が最も大きくなるのは電子電導度とイオン電導度が等しい時, すなわちイオンの輸率が 0.5 の時である。

図14 CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中の酸素の透過速度におよぼすFe₂O₃添加の影響(Sasabeによる)⁽¹⁵⁾.

従って、Fe₂O₃の添加量をあまり大きくしすぎるとO²⁻イオンの移動速度は逆に遅くなる。これを図14に示した。

製鉄、製鋼スラグには必ず酸化鉄が含まれているが、正孔濃度は酸化鉄の濃度だけで決まるわけではない。むしろスラグ中のFe²⁺とFe³⁺イオンの存在割合で決まると考えた方がよい。Fe³⁺/Fe²⁺イオンの比は酸素分圧によって大きく変化する。ゆえに電子電導度が酸素分圧によってどのように変化するかわかることは混合電導性液体スラグ中の物質移動を考える上で非常に重要である。しかしながら現在までのところスラグ中の電子電導度が酸素分圧によってどのように変化するかを予想することはできない。またスラグ中の電子電導度の実測値も報告されていない。ここにジルコニアが混合電導体の研究用材料として使用される理由がある。

図15 PbO-SiO₂系スラグを介した酸素ガスの溶融鉛中への移行速度におよぼす強制電子電導の影響⁽¹⁶⁾.

(3) 強制的に混合電導性としたスラグ中の物質移動

Caley, Marple と Masson⁽¹⁶⁾はO₂ガスがPbO-SiO₂スラグを介して溶融鉛中へ移動する速度を測定した。図15に彼らの実験結果をしめす。図中の直線AはO₂ガスがPbO-SiO₂スラグを介して溶融鉛中へ移動する時の移動量をしめす。この時の酸素のスラグ中への吸収はガス/スラグ界面で

なる反応を伴う化学吸収である。式(16)は

と書くこともできる。

PbO-SiO₂スラグは従来から、Pb²⁺イオン電導体であると考えられてきたが、最近の詳細な研究⁽¹⁷⁾によればイオンの輸率は決して1ではない。つまり図中のAの部分の酸素の移動は混合電導性に起因するものである。Iwase と McLean⁽¹⁸⁾はPbO-SiO₂スラグの電子電導度を表2のように計算している。イオン電導度と比べると、電子電導度はかなり小さい。このような時、PbO-SiO₂中の酸素イオンの移動を速くするにはどうしたらよいだろうか？

表2 PbO-SiO₂スラグの電子電導度(1173 K)⁽¹⁸⁾.

組成	$\sigma_e/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$\sigma_{\text{ion}}/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
60 モル%PbO	9.54×10^{-2}	0.19×10^2
40 モル%PbO	1.50×10^{-2}	0.783×10^{-1}

Caley ら⁽¹⁶⁾は図15のBのように、金属イリジウム線をスラグと金属の両方を貫通するように浸漬した。O²⁻イオンの移動速度は図中の直線Bに示すように飛躍的に大きくなった。トリジウム線を3本たばねて浸漬すると速度はさらに大きくなった。

Leewis ら⁽¹⁹⁾は同じ原理が脱硫反応にも応用できる可能性をしめした。図16に彼らの実験結果をしめす。Ag-S合金をるつぼ内に溶解し、その上をCaO-SiO₂-Al₂O₃液体スラグ(これはほぼ完全なイオン電導体)で覆う。スラグの表面にはCO₂ガスを吹きつけてAg-S合金を脱硫する。Ag-S合金はスラグで覆われているから、この反応はスラグ中のO²⁻イオンおよびS²⁻イオンの移動を伴う反応であることがわかる。またこの脱硫反応は

と書けるから、脱硫速度はガス中のSO₂とCOを分析すれば求められる。このときスラグ/メタルの両方を貫通するよう、図16に示すように成形したイリジウム箔を浸漬すると、脱硫速度は飛躍的に大きくなった。図の横軸はスラグ相を貫通するイリジウム箔の周長である。イリジウム箔を使用しない時の脱硫速度は横軸ゼロに相当する。イリジウム箔の周長を長くするほど(つまり見

図 16 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグを介した溶融銀からの脱硫反応速度におよぼす強制電子電導の影響⁽¹⁹⁾.

掛けの電子電導度を大きくするほど)脱硫速度は大きくなった。

これらの結果は製錬技術者にとってはきわめて刺激的なものである。一般に融体製錬反応は、融体中の物質移動によって律速されることが多い。ゆえに融体製錬反応速度を大きくするためにもっとも有効な手段は融体を撪伴することである。ガスバブリングをはじめとして、融体を撪伴するための技術が数多く開発されてきた。ところが図 15, 16 の結果は融体製錬反応速度を大きくする手段は撪伴だけとは限らないことをしめしている。金属線を 1 本浸漬するだけで速度は飛躍的に大きくなるのである。

5. 結 言

本稿では、固体の混合電導体の代表としてジルコニアを一方、液体の混合電導体として冶金用スラグを取り上げ、混合電導体と金属製錬反応との関連を概観した。固体混合電導体は理論的研究用材料として多くの利点を持っている。液体混合電導体は理論的取り扱いがやや困難な面があるが、製錬反応との関連においては非常に興味深い。いずれにせよ、混合電導体の最大の興味は電気的性質をわずかに変えるだけで物質移動がコントロールできるという点にある。今後の研究の発展を期待したい。

本稿の執筆にあたって有益なコメント、ご教示、ご批判、討論、激励等を賜った、京都大学工学部 田村今男教授、同一瀬英爾教授、千葉工業大学 笹部実教授、東京工業大学工学部 後藤和弘教授、カナダ国立研究機構 C.R.Masson 教授、トロント大学理工学部

A. McLean 教授、京都大学工学部 朝木善次郎助教授、同 栗倉泰裕講師に深謝いたします。

文 献

- (1) ジルコニアの固体電解質としての応用に関する解説としては以下のものがある。
 - (a) 後藤和弘：鉄と鋼，**62**(1976)，1265。
 - (b) 後藤和弘：金属，**46**(1977)，No.4，p.7。
 - (c) 松下幸雄，後藤和弘：日本金属学会会報，**5**(1966)，133。
 - (d) 永田和宏，後藤和弘：鉄と鋼，**67**(1981)，1899。
 - (e) M. Iwase and K. T. Jacob：High Temperature Materials Chemistry, Ed. by D. C. Cubicciotti and D. L. Hildenbrand, Electrochem. Soc. Inc., (1982)，p.431。
 - (f) W. A. Fischer and D. Janke：Metallurgische Elektrochimie, Verlag Stahleisen mbH., Düsseldorf, (1975)。
 - (g) R. Littlewood：Can. Metall. Quart., **5**(1966)，1。
 - (h) D. Janke：Advances in Ceramics, **3**(1981)，419。
 - (i) 幸塚善作，森山徐一郎：日本金属学会会報，**10**(1971)，28。
 - (j) 岩瀬正則：金属，**53**(1984)，No.7，p.41。
- (2) H. Schmalzried：Z. Phys. Chem., **38**(1963)，87。
- (3) M. Iwase and T. Mori：Metall. Trans., **9B**(1978)，365。
- (4) C. Wagner：Atom Movements, A.S.M., (1951)，p.153。
- (5) M. Iwase and T. Mori：Metall. Trans., **9B**(1978)，653。
- (6) M. Iwase, M. Tanida, A. McLean and T. Mori：Metall. Trans., **12B**(1981)，517。
- (7) M. Iwase, E. Ichise and K. T. Jacob：Advances in Ceramics, **12**(1984)，646。
- (8) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki：Trans. JIM., **25**(1984)，35。
- (9) A. Ounalli, B. Cales, K. Dembinski and J. F. Baumaud：C. R. Acad. Sc. Paris, 292(1981)，Serie II，p.1185。
- (10) K. W. Browall and R. H. Doremus：J. Amer. Ceram. Soc., **60**(1977)，262。
- (11) H. Bloom：The Chemistry of Molten Salts, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, (1967)。
- (12) M. Sasabe and K. S. Goto：Metall. Trans., **5**(1974)，2225。
- (13) M. Sasabe, K. Goto and M. Someno：Metall. Trans., **1**(1970)，811。
- (14) A. E. Grau and C. R. Masson：Can. Metall. Quart., **16**(1977)，82。
- (15) M. Sasabe：Metallurgical Slags and Fluxes, Ed. by A. Fine and D. R. Gaskell, TMS/AIME Warrendale, U.S.A., (1984)，p.646。
- (16) W. F. Caley, B. R. Marple and C. R. Masson：Can. Metall. Quart., **20**(1981)，215。
- (17) M. Fichoux and M. Perrot：Compt. Rend., Acad. Soc. Paris, **281C**(1975)，631。
- (18) M. Iwase and A. McLean：unpublished work, Univ. of Toronto。
- (19) K. G. Leewis, W. F. Caley and C. R. Masson：Inter. Symp. on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking, Aug. 29~Sept. 2, (1982)，および文献(15)の p.685。