© 1991 ISIJ

論 文

交流 2 端子法による酸素センサー用固体
電解質の電子伝導性パラメーターの測定雀部 実*・宮下正雄*²・姜 兆華*³・妹尾弘己*⁴Determination of a Partial Electronic Conduction Parameter of Solid
Electrolytes for an Oxygen Sensor by using AC Two Terminals
Method

Minoru SASABE, Masao MIYASHITA, Jiang Zhao HUA and Hiromi SENOO

Synopsis:

A new determination procedure of a partial electronic conduction parameter of a solid electrolyte applied to an oxygen sensor has been developed. It has been confirmed that the partial electronic conduction parameter measured with this procedure is the same that measured with a previous procedure, Swinkels method.

The procedure has following advantages:

1. The procedure can be applied to smaller size of solid electrolyte like 10 mm in long and 2 mm in diameter.

2. The procedure has no restriction concerning the shape of the solid electrolyte.

3. The solid electrolyte is not contaminated during the measurement.

4. Measuring time is shorter than that by the previous method.

The following partial electronic conduction parameters are observed:

ZrO₂-7 mol%MgO: $\log P_e' = 19.1 - 70 \times 10^3/T$ ZrO₂-8 mol%MgO: $\log P_e' = 19.8 - 70 \times 10^3/T$

ZrO₂-9 mol%MgO: $\log P_e' = 23.9 - 70 \times 10^3/T$ ZrO₂-15 mol%MgO: $\log P_e' = 25.7 - 70 \times 10^3/T$

ZrO₂-11 mol%CaO: $\log P_e' = 37.8 - 91 \times 10^3/T$ ZrO₂-15 mol%CaO: $\log P_e' = 37.8 - 91 \times 10^3/T$

ZrO₂-6 mol%Y₂O₃: $\log P_e' = 20.1 - 63 \times 10^3/T$ ZrO₂-8 mol%Y₂O₃: $\log P_e' = 20.1 - 63 \times 10^3/T$

Key words: steelmaking; oxygen sensor; solid electrolyte; zirconia system; partial electronic conduction parameter; high temperature; oxygen partial pressure.

1. 結 言

ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池を組み込んだ酸素センサーは、10 数秒間溶鋼に浸漬することにより酸素活量を測定できる。この溶鋼用酸素センサーの導入は鋼の品質の向上に大きく貢献し、1985 年の時点で国内におけるその年間使用量は約 46 万本に達している¹⁾。

酸素センサーの起電力と酸素分圧の関係は、C. WAGNER²⁾によれば(1)式で決まる。

$$E = \frac{RT}{4E} \int \frac{\ln P_{O_2(R)}}{\ln P_{O_2(W)}} t_{ion} d \ln P_{O_2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E : 濃淡電池に発生する起電力 (V), R : ガス定数 ($1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), F : ファラデー定数 ($23060 \text{ cal volt}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T : 絶対温度, t_{ion} : イオンの輸率, $P_{O_2(R)}$: 参照極側の酸素分圧, $P_{O_2(W)}$: 作用極側の酸素分圧, である。

酸素センサーは $t_{ion} = 1$ が成立する条件下で用いることが多いが、溶鋼中などのような高温・低酸素分圧下で酸素濃度を測定する場合には必ずしも $t_{ion} = 1$ とはならない。そこで、SCHMALZRIED³⁾⁴⁾は t_{ion} を次のように扱うことを提唱した。

固体電解質の全電気伝導度 σ_T は部分イオン伝導度

昭和 60 年 10 月・昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 Proc. Intl. Ferrous Metallurgy Professor Seminar (1986) にて一部発表 Proc. Intl. Symp. on Development in Ladle Steelmaking and Continuous Casting (1990) にて一部発表 平成 2 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1990)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学大学院 (現: 東芝タンガロイ(株)) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Toshiba Tungalloy Co., Ltd.)

*³ 千葉工業大学 (現: 哈爾濱工業大学) (Chiba Institute of Technology, Now HARBIN Institute of Technology)

*⁴ 大阪酸素工業(株)計測器機部 (Instrument Department, Osaka Sanso Kogyo Ltd.)

σ_{ion} , 部分電子伝導度 σ_e , 部分正孔伝導度 σ_h との和である。ジルコニア系固体電解質の σ_e と σ_h は, それぞれ $P_{O_2}^{-1/4}$ と $P_{O_2}^{1/4}$ に比例することが知られているので (2) 式が得られる。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h = \sigma_{ion} + \sigma_e^\circ P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^\circ P_{O_2}^{1/4} \quad (2)$$

ここで, σ_e° と σ_h° は $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ における電子および正孔伝導度である。また

$$t_{ion} = \sigma_{ion} / \sigma_T \quad (3)$$

であるから

$$\begin{aligned} t_{ion} &= \sigma_{ion} / (\sigma_{ion} + \sigma_e^\circ P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^\circ P_{O_2}^{1/4}) \\ &= [1 + (\sigma_e^\circ / \sigma_{ion}) P_{O_2}^{-1/4} + (\sigma_h^\circ / \sigma_{ion}) P_{O_2}^{1/4}]^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

σ_{ion} , σ_e° , σ_h° は P_{O_2} の関数ではない。 $t_{ion} = 0.5$ となる時の P_{O_2} を P_e' あるいは P_h^* と定義すると, $P_e'^{1/4} = \sigma_e^\circ / \sigma_{ion}$, $P_h^{*1/4} = \sigma_h^\circ / \sigma_{ion}$ となる。この P_e' と P_h^* を用いて t_{ion} を記述すると (5) 式となる。

$$t_{ion} = \left[1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_e'} \right)^{-1/4} + \left(\frac{P_{O_2}}{P_h^*} \right)^{1/4} \right]^{-1} \quad (5)$$

P_e' は部分電子伝導性パラメーター, P_h^* は部分正孔伝導性パラメーターと呼ばれている。 P_e' と P_h^* は実測して決める。(5) 式を用いると (1) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{P_e'^{1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}}{P_e'^{1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}} \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \frac{P_h^{*1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}}{P_h^{*1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}} \end{aligned} \quad (6)$$

通常, $P_e' \ll 1 \text{ atm} \ll P_h^*$ であるので, 溶銅中の酸素を測定する場合には (6) 式右辺の第 2 項はゼロとなるので P_e' の値が重要である。この P_e' は従来は分極起電力法を用いる SWINKELS 法^{5)~12)} で測定されてきた。しかし, その測定値は必ずしも一致していない。また, この SWINKELS 法は,

1) 比較的長さの長い一端を閉じた固体電解質管が必要なため, 溶銅用プローブのような小型の固体電解質の P_e' を測定することが困難である。

2) 固体電解質管の内側に熔融金属を充填するので, 測定を行った固体電解質は汚染され酸素センサー用として使用しにくい。

3) 1 本の固体電解質の P_e' の測定に早くても 4~5 日かかる。

などの問題点を有している。

本研究は, 上記の問題点を解決することを目的として交流 2 端子法を用いて固体電解質の電気伝導度の酸素分圧依存性を測定することにより P_e' を測定する方法を考案した。交流 2 端子法で固体電解質の電気伝導度を測定

した研究はあるが, この方法を P_e' の測定に適用した例は見当たらない。

2. 測定方法

2.1 測定方法の原理

溶銅などの低酸素分圧では, (2) 式の σ_h の項を無視できるため, σ_T を P_{O_2} の関数として測定し, 縦軸を σ_T 横軸を $P_{O_2}^{-1/4}$ とするグラフを作ると, 傾きが σ_e° , 切片が σ_{ion} となる直線となるはずである。一方, P_e' は $t_{ion} = 0.5$ となるときの P_{O_2} と定義されているので, P_{O_2} が小さい領域では, (6) 式から

$$\sigma_{ion} / (\sigma_{ion} + \sigma_e^\circ P_e'^{-1/4}) = 0.5 \quad (7)$$

が得られる。(7) 式を整理とすると,

$$2\sigma_{ion} = \sigma_{ion} + \sigma_e^\circ P_e'^{-1/4} = \sigma_T' \quad (8)$$

となる。ここで σ_T' は $t_{ion} = 0.5$ となるときの全電気伝導度である。よって, σ_T が $2\sigma_{ion}$ となる P_{O_2} をグラフ上で見出すことがすなわち P_e' を見出すことになる。従って, 固体電解質の電気伝導度を雰囲気中の酸素分圧を変えながら測定することにより, P_e' を求めることができる。この際, 測定中は電極の接点間距離と接触面積が一定に保たれている必要はあるが, 導電率を測定する際のような厳密な寸法合せをする必要はない。

σ_T を交流 2 端子法で測定する際に適用できる最も簡単な等価回路は, Fig. 1 に示すような接触抵抗 (R_c) と接触容量 (C_{dl}) の並列結合に電解質抵抗 (R_{sol}) が直列に接続したものである。Fig. 1 に示す等価回路が成立しているかどうかは, Cole-Cole プロットにより確認できる。等価回路が成立していることが確認できれば, Bode 線図を作成して接触容量 (C_{dl}) の影響が表れない高周波数領域を見出し, その周波数でインピーダンスを測定すれば良い。

2.2 試料と測定装置

用いた試料のほとんどは, 外径 13 mm, 内径 9 mm, 長さ 300 mm の市販の保護管用一端閉塞管から作成したため, 10×6×2 mm の短冊状のものとなった。この保護管の開口端から 20 mm を切断し, それをさらに四つに縦割りにして短冊状試料を作成した。閉塞管の残りの 280 mm の部分は, 比較のために SWINKELS 法による P_e'

Fig. 1. An equivalent circuit for determination of electrical conductivity of solid electrolyte.

Fig. 2. A schematic illustration of experimental apparatus used to measure electrical conductivity of solid electrolyte by using bipolar impedance method.

測定に供した。測定した試料は、 ZrO_2 -7mol% MgO 、 ZrO_2 -8mol% MgO 、 ZrO_2 -9mol% MgO 、 ZrO_2 -15mol% MgO 、 ZrO_2 -11mol% CaO 、 ZrO_2 -15mol% CaO 、 ZrO_2 -6mol% Y_2O_3 、 ZrO_2 -8mol% Y_2O_3 である。このうち ZrO_2 -7mol% MgO および ZrO_2 -8mol% MgO は酸素センサー用固体電解質であり、他は保護管用である。

交流 2 端子法による電気伝導度測定装置の試料保持部を Fig. 2 に示す。雰囲気酸素分圧を保持するための反応管には、外径 37 mm、内径 30 mm、長さ 1000 mm のムライト管を使用した。この反応管の外側からシリコンカーバイド発熱体で加熱した。試料にはダイヤモンドカッターで約 5 mm の間隔を置いて 2 本の溝をつけ、ここに電極である直径 0.5 mm の白金線を巻きつけた。この 2 本の白金線は二つ穴のムライト製絶縁管を経由して反応管外に導いた。外に出た白金線の一端に張力をかけて試料と白金線の接点が弛まないようにした。

反応管内の酸素分圧を知るため、管内の上下の約 800°C の位置 2 か所に酸素濃淡電池を置き、この二つの電池がほぼ等しい酸素分圧を示すことを知って、反応装置内の酸素分圧が均一になっていることを知った。この酸素濃淡電池の固体電解質は外径 6 mm、内径 4 mm、長さ 50 mm の一端閉塞管の ZrO_2 -11mol% CaO である。

Fig. 3. A schematic illustration of gas purifying apparatus.

PATTERSON ら¹³⁾ によって、 ZrO_2 - CaO 系は 800°C では 1×10^{-28} atm までは電子伝導の影響を受けずに酸素分圧が測定できることが報告されている。そこで本研究でも酸素分圧の測定温度は 800°C とした。ここに用いた ZrO_2 - CaO 系がこの温度で電子伝導の影響を受けないことは、本研究でも再確認できた。参照極側酸素分圧は、 $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$ の反応の平衡酸素分圧を用いたが、この反応の標準生成自由エネルギーは次式を用いた。

$$\Delta G^\circ = -56310 + 20.57 T (\text{cal})^{14)} \dots\dots\dots (9)$$

試料の温度測定用熱電対は PR 熱電対、酸素濃淡電池の温度測定用には CA 熱電対を用いた。これら熱電対は標準熱電対で定期的に検定して使用した。

Fig. 3 にガス洗浄系を示す。本研究では、高酸素分圧での電気伝導度測定では、雰囲気酸素分圧制御に窒素ガス ($P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5}$ atm) と空気の混合ガスを用いた。この方法で得られる酸素分圧は、 $0.21 \sim 1 \times 10^{-5}$ atm である。窒素ガスと往復弁式空気ポンプからの空気をそれぞれ、マスフローコントローラーと毛細管流量計で流量調整した後、ガス混合装置で混合し、その後シリカゲルと過塩素酸マグネシウムにより脱水した。酸素分圧が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-20}$ atm の低酸素分圧での電気伝導度測定の場合には、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムにより脱水しマグネシウムチップを充填した脱酸炉で脱酸した窒素ガスを用いた。窒素の流量はマスフローコントローラーで正確に一定値に保ち、脱酸炉の温度を変化させることにより酸素分圧を制御した。1 個 1 個の試料について酸素分圧は低い方から高い方へ、温度は高い方から低い方向に変化させて測定した。

インピーダンス測定に使用した電気装置は、交流ブリッジ、デジタルオシロスコープ、外部発振器である。この装置によりインピーダンスは 0.01Ω まで測定が可能である。この値は測定インピーダンスの 4 桁あるいは 5 桁目に相当する。

比較のために測定した SWINKELS 法の装置は、文献 11) で使用されているものをそのまま借用した。ただし、測定は自動化できるように改造した。

3. 測定結果

3.1 等価回路と測定周波数

まず仮定した等価回路が妥当であるかどうかを $\text{ZrO}_2\text{-}9 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ を用いて確認した。1300°C で周波数を変えながら電気伝導度測定を行った結果の Cole-Cole プロットを Fig. 4 に示す。この図は半円を描いており、仮定した等価回路が妥当なものであることがわかった。同じ実験結果を用いての Bode 線図を Fig. 5 に示す。図より $Z=R_{sol}$ を与える周波数は 7 から 15 kHz の間にあることがわかった。本実験で使用した

Fig. 4. A Cole-Cole plot in the case of $\text{ZrO}_2\text{-}9 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ at 1300°C.

Fig. 5. A Bode figure in the case of $\text{ZrO}_2\text{-}9 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ at 1300°C.

MgO 系、 CaO 系、 Y_2O_3 系の各試料ともどの温度でも $Z=R_{sol}$ を与える周波数は 8~10 kHz の周波数が適当であることが実験的に確認されたので、いずれの測定も 9 kHz で行った。

3.2 電気伝導度が安定するまでに要する時間

固体電解質の電気伝導度の時間変化の一例として、1450°C で $P_{\text{O}_2}=0.21$ または $1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ の雰囲気中に $\text{ZrO}_2\text{-}9 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ 試料を投入した場合を Fig. 6 に示す。 $P_{\text{O}_2}=0.21 \text{ atm}$ の場合、時間の経過と共に電気伝導度は大きくなった。 $P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ の雰囲気中では、電気伝導度は時間と共に小さくなっていった。常温の試料を 1450°C の雰囲気中に投入すると約 5 min で雰囲気と同じ温度になるが、電気伝導度は約 3 h 経過して一定値となる。電気伝導度がいったん一定となった後、温度を一定に保って雰囲気の酸素分圧を変化させると、雰囲気の酸素分圧が一定になった後、約 2 h で電気伝導度は一定になる。雰囲気を一定に保ったまま温度を変えた場合も電気伝導度は温度変化にすぐには追従せず、一定値になるまでに約 2 h を要する。このため、温度あるいは酸素分圧を変化させた後 2 h 以上待ってから、電気伝導度の測定を行った。

酸素分圧を 10^{-20} 、 10^{-16} 、 10^{-4} 、 0.21 atm 、温度を 1400 および 1300°C の 2 点とした測定の場合、1 本の試料の測定に最低で 24 h、最大で 32 h を要した。

3.3 電気伝導度と酸素分圧の関係

Fig. 7 に測定結果の一例として、1300°C における

Fig. 6. A change of electrical conductivity of a solid electrolyte after changing oxygen partial pressure.

ZrO₂-9 mol% MgO の電気伝導度と酸素分圧の関係を示す。図の右側が高酸素分圧側で左側が低酸素分圧側である。図の縦軸は全電気伝導度、右側の図の横軸は酸素分圧の 1/4 乗、左側の横軸は酸素分圧の -1/4 乗である。図から明らかのように電気伝導度と酸素分圧の 1/4 乗あるいは -1/4 乗の間には良い直線関係があることが示された。しかし (2) 式によれば左右のグラフの切片はいずれも σ_{ion} となり一致するはずであるが、実際にはすべての試料について一致しなかった。そこで、固体電解質には酸素分圧に依存しない部分電子電導が存在すると

仮定した。これを σ_{ie} とすると (2) 式に相当する式は (10) 式となる。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_{ie} + \sigma_e^o P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^o P_{O_2}^{1/4} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式が成立する時、グラフの切片はそれぞれ $\sigma_{ion} + \sigma_{ie}$, $\sigma_{ion} - \sigma_{ie}$ となる。したがって、(10) 式より P_e' と P_h^o を求める式は次のようになる。

$$P_e' = \left[\frac{\sigma_e}{(\sigma_{ion} - \sigma_{ie})} \right]^4 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$P_h^o = \left[\frac{(\sigma_{ion} + \sigma_{ie})}{\sigma_h} \right]^4 \quad \dots\dots\dots (12)$$

σ_{ie} を導入して求めた P_e' と Fig. 7 の左側のグラフの切片を σ_{ion} として求めた P_e' はほとんど違わなかったので、以後、測定時間を短縮するために低酸素分圧側の測定だけを行って、 P_e' を求めた。すなわち、本報告では σ_{ie} を考慮せずに P_e' を求めた。

測定温度を低温から順に高温にしながら測定する場合と、高温から順次低温にして測定する場合、ZrO₂-

Fig. 7. Relation between total electronic conductivity of a solid electrolyte and the 1/4 and/or the -1/4 powers of oxygen partial pressures.

Fig. 8. Thermal hysteresis of electrical conductivity of a solid electrolyte.

Fig. 9. Relation between logarithm of P_e' in the case of ZrO₂-MgO system and reciprocal temperature.

9 mol% MgO の場合を例とする Fig. 8 に示すように、 P_e' の値は異なった。このような傾向は SWINKELS 法を用いても表れることが報告されている¹²⁾。高温から低温方向で測定すると 1300°C 付近に折れ点が表れる。ZrO₂-MgO 系の状態図はまだ確定したものはないが、この折れ点は試料の相変態に対応するものと考えられ¹⁵⁾るので、高温から低温方向で測定した P_e' を採用することにした。

Fig. 9 に ZrO₂-MgO 系の測定結果を示した。図中の同じ形のマークで白抜きと黒潰しの違いは製造バッチの相違を示す。白抜き三角印以外の試料の見かけの活性化エネルギーは 70 kcal/mol なので、白抜き三角印も 70 kcal/mol として線をひいた。

ZrO₂-15 mol% MgO は製造バッチが違うと多少 P_e' が異なることがうかがえるが、ZrO₂-9 mol% MgO では違

Fig. 10. Relation between logarithm of P_e' in the case of ZrO₂-CaO system and reciprocal temperature.

Fig. 11. Relation between logarithm of P_e' in the case of ZrO₂-Y₂O₃ system and reciprocal temperature.

いは表れなかった。ZrO₂-8 mol% MgO の場合はバッチの違いが表れた。ZrO₂-7 mol% MgO の場合はバッチの異なるものを測定しなかったので、バッチ間に差があるのかどうかは不明である。また、MgO 含有量の多いものほど大きな P_e' が得られた。この図中には SWINKELS 法を用いて測定した他の研究者の結果⁸⁾¹¹⁾¹²⁾も示したが、ZrO₂-7 mol% MgO を除外すると、本研究結果は他の研究者の結果よりやや大きい値を示した。

Fig. 10 に ZrO₂-CaO 系の測定結果を示した。この系では製造バッチ間の相違だけでなく CaO 含有量の差も表れなかった。また、SWINKELS 法による IWASE らの測定値¹¹⁾よりやや大きめの結果となった。IWASE らの測定値でも CaO 含有量の差は表れていない。

Fig. 11 に ZrO₂-Y₂O₃ 系の測定結果を示した。この系でも Y₂O₃ の含有量の差は認められなかった、また、SWINKELS 法による他の研究者の結果よりも大きい値が得られた。

本研究結果の回帰式をまとめて Table 1 に示した。

Table 1. Regression equations of relation between logarithm of P_e' (atm) of zirconia system and reciprocal temperature.

ZrO ₂ -7 mol% MgO	$\log P_e' = 19.1 - 70 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -8 mol% MgO (A)	$\log P_e' = 22.3 - 70 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -8 mol% MgO (B)	$\log P_e' = 19.8 - 70 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -9 mol% MgO	$\log P_e' = 23.9 - 70 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -15 mol% MgO	$\log P_e' = 25.7 - 70 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -11 mol% CaO	$\log P_e' = 37.8 - 91 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -15 mol% CaO	$\log P_e' = 37.8 - 91 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -6 mol% Y ₂ O ₃	$\log P_e' = 20.1 - 63 \times 10^3 / T$
ZrO ₂ -8 mol% Y ₂ O ₃	$\log P_e' = 20.1 - 63 \times 10^3 / T$

Temperature range applied is 1300 to 1500°C.

Fig. 12. Comparison of partial electronic conduction parameters measured with bipolar impedance as well as SWINKELS methods at 1400°C.

3.4 SWINKELS 法による測定値との比較

SWINKELS 法と交流 2 端子法の比較を Fig. 12 に示した。二つの測定での温度を全く等しくすることはできなかったため、両者とも各試料ごとに測定値をアレニウスの式で記述し、温度を合わせて比較した。両者は良い一致を見せ、交流 2 端子法で測定された P_e' は SWINKELS 法で測定されたそれと全く同じものであることが確認された。

本研究の場合、SWINKELS 法で一つの試料の一連の測定に要する時間は 120 h を要した。交流 2 端子法は最大でも 36 h で終了するので、SWINKELS 法に比べ交流 2 端子法は能率の良い方法であることが分かった。

4. 考 察

4.1 測定誤差

交流 2 端子法による P_e' は電気伝導度と雰囲気酸素分圧を測定することにより求まる。電気伝導度測定機器の誤差は 0.1% 以下であって、誤差の原因としては非常に小さい。その他、電極間隔および電極接触面積の変動、測定中の酸素分圧の変動などが誤差の要因となるが、これらを個々に評価することは不可能である。 $\log P_e'$ と $1/T$ の関係の回帰式で $\{(\text{標準偏差値}-\text{平均値})/\text{平均値}\} \times 100$ をとると最大で $\pm 50\%$ となる。従って測定値の 62% は相対誤差 $\pm 50\%$ に収まっていると言える。SWINKELS 法のそれも同程度であった。

4.2 試料成分の P_e' への影響

本研究での保護管用ジルコニアの測定値が交流 2 端子法および SWINKELS 法とも他の研究者の報告よりもやや大きくなった。固体電解質中の不純物は、結晶粒界に偏析して酸素イオンの透過を妨害し測定誤差の原因となると言われている¹⁶⁾。そこで試料の不純物含有量の面から $\text{ZrO}_2\text{-}9\text{ mol}\%\text{MgO}$ について検討した。

分析は P_e' 測定後の試料を使用した。各成分の分析は主として湿式分析で行った。Fe に関しては蛍光 X 線分析と湿式分析の両方で分析を行ったが、その差は最小のもので $\pm 0.03\%$ 、最大のもので $\pm 0.24\%$ であった。分析結果を Fig. 13 に示す。この図には IWASE¹¹⁾、JANKE⁸⁾、WIJINGAARDEN¹²⁾ らが用いた試料の不純物濃度も載せた。

本研究に用いた試料の不純物濃度と他の研究者のそれとを比べて最も異なる点は、本研究の試料は Fe_2O_3 の含有量が極めて多いことである。他の研究者の Fe_2O_3 含有量が 0.05~0.10% に対して本研究では 0.23~0.70% である。また、 Al_2O_3 の含有量もやや多い。その一方で、 SiO_2 の含有量はやや少なかった。 Fe_2O_3 、

Impurities contents of 9mol%MgO

Fig. 13. Comparison of impurities content of solid electrolytes.

Table 2. Effect of heat treatment on cubic ratio of solid electrolyte.

As received	7 200 s 1 100°C	20 s 1 500°C	7 200 s 1 500°C
37.8%	38.3%	39.3%	79.9%

Al_2O_3 、 SiO_2 の中で、電子伝導に最も影響するのは Fe_2O_3 である。多量の Fe_2O_3 が固体電解質に含まれていれば、Fe の 2 価イオンと 3 価イオン間の電子の交換による電子伝導性が増大するので、 P_e' も高くなるはずである。本研究での P_e' の値が他の研究者のそれより高く測定されたのは、不純物成分の Fe_2O_3 含有量が多いためと考えられる。また、従来報告されている P_e' の値が報告者間で必ずしも一致しないのは、試料の微量不純物濃度が異なっていたことによる可能性が大きい。

4.3 立方晶率の影響

固体電解質の立方晶率が、酸素センサーの性能に影響するという報告がある¹⁷⁾。固体電解質の立方晶率が P_e' にも影響している可能性があるため、 $\text{ZrO}_2\text{-}9\text{ mol}\%\text{MgO}$ の立方晶率を粉末 X 線法で求めた。その結果を Table 2 に示す。新品と、それを 1 500°C の空气中に

20 s 保持したものとの間では立方晶率に差はほとんど見られなかったが、1500°C で 2 h 保持すると立方晶率は大きくなった。また、1100°C に 2 h 保持しても立方晶率は変化しなかった。

立方晶率の測定結果および電気伝導度の時間変化の測定結果を合わせて考えると、市販の保護管用ジルコニアは生産された際に 10^{-4} atm よりも高く 0.21 atm よりも低い酸素分圧で、1100°C 付近から焼入れされた状態になっていることが推定される。

低温側から高温側へ P_e' を測定したとき、低温側で焼入状態がなかなか解消されないために、立方晶率が焼入温度の平衡値の近くにあり、 P_e' が測定温度での平衡値よりも大きく測定されるのではないかと推定される。

5. 結 言

交流 2 端子法による固体電解質の電子伝導性パラメーターの新しい測定方法を考案し、ジルコニア系の各種の固体電解質について測定した。

この方法はつぎの特徴を有することが明らかとなった。

(1) 測定された値は、従来唯一の測定方法であった SWINKELS の方法で測定されるものと同一の値となる。

(2) 測定できる電解質の大きさは、直径 2 mm、長さ 10 mm 以上あればよく、SWINKELS 法に比べかなり小さい物が測定できる。また、電解質の形状に制限が無い。

(3) 固体電解質を汚染することがない。

(4) SWINKELS 法によるよりも、測定時間がかなり短い。また、試料は製造過程での熱履歴の影響を残している可能性があり、比較的低温で測定する場合でも一度高温にして焼鈍してから測定する必要があることも明らかにした。

本研究の実験には、当時千葉工業大学金属工学科学生

であった、小林一三、八木靖司、柏谷義久、長塚利男、狩谷佳孝、菊田英司、笠井康裕、丸山 淳、井田義人、頭川善隆、富山 晃、黒川 信の諸君の協力があつた。また、SWINKELS 法の装置は京都大学工学部助教授岩瀬正則博士から借用し、試料の分析の一部を NKK 鉄鋼研究所で行っていただいた。また、研究費の一部は文部省科学研究費助成金試験研究があてられた。以上、記して謝意を表する。

文 献

- 1) 永田和宏: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1809
- 2) C. WAGNER: Z. Phys. Chem., Abt. B, **21** (1933), p. 25
- 3) H. SCHMALZRIED: Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **66** (1962), p. 572
- 4) H. SCHMALZRIED: Z. Phys. Chem., N. F., **38** (1963), p. 87
- 5) D. A. J. SWINKELS: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), p. 1267
- 6) D. JANKE and W. A. FISHCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **45** (1975), p. 477
- 7) D. JANKE and W. A. FISHCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **45** (1975), p. 755
- 8) D. JANKE and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), p. 93
- 9) M. INOUE, M. IWASE and T. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **21** (1981), p. 54
- 10) 山田健三, 碓井 務, 麦田幹雄, 岩崎克博, 黒島 浩: 学振 19 委-No. 10472 (昭和 58 年 2 月)
- 11) M. IWASE, E. ICHISE, M. TAKEUCHI and Y. YAMASAKI: Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), p. 43
- 12) M. J. U. T. van WIJNGAARDEN, J. M. A. GELDENHIUS and R. J. DIPPENAAR: Trans. of ISS (1988) Apr., p. 35
- 13) J. W. PATTERSON: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), p. 752
- 14) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 17 [Academic Press]
- 15) V. S. STUBICAN and J. R. HELLMANN: Science and Technology of Zirconia, Advance in Ceramics, **3** (1981), p. 25
- 16) 宮下芳雄, 麦田幹雄: 日本鋼管技報, **89** (1981), p. 116
- 17) 中村 一, 中島義夫, 森谷尚玄: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1250