

(807)  $ZrO_2-CaO$  固体電解質の部分電子導電性パラメータの測定

千葉工業大学学生 ○長塚利男\* 柏谷義久\*\*  
 千葉工業大学金属工学科 雀部 実

1 緒言 酸素センサーに用いる固体電解質の部分電子導電性パラメータ  $P\theta$  の測定は、溶融金属を用いて行うことが多く、測定を行った固体電解質そのものは測定の際に汚染されるので、酸素センサー用として使用することができなかった。本研究は、 $P\theta$  を測定した固体電解質を酸素センサーとして使用できるようにするために、固体電解質を汚染せずに  $P\theta$  を求める方法を工夫することを目的とした。

2 実験方法 試料は、市販の  $8\text{ mm } \phi \times 5\text{ mm } \phi \times 50\text{ mm l}$  の  $ZrO_2-11\text{ mol } \% CaO$  を用いた。試料の電導度は、Fig. 1 に示すような交流二極インピーダンス法により高温気相中で測定した。測定は  $9\text{ kHz}$  一定の周波数で行った。この周波数では界面インピーダンスが無視できることを確認してある。反応炉には、 $Mg$  脱酸炉で酸素分圧を制御した窒素を流した。雰囲気酸素分圧  $P_{O_2}$  は、 $0.21$  から  $1 \times 10^{-20}$  atm とした。測定温度は  $1350, 1400, 1450$  °C 付近とした。

3 結果及び考察 測定結果の一例として Fig. 2 に  $1400$  °C での  $P_{O_2}^{-1/4}$  及び、 $P_{O_2}^{1/4}$  と試料の電導度  $\sigma_T$  との関係を示した。一般に固体電解質の全電導度は、次式で示される。

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_o \cdot P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

$\sigma_i$ : イオン電導度  $\sigma_o, \sigma_h$ :  $P_{O_2} = 1$  での電子及び、ホール電導度

上式によれば、Fig. 2 の2つのグラフの切片はいずれも  $\sigma_i$  となり2つのグラフで切片は一致するはずであるが一致しなかった。この理由として上式に示す部分電導度の他に、 $P_{O_2}$  に依存しない電子電導またはホール電導もあるものと考えられる。そこで、2つのグラフの切片の平均値を  $\sigma_i$  として  $P_{O_2}^{-1/4}$  と  $\sigma_T$  の関係から  $P\theta$  を求めた。得られた結果を Fig. 3 にまとめた。比較のために従来の報告値も入れてある。得られた  $P\theta$  は試料によって異なるが、 $P\theta$  の活性化エネルギーは各試料とも Janke らによって報告されているものに近い値となった。

4 結言 以上より次のことが明らかとなった。  
 (1) 同一製造バッチでも固体電解質毎に  $P\theta$  は異なる。  
 (2) 見かけの活性化エネルギーは Janke らの報告値とほぼ同じである。

\*現 大阪酸素工業(株)、\*\*現 セノー(株)

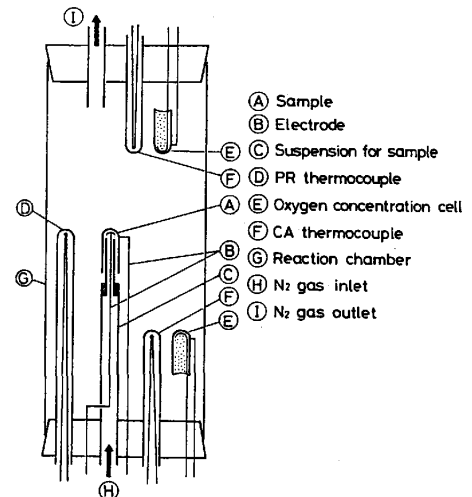


Fig.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

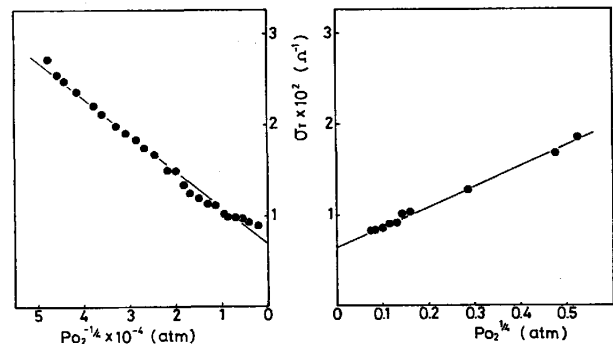


Fig.2 Relationships between electrical conductivity,  $\sigma_T$ , of solid electrolyte and  $P_{O_2}^{-1/4}$ , and/or  $P_{O_2}^{1/4}$ .

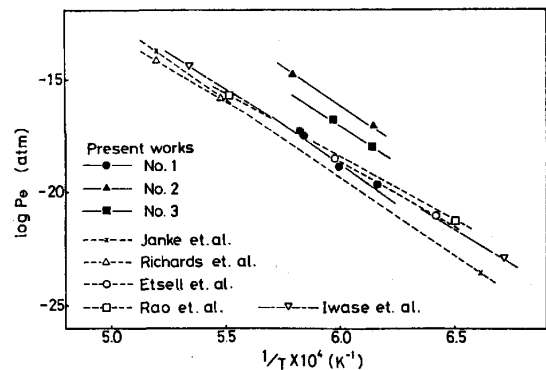


Fig.3 Relationship between logarithm of  $P_{O_2}$  and reciprocal temperature.