

(276) 酸素センサー-固体電解質用安定化ジルコニアの電子電導パラメーター, P_{O_2} の測定

京都大学 工学部 岩瀬正則 一瀬英樹
日本化学陶業(株) 竹内 稔 山崎 直

1 緒言

安定化ジルコニアは高温では優先的な O^{2-} イオン電導性を示すので固体電解質として利用されている。ところが高温・低酸素分圧下では、 n 型の電子電導も無視できない。そのため種々の固体電池を用いた起電力測定の際、誤差を生じる原因の1つとなっている。この例として製鋼用酸素プローブが挙げられる。この理由により、ジルコニア固体電解質中の電子電導を極力小さくするための研究が多数行なわれてきた。これに対し、本研究では逆にジルコニアの電子電導性を大きくし、イオン電導度 (σ_{ion})、 n 型電子電導度 (σ_e) と $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$ ($1600^\circ C$, $P_{O_2} = 10^{-4} atm$) 程度の値を持つ、電子・イオン混合電導体⁽¹⁾を用いることを最終目標とし、現在イオン電導体として製造・市販されている各種の安定化ジルコニアの電子・イオン混合電導パラメーター, P_{O_2} を測定し、このパラメーターがどのような因子によって支配されるかについて調査したので報告する。測定温度は $970 \sim 1600^\circ C$ である。

2 実験方法

測定に供したジルコニア試料の組成を Table 1 に示した。試料の形状は、13mm ϕ 、

TABLE 1 Chemical composition of zirconia composites

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Fraction of cubic phase**	[Impurities]
ZR-11	1.5	0.7	5.3	1.0	--	91	98 %	11 mol % CaO > 2.2
ZR-15*	1.5	0.7	7.4	1.0	--	89	100 %	15 mol % CaO > 2.2
ZR-11C	0.3	0.3	5.3	tr	--	94	97 %	11 mol % CaO > 0.6
ZR-15C	0.3	0.3	7.4	tr	--	92	100 %	15 mol % CaO > 0.6
ZR-9M*	0.2	0.4	0.4	3.1	--	95	40 %	9 mol % MgO > 0.6
ZR-15M	0.2	0.4	0.4	5.4	--	93	95 %	15 mol % MgO > 0.6
ZR-8Y	0.2	0.1	tr	tr	13.6	86	100 %	8 mol % Y ₂ O ₃ 0.3
ZR-6Y	0.2	0.1	tr	tr	9.7	90	95 %	6 mol % Y ₂ O ₃ 0.3

* These have practically been used as solid electrolyte of commercial oxygen probes for steelmaking. ** Measured as sintered. + Wt pct.

9 mm ϕ , 300 mm length の一端用管状であり、測定方法としては Swinkels 法⁽²⁾を採用した。

Fig. 1 に実験装置の模式図を示した。

3 実験結果

得られた結果を概述すると以下の通りである。

- (1) P_{O_2} 値は、安定化剤が同一であれば、安定化剤の濃度にはあまり依存しない。
- (2) 不純物 (SiO₂) は 0.3~1.5% の範囲では P_{O_2} 値には大きな影響を与えない。ただし不純物量が 0.3% 以下である ZR-6Y と ZR-8Y の P_{O_2} 値は他のものより低い。
- (3) P_{O_2} 値は安定化剤の種類を変えることにより、顕著に変化する。

- (1) 固体物理; 16 (1981) 217, (2) Trans ISIJ, 21 (1981) 54.

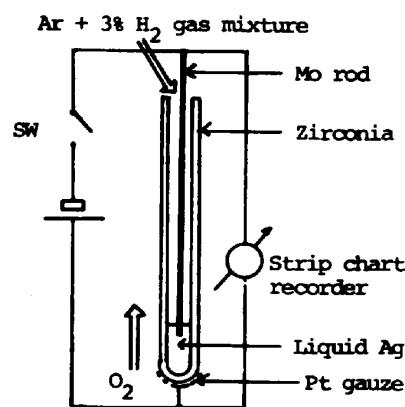


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus