

(25) 還元中における金属酸化物粉末pores内の酸素分圧の変化の測定  
(高温における酸素濃度電池の研究—VIII)

東京工業大学 金属工学科 ○控田耕一 後藤和弘  
糸野擅

1. 実験目的

還元中における金属酸化物pores内の酸素分圧を酸素濃度電池の手法により、連続的に測定した。一方、古くから多くの不規則な酸化物の存在が報告されている、W-O系について、 $WO_3$ を $H_2$ で還元していく際の中間酸化物の挙動を、酸素濃度電池と、X線回折を併用して観測した。

2. 実験方法

$ZrO_2 \cdot CaO$ を電解質とした、図1に断面を示すような、酸素濃度電池をつくり、 $H_2$ と $A$ の混合ガスで、図の外側の $MO_n$ のporeを一面(図の左側)から還元していきpore内の極と、標準極( $Ni+NiO$ )との電位差を、ポテンシオメータで連続的に測定することにより、刻々のpore内の酸素分圧を測定した。測定温度範囲は、 $600^\circ C \sim 1100^\circ C$ で、酸化物poreは、-300 meshの金属酸化物粉末を、かさ比重/真比重を30~35%につめたものである。

3. 実験結果

たとえば、 $Fe_2O_3$ を還元していった場合、 $FeO$ と $Fe$ とが共存する間は、pore内の酸素分圧は、長時間 $FeO-Fe$ の平衡酸素分圧に一定に保たれる。また、poreの入口に近い側と奥の側とは、入口に近い側がわずかに、酸素分圧が低く、この差は常にほぼ一定であった。

一方、 $WO_3$ の還元の際には、 $WO_{2.90}$ 、 $WO_{2.70}$ 、 $WO_2$ の3種類の中間酸化物が現れることが、X線回折の結果から確認された。pore内に2相が共存する間、pore内の酸素分圧が一定に保たれるのは、 $FeO-Fe$ の場合と同様で、この値は、従来報告されている2相平衡酸素分圧と、よく一致した。(図2, 3)

また $WO_{2.70} \rightarrow WO_2$ 、 $WO_3 \rightarrow W$ の反応は、ほぼ topochemical に進行し、 $WO_3 \rightarrow WO_{2.90} \rightarrow WO_{2.70}$ の反応は、反応界面がはつきりせず、特に高温( $900^\circ C$ 以上)では、酸素分圧は一定値に止まらない場合が多かった。いずれの場合もporeの奥と入口近くとの酸素分圧の差は、常に $H_2O/H_2$ 比にして、2~3%にすぎなかった。

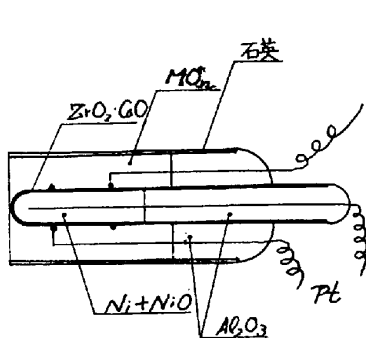


図1. 電池の断面

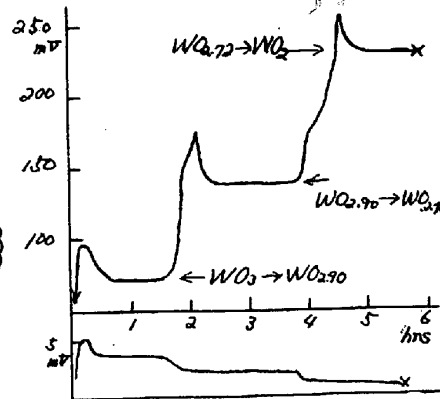


図2.  $P_{O_2}$ の変化( $880^\circ C$ )

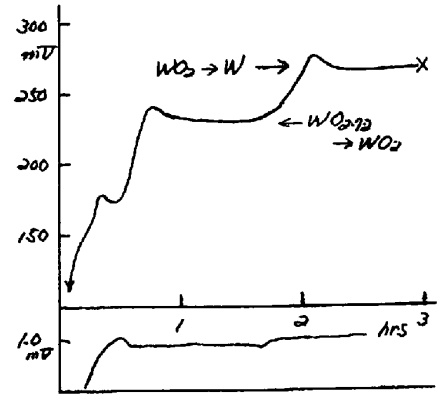


図3.  $P_{O_2}$ の変化( $970^\circ C$ )