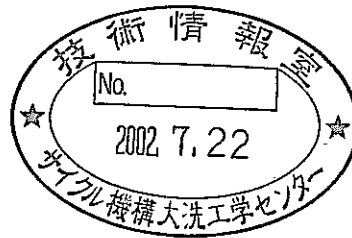




酸素濃度制御下LBE中溶解度特性評価に関する研究
—平成13年度共同研究成果報告書—
(調査報告)



2002年3月



核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section.

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

酸素濃度制御下 LBE 中溶解度特性評価に関する研究

—平成 13 年度共同研究成果報告書—

大石 敏雄*

要 旨

鉛ビスマス共晶合金(LBE)は、中小型炉の冷却材や2次系簡素化ナトリウム冷却炉の新型蒸気発生器の中間熱媒体としての適用が考えられている。この合金はその共晶組成の融点が125.5°C(398.7 K)であり、ナトリウムのそれに比べて30 K 近く高いが、Na に比べて沸点が高く、また水や空気との反応性が低いことから、2次冷却系が不要な簡素な炉システムを構築することが可能となるという利点を有する。反面、密度が大きいための設計上の問題、原子炉構成材料の腐食に関する問題等、使用に際して検討すべき課題も多く残されている。

このうち、材料腐食評価を行っていくには、LBE 中における鉄鋼材料の主要金属元素やガス成分の溶解度が基礎データとして必要となる。これまでにロシアの研究機関により鉄鋼材料元素の溶解度データが報告されているが、それは溶解度式のための提示にとどまっており、データの信頼性について確認できない状況にある。そこで本研究では、LBE 中铁鋼材料の腐食機構解明に資することを目的に、腐食量に影響するとされている酸素濃度制御下LBE 中における鉄鋼材料金属元素やガス成分等の溶解度データを取得していくことを目的とした。

本報告は、本研究の初年度として実施した、文献調査結果およびそれを踏まえて立案した実験研究計画についてまとめたものである。

* 関西大学 工学部 材料工学科 教授

Study on Solubility Properties in Oxygen Controlled Lead Bismuth Eutectic

- Joint Research Report in JFY2001 -

Toshio OISHI*

Abstract

Lead Bismuth eutectic (LBE) is a candidate material of the coolant of the small and/or middle scale fast breeder reactors (FBRs) and the intermediate heat medium of new-style steam generator for the sodium cooled FBRs. Although its melting point (398.7K) is a little higher than that of sodium, the boiling point is considerably higher than that of sodium, and also the reaction properties with air and/or H₂O are low. These become advantages for the simple FBRs design without secondary cooling system. However, the eutectic has weak points of some design issues caused by high density and corrosion issue of the structural materials.

In order to evaluate of the corrosion mechanism, solubility of the material elements and the gaseous elements in LBE are needed as the fundamental data. Until now, the solubility of some material elements was reported by Russian institute. But we couldn't confirm the reliability, because it was only reported the solubility formula. The objective of this joint research has been determined to obtain the solubility data of materials elements and gaseous elements in LBE.

This report mentioned the literature research results for the objective and the joint research plan based on the results.

* Professor, Department of Materials Science and Engineering, Kansai University

目 次

1. はじめに	1
2. LBE の酸素分析	2
3. LBE の酸素溶解度と酸素分圧測定	3
4. 種々の熱力学データ	5
4.1 標準極の標準ギブズエネルギー	5
4.2 PbO および Bi ₂ O ₃ の標準反応ギブズエネルギー	5
4.3 Pb および Bi の蒸気圧	5
4.4 Pb-Bi 合金の活量	6
4.5 PbO-Bi ₂ O ₃ 系状態図	6
5. LBE の炭素溶解度試験	7
6. LBE の各種金属元素溶解試験	8
7. おわりに	10
参考文献	11
付録 ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池	19

図リスト

図 1 Bi-Pb₂ 元系状態図

図 2 液体 Pb 中飽和酸素濃度と温度の関係

図 3 液体 Bi 中飽和酸素濃度と温度の関係

図 4 電池(I)の模式図

図 5 Pb および Bi 中溶解酸素濃度と酸素分圧の関係

図 6 700K における Bi-Pb 液体合金の活量

図 7 Bi₂O₃-PbO 状態図

1. はじめに

Pb-Bi 共晶合金 (LBE) は中小型炉の Na に代わる冷却材として有望視されている。図 1 に状態図¹⁾を示したが、この合金はその共晶組成 (55.2 mass%Bi) の融点が 125.5°C (398.7 K) であり、Na のそれ (97.8°C、371.0 K) に比べて 30 K 近く高いが、Na に比べて沸点が高く、また水や空気との反応性が低いことから、2 次冷却系が不要な簡素な炉システムを構築することが可能となるという利点を有する。反面、密度が大きいための設計上の問題、原子炉構成材料の腐食に関する問題等、使用に際して検討すべき課題も多く残されている。

本研究では共同研究の初年度として文献調査を行い、2 年度以降の実験研究の計画の参考資料とした。

1. LBE の酸素分析
2. LBE の酸素溶解度と酸素分圧測定
3. LBE の炭素溶解度試験
4. LBE の各種金属元素溶解試験

2. LBE の酸素分析

Pb, Bi ともに融点が低く、沸点も比較的低い。(Pb: 融点:327°C、沸点:1750°C Bi: 融点: 271°C、沸点:1564°C)

金属中の酸素分析は通常「不活性ガス溶解赤外線吸収法」により行われている。本研究においても同原理による堀場製作所製の酸素・窒素同時分析装置 (EMGA 620W) を用いて行う。この場合、ニッケルまたは錫などの浴を用いて、試料金属 (Pb, Bi または Pb-Bi 合金) の蒸気圧を下げる必要がある。さらにパワーを下げ、試料の最高到達温度を出来るだけ低くする必要がある。しかしながら、本装置は酸素を CO ガスとして抽出する必要があり、ブドアー反応を考慮すると、1500°C (1773 K) の酸素抽出温度が必要ではないかと考えられる。

次に、Pb, Bi または Pb-Bi 合金に対する酸素の標準試料が存在しないため、既存の Fe または Cu の酸素分析標準試料を用いる。Pb および Bi の酸素分析標準試料は存在しないが、分析値が正しい値かどうかを確認する必要がある。その手段として現在予定しているのは、Pb-PbO および Bi-Bi₂O₃ 平衡における金属中への酸素の飽和溶解度を利用することである。図 2 に液体 Pb 中の酸素の溶解度と温度との関係を^{2), 3)}、図 3 に液体 Bi 中のそれを^{4), 5)}示した。酸素の溶解度は、溶解酸素濃度と酸素分圧の関係をそれぞれの酸化物が析出する Pb-PbO および Bi-Bi₂O₃ 平衡の酸素分圧まで外挿して求めたものである。

$$\text{文献 2) } \log(\text{Co}/\text{mass}\%) = -\frac{5223}{T} + 3.260 \quad (1023-1273 \text{ K})$$

$$\text{文献 3) } \log(\text{Co}/\text{mass}\%) = -\frac{5240}{T} + 3.438 \quad (600-1153 \text{ K})$$

$$\text{文献 4) } \log(\text{Co}/\text{mass}\%) = -\frac{4937}{T} + 2.995 + \left(\frac{2322}{T} - 1.14 \right) \times (\text{mass}\% \text{ O})$$

(1073-1673 K)

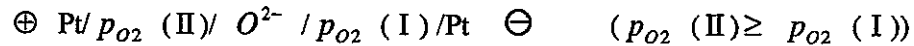
$$\text{文献 5) } \log(\text{Co}/\text{mass}\%) = -\frac{4873}{T} + 3.066 \quad (973-1173 \text{ K})$$

両金属ともに 500°C (773 K) では数 mass ppmO ときわめて低い値であり、700°C (973 K) で 100 mass ppmO 程度の値となっていることがわかる。Pb-Bi 合金に関する同様のデータは著者の知る限り、これまでに報告されていないが、酸素の溶解度に関しては 2 つの純金属の中間程度の値をとるものと思われる。図の値を参考に酸素濃度既知の Pb および Bi の試料を作製することができる。これを試料とし、種々の分析条件 (Ni または Sn と試料の比、分析温度など) で分析を行い、最適条件を明らかにし、LBE の酸素分析に応用する。

3. LBE の酸素溶解度と酸素分圧測定

液体 LBE 中に溶け込んでいる酸素の濃度と酸素分圧(酸素ポテンシャル)の関係を求めるために、酸素イオン(O^{2-})伝導体であるジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池を利用する。(ジルコニア固体電解質については付録参照)

ジルコニア固体電解質を用いて次のような電池を構成すると、

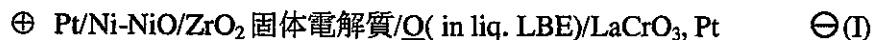


電池の起電力 E(volt)は次式で表わされ、

$$4EF = RT \ln \left(\frac{p_{O_2} (\text{II})}{p_{O_2} (\text{I})} \right)$$

一方の極の酸素分圧(例えば、 $p_{O_2} (\text{II})$)が既知であると、他方の極の酸素分圧($p_{O_2} (\text{I})$)を測定することができる。ここで、F はファラデー定数で 96485C、R はガス定数(8.314 J/(K·mol))、T は絶対温度、 p_{O_2} は酸素分圧を表わす。ただし、両極の Pt はリード線で電池反応には直接関与しない。

この原理を利用し、LBE 合金中の酸素の分圧を測定するために、一例として次のような電池を構成した場合を考えてみる。



上記電池で Ni-NiO はニッケル粉末と酸化ニッケル粉末の混合物でその平衡酸素分圧は NiO の標準ギブズエネルギー(ΔG_{MO}°)より求められる。LaCrO₃(ランタンクロマイト)は液体 LBE に対して安定な電極の一つの候補として挙げられる。図 4 に電池(I)の概略図を示す。

本電池に類似の酸素濃淡電池を用いて、純 Pb および純 Bi に対して行われた研究から、それぞれの金属中への酸素の溶解濃度と酸素分圧の関係を求めたものを図 5 に示す。

本図より、酸素分圧は同一温度では Pb に比較して Bi が約 2 桁高いこと、酸素の溶解度はほぼ同じ値であることがわかる。

高温の電池の研究には、るつぼおよび電極物質の選択がきわめて重要である。ここで著者のこれまでの知識や文献による情報を参考にしたるつぼ材および電極物質の候補となり得る材料を示す。

るつぼ: Al_2O_3, MgO

標準電極: $Ni(s)-NiO(s), Fe(s)-FeO(s), Cu(s)-Cu_2O(s), In(l)-In_2O_3(s)$

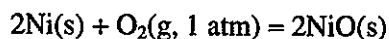
LBE 浸漬用リード電極: $LaCrO_3-Pt, Ir-Pt, Re-Pt$

ジルコニア固体電解質は現在 CaO, MgOあるいは Y_2O_3 を数%添加したものが、市販されている。これらの中で Y_2O_3 (6あるいは 8 mol%) を添加したものが、最も電気抵抗が小さく、したがって最も低温度で測定が可能であるとされている。

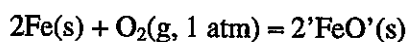
ZrO_2 - Y_2O_3 固体電解質を用いた場合でも、起電力測定可能最低温度は 600°C 程度と予想されるが、例えば、標準極に $\text{In(l)}-\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ のように液体を用いることにより、ジルコニア固体電解質との接触抵抗を極力小さくするなどの工夫をし、できるだけ低温までの測定を可能にしたい。

4. 種々の熱力学データ

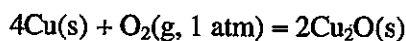
以下に本研究に必要な熱力学データを示す。

4.1 標準極の標準ギブズエネルギー⁶⁾

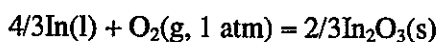
$$\Delta G^\circ / J = -469800 + 169.36 T \quad (298 \sim 1726 \text{ K})$$



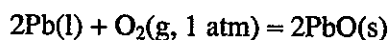
$$\Delta G^\circ / J = -528860 + 129.46 T \quad (298 \sim 1650 \text{ K})$$



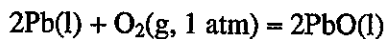
$$\Delta G^\circ / J = -334800 + 144.8 T \quad (298 \sim 1357 \text{ K})$$



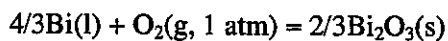
$$\Delta G^\circ / J = -615970 + 210.83 T \quad (430 \sim 1523 \text{ K})$$

4.2 PbO および Bi₂O₃ の標準反応ギブズエネルギー⁶⁾

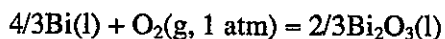
$$\Delta G_{\text{PbO}}^\circ / J = -434300 + 193.22 T \quad (600 - 1159 \text{ K})$$



$$\Delta G_{\text{PbO}}^\circ / J = -390200 + 155.40 T \quad (1159 - 1745 \text{ K})$$



$$\Delta G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^\circ / J = -391210 + 188.70 T \quad (544 - 1098 \text{ K})$$



$$\Delta G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^\circ / J = -379070 + 177.40 T \quad (1098 - 1852 \text{ K})$$

4.3 Pb および Bi の蒸気圧⁷⁾

$$\log(p_{\text{Pb}} / \text{mmHg}) = -10130/T - 0.985 \log T + 11.16 \quad (\text{m.p} - \text{b.p.})$$

$$\log(p_{\text{Bi}} / \text{mmHg}) = -10400/T - 1.26 \log T + 12.35 \quad (\text{m.p} - \text{b.p.})$$

$$\log(p_{\text{Bi}_2} / \text{mmHg}) = -10730/T - 3.02 \log T + 18.1 \quad (\text{m.p} - \text{b.p.})$$

4.4 Pb-Bi 合金の活量

Pb-Bi 液体合金の活量測定は多くの研究者により行われているが、それらのすべてを示し得ないので、700 K における Hultgren らの推奨値⁸⁾のみを図 6 に示した。両金属の活量は Raoult の法則より負に偏倚していることがわかる。この活量値は 4.5 で述べる酸化物系の状態図と密接な関係があり、LBE に酸素が飽和した場合、どのような酸化物が析出するかを推定する資料となる。

4.5 PbO-Bi₂O₃ 系状態図

LBE に酸素を加えていき、溶解酸素濃度に達すると酸化物が析出する。PbO および Bi₂O₃ の標準生成ギブズエネルギーの値、および Pb-Bi 合金の活量値から考えると、PbO(s) が先ず析出すると考えられるが、PbO-Bi₂O₃ が複合酸化物を生成すると、複合酸化物の析出も予想される。JCPDS カードによると Pb, Bi, O の 3 元素から成る酸化物は



の 7 種類存在する。

次に、PbO-Bi₂O₃ 系状態図は図 7⁹⁾に示すように、未知の部分がまだ多くあるが、14~15 mol%PbO 近傍に複合酸化物が存在する。この酸化物は組成幅を有するため、正確な化学式で表すことは出来ないが、上記の X 線のカードと比較すれば、Bi₂₄Pb₂O₄₀, Bi₁₂PbO₂₀, PbBi₁₂O₁₉ ではないかと考えられる。本状態図の原論文 (E. M. Levin and R.S. Roth: J. Research Natl. Bur. Standards, 68A[2](1964), p.199.) を入手できなかったため詳細は不明である。いずれにしろ本実験で酸化物種を特定することを考えている。

5. LBE の炭素溶解度試験

グラファイトるつぼ中で Pb-Bi 共晶合金を溶解し、急冷試料の炭素分析を行う。
測定温度領域は 500～700℃を予定している。

6. LBE の各種金属元素溶解試験

実験は酸素濃度を極限まで下げた場合(a)と、酸素濃度を種々変化させた場合(b)の合金中への金属元素の溶解挙動を別々に行う。

- (a) グラファイトるつぼで溶解した Pb-Bi 合金中へ予想される溶解度以上の金属元素を添加し、長時間保持後、試料を急冷し分析により飽和溶解度を求める。保持温度は 500, 600 および 700°C の 3 水準とする。
- (b) アルミナまたはマグネシアるつぼ中で Pb-Bi 液体合金と対象とする金属とその酸化物(例えば Fe-Fe₂O₃)の混合物を平衡させ、金属-酸化物平衡により定まる酸素分圧下で金属の溶解試験を行う。保持温度は 500, 600 および 700°C の 3 水準とする。

本実験に必要なデータは金属とその酸化物が平衡するときの酸素分圧であり、それらの値を以下に示す⁶⁾。

Fe(s) – “FeO”(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{27630}{T} + 6.763 \quad (298 \sim 1650 \text{ K})$$

Ni(s) – NiO(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{24540}{T} + 8.847 \quad (298 \sim 1726 \text{ K})$$

Cr(s) – Cr₂O₃(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{39026}{T} + 8.928 \quad (298 \sim 1800 \text{ K})$$

Mo(s) – MoO₂(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{30308}{T} + 8.862 \quad (298 \sim 2000 \text{ K})$$

Mn(s) – MnO₂(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{40316}{T} + 7.750 \quad (298 \sim 1517 \text{ K})$$

Si(s) – SiO₂(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{47099}{T} + 8.956 \quad (298 \sim 1685 \text{ K})$$

Mg(s) – MgO(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{62792}{T} + 11.25 \quad (298 \sim 922 \text{ K})$$

Zr(s) - ZrO₂(s)

$$\log(p_{O_2} / atm) = -\frac{57262}{T} + 9.879 \quad (298 \sim 2125 \text{ K})$$

7. おわりに

酸素濃度制御下 LBE 中溶解度特性評価研究の初年度である平成 13 年度は、LBE 中の酸素分析、酸素溶解度と酸素分圧(ポテンシャル)測定、および本研究に必要となる種々の系における熱力学データ等に関する文献調査を実施し、平成 14 年度より開始予定の実験研究計画立案のための現状の課題の整理を進めた。また、これらの整理結果を踏まえて、LBE 中酸素分析手法や酸素濃淡電池による高温 LBE 中酸素濃度測定手法に関する検討を進めるとともに、LBE 中の各種金属元素や炭素の溶解度測定試験計画を立案した。

これをもとに、平成 14 年度より溶解度測定試験研究を実施していく。

参考文献

- 1) T. B. Massalski, editor-in-chief: "Binary Alloys Phase Diagrams" 2nd ed., ASM International(1992).
- 2) S. Otsuka and Z. Kozuka: Met. Trans.B, vol. 10B, Dec.(1979),pp.565-574.
- 3) C. B. Alcock and T. N. Belford: Trans. Faraday Soc., vol. 60(1964),pp822-835.
- 4) B. Isecke and J. Osterwald: Z. Phys. Chem., N. F. vol. 115(1979),pp.17-24.
- 5) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: Metall. TransB, vol. 12B, Sept.(1981),pp427-433.
- 6) 「非鉄金属製錬」、日本金属学会編(1980).
- 7) O. Kubaschewski, C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed. Pergamon Press(1977).
- 8) R. Hultgren et al.: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ASM (1973).
- 9) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: "Phase Diagrams for Ceramists", vol.1, The American Ceramic Society, Inc., (1964).

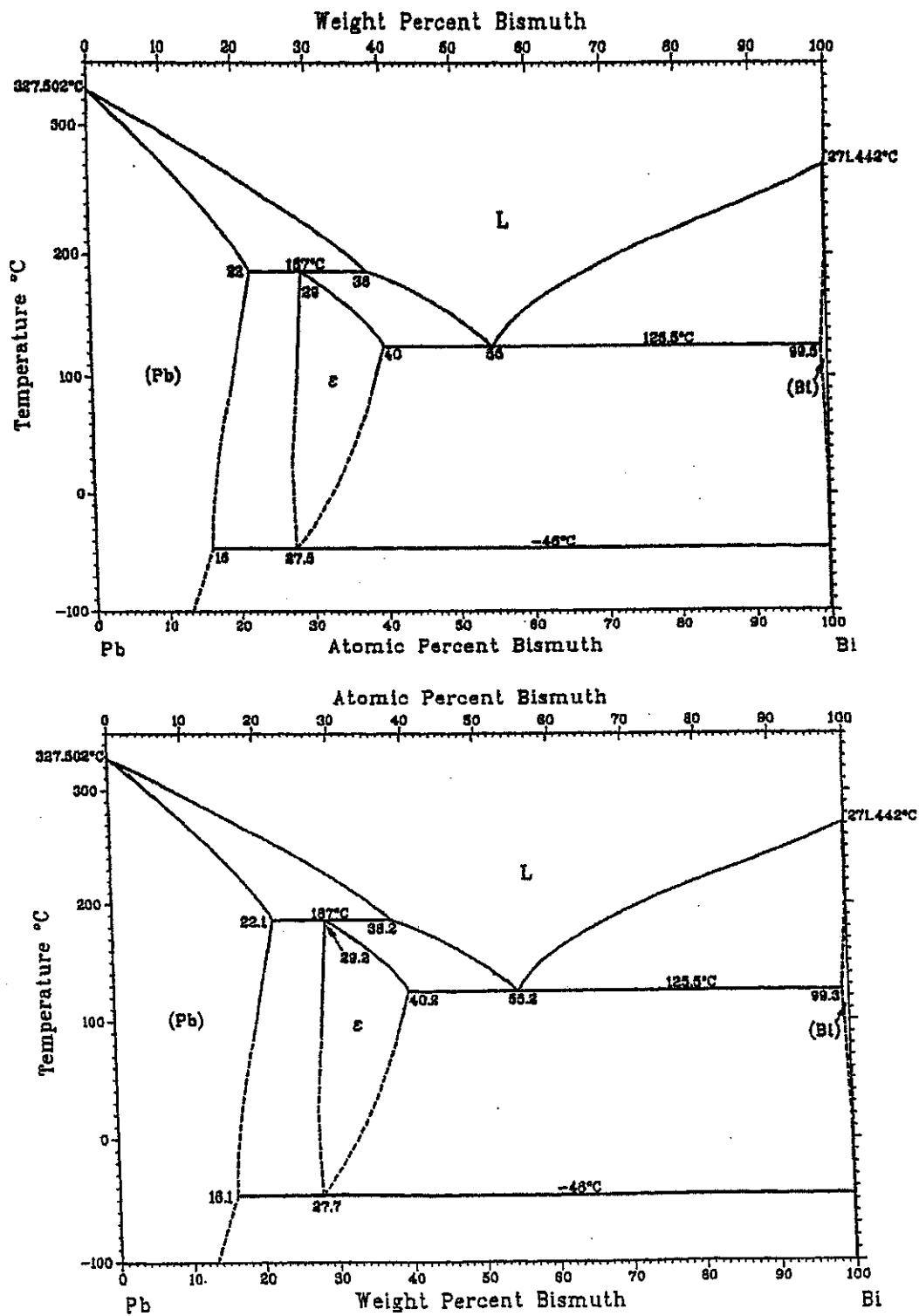


图 1 Bi-Pb 2 元系状态图.

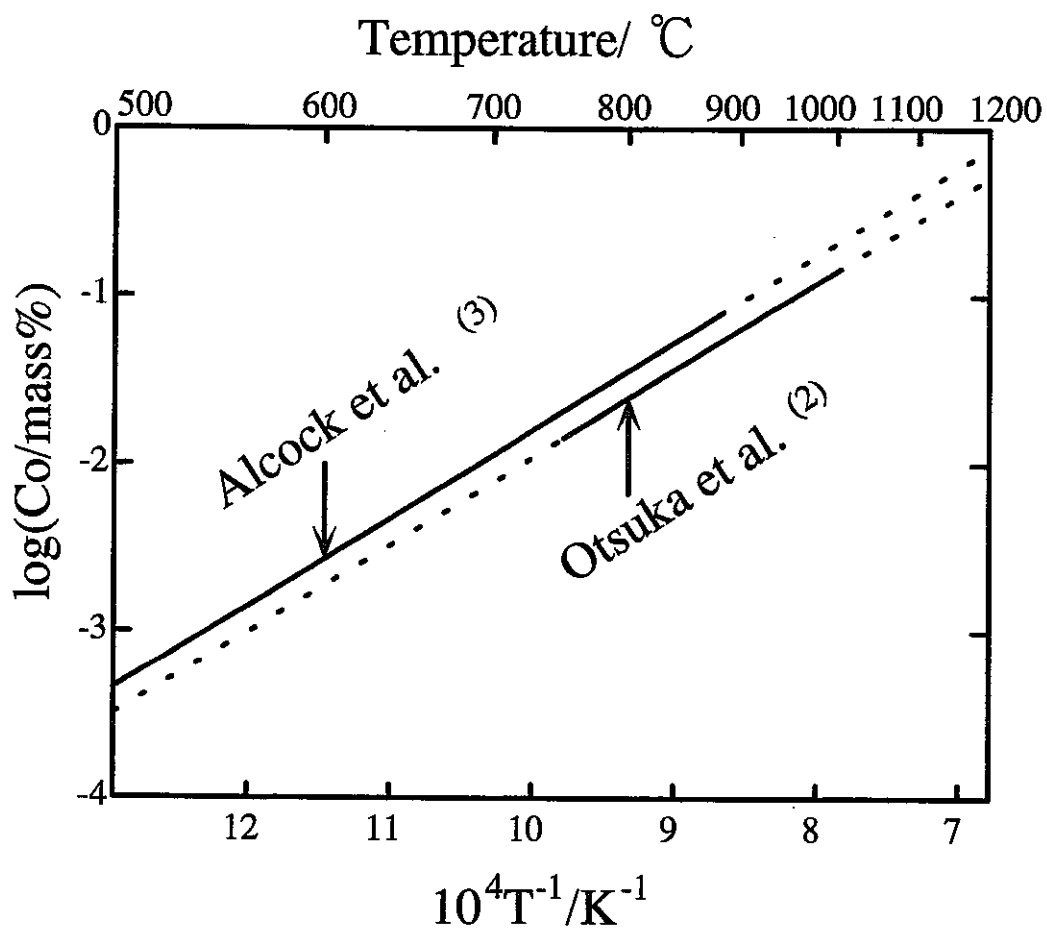


図2 液体Pb中の飽和酸素濃度と温度の関係

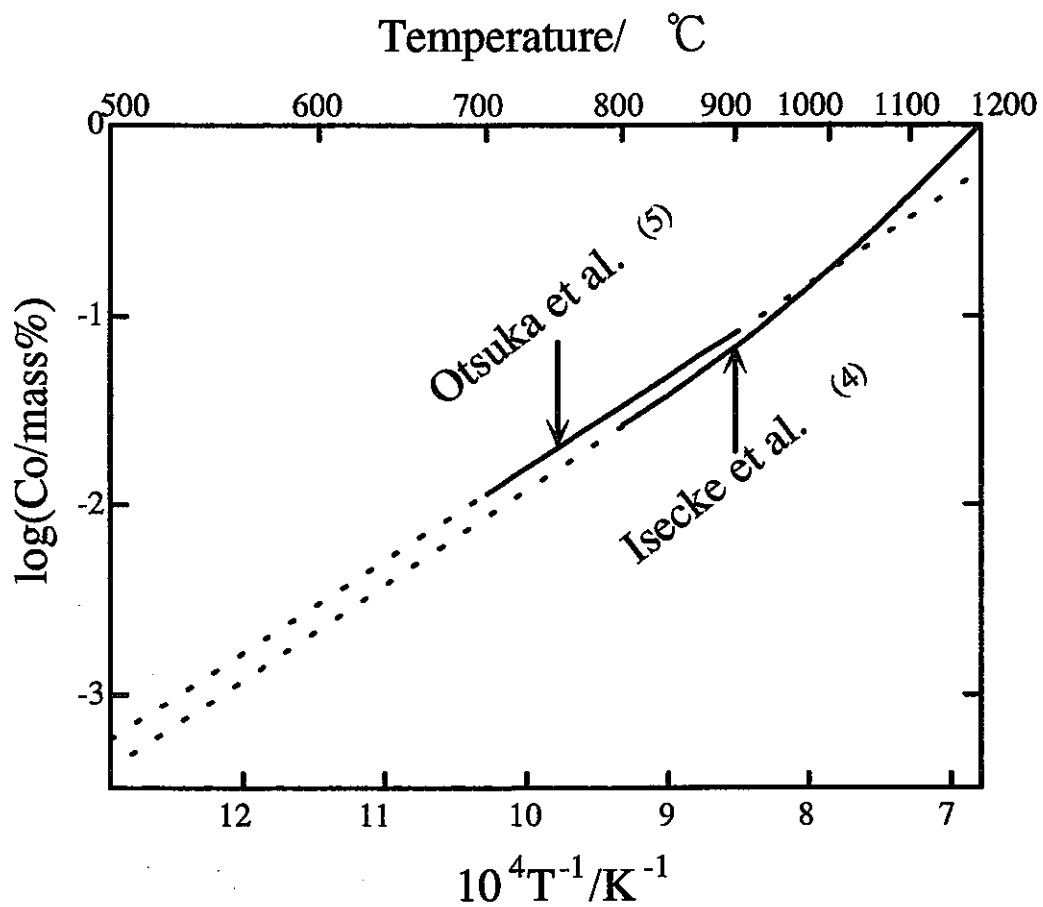
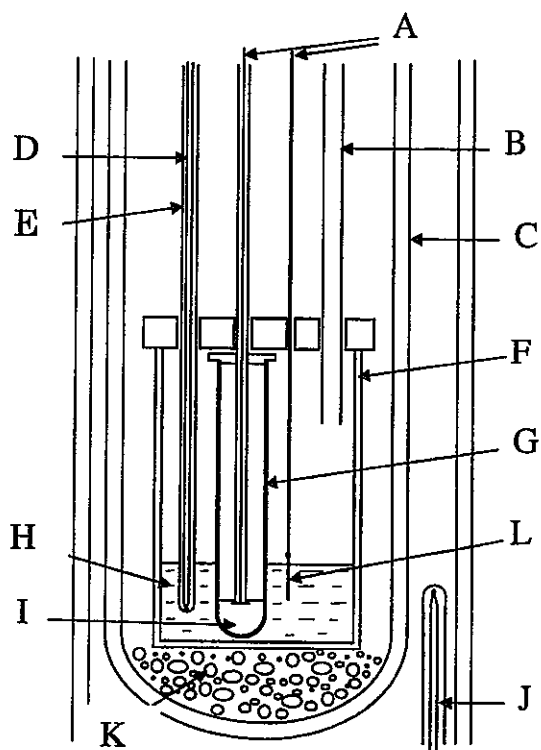


図3 液体 Bi中の飽和酸素濃度と温度の関係



- A: Ptリード線
- B: 試料採取用石英管
- C: ムライト製反応管
- D: Pt・Pt-Rh熱電対
- E: アルミナ管
- F: アルミナるつぼ
- G: ジルコニア固体電解質
- H: Pb-Bi合金
- I: 標準極 (Ni-NiO)
- J: 温度制御用熱電対
- K: アルミナ
- L: LaCrO_3

図4 電池(I)の模式図

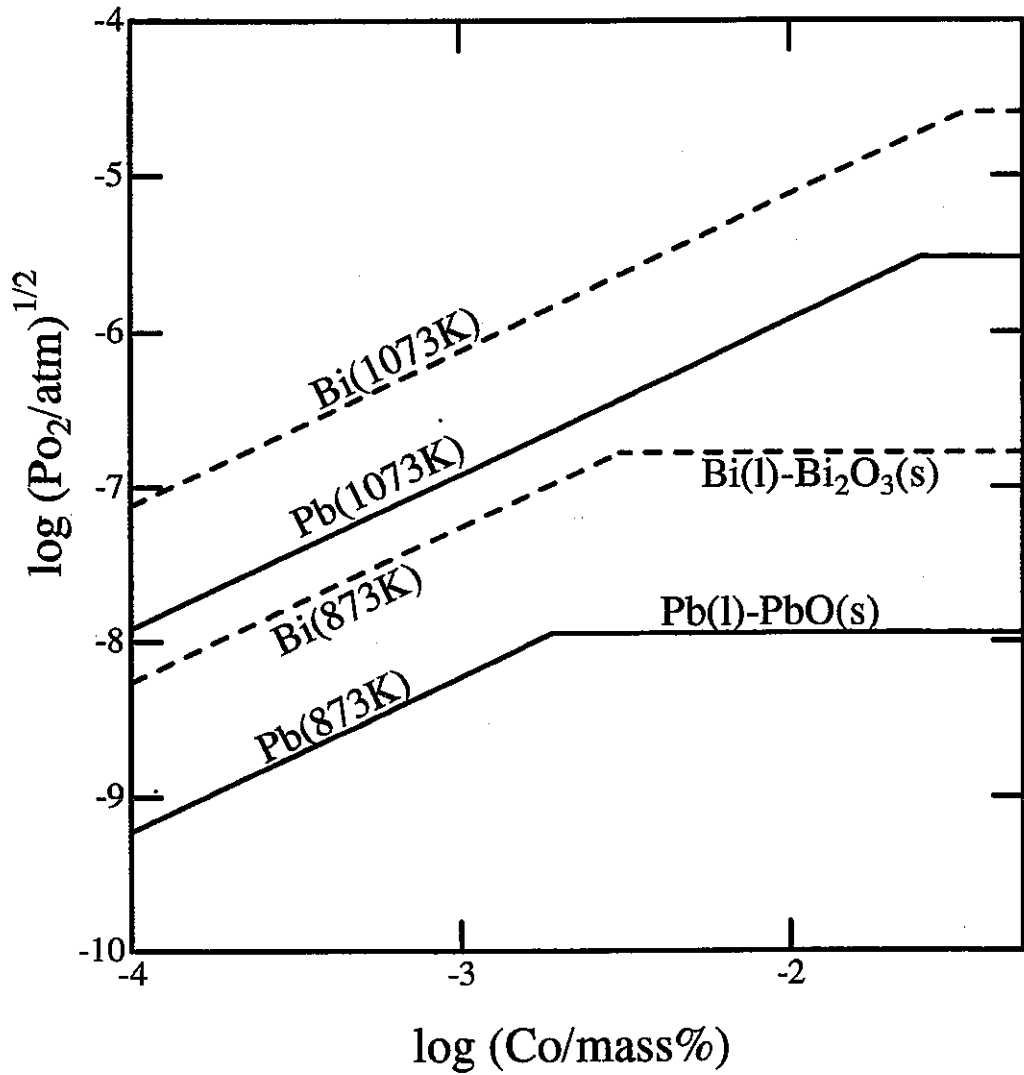


図5 PbおよびBi中の溶解酸素濃度と酸素分圧の
関係.^{2)~5)}

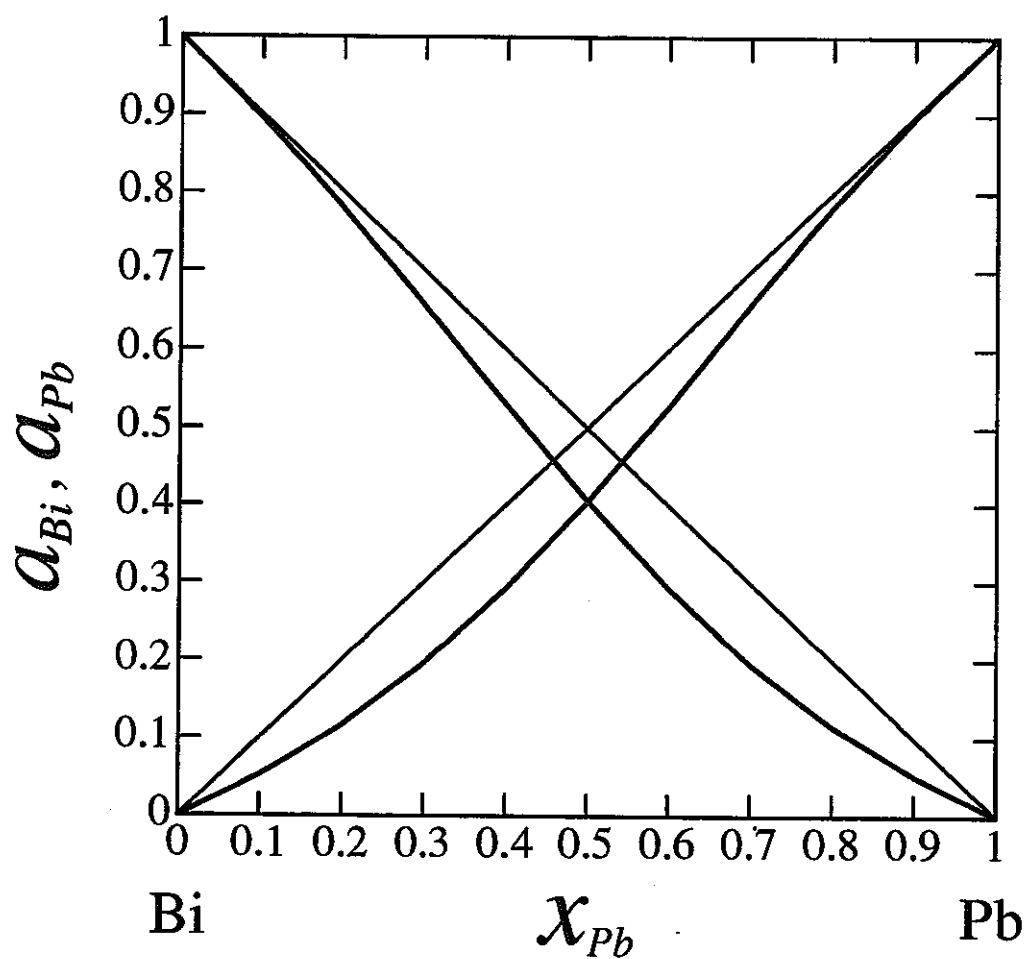


図6 700KにおけるBi-Pb液体合金の活量.⁸⁾

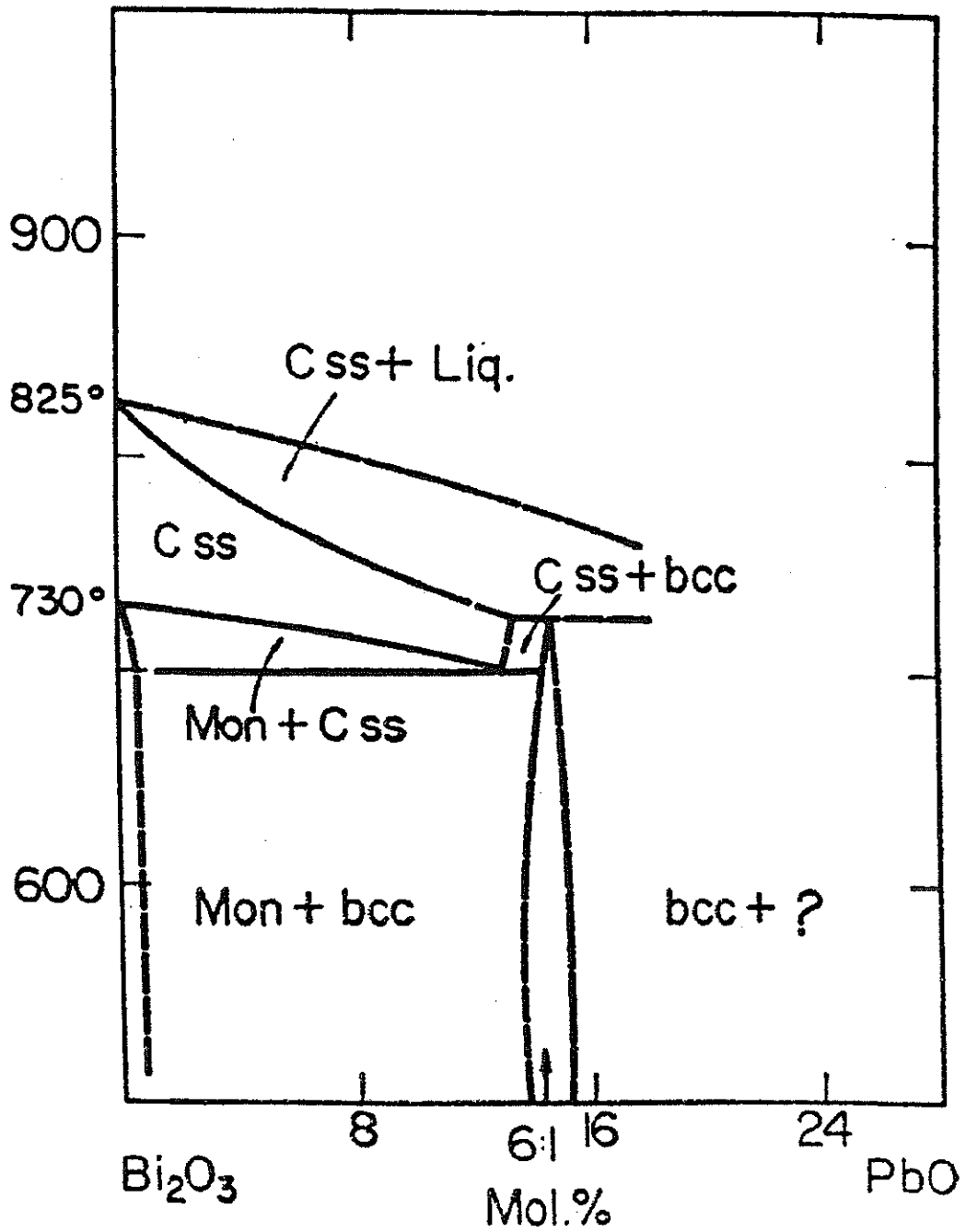


图 7 Bi₂O₃-PbO 状态图.⁹⁾

付録 ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池

付録

ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池

関西大学 大石敏雄

1. 固体電解質の物理的性質と起電力測定に関する原理

酸化物焼結体固体電解質についての研究は 1899 年 Nernst による ZrO_2 , MgO , SiO_2 のイオン伝導性に関する論文に始まる。その後、Baur と Preis は固体電解質を用いた高温燃料電池を考案した。

1943 年 Wagner は $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ のような固溶体はホタル石型構造中の Zr^{4+} の位置を Y^{3+} が置換することにより、 O^{2-} の空格子点を生成することを提唱し、このことは後に Hund の X 線および密度測定により確認された。以来、 $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CaO , ZrO_2-MgO , $ThO_2-Y_2O_3$, $ThO_2-La_2O_3$, $CeO_2-La_2O_3$ 等安定化固体電解質に関して、その物理的な面からの研究が行われてきた。

上記酸化物固体電解質の中で最もよく研究され、あるいは各方面で利用されているのが安定化ジルコニアであり、以下 ZrO_2-CaO 型固体電解質(以下、s.e.:solid electrolyte と記す) の物性について簡単に述べる。

ZrO_2 は $1000^\circ C$ 付近で単斜晶型 (monoclinic) から正方晶 (tetragonal) への結晶構造の変化があり、その際、約 7% の容積収縮がある。しかしながら、他の酸化物で ZrO_2 と固溶するものを加えることによって広い温度範囲で立方構造をもつ固溶体を生成する。これがいわゆる安定化ジルコニアで図 1 に示すようなホタル石型の結晶構造を持つ。すなわち、安定化剤として CaO を添加した場合、 Zr^{4+} の位置を Ca^{2+} が置換することにより電気的中性を保つために、 O^{2-} 空格子点を生成する。この O^{2-} 空格子点を酸素イオンが次のような過程を経て移動する。

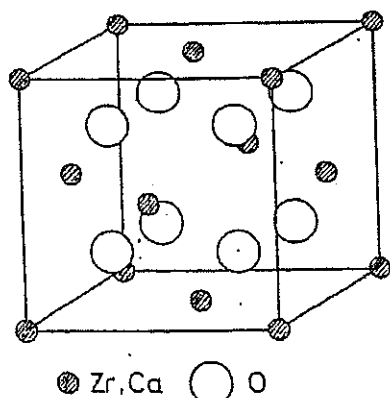
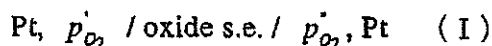


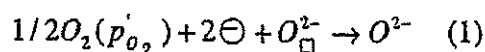
図1 ホタル石型構造

いま、(I) に示すような酸素濃淡電池を構成し、s.e.の両極の酸素分圧をそれぞれ

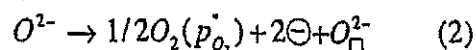
$$p_{O_2}^{\cdot\prime} \text{ および } p_{O_2}^{\cdot\prime\prime} \quad (p_{O_2}^{\cdot\prime} > p_{O_2}^{\cdot\prime\prime}) \text{ に保持すると}$$



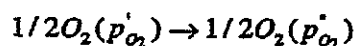
左極において



同様に右極では



ここに、 \ominus は電子、 O_{\square}^{2-} は酸素イオン空孔、 O^{2-} は正規の格子位置の酸素イオンを表す。すなわち、左右両極のPt線を短絡した場合、左極において酸素（原子、分子）が電子と結びついて酸化物 s.e.中の酸素イオン空格子点に O^{2-} となって入り、右極では逆に s.e.中を移動してきた O^{2-} が電解質と電極の界面において電子を放出し、酸素原子または分子となり、あとに酸素イオン空孔を生ずる。したがって、全反応は s.e.を介しての高酸素分圧側から低酸素分圧側への酸素の移動となる。(1)式と(2)式の和が全電池反応を表す。



いま、電池(1)の起電力をイオン輸率の積分式で表すと、(3)式が成立する。

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}' } t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (3)$$

ここにFはファラデー定数を、 t_{ion} は酸化物 s.e.のイオンの輸率を表し、 μ_{O_2} は酸素ガスの化学ポテンシャルで、酸素ガスの標準化学ポテンシャルを $\mu_{O_2}^{\circ}$ のごとく表すと、

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \ln p_{O_2} \quad (4)$$

(3)式を用いる場合には、 t_{ion} が酸素分圧の関数として表されているか、あるいは所定の酸素分圧および温度領域で一定値を示すことが必要である。つぎに s.e.のイオン輸率について簡単に触れる。

2. 固体電解質のイオン輸率とその使用限界

ここで述べる使用限界とは理論値の99%以上の起電力値が測定される場合、すなわち、酸素イオンの輸率が0.99以上と見なせる温度と酸素分圧との関係のことで $ZrO_2(+CaO)$ s.e.を中心に述べる。

固体電解質として興味のある多くの酸化物の全伝導率 σ_T は次のように3つの伝導度の和として表される。

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_+ + \sigma_- \quad (5)$$

ここで σ_{ion} = イオンによる伝導度

σ_+ = 正孔による伝導度

σ_- = 電子による伝導度

σ_{ion} 中にはもちろん陽イオンによるものと、陰イオンによるものとが含まれるが、 $ZrO_2(+CaO)$ s.e.の場合には陽イオンの移動は無視できるほど小さいことが報

告されている。したがって、このような場合には、 $\sigma_{ion} = \sigma_{o^-}$ として取り扱うことが出来る。

固体電解質の電気伝導度を測定する際、雰囲気中の酸素分圧を変化させていった場合には酸素イオン空孔は安定化ジルコニアの場合、その安定化剤の組成により規定されて大きい濃度を持っているため σ_{ion} は一定であるが、 σ_+ および σ_- は変化する。すなわち、雰囲気中の酸素分圧が高くなると s.e. 中で電子が不足し、正孔による伝導の寄与が増大する。逆に雰囲気中の p_{O_2} が低くなると固体電解質中で電子による伝導の寄与が増大する。伝導度は濃度に比例するから、 $\log \sigma - \log p_{O_2}$ の関係を描くと図 2 のようになる。

$$t_{ion} = \sigma_{ion} / \sigma_T$$

であるため図の中央の横軸に平行な直線部分では $t_{ion} = 1$ となり、s.e. として用いることが出来る。 $t_{ion} = 1$ の場合、(3) および (4) 式より

$$4EF = RT \ln(p'_{O_2} / p''_{O_2}) \tag{6}$$

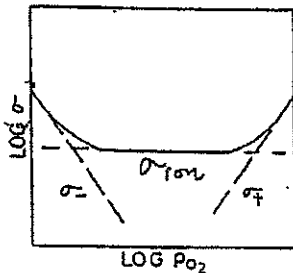


図 2. 酸素分圧との関係

というきわめて単純化された関係式が成立する。

(6) 式は一方の極の p_{O_2} (例えば p'_{O_2}) が既

知であれば他方の極の p_{O_2} (例えば p''_{O_2}) は酸素濃淡電池の起電力を測定することにより導出されることを示している。

図 3¹⁾, 4²⁾, 5³⁾ に安定化 ZrO_2 のイオン伝導と p_{O_2} の関係を示す。固体電解質のイオン伝導

領域を調べる方法はいろいろあるが、ここでは触れない。図より固体電解質としての使用可能領域 (p_{O_2}) が温度によりかなり変化することがわかる。また $t_{ion} \approx$

1 の領域は s.e. の成分、焼結の仕方、測定法により異なり正確にはわからないが、 $ZrO_2(+CaO)$ の場合、例えば $1000^\circ C$ では、高酸素分圧側では 1 atm 以上、低酸素分圧側では $10^{-15} \sim 10^{-20}$ atm にあれば $t_{ion} \approx 1$ と考えられる。つまり、酸素分圧 (両極とも) がこの領域にあれば (6) 式を用いた酸素分圧の測定が可能である。図 6³⁾ はイットリア (Y_2O_3) でドープしたトリア (ThO_2) の $t_{ion} \approx 1$ の領域を示している。 ZrO_2 (図 5) と比較するとより低酸素分圧までの測定が可能であるが、 $p_{O_2} > 10^{-5}$ atm では電子正孔による伝導が生じ、固体電解質として使用できない。

また、図4より $t_{ion} \approx 1$ の領域は電解質が ZrO_2 か ThO_2 かによって異なるが、添加剤の種類にはほとんど影響しないこともわかる。

図7²⁾は金属中に溶解した酸素に対して ZrO_2 -CaO が電解質として使用可能な金属種を示している。各金属に対して最上部の曲線が金属-金属酸化物の平衡酸素ポテンシャルを示しており、そのすぐ下の斜線はそれぞれの金属中の溶解酸素のポテンシャルを示している。図の下方に行けば行くほど溶解酸素濃度(酸素分圧に対応)が小さくなりやがて点線および一点鎖線で示される固体電解質の限界に近づき、電子伝導が無視できなくなる。Cu, Pb, Ni, Co, Snなどはかなり低酸素濃度まで固体電解質による測定が可能であるが、Fe, Znは飽和酸素濃度近傍でのみ、測定が可能であることがわかる。なお、Na, Cr, Mnなどは酸素分圧が低すぎるため、ジルコニア固体電解質を用いた酸素分圧測定はかなり難しいと思われる。

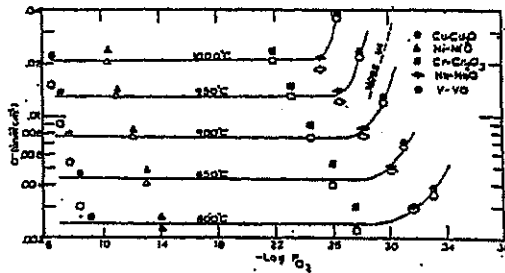


Fig. 3. Oxygen pressure dependence of total conductivity for $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ at 800°-1000°C; ● and ○ denote separate experiments.

Figure 4. Estimates by Steele and Alcock (38) of range of oxygen partial pressure over which $t_{ion} \approx 0.99$ at 1000°C for a number of oxide solid solutions.

Oxide Composition mole %	Log P_{O_2} atm				
	-25	-20	-15	-10	-5
85 ZrO ₂ 15 CaO					
80 ZrO ₂ 20 YO _{1.5}					
99 ThO ₂ 1 YO _{1.5}					
96 ThO ₂ 4 YO _{1.5}					
90 ThO ₂ 10 YO _{1.5}					
85 ThO ₂ 15 YO _{1.5}					
90 ThO ₂ 10 LaO _{1.5}					
85 ThO ₂ 15 LaO _{1.5}					
75 ThO ₂ 25 YO _{1.5}					
95 ThO ₂ 5 CaO					

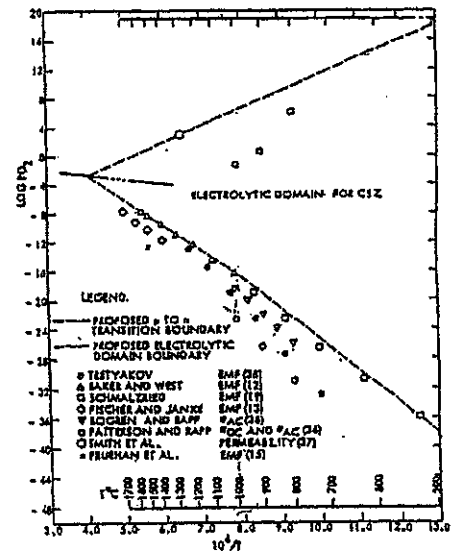


Fig. 5. Electrolytic domain boundaries and related data for GSZ

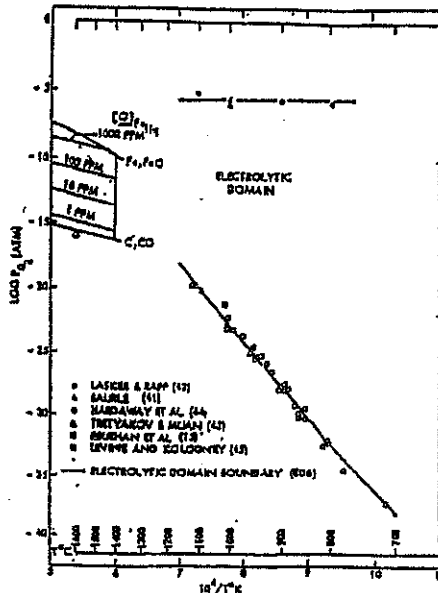


Fig. 6. Electrolytic domain boundaries and related data for YDT

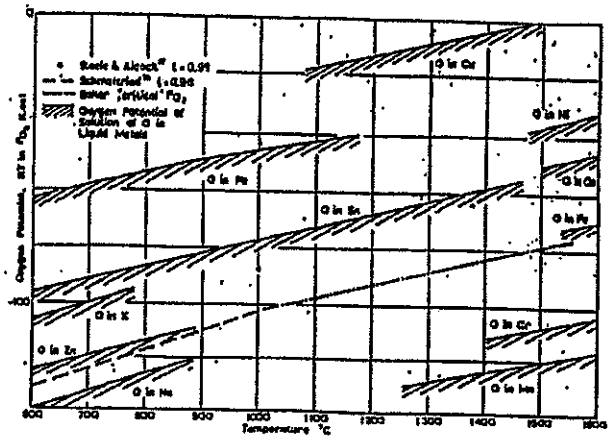


Figure 7. Estimated range of applicability of emf method using ZrO₂-CaO electrolytes.

参考文献

- 1). J. W. Patterson, E. C. Bogren and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., 114, No.7(1967),p.752.
- 2). R. Littlewood: Can. Metall. Quart., 5, No.1(1966),p.1.
- 3). J. W. Patterson: J. Electrochem. Soc., 118, No.7(1971),p.1033.