

ジルコニア系固体電解質の熱起電力におよぼす雰囲気酸素分圧の影響

 雀 部 実*・宋 小 芳*²

Effect of Oxygen Partial Pressure in Atmosphere on Thermoelectromotive Force of Solid Electrolytes

Minoru SASABE and Xiao Fang SONG

Synopsis :

A dependency of thermoelectromotive force of solid electrolytes, zirconia stabilized by 11 mol%CaO, 9 mol%MgO and 15mol%MgO, on oxygen partial pressure in atmosphere were observed. Oxygen partial pressure, temperature difference and temperature are controlled between 0.21 and 5×10^{-19} atm, between 50 and 400°C as well as between 700 and 1 250°C, respectively.

Experimental results are as follows : above about 5×10^{-5} atm of oxygen partial pressure in atmosphere, the lower oxygen partial pressure, the larger thermoelectromotive force. Between about 5×10^{-5} and 5×10^{-15} atm, the lower oxygen partial pressure, the smaller thermoelectromotive force. Under about 5×10^{-15} atm, the lower oxygen partial pressure, the larger thermoelectromotive force.

The complex phenomenon can be explained by an assumption that the observed thermoelectromotive force is consisted by that induced by ion and electron.

Key words : steelmaking ; sensor ; solid electrolyte ; oxygen ; thermoelectromotive force ; high temperature ; CaO-ZrO₂ ; MgO-ZrO₂.

1. 緒 言

溶鉄用の酸素センサーは、溶鉄中に投入されてから測定終了までの時間が 10 から 15 s と非常に短時間であるため、基準極と作業極との間にある固体電解質内の温度勾配が一定となった定常状態を熱的平衡状態と見誤る場合がある。このような状況では、酸素の化学ポテンシャル差により生ずる起電力以外に熱起電力も生じている。この熱起電力についてはいくつかの研究があり^{1)~6)}、この熱起電力を補正するための式として(1)式で与えられる Goto-Pluschkell の式²⁾が有名である。

$$E_{ob} = E_{O_2} + E_{th}$$

$$= E_0 + \left(\frac{-\Delta S^{\circ}_{O_2} + R \ln P_{O_2}}{4F} + \alpha \right) \Delta T \dots\dots (1)$$

ここで、 E_{ob} : 酸素センサーで測定される全起電力、 E_{O_2} : 酸素ポテンシャル差により生ずる起電力、 E_{th} : 温度差により生ずる熱起電力、 E_0 : 電極間に温度差がないときの起電力、 P_{O_2} : 酸素分圧、 ΔT : 温度差、 $\Delta S^{\circ}_{O_2}$: 酸素の標準エントロピー、 R と F : それぞれガスおよび

ファラデー定数、 α : 定数、である。

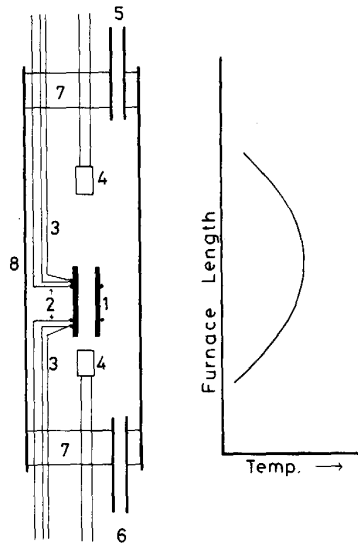
α の値は CaO で安定化した ZrO₂ 固体電解質については比較的よく調べられているが^{1)3)~6)}、近年酸素センサー用固体電解質の主流を占めるようになった MgO で安定化した ZrO₂ については、9 mol% MgO-ZrO₂ が右京ら⁶⁾によって大気雰囲気下で測定されている程度である。

酸素センサー用固体電解質の使用条件を考えるといろいろの酸素分圧下での熱起電力を測定することが求められるはずであるが、CaO で安定化した ZrO₂ 固体電解質についていくつか報告されている程度である^{3)~5)}。FISCHER³⁾らは 13 mol% CaO-ZrO₂ の熱起電力を温度および雰囲気酸素ポテンシャルの関数として測定し、熱起電力は酸素ポテンシャルによって複雑に変化し(1)式は成立しないことを示している。一方、ETSELL⁴⁾は同じく CaO で安定化した ZrO₂ を用いて(1)式が成立することを示している。ALKOCK⁵⁾らの測定では、両電極間に温度差と共に酸素分圧差もつけているので、(1)式が成立しているのかどうかは分からない。また、多くの場合

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 14 日受付 (Received Aug. 14, 1989)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学客員研究員 (現 : 住友金属工業(株)) (Chiba Institute of Technology, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)



1. Sample 2. Electrodes to measure thermoelectromotive force
3. Thermocouples 4. Oxygen concentration cells 5. Inlet of deoxidized gas 6. Gas outlet 7. Silicone rubber stoppers 8. Mullite tube

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus used for observation of thermoelectromotive force of solid electrolytes and temperature distribution in experimental apparatus.

α は温度に依存しないことを報告している。

以上のように、研究者によって固体電解質の熱起電力の雰囲気酸素分圧依存性が異なっており、また、MgO で安定化した ZrO_2 については研究がほとんどない。そこで本研究は、CaO あるいは MgO で安定化した ZrO_2 系固体電解質の熱起電力におよぼす雰囲気酸素ポテンシャルの影響について調べることを目的とした。

2. 測定方法

測定装置の概略を Fig. 1 に示した。堅型の電気炉内に置かれたムライト製反応管中に試料を置いた。反応管中の酸素分圧を制御するため、反応管の上下はガスの出入口を有するシリコンゴム栓で封じた。反応管の下部からマスフローコントローラーで流量を精密に制御した N_2 あるいは空気を 400 ml/min で供給した。この N_2 は、シリカゲル、過塩素酸マグネシウムで十分脱水した後、反応管の直前に置いたマグネシウム脱酸炉の温度を制御することにより酸素分圧を制御した。すなわち、脱酸炉中の Mg の酸化速度を制御することにより、 N_2 中の酸素分圧を制御した。反応管内の酸素分圧を知るため、管内の上下の約 800°C の位置 2 か所に酸素濃淡電池を置き、この二つの電池がほぼ等しい酸素分圧を示すことを知って、反応管内の酸素分圧が均一になっていることを

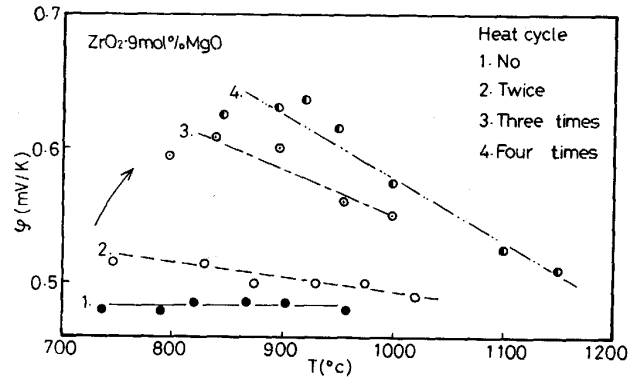


Fig. 2. Change of thermoelectromotive power of 9 mol% MgO- ZrO_2 solid electrolyte in air due to thermal cycles.

知った。この酸素濃淡電池の固体電解質には CaO 安定化 ZrO_2 を用いた。なお、上部の濃淡電池を 1000°C、下部のそれを 800°C としても両者の酸素分圧は等しなかったので、 H_2-H_2O あるいは $CO-CO_2$ などによる緩衝反応で酸素分圧が決まるものではないと判断した。

試料には、9 mol% MgO, 15 mol% MgO あるいは 11 mol% CaO で安定化された ZrO_2 を用いた。内径 5 mm, 外径 8 mm, 長さ 300 mm の市販の固体電解質管を購入し、これを縦に 4 等分し、さらに長さを 150 mm と短くして用いた。この試料表面に 70 から 100 mm の間隔をとって直径 0.5 mm の白金線を 2 本巻きつけ電極とした。電極間に与える温度差は、電気炉の温度勾配を利用した。電極取付部に Pt-Pt 13% Rh 熱電対を置き温度を測定した。以後、試料温度は低温側の温度で表示するが、この温度を 700 から 1250°C に保ち、これに 50 から 400°C の温度差をつけた。熱起電力の測定には、5 桁表示のデジタルボルトメーターを用いた。

3. 測定結果

Fig. 2 に、温度差をほぼ 50°C としたときの大気雰囲気下における熱起電力と温度の関係を示した。ただし、縦軸は熱電能（熱起電力/温度差）として示した。この測定結果は、温度を上げながら一連の測定を行い、温度をいったん 750°C まで下げて再度測定することを繰り返したものであるが、繰り返し回数が増えるにつれて、熱電能がだんだん大きくなる傾向が分かった。また、繰り返しによる熱電能の増加は温度が高くなると小さくなる傾向にあることも分かった。このため、以後、処女試料を用いた。温度を変化させての測定では低温から測定を始めるということに統一し、高温での測定後再度最初の温度に戻し、熱起電力が最初の値と同じであることを確認し

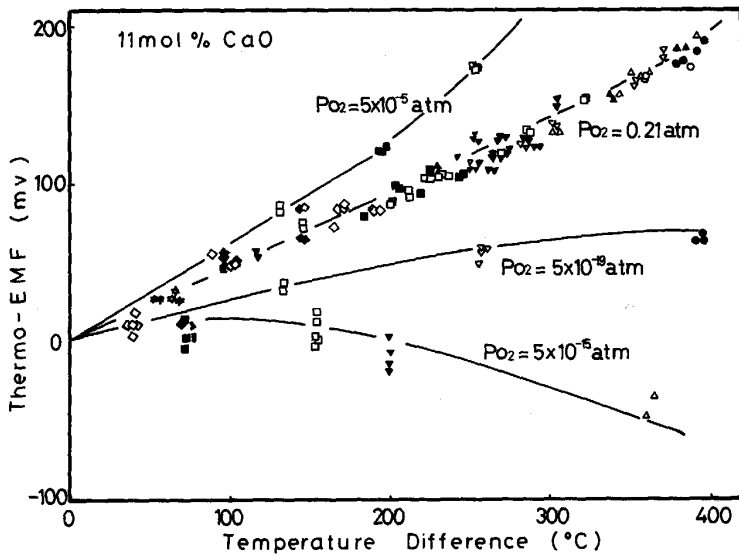


Fig. 3. Relationship between thermoelectromotive force of 11 mol% CaO-ZrO₂ and temperature difference between electrodes as function of oxygen partial pressure in atmosphere. Distinction between marks on the same lines shows different temperature at lower temperature electrode.

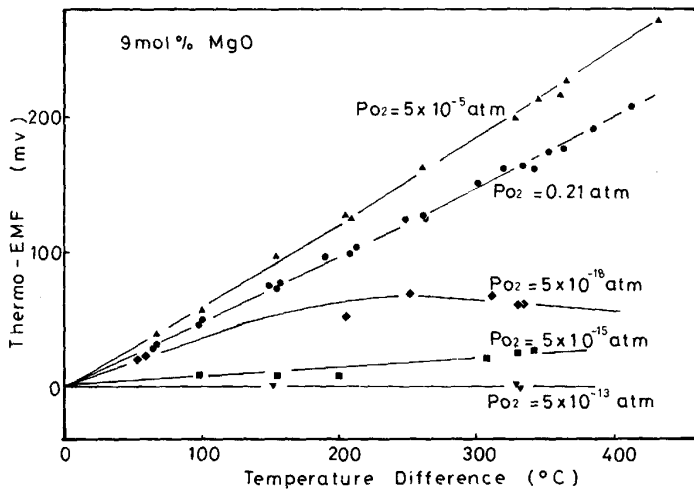


Fig. 4. Relationship between thermoelectromotive force of 9 mol% MgO-ZrO₂ and temperature difference between electrodes as function of oxygen partial pressure in atmosphere.

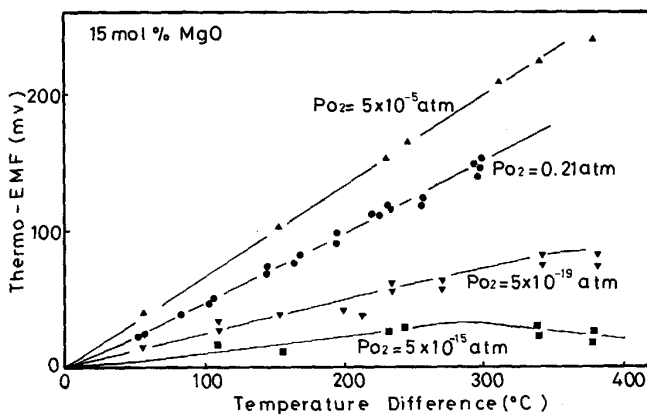


Fig. 5. Relationship between thermoelectromotive force of 15 mol% MgO-ZrO₂ and temperature difference between electrodes as function of oxygen partial pressure in atmosphere.

た。ほとんどの測定は酸素分圧、温度、温度差を一定にした。すなわち、1試料1測定点とした。雰囲気酸素分圧と温度が安定した後、熱起電力が一定値になるまでに約2hを要した。なお、9 mol% MgO 試料の処女試料の熱電能は右京らの測定値⁶⁾にほぼ等しかった。

Fig. 3, 4 および 5 にそれぞれ 11 mol% CaO, 9 mol% MgO および 15 mol% MgO で安定化した ZrO₂ の熱起電力と温度差の関係を示した。ただし、Fig. 3, 4, 5 とともに測定値が一部錯綜する所があるので、代表的なもののみを示した。Fig. 3 中の記号の相違は低温側の温度の

Table 1. Constant values, A and B, of equations on relationship between thermoelectromotive force, E_{ob} , and temperature difference, ΔT .
 $E_{ob} = (A\Delta T + B)\Delta T$

P_{O_2} (atm)	Stabilized by 11 mol% CaO		Stabilized by 9 mol% MgO		Stabilized by 15 mol% MgO	
	$A \times 10^4$ (mV/K ²)	B (mV/K)	$A \times 10^4$ (mV/K ²)	B (mV/K)	$A \times 10^4$ (mV/K ²)	B (mV/K)
0.21	2.0	0.41	0.5	0.50	0.5	0.46
5×10^{-5}	4.4	0.56	1.5	0.57	1.5	0.61
5×10^{-7}	Not measured		Not measured		3.5	0.63
5×10^{-9}	5.6	0.47	3.5	0.47	3.3	0.50
5×10^{-11}	Not measured		Not measured		0.0	0.00
5×10^{-12}	5.8	0.41	0.75	0.28	Not measured	
5×10^{-13}	Not measured		0.0	0.0	Not measured	
5×10^{-14}	Not measured		0.0	0.0	Not measured	
5×10^{-15}	-2.0	0.04	-0.5	0.08	-0.63	0.10
5×10^{-16}	Not measured		-2.4	0.19	Not measured	
5×10^{-17}	-3.0	0.15	-6.0	0.32	-6.1	0.31
5×10^{-18}	Not measured		-8.0	0.45	Not measured	
5×10^{-19}	-5.0	0.36	Not measured		-8.1	0.44

相違を示しているが、本研究条件下では熱起電力は温度差のみにより決まり、低温側の温度の違いによる相違は見られなかった。MgO 系試料でも CaO 系と同様に低温側の温度の影響は見られなかったため、図中には低温側の温度の相違を示さなかった。これらの図から、熱起電力は本研究の温度範囲内では温度差のみに依存し雰囲気温度には依存しないこと、雰囲気酸素分圧を変化させると熱起電力は大きく複雑に変わることを、熱起電力と温度差の関係は(2)式のような二次式で近似できること、などが分かる。

$$E_{ob} = (A\Delta T + B)\Delta T \dots\dots\dots (2)$$

ここで、A と B は定数である。測定結果から求めた A と B を Table 1 に示した。この測定結果は以下のようなことを示している。

11 mol% CaO 系では、雰囲気酸素分圧を大気から 10^{-5} atm に下げると熱起電力は大きくなり、さらに酸素分圧を下げて 10^{-5} から 10^{-12} atm の間ではほとんど変化を示さなかった。これよりもさらに酸素分圧を下げていくと熱起電力は減少し、 10^{-15} atm で最小値を示した。さらに酸素分圧を下げていくと熱起電力は上昇するようになった。

9 mol% MgO でもほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、大気から 10^{-5} atm までは酸素分圧の減少にともない熱起電力は大きくなった。さらに酸素分圧を下げると、今度は熱起電力は減少するようになり 10^{-14} atm 付近で最小値を示して再び増加に転じた。15 mol% MgO 系の測定値は 9 mol% 系のそれとほとんど同じであった。

4. 考 察

4.1 熱起電力と酸素分圧の関係

本研究結果のように酸素分圧を大気圧から約 10^{-19}

atm まで下げていくと熱起電力がいったん小さくなった後再び増加に転ずるとい現象は、FISCHER ら³⁾ が 13 mol% CaO-ZrO₂ について報告している。ただし、FISCHER らの研究では、本研究で観察された酸素分圧が 0.21 から 10^{-5} atm の範囲での酸素分圧の減少にともなう熱起電力の増加は見出していない。FISCHER らは、測定された熱起電力の酸素分圧依存性が(1)式に従わなかった理由を、電極付近の ZrO₂ 中の酸素濃度が異なるためとしている。すなわち、FISCHER らの研究では雰囲気酸素分圧を H₂ と CO₂ の混合ガスで制御しているので、電極間に温度差を与えると試料表面の酸素分圧は温度勾配にしたがって順次変化しているはずであり、この酸素濃度差から電極間に酸素の拡散が生ずるためである、としている。一方、本研究では窒素中の不純物としての酸素の濃度を制御する方法を用いているため、温度が異なっても試料表面の酸素分圧は一定に保たれていて、電極間に酸素分圧の差はない。したがって、本研究結果に FISCHER らの説明を当てはめることはできない。そこで本研究結果を以下のように考察した。

固体電解質中に温度差がある場合、酸素濃度電池の起電力 E_{ob} は(1)式で示したように $E_{ob} = E_{O_2} + E_{th}$ で与えられるものとする。 E_{O_2} は次式で与えられる。

$$E_{O_2} = [\mu_{O_2(W)} - \mu_{O_2(R)}] / 4F \dots\dots\dots (3)$$

ここで、下付きの(W)と(R)はそれぞれ作業極と基準極を示す。作業極と基準極に温度差のある場合、(3)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} E_{O_2} &= [RT_{(W)} \ln P_{O_2(W)} / P^{\circ}_{O_2} \\ &\quad - RT_{(R)} \ln P_{O_2(R)} / P^{\circ}_{O_2}] / 4F \\ &= R[(T_{(R)} + \Delta T) \ln P_{O_2(W)} / P^{\circ}_{O_2} \\ &\quad - T_{(R)} \ln P_{O_2(R)} / P^{\circ}_{O_2}] / 4F \\ &= R[T_{(R)} \ln P_{O_2(W)} / P_{O_2(R)} \\ &\quad + \Delta T \ln P_{O_2(W)} / P^{\circ}_{O_2}] / 4F \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで、 $P^{\circ}_{O_2}$ は基準の酸素分圧である。(1)式では $RT_{(R)} \ln P_{O_2(W)} / P_{O_2(R)} = E_0$ としている。本研究条件は、 $P_{O_2(W)} = P_{O_2(R)}$ であるから、(4)式は(5)式となる。

$$\begin{aligned} E_{O_2} &= R\Delta T [\ln P_{O_2(W)} / P^{\circ}_{O_2}] / 4F \\ &= \Delta T [R \ln P_{O_2(W)} - \Delta S^{\circ}_{O_2}] / 4F \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

熱起電力 E_{th} は熱電能定数を α と β とすると一般に(6)式で記述できる⁷⁾。

$$E_{th} = (\alpha/2)\Delta T^2 + \beta\Delta T \dots\dots\dots (6)$$

ここで、熱起電力 E_{th} に対し右京ら⁶⁾ が紹介しているような非平衡熱力学の次の式⁸⁾を適用する。

$$E_{th} = \sum t_i \Delta \phi_i \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 t_i は物質または電子 i の輸率、 $\Delta \phi_i$ は物質または電子 i による熱起電力である。本研究条件下での熱起

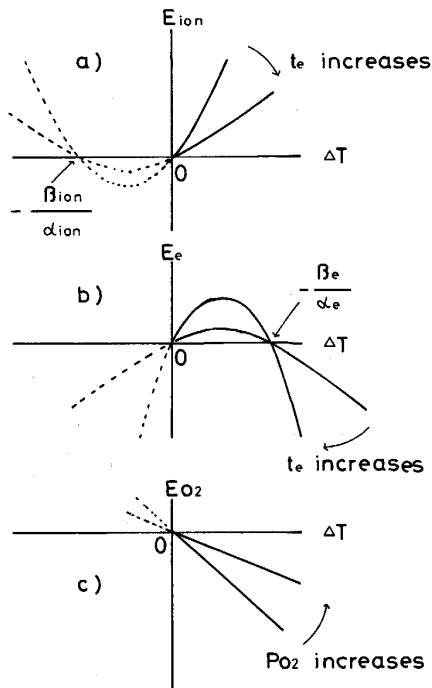


Fig. 6. A schematic illustration of explanation of change of thermoelectromotive force due to a hypothesis in which thermoelectromotive force is induced by thermoelectromotive forces due to ion and electron as well as oxygen chemical potential difference.

電力はイオンのポテンシャル差によるものと電子のポテンシャル差によるものに起因するものと仮定すると、(6)と(7)式からは(8)式が得られる。

$$\begin{aligned}
 E_{th} &= E_{ion} + E_e \\
 &= (1 - t_e)\Delta\phi_{ion} + t_e\Delta\phi_e \\
 &= [(1 - t_e)\alpha_{ion}/2 + t_e\alpha_e/2]\Delta T^2 \\
 &\quad + [(1 - t_e)\beta_{ion} + t_e\beta_e]\Delta T \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

ここで、 E_{ion} と E_e はそれぞれイオンと電子に由来する熱起電力、 t_e は電子の輸率、 $\Delta\phi_{ion}$ と $\Delta\phi_e$ はそれぞれ電極間のイオンのポテンシャル差と電子のポテンシャル差による電位差、 α_{ion} 、 α_e 、 β_{ion} 、 β_e はそれぞれの熱電定数である。以上より E_{ob} は

$$\begin{aligned}
 E_{ob} &= [(1 - t_e)\alpha_{ion}/2 + t_e\alpha_e/2]\Delta T^2 \\
 &\quad + [(1 - t_e)\beta_{ion} + t_e\beta_e] + [R \ln P_{O_2(w)} - \Delta S^{\circ}_{O_2}]/4F \Delta T \dots\dots\dots (9)
 \end{aligned}$$

となる。(2)式と(9)式を比較すると、

$$A = [(1 - t_e)\alpha_{ion} + t_e\alpha_e]/2 \dots\dots\dots (10)$$

$$\begin{aligned}
 B &= (1 - t_e)\beta_{ion} + t_e\beta_e \\
 &\quad + [R \ln P_{O_2(w)} - \Delta S^{\circ}_{O_2}]/4F \dots\dots\dots (11)
 \end{aligned}$$

が得られる。

測定された起電力が(9)式により決まるとすると、Fig. 3, 4, 5 に示された熱起電力の酸素分圧依存性は

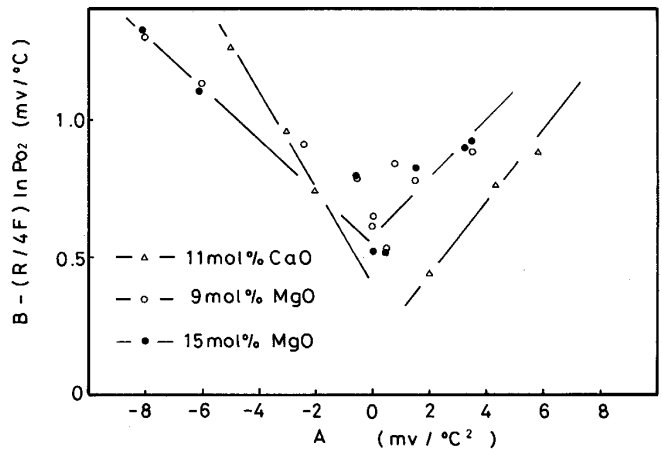


Fig. 7. Confirmation of the validity of the hypothesis in which thermoelectromotive force is induced by ionic species and electron.

次のように解釈できる。このような現象が起こるためには、まず、 α_{ion} と α_e の符号は正負が逆である必要がある。いま、仮に α_{ion} が正であるとして E_{ion} 、 E_e 、 E_{O_2} を ΔT に対し模式的に示すと、それぞれ Fig. 6 の a), b), c) のようになる。 t_e が大きくなると E_{ion} は小さくなり、 E_e は大きくなる。 E_{O_2} は t_e の関数ではないが P_{O_2} が小さくなると小さくなる。一般に、 P_{O_2} が小さくなるにつれ t_e は大きくなるので、 E_{ob} と ΔT の関係の放物線は、 P_{O_2} が小さくなるにつれ下に凸の形から上に凸の形に変わっていく。しかも、 E_{O_2} の項は P_{O_2} が小さくなるにつれ小さくなるので、 E_{ob} の値は P_{O_2} が小さくなるにつれ小さくなる。

以上の解釈で $P_{O_2} = 10^{-5}$ atm 以下の挙動は説明できるが、 $P_{O_2} = 0.21$ から 10^{-5} atm に至る間での E_{ob} が増加する現象を説明することができない。筆者は、CaO あるいは MgO で安定化された ZrO_2 の電気伝導度の酸素分圧依存性を研究し、 $P_{O_2} = 0.21$ atm 付近ではホール伝導のあることを見出している⁹⁾¹⁰⁾。 $P_{O_2} = 0.21$ から 10^{-5} atm に至る間で E_{ob} が増加する現象はホール伝導が消滅し完全なイオン伝導になる過程に対応していると思えば、説明ができる。

ところで、(10)(11)式から t_e を消去すると、(12)式が得られる。

$$\begin{aligned}
 B - [R \ln P_{O_2(w)} - \Delta S^{\circ}_{O_2}]/4F \\
 &= A(\beta_{ion} - \beta_e)/(\alpha_{ion} - \alpha_e) \\
 &\quad - \alpha_{ion}(\beta_{ion} - \beta_e)/(\alpha_{ion} - \alpha_e) + \beta_{ion} \dots\dots\dots (12)
 \end{aligned}$$

α_{ion} 、 α_e 、 β_{ion} 、 β_e 、 $\Delta S^{\circ}_{O_2}$ が定数であるなら、前記仮定が正しいときには、 $B - [R \ln P_{O_2(w)}]/4F$ と A とは直線関係になければならない。Fig. 7 に縦軸に $B - [R \ln P_{O_2(w)}]/4F$ を、横軸に A をとったものを示した。

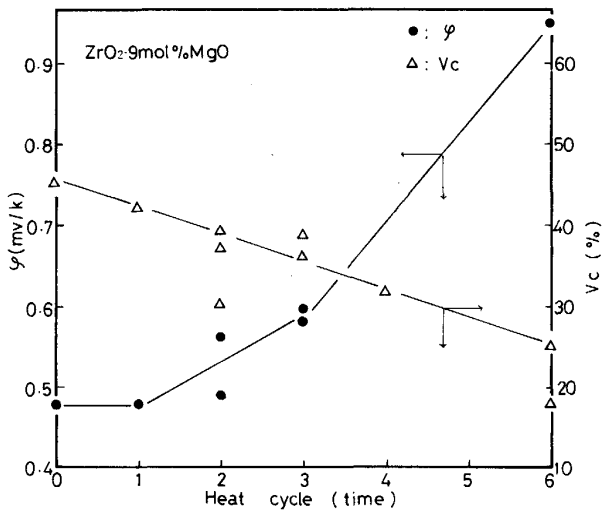


Fig. 8. Relationship among heat cycle, cubic ratio of solid electrolyte and thermoelectro power.

この図では、 P_{O_2} が比較的大きい範囲では正の勾配を、小さい範囲では負の勾配をもつ2本の直線となった。すなわち、 P_{O_2} 大では $(\beta_{ion} - \beta_e) / (\alpha_{ion} - \alpha_e) > 0$ であり、 P_{O_2} 小では $(\beta_{ion} - \beta_e) / (\alpha_{ion} - \alpha_e) < 0$ である。前述したように、 P_{O_2} が比較的大きい時にはホール伝導が残っており P_{O_2} が小さいときには電子伝導が現れるので、前者と後者で α_e および β_e の値が異なるとすればこのような現象が生じて良い。したがって、Fig. 7 は仮定を否定するものではないと考えた。

4.2 測定値への熱履歴の影響

Fig. 2 に示したように、同一試料を加熱と冷却を繰り返し測定すると、熱電能が変化する。この原因は試料の結晶形にあるのではないかと考え、9 mol% MgO 系試料についてX線を用いて立方晶率を測定した。雰囲気は大気とし、試料の低温側の温度を800から1200°Cまで昇温しながら熱起電力を測定し、1200°Cに達した後再び温度を下げながら800°Cに至るまで熱起電力を測定した。これを所定の回数繰り返した後、800°Cに戻ったところで試料を水中に焼き入れた。焼き入れた試料を粉砕しX線回折に供した。この結果をFig. 8に示す。図の縦軸の熱電能は低温側が約800°Cの時のものである。熱サイクルを繰り返すと試料中の立方晶の割合が小さくなり、これとともに熱電能が大きくなるということが分かった。

4.3 溶鋼中の酸素濃度測定値の誤差への熱起電力の寄与

酸素プローブによる溶鋼中の酸素濃度測定では、次の(13)から(15)式を用いている¹¹⁾¹²⁾。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{Pe'^{1/4} + P_{O_2(W)}^{1/4}}{Pe'^{1/4} + P_{O_2(R)}^{1/4}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\ln h_0 = 16540/T - 0.9394 + 1/2 \ln P_{O_2(W)} \quad \dots\dots (14)$$

$$\ln P_{O_2(R)} = -171611 + 37.02 T \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 E はプローブの起電力、 Pe' は電子伝導性パラメーター、 h_0 は%表示の酸素活量である。いま、最も E_{th} の影響を受けやすい $E=0$ 付近を考察する。市販されている鉄鋼精錬用酸素プローブの測定中の固体電解質内の温度差を実測したところ 13°C であったことが報告されている¹³⁾。この場合、固体電解質は 8 mol% の MgO で安定化した ZrO_2 である。また、 $P_{O_2(R)}$ は Cr と Cr_2O_3 で決めているので $E=0$ は $P_{O_2(W)} = 2 \times 10^{-12}$ atm に、あるいは $h_0 = 20$ ppm に相当する。いま、大きめに見積もって、 $\Delta T = 20^\circ C$ とすると Table 1 より $E_{th} = 6$ mV となる。 $P_{O_2(W)} = 2 \times 10^{-12}$ atm 付近では、 $Pe' \ll P_{O_2(W)}$ である¹³⁾ ので

$$P_{O_2(W)}^{1/4} = 1.035 P_{O_2(R)}^{1/4} \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる。ここで、 $P_{O_2(W)}$ は見かけの酸素分圧である。いま条件は $P_{O_2(W)} = P_{O_2(R)}$ であるから、(16)式から

$$P_{O_2(W)}^{1/2} = 1.07 P_{O_2(W)}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (17)$$

また、(14)式から h_0 は $P_{O_2(W)}^{1/2}$ に比例するので、

$$h_0' = 1.07 h_0 \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる。すなわち、相対誤差が7%となる。 E_{O_2} の絶対値が大きいたまには E_{th} は無視できるようになるので、 E_{th} による h_0 の相対誤差の最大は7%程度と見積もることができる。

5. 結 言

MgO あるいは CaO で安定化した ZrO_2 の熱起電力の酸素分圧依存性を研究し以下のことを明らかにした。

1) 電極に挟まれた固体電解質中に温度差があるときの酸素濃淡電池の起電力は、いわゆる Goto-Pluschell の式には従わない。

2) 固体電解質の熱起電力の雰囲気酸素分圧依存性は一見複雑な現象であるが、熱起電力がイオンによるものと電子によるものとで構成されている、と仮定すると説明ができる。

3) 固体電解質の熱起電力は加熱と冷却を繰り返すとだんだん大きくなる。この原因は電解質中の立方晶の割合が小さくなることにある。

4) 酸素プローブの固体電解質内の温度差による相対誤差は、大きくても7%以内と見積もられた。

本研究は千葉工業大学学生梅原俊男(現:富士電気化学(株)), 岸本 晃(現:コンピュータービジネス(株)), 村田史郎(現:(株)鉄源), 藤本知利(現:粉末冶金(株)),

小宮正和（現：日東金属工業(株)）の諸君の協力により行われた。記して謝意を表す。また、種々のコメントをいただいた東京工業大学助教授永田和宏博士にお礼を申し上げる。

文 献

- 1) K. S. GOTO, T. ITO and M. SOMENO: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1662
- 2) K. S. GOTO and W. PLUSCHKELL: Physics of Electrolytes, ed. by J. HALDIK(1972) [Academic Press]
- 3) W. A. FISCHER and C. PIEPER: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 251
- 4) T. H. ETSSELL: Industrial application of solid electrolyte systems, University of Toronto PRAI Grant p-7318 File 1512-84/73 (1976)
- 5) C. B. ALCOCK, K. FITZNER and K. T. JACOB: J. Chem. Thermodynamics, **9** (1977), p. 1011
- 6) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 67
- 7) 改定新版物理学下巻 (原島 鮮編) (1964), p. 164 [学術図書出版社]
- 8) H. HOLTAN, Jr. P. MAZUR and S. R. de GROOT: Physica, **19** (1953), p. 1109
- 9) 長塚利男, 柏谷義久, 雀部 実: 鉄と鋼, **71** (1985), S 1591
- 10) 雀部 実, 狩谷佳孝, 菊田英司: 鉄と鋼, **72** (1986), S 725
- 11) H. SCHMALZRIED: Z. Phys. Chem. N. F., **38** (1963), p. 87
- 12) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **45** (1975), p. 477
- 13) 日本学術振興会製鋼第19委員会センサ小委員会: 製鋼用センサの新しい展開 (1989), p. 3. 40 [日本学術振興会]