

(66) 高温ガス中の酸素分圧直接測定

(高温における酸素濃淡電池の研究—I)

東京大学工学部
オハイオ州立大学

○後藤和弘
ピエール

Direct Measurement of Oxygen Pressure in High-Temperature Gases.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—I)

Kazuhiro GOTO and George R. St PIERRE.

I. 緒言および測定原理

金属の乾式製錬においては溶鉱炉、転炉、平炉などの炉内雰囲気中の酸素分圧の変化が製錬進行過程を知る重要な手がかりの一つと考えられる。しかるに高温の炉内雰囲気中の酸素分圧を直接測定することは従来行なわれていないと考えられる。著者らは固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し種々の標準電極にて $CO-CO_2$ 混合ガスおよび O_2-Ar_2 混合ガス中の酸素分圧を $800^\circ C \sim 1200^\circ C$ にて酸素濃淡電池の起電力より直接測定を行なつた。

測定に用いた電池は下記の如く 4 種類である。

- (1) $CO \cdot CO_2 : FeO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | FeO \cdot Fe | Pt$
- (2) $CO \cdot CO_2 : Pt | ZrO_2 \cdot CaO | NiO \cdot Ni | Pt$
- (3) $CO \cdot CO_2 : FeO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Cu \cdot Cu_2O | Pt$
- (4) Air or $A_2 + O_2 : Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Ni \cdot NiO | Pt$

標準電極の酸素分圧は金属粉末およびその酸化物粉末の混合物により一定温度では一定になる故、測定される起電力は次式の如く高温ガス中の酸素分圧によつて決まる。

$$\Delta F^\circ = -nFE = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}^\circ}{P_{O_2}}$$

$P_{O_2}^\circ$ は標準電極中の酸素分圧、 P_{O_2} は高温ガス中の酸素分圧である。

なお固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ は C. WAGNER¹⁾ が 1957 年報告した如く、固溶体中の酸素の欠陥格子が移動することによつて純粋なるアニオン電導体として作用することが知られている。

II. 実験経過および結果

実験装置は Fig. 1 に示す如く、固体電解質として作用する $ZrO_2 \cdot CaO$ 製の一端閉管中に標準電極としての金属粉末および酸化物粉末の混合物と Pt 電極が装入してある。この

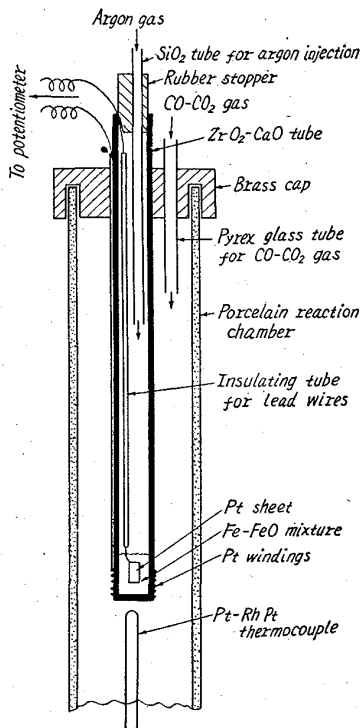


Fig. 1. Schematic diagram of the oxygen gauge.

$ZrO_2 \cdot CaO$ 管の外側に Pt 線が巻きつけてあり、これがガス相中の酸素分圧を測定する極として作用する。

$ZrO_2 \cdot CaO$ 管内部には脱酸素したアルゴンガスを流し外部には一定の混合比を有する $CO-CO_2$ ガスあるいは Ar_2-O_2 ガスを流した。

酸素分圧測定用の Pt 極の上にはしばしば wüstite 粉末を附着せしめ、それが酸素に対する solvent として作用するよう試みた。しかし特別 solvent を使用しなくても Pt 極はそれ自身酸素分圧測定用としての電極として働くことがわかつた。

温度測定は Pt-Pt·Rh 熱電対を用い、温度偏差は $\pm 1^\circ C$ 以下であつた。

起電力はガス組成の変化、温度変化、外部電圧に対して完全に可逆的であつた。測定に用いたポテンシオメーターの精度は $\pm 0.01 mV$ である。

実験結果の一部は Fig. 2 より Fig. 5 に示してある。図中破線で示したカーブは計算値を示す。

測定結果と計算結果を比較するとその差が多少ある。しかしこの差違は計算に用いた各金属酸化物の標準生成自由エネルギーのデータ²⁾ そのものの誤差範囲に入るものと考えられる。

Ni·NiO 標準電極を用いた場合は起電力は特に安定で同一ガス組成および同一温度に数日間保持してもその起電力は数 mV しか変化しない。

又ガス組成と起電力の関係は同一標準電極を使用する限りその再現性は非常に良い。

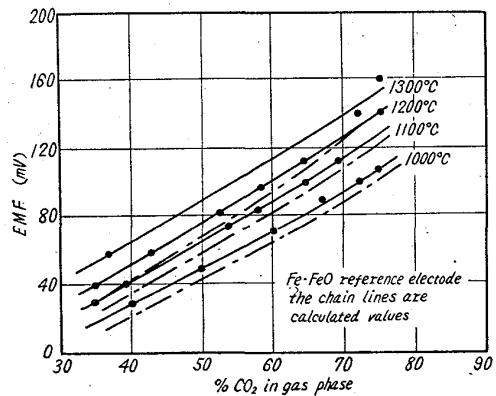


Fig. 2. Calibration curve of EMF against %CO₂ in gas phase.

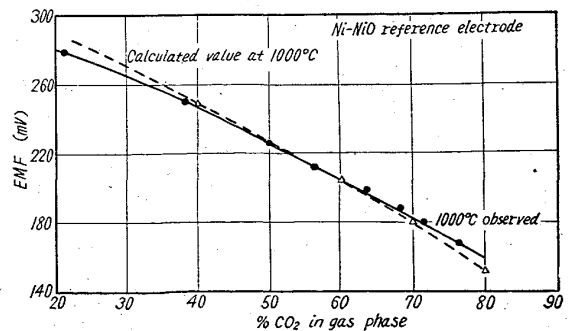


Fig. 3. Calibration curve of EMF against %CO₂ in gas phase.

669, 654, 541, 124, 541, 136, 24
(67) 溶融錫-鉛2元素の

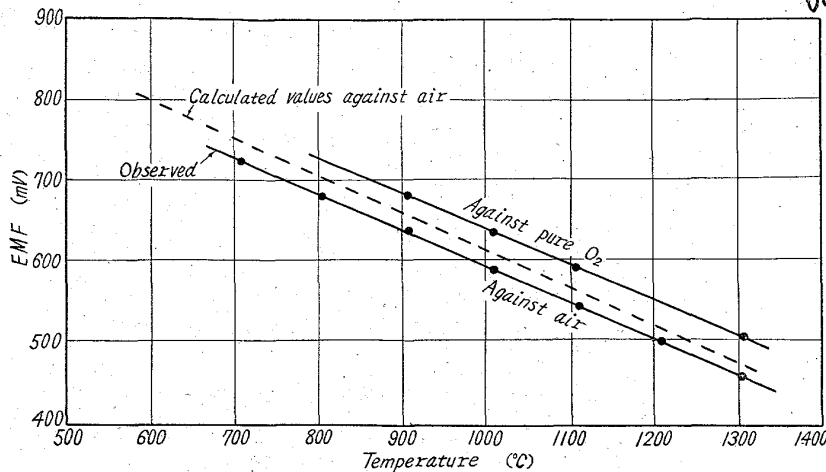


Fig. 4. Calibration curve of EMF against temperature in air and pure argon.

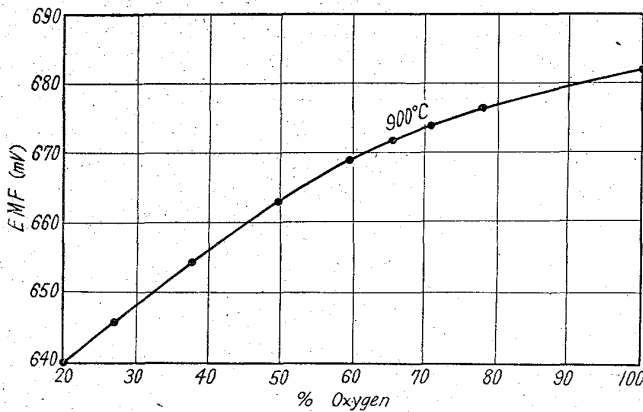


Fig. 5. Calibration curve of EMF against % oxygen in argon-oxygen gas mixtures.

III. 結 言

以上の実験結果より固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用せる酸素濃淡電池は未知の酸素分圧を有する高温ガス中の酸素分圧を直接、迅速に測定する計器として使用し得ると考えられる。特に溶鋳炉排ガス中の酸素分圧、平炉および転炉中の酸素分圧の変化などの測定を簡単に行ない得ると考えられる。

文 献

- 1) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 2) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Co. (1960)

活量の測定

(高温における酸素濃淡電池の研究 - I) 63067

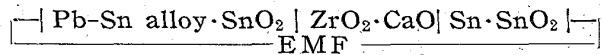
東京大学工学部 ○後 藤 和 弘
オハイオ州立大学 ピ エ ール
Measurement of Chemical Activities in Lead-Tin Binary Liquid Solution. 414~416
(Study on oxygen concentration cells at high temperature— I)

Kazuhiro GOTO and George R. St. PIERRE.

I. 緒言および測定原理

溶融錫-鉛2元素は重要な合金系にもかかわらずその活量が測定されていない。

著者らは前報のごとき固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し溶融合金中の活量の測定を行ないうるような酸素濃淡電池を組み立てた。電池の構成は下記のごとくである。



上記のごとき電池の可逆起電力 E は次の式で与えられる。

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Sn}}$$

II. 実験経過および結果

活量の測定温度は 700°C , 800°C および 900°C である。実験用反応管内の略図は Fig. 1 に示してある。

実験手法はまず二重ルツボ構造の電池の作製よりはじまる。Pb-Sn 合金は各粒状金属をよく混合し、次に直径 1 inch の円板に $14,000 \text{ lb/inch}^2$ の圧力でプレスする。これをアルミナ製の外側のルツボの底に入れ周囲を SnO_2 粉末で完全に覆う。リードワイヤーとしては合金に対する相互溶解度の小なる鉄線あるいはニクロム線を用いる。次にその上に固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ ルツボを入れこの電解質ルツボ内に標準極としての純錫粒と SnO_2 粉末を入れた。リードワイヤーとしては同じく鉄線あるいはニクロム線を用いた。電池は作製後

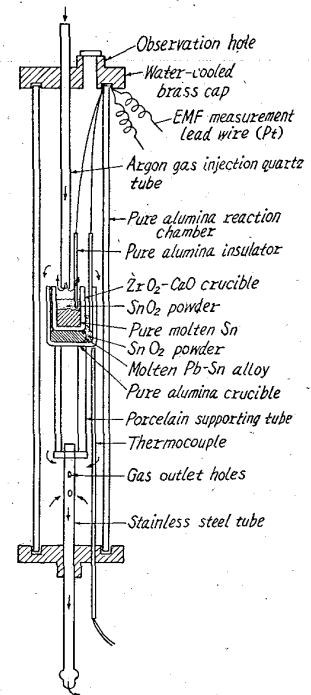


Fig. 1. Schematic diagram of reaction chamber.