

669.296: 669.28: 541.136.24: 669.787: 541.135.4-16: 541.135.6
 (155) Mo-MoO₂ 電極とジルコニア固体電解質の直流分極

(製鋼用酸素プローブの基礎的研究-II)

京都大学 工学部

・岩瀬正則 金沢 敬
井上 衡 盛 利貞

1. 緒言

ジルコニア系固体電解質の電導機構は、主としてO²⁻イオンによるものであるが、高温・低酸素分圧下では、n-型の電子電導も無視できない。従って酸素プローブによるemf測定時に、電解質中をO²⁻イオンが移動^(1,2)し、金属/酸化物電極がジルコニア固体電解質との界面において示す酸素分圧は、平衡値とは異なった値になる(すなわち分極)ことが予想される^(3,4)。本研究では、製鋼用酸素プローブの基準電極として広く用いられているMo-MoO₂電極の分極を研究することを目的として、10⁵mm² × 10mm²のペレット状に成形したMo-MoO₂電極と市販のZrO₂+11mol% CaO電解質(12mm² × 2mm²)を用いて図1に示す電池に一定電流を通じ、定常状態における過電圧を測定した。

2. 実験

実験温度は1000~1200°Cである。電解質/電極面の接触を良くするため、炉外から、しんちゅう製ボルトにより電池全体に強い圧力をかけたところ、実験開始後3~6日後には再現性の良い結果が得られた。電池の直流抵抗はコールラウシュブリッジにより測定した。過電圧は、定電流(6~60mA/cm²)を印加したのち15~20分後には一定値を示した。Mo-MoO₂電極のMo/MoO₂比は(1/1), (4/1), (20/1)(モル比)の3水準とした。見掛けの(電極/電解質)界面積は0.79cm²である。

3. 実験結果

過電圧と印加電流の関係を図2に示した。過電圧は印加電流に比例し、オームの法則が成立することがわかった。過電圧(η)は、Mo/MoO₂比の増大とともに小さくなり、また図3に示すように温度の上昇とともに小さくなった。以上の挙動は、ペレット状の金属/酸化物電極と固体電解質面の直流分極に関して、Worrell⁽³⁾の提案したモデルにより良く説明できる、すなわち電極/電解質界面の酸素輸送の律速段階は、金属中の酸素の拡散であることがわかった。従来、直流分極の測定値の報告されているFe-FeO, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Ga-Ga₂O₃電極と比較すると、過電圧は、ほぼGa-Ga₂O₃ < Cu-Cu₂O < Fe-FeO < Mo-MoO₂ ≈ Ni-NiOの順に大きい値を示す。

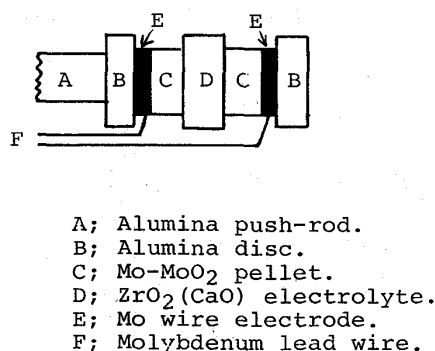


Fig.1 実験装置

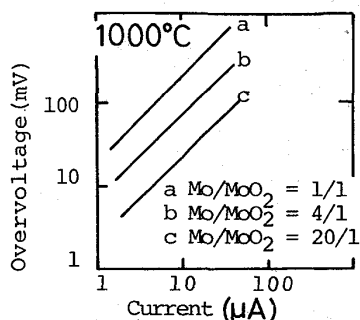


図2. 過電圧と印加電流の関係

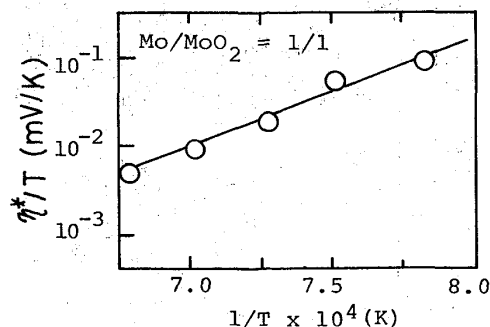


図3. 過電圧の温度依存性

1. M. Iwase and T. Mori ; Met. Trans., vol.9B, 1978, p.365
2. M. Iwase and T. Mori ; Met. Trans. vol.9B, 1978, No.4, in press.
3. W. L. Worrell and J. Iskoe ; "Fast Ion Transport in Solid", W. van Gool, ed., North Holland, 1973.
4. M. Iwase and T. Mori ; Trans. ISIJ., vol.19, 1979, No.2, in press.