

酸素分圧の制御・測定と熱力学的性質

辻 利秀

(平成元年6月12日受理)

Control and Measurement of Oxygen Partial Pressure, and Thermodynamic Properties

Toshihide Tsuji

The oxygen partial pressure as well as temperature and the composition of oxide are one of the important parameters for studying phase equilibria. Thermodynamic properties of phase boundaries and those of nonstoichiometric oxide are obtained from the phase diagram. The defect structures of nonstoichiometric oxide are discussed from the oxygen partial pressure dependence of the departure from stoichiometric composition and that of the electrical conductivity.

The solid electrolyte and oxide semiconductor oxygen sensors are used for measurement of the oxygen partial pressure. The principle and some problems of measurement, and characteristics of each oxygen sensor are reviewed briefly, and both oxygen sensors are compared each other.

The oxygen partial pressures in the intermediate and low oxygen partial pressure ranges are controlled precisely by pumping oxygen into or from flowing (or circulating) gases such as inert, CO_2 and H_2 gases with a stabilized zirconia cell.

The application of oxygen sensor and oxygen pump to obtain thermodynamic properties of phase boundaries and nonstoichiometric oxide, and to determine defect structure of nonstoichiometric oxide at constant temperature is described.

1. はじめに

最近注目されている超伝導体の一つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料の場合には、試料作製時の温度、酸素分圧で、 x の値が決まり、この x の値に応じて超伝導状態への転移温度 (T_c) が変化することが知られている¹⁾。また磁気記録の記録・再生用ヘッド磁心材として広く使われている Mn-Zn フェライトの磁氣的性質および機械的性質などは製造条件 (陽イオンの混合比、温度、酸素分圧) で決定される O/M 比 (酸素と金属のモル比) により変化する²⁾。したがって、今後の機能材料開発には、今まで考慮されることが比較的少なかった製造時の雰囲気 (酸

化物試料では酸素分圧) を精密に制御した条件下で、試料を作製し、材料物性 (熱力学的性質、電氣的性質、機械的性質など) を研究することが要求されると思われる。

この解説では U-O 系を一例としてとりあげ、酸化物の相平衡について述べる。次に相境界や不定比化合物単相内の熱力学的性質と酸素分圧との関係について論じた後、酸素分圧の測定・制御法を概観し、最後に酸化物系への応用例について簡単に解説する。

2. 熱力学的性質

2.1 相平衡^{2),3)}

多成分系の相平衡を考える際に重要な概念は相律である。相律によれば、成分の数を C 、相の数を P とすると系の自由度 F は次式で表わされる。

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

いま、金属と酸素からなる M-O 系を考える。このような 2 成分系 ($C = 2$) では、系の自由度は (1) 式より $F = 4 - P$ である。3 相平衡 (たとえば M と MO_2 の 2 固相と

名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋市千種区不老町
〒464

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

1気相)では $F=1$ となり、系の蒸気圧は温度のみの関数となる。ここで、系の蒸気圧としてMや MO_a などの蒸気圧についても考慮すべきであるが、1000K前後の温度では、2固相と平衡する気相のほとんどが通常酸素なので酸素分圧のみを考えればよい。2相平衡(たとえば1固相 MO_a と1気相)では $F=2$ であるから、温度を一定に保持しても系の蒸気圧は定まらず、いずれかの相の組成を決めなければならない。すなわち、固相 MO_a の組成は系の酸素分圧と温度の関数となる。このときの固相 MO_a を不定比化合物(非化学論的化合物)という。2成分系では、不定比化合物を含む相平衡の表示法として、以下の3つの表わし方がある。

- (a) 温度—組成図(パラメーター:平衡酸素分圧)
- (b) 平衡酸素分圧—組成図(パラメーター:温度)
- (c) 平衡酸素分圧—温度図(パラメーター:組成)

ここでは、核燃料として工業的に重要なU-O系を例としてとりあげ、上記の(a), (b), (c)のそれぞれに対応した相図をFig.1, 2, 3に示す³⁾。Fig.1の表示法は、最も広く用いられている方法であるが、酸素分圧をパラメーター

として示している例は非常に少ない。Fig.3の表示法は後述する理由で化学ポテンシャル図とも呼ばれる。この表示法では、不定比相が平面上に拡大表示されるので、不定比化合物の研究には最も有用である。2固相共存相はFig.1と2の表示法では平面領域(各図で、平衡酸素分圧と温度パラメーターが横軸に平行となる領域)で表わされるのに対し、Fig.3では一つの線で示される。

3成分系では、自由度は $F=5-P$ となり、共存する固相の数に応じて2成分系より自由度が1つ多くなる。たとえば、1固相 $M_aN_bO \cdot 1$ 気相平衡では、 $F=3$ となり、酸素分圧は、温度、組成 $O/(M+N)$ 、 M/N の関数となる。このとき固相 M_aN_bO は不定比性を示す。

2.2 相境界の熱力学的性質

2成分系で2固相(MO_a と MO_b は定比化合物とする)1気相からなる系が平衡状態にあるとすれば、次式が成立する。

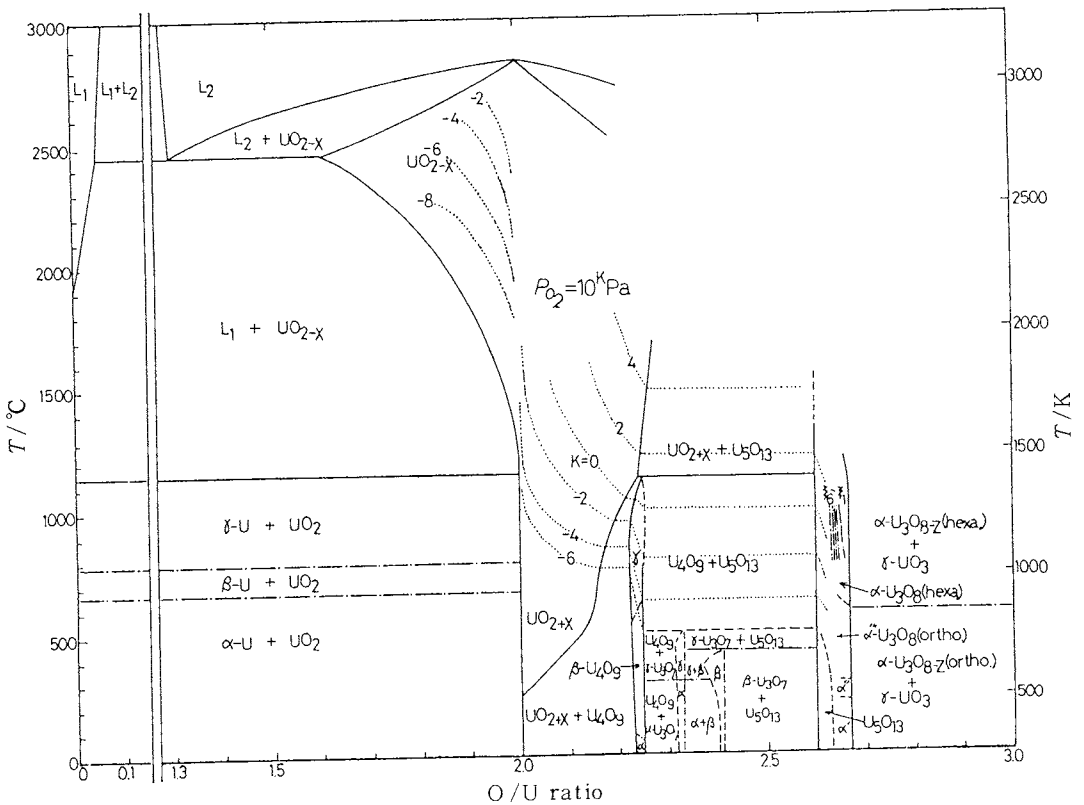
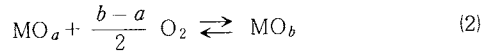


Fig.1 T-O/U ratio phase diagram for U-O system³⁾.

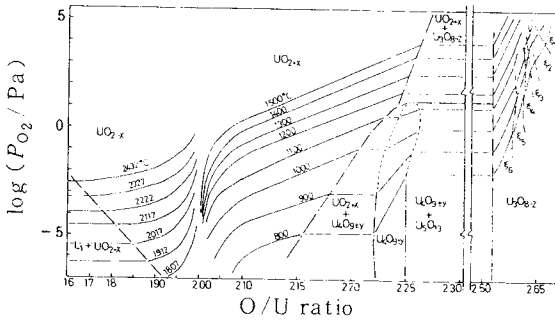


Fig. 2 Log P_{O_2} -O/U ratio phase diagram for U-O system³⁾.

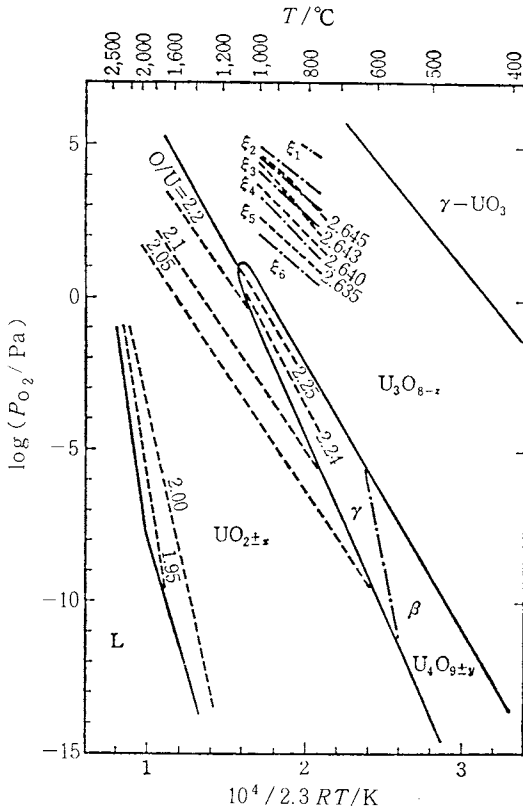


Fig. 3 Chemical potential diagram for U-O system³⁾.

このとき、反応式(2)のギブス自由エネルギー ΔG_2^0 は

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2 = -RT \ln \left[(a_{MO_b}) / \left\{ (P_{O_2}^{b-a}) \cdot (a_{MO_a}) \right\} \right] \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 K_2 は(2)式の平衡定数、 P_{O_2} は平衡酸素分圧、 a_{MO_a} と a_{MO_b} はおのおの MO_a と MO_b の活動度である。2固相が定比

化合物の場合、(3)式で $a_{MO_a} = a_{MO_b} = 1$ とおけるので、2固相と1気相が共存する場合、一定温度(T)での酸素分圧測定から(3)式を用いて(2)式の反応の ΔG_2^0 が求まる。また ΔG_2^0 の温度依存性から、 ΔH_2^0 および ΔS_2^0 が次式より計算される。

$$\Delta S_2^0 = -(\partial \Delta G_2^0 / \partial T) \quad (4)$$

$$\Delta H_2^0 = -(\partial \Delta G_2^0 / T) / \partial (1/T) \quad (5)$$

共存する2固相(MO_{a+x} と MO_{b-y})が不定比化合物で、定比組成からのずれが大きい場合には、(3)式の活動度はもはや1とおかず、2固相の共存温度で、各相における不定比組成の活動度を求めなければならない。共存相の平衡組成を MO_{a+x_0} 、 MO_{b-y_0} とすれば、各相の活動度は Gibbs-Duhem 積分により次式で与えられる⁴⁾。

$$\log a_{MO_{a+x_0}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{N_0^{a+x_0}}{N_0^a} \frac{N_0}{N_{MO_a}} \right) d \log P_{O_2} \quad (6)$$

$$\log a_{MO_{b-y_0}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{N_0^b}{N_0^{b-y_0}} \frac{N_0}{N_{MO_b}} \right) d \log P_{O_2} \quad (7)$$

ここで、 $a_{MO_{a+x_0}}$ と $a_{MO_{b-y_0}}$ は夫々 MO_{a+x_0} と MO_{b-y_0} の活動度、 N_0 、 N_{MO_a} 、 N_{MO_b} はそれぞれ O、 MO_a 、 MO_b のモル分率である。活動度は $\log P_{O_2}$ vs. N_0 の等温線で画かれた面積の図式積分から求まる。(6)式の積分範囲は定比組成 MO_a 中の O の分率 (N_0^a) から不定比相 MO_{a+x_0} の O の分率 ($N_0^{a+x_0}$) までである。同様に(7)式では不定比組成 MO_{b-y_0} の O の分率 ($N_0^{b-y_0}$) から定比組成 (N_0^b) まで積分を行う。不定比組成からなる2固相・1気相が平衡する場合、反応のギブス自由エネルギー ΔG^0 は $a_{MO_{a+x_0}}$ 、 $a_{MO_{b-y_0}}$ および2固相共存下での気相の平衡酸素分圧 $P_{O_2}^0$ から求まる。定比組成の場合と同様ギブス自由エネルギーの温度依存性から(4)と(5)式を用い ΔH^0 及び ΔS^0 が求まる。

2.3 不定比化合物の熱力学的性質と欠陥構造

金属酸化物 MO_a を M と O からなる固溶体とみなせば、酸化物中の酸素の化学ポテンシャル μ_{O_2} は一定温度(T)では、平衡する気相中の酸素の化学ポテンシャルに等しく、次式で定義される。

$$\mu_{O_2} = \bar{\mu}_{O_2} + RT \ln P_{O_2} \quad (8)$$

ここで、 $\bar{\mu}_{O_2}$ は標準状態(酸素分圧 1.013×10^5 Pa)での酸素の化学ポテンシャル、 P_{O_2} は固相 MO_a と平衡する気相の酸素分圧である。

酸化物 MO_a 中の酸素の部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{O_2}$ は次式で表わされる。

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = \mu_{O_2} - \bar{\mu}_{O_2} = RT \ln P_{O_2} \quad (9)$$

$$= \Delta \bar{H}_{O_2} - T \Delta \bar{S}_{O_2} \quad (10)$$

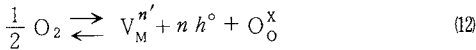
ここで、 $\Delta \bar{H}_{O_2}$ と $\Delta \bar{S}_{O_2}$ はおのおの酸化物 MO_a 中の酸素の部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーであ

る。(9), (10)式を書き変えると,

$$2.3 \log P_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2} / RT \\ = \frac{\Delta \bar{H}_{O_2}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{O_2}}{R} \quad (11)$$

をうる。したがって一定温度では、ある不定比組成の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ は Fig. 3 を用いてただちに求まる。また Fig. 3 に示す $\log P_{O_2}$ と $1/2.3 RT$ のプロットの勾配から $\Delta \bar{H}_{O_2}$ が、また $1/2.3 RT \rightarrow 0$ への外挿値から $\Delta \bar{S}_{O_2}$ が得られる。このためこの線図は化学ポテンシャル図とよばれ、不定比組成の表示にはきわめて有用である。

一般に不定比酸化物の熱力学的諸量は酸化物を構成する各種イオンおよび欠陥の部分モル量および濃度によって決まる。いま金属イオン空格子を含む不定比化合物 $M_{1-x}O$ が一定温度で気相と平衡する簡単な場合を考える。Kröger-Vink⁵⁾の取り扱いに従い、準静的方法で欠陥構造の議論を行う。このとき、欠陥生成反応は



で表わされる。ここで、 $V_M^{n'}$ は n' 価にイオン化した金属イオン空格子、 h^{\bullet} はホール、 O_O^x は正規の酸素位置にある酸素イオンとする。質量作用の法則から、反応式(12)の平衡定数 K_{12} は次式で与えられる。

$$K_{12} = [V_M^{n'}] [h^{\bullet}]^n [O_O^x] / P_{O_2}^{1/2} \quad (13)$$

ここで i 種の活動度を $[]$ で示した。定比からのずれが小さい場合、活動度は濃度に等しいと近似できるので今後は濃度で考える。正規の酸素イオン格子を召める酸素イオンと比べて、不定比による酸素イオン濃度増加はわずかなので、 $[O_O^x] = 1$ とおいてよい。結晶内では局所の電気的中性条件が成立するので次式をうる。

$$n [V_M^{n'}] = [h^{\bullet}] \quad (14)$$

定比組成よりのずれを x とすれば、 x が小さいときは $[V_M^{n'}] = x$ とおけるので、(13)と(14)式から

$$K_{12} = n^n \cdot x^{n+1} / P_{O_2}^{1/2} \quad (15)$$

をうる。 n を一定とすれば、不定比組成 x の酸素分圧依存性は、(15)式より

$$\log x \propto \{ 1/2 (n+1) \} \log P_{O_2} \quad (16)$$

となる。したがって $\log x$ と $\log P_{O_2}$ のプロットの勾配より(12)式の n の値が求まり、欠陥構造を決定することができる。反応式(12)のギブス自由エネルギー ΔG_{12} は、欠陥生成のエンタルピー ΔH_{12} とエントロピー ΔS_{12} を用いて

$$\Delta G_{12} = \Delta H_{12} - T \Delta S_{12} = -RT \ln K_{12} \quad (17)$$

と表わせる。(9), (10), (15), (17)式より以下の式をうる。

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = \Delta \bar{H}_{O_2} - T \Delta \bar{S}_{O_2} = RT \ln P_{O_2} \\ = 2 \Delta H_{12} - T \{ 2 \Delta S_{12} - 2 (n+1) R \ln x \\ - 2 n R \ln n \} \quad (18)$$

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = 2 \Delta H_{12} \quad (19)$$

$$\Delta \bar{S}_{O_2} = 2 \Delta S_{12} - 2 (n+1) R \ln x \\ - 2 n R \ln n \quad (20)$$

従って、少数の欠陥が無秩序に分布し、欠陥間の相互作用がない場合、 $\Delta \bar{H}_{O_2}$ は組成に無関係である。一方、 ΔS_{12} の組成依存性が小さいとすれば、 $\Delta \bar{S}_{O_2}$ と $\ln x$ のプロットの勾配より n が求まる。

ここでは金属イオン空格子が希薄で、しかも相互作用がないもっとも単純な場合について論じた。格子間酸素原子が存在する場合、酸素イオン空格子と格子間金属イオンの両者を含む場合、さらにこれらに相互作用がある場合のより詳しい議論に関しては、すぐれた総説^{6), 7)}があるのでそれらを参照して頂きたい。

3. 酸素分圧の測定 (酸素センサー)⁸⁾

酸素センサーは、自動車エンジンやボイラーなど燃焼装置の省エネルギー化や NO_x 低減化のセンサーとして利用されているのみならず、半導体プロセスや金属工業における加熱時の酸素分圧測定から医学生物関係の代謝や保育器の酸素分圧の監視などに至るまで広範囲に使用されている。しかし、高温での熱力学的性質の研究に十分な精度を有し、かつ広範囲な酸素分圧の測定が可能な酸素センサーとしては、固体電解質酸素センサーと酸化物半導体酸素センサーの2種に限られる。前者の固体電解質酸素センサーに関しては、すぐれた総説⁹⁾⁻¹³⁾も数多くあるので要約の記述のみにとどめ、ここでは我々が相平衡が高温物性研究の必要性から開発してきた後者の酸化物半導体酸素センサーを中心に述べる。

3.1 固体電解質酸素センサー

3.1.1 測定原理と構造

固体内の電流が電子ではなく主にイオンによって運ばれる場合、その固体を水溶液電解質との対比から固体電解質という。酸素イオン導電性の典型的な固体電解質として、 ZrO_2 や ThO_2 に CaO や Y_2O_3 を 10 モル% 程度固溶させた安定化ジルコニアおよびトリアが知られている。Fig. 4 に示すように、安定化ジルコニアの両側に多孔性白金を取りつけ、酸素分圧 P_{O_2} の異なるガスをおのこの側に流したとすると、この系は酸素濃淡電池になり、両極間にネルンスト式に従う起電力が発生する。このときの起電力 E は、以下に示す両極反応から求まる。

カソードでは、 $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ 、またアノードでは $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ の反応が生ずるので、

$$E = (RT/4F_r) \cdot \ln (P_{O_2}^C / P_{O_2}^A) \quad (21)$$

ここで F_r はファラデー定数である。一方の極 $P_{O_2}^C$ を酸素分圧既知 (基準酸素濃度) の空気又は酸素極とすれば、一定温度で電池の起電力 E を測定することにより、(21)式

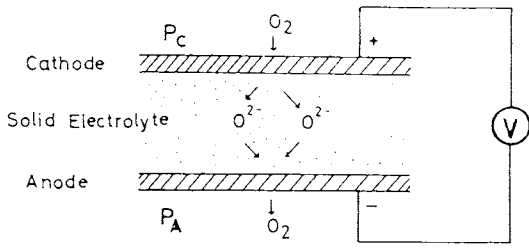


Fig. 4 Principle of the measurement by solid electrolyte oxygen sensor.

ら未知の酸素分圧 $P_{O_2}^A$ を知ることができる。これが固体電解質酸素センサーの測定原理である。

Fig. 5に固体電解質酸素センサーの構造を示す。固体電解質として一方が閉じた安定化ジルコニア管またはトリニア管を使う。この管の両側に白金、銀または金などをペースト状に塗布するか、これらの貴金属バンドを巻くか、または両者の混合したものを取り付ける。Rタイプ熱電対にて温度測定を行うが、同時にこの熱電対を温度制御用としても使用する。両極の起電力Eは高インピーダンス電圧計にて測定する。

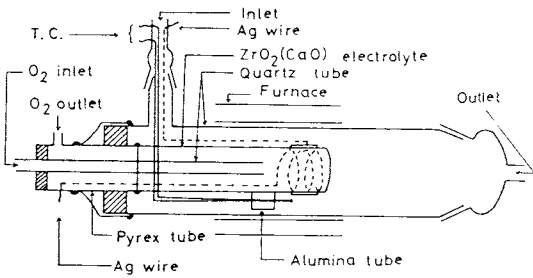


Fig. 5 Solid electrolyte oxygen sensor⁸⁾.

3.1.2 特長及び問題点

作動温度で、ガス中の酸素活動度を測定する点がこの型の酸素センサーの大きな特長である。この酸素センサーは酸素分圧の測定可能範囲が広く、種々の工業用ガス中の酸素活動度や製鋼融体中の酸素活動度¹⁴⁾を測定できる。また酸素分析用の酸素センサーとしての使用のみならず、後述するような酸素分圧の制御にも利用可能である。この型の酸素センサーを使用する場合、以下に示す問題点を注意する必要がある。

(a) 固体電解質の電子伝導

固体電解質のイオン輸率 t_i は

$$t_i = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e) \quad (2)$$

で与えられる。ここで σ_i と σ_e はイオンおよび電子の電

気伝導率である。純粋な酸素イオン伝導体 ($t_i = 1$) の条件下では、(2)式が成立するが、固体電解質が電子伝導を含む場合、次式を用いる必要がある¹⁵⁾。

$$E' = \frac{1}{4F} \bar{t}_i d\mu_{O_2} = \bar{t}_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^C}{P_{O_2}^A} = \bar{t}_i E \quad (3)$$

ここで \bar{t}_i は平均イオン輸率である。電子伝導が寄与する条件下では、測定された起電力 E' は(3)式の熱力学的起電力 E より低い値を示すので、測定系の酸素分圧値は真値より低く見積られる。Patterson¹⁶⁾は $t_i > 0.99$ の領域を電解伝導領域と名づけ、15%カルシアをドーブした安定化ジルコニアおよび15%イットリアをドーブしたトリニアについて、それぞれの電解伝導領域を推定した。Fig. 6で2本の直線に囲まれた斜線領域が固体電解質の電解伝導領域である¹⁷⁾。図から高酸素分圧側では安定化ジルコニアが、低酸素分圧側ではドーブしたトリニアが酸素センサーとして有利であることがわかる。例えば、1273Kでは、 $t_i > 0.99$ を示すのは $(ZrO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$ の場合、 $P_{O_2} = 10^{10} \sim 10^{-11}$ Paで、 $(ThO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$ では $P_{O_2} = 10^{-2} \sim 10^{-19}$ Paの範囲である。また図より電子伝導の寄与は高温、低酸素分圧で大きいことがわかる。

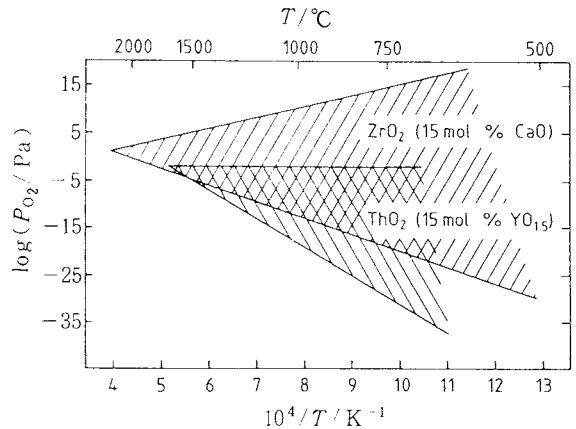
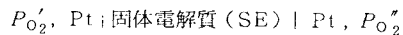
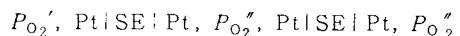


Fig. 6 Temperature and oxygen partial pressure ranges (shown shaded) where the ionic conductivity is larger than 99% of the total conductivity¹⁷⁾.

両極の酸素分圧差が大きいとき、電子伝導による測定誤差を少なくするため Fouletier ら¹⁸⁾は一本の安定化ジルコニア固体電解質を用いた単一固体電池



の代わりに、直径の異なる2本の固体電解質を用いた次の2重固体電池



を作製した。両端の酸素分圧 (P_{O_2}' と P_{O_2}'') の中間の酸素分圧 (P_{O_2}''') ガスを用いることで酸素分圧の測定誤差は減少する。上記の改良として電解伝導領域の異なる安定化ジルコニアとトリアの2種類の固体電解質を用いることで, Tretyakov と Muan¹⁹⁾ は酸素分圧の測定誤差を小さくした。この他に電子伝導の寄与を減らすため, ZrO₂ チップ電極を利用する提案もある²⁰⁾。

(b) 固体電池内の温度分布^{21), 22)}

酸素分圧を正確に測定するためには, 両極が等温である必要がある。しかし電気炉内の不均一温度分布や両電極に流すガス流量が異なるなどの原因で温度差が電極間に生ずることがある。不均一温度分布による酸素分圧測定誤差を評価するため, (21)式を温度で微分すると次式をうる。

$$\frac{\Delta P_{O_2}}{P_{O_2}} = \frac{4F_r E \Delta T}{RT^2} \quad (24)$$

上式から酸素分圧 P_{O_2} の測定誤差 ΔP_{O_2} は E と ΔT に比例することがわかる。従って測定対象とする酸素分圧になるべく近い基準酸素分圧を示す電池を構成すると同時に, 温度の均一性が良い電気炉を使用すればよい。

Fouletier ら²¹⁾ は温度測定を基準ガス極 (ΔE_R) で行った場合と測定ガス極 (ΔE_S) で行った場合生ずる各々の起電力測定誤差 ΔE (mV) を1000K近くで評価し, 次式を提出した。

$$\Delta E_R = \{0.52 + 0.05 \log(P_{O_2}^A / 1.01 \times 10^5)\} \Delta T \quad (25)$$

$$\Delta E_S = \{0.52 + 0.05 \log(P_{O_2}^C / 1.01 \times 10^5)\} \Delta T \quad (26)$$

従って基準酸素分圧 $P_{O_2}^C$ を一定とおける測定ガス極で温度測定をした方が, 起電力誤差が温度誤差のみから生ずるため有利である。例えば $P_{O_2}^C = 2.1 \times 10^4$ Pa (空気) 極を考え, 温度誤差を1Kとすると0.49 mVの起電力誤差となる。

(c) 基準極の選択

基準極として純酸素や空気を使用した場合, 取扱いの容易さに加えて基準極の酸素分圧が温度によらず一定である利点を有する。しかし測定極が低酸素分圧になると, 酸素分圧差にもとづく固体電解質内での酸素のクヌツセン拡散, 粒界拡散, ミクロなクラックを通しての拡散などの物理的拡散に加えて, 酸素イオンの電気化学的拡散が生ずるので注意する必要がある。一方, CO-CO₂, H₂-H₂Oなどの緩衝性ガス基準極やNi-NiO, Fe-FeOなどの2固相平衡酸素分圧を利用した固体基準極は, 酸素分圧の安定性が良い点ではすぐれているが, 温度が変化すると基準極の平衡酸素分圧が変動する問題ならびに, 低温ではガス平衡到達時間が長くなる問題が生ずる。しかし, 緩衝性ガス極や固体基準極の場合, 基準極の酸素

分圧が純酸素や空気と比べて低下するので, 低酸素分圧測定には酸素透過の面から有利である。

3.2 酸化物半導体酸素センサー²³⁾

3.2.1 測定原理

2.1の相平衡のところでも述べたように, 不定比酸化物 MO_nの組成は一定温度では, 周囲の酸素分圧の関数である。不定比酸化物の物性(電気伝導率, 拡散定数, 熱起電力, 熱伝導率, 熱拡散定数など)は組成に応じて変化するので, 各種物性も酸素分圧の関数となる。これら諸物性のうち, 電気伝導率測定は簡便でしかも, 高精度が得られるうえ電気信号を外部に直接取り出すことができるので酸素分圧測定手段として最もよく利用される。電気抵抗を R とすれば, R は一定温度, ある酸素分圧領域では, $R \propto P_{O_2}^{1/n}$ (n : 不定比酸化物の欠陥構造で決まる定数) で表わされる。したがって適当な不定比酸化物を選び, $\log P_{O_2}$ と $\log R$ との関係の予め求めておけば, R を測定することにより, 気相の酸素分圧を求めることができる。これが酸化物半導体酸素センサーの測定原理である。

3.2.2 酸化コバルト酸素センサー

Fig.7に酸化コバルト酸素センサーの構造を示す。電極のリード線としては直径0.3 mm ϕ の白金線を用いるが, これは磁製の碍子で絶縁されている。直径0.1 mm ϕ , 長さ約10mmの高純度原子炉級金属コバルトと電極リード白金線とを機械的にねじり合わせた後, 空气中, 1273 Kでコバルトを酸化し, 酸化コバルトとする。Rタイプ熱電対は石英管でその接点を保護する。

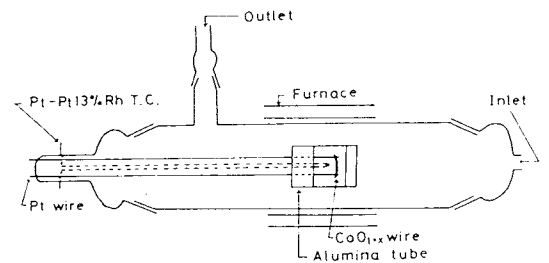


Fig. 7 Cobaltous oxide oxygen sensor⁸⁾.

1273K, 酸素中 (1.013×10^5 Pa) で規格化した高純度原子炉級酸化コバルト線及び高純度酸化コバルトペレット試料の電気抵抗 R/R_0 の酸素分圧依存を Fig. 8 に示す。酸化コバルトのような n 型半導体の場合, 高酸素分圧では不定比性に起因する欠陥濃度が, 不純物濃度より大きいので, 両酸化コバルト試料の測定結果は良く一致するが, 酸素分圧の低下と共に, より純度の悪いペレットの方が先に不純物濃度の影響を受け, 直線よりずれてくるとして Fig.8 の結果を理解しうる。

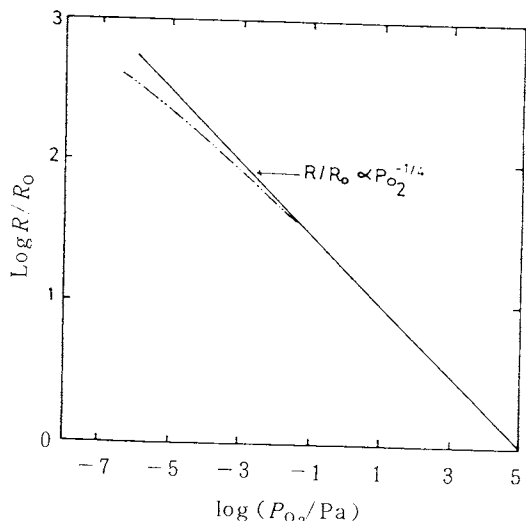
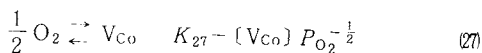
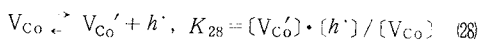


Fig. 8 Relation between $\log R/R_0$ and $\log P_{O_2}$ at 1273K for $Co_{1-x}O$ (— wire; --- pellet)⁸⁾.

不定比酸化コバルトは金属不足の*p*型半導体なので、コバルトイオン格子点からコバルトイオンが抜け、不定比組成が生じたとすれば、この時の平衡反応は次式となる。



ここで K_{27} は (27) 式の平衡定数、 $[V_{Co}]$ はコバルトイオン格子点での空格子の濃度である。(27) 式で生成した空格子 V_{Co} が解離したとすると



となる。ここで h^{\cdot} はホール、 V_{Co}' はコバルトイオン格子点で1個にイオン化した空格子、 K_{28} は (28) 式の平衡定数である。電気的中性条件 $[h^{\cdot}] = [V_{Co}']$ と (27), (28) 式より

$$[h^{\cdot}] = (K_{27} K_{28})^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (29)$$

をうる。ホールの易動度が酸素分圧に依存しないとすれば

$$R \propto 1/[h^{\cdot}] \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (30)$$

となり、Fig. 8の酸化コバルト線の実験結果を説明しうる。コバルトイオン格子点の一部を不純物原子 F_{Co} が置換したとすれば、電気的中性条件は、 $[h^{\cdot}] = [V_{Co}'] + [F_{Co}]$ となる。(27), (28) 式とこの電気的中性条件より

$$[h^{\cdot}] = \frac{1}{2} \left\{ [F_{Co}] + \sqrt{[F_{Co}]^2 + 4(K_{27} K_{28})^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right\} \quad (31)$$

をうる。 $[F_{Co}] > 0$ なので

$$R \propto P_{O_2}^{-1/n} \quad (n > 4) \quad (32)$$

となり、定比に近い低酸素分圧領域での、酸化コバルトペレットの実験結果を説明しうる。

平衡時間は酸化コバルト線の場合、数分以内であるが直径7mmφ、厚さ6mm程度のペレットでは15~20分程度とより長くなる。

$Co_{1-x}O$ は岩塩型結晶構造であるが、空気中では1213Kでスピネル型の Co_3O_4 へ相転移するので、温度を常に転移点以上に保つ必要がある。岩塩型からスピネルへの転移速度は早く、 Co_3O_4 が生成すると酸化コバルト線は断線しやすくなる。

1273Kでは酸化コバルト酸素センサーの酸素分圧測定範囲は $10^5 \sim 10^{-7}$ Paである。この下限酸素分圧は Co と CoO の2相共存平衡酸素分圧で決まる。この下限値よりさらに低い酸素分圧測定用酸素センサーとして ($Co_{1-x}Mg_x$)O 固溶体を Park と Logothetis²⁴⁾ は提案した。彼等の結果を Fig. 9 に示すが、図より $Co_{1-x}O$ を比べて2桁程度低い酸素分圧までこの酸素センサーの酸素分圧測定範囲が広がることがわかる。

3.2.3 チタン酸バリウム酸素センサー

*n*型半導体であるチタン酸バリウム酸素センサーの電

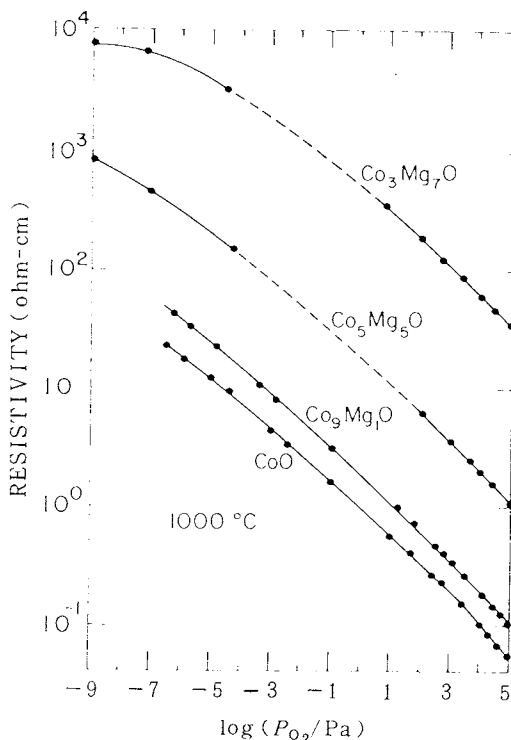


Fig. 9 Dependence of the resistivity of $Co_{1-x}Mg_xO$ on the oxygen partial pressure at 1273K²⁴⁾.

気伝導率の酸素分圧依存を Fig.10 に示す²⁵⁾。図より温度 1253, 1263, 1283 K における直線の勾配はおののおの $-1/6.4, -1/6.5, -1/7.1$ である。コバルト酸化物酸素センサーのときと同様、欠陥平衡式を用い検討した結果、チタン酸バリウム酸素センサーの欠陥構造は、二重にイオン化した酸素空格子又は複合酸素空格子であろうと推定した。図からわかるようにチタン酸バリウム酸素センサーは酸素分圧 $10^{-10} \sim 10^{-16}$ Pa の範囲で使用できる。しかし 1273 K では、この酸素センサーは酸素分圧 1 Pa 付近で n 型から p 型半導体へと変化するの、電気伝導率の値のみから酸素分圧を一義的に決定できない問題がある²⁵⁾。しかし酸化コバルト酸素センサーと併用することで、この問題点は解決できると思われる。

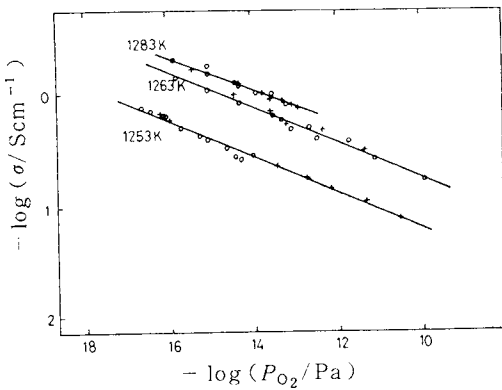


Fig. 10 Electrical conductivity of non-stoichiometric barium titanate versus oxygen partial pressure at 1253, 1263 and 1283 K²⁵⁾.

3.2.4 その他の酸化物半導体酸素センサー

酸化コバルト酸素センサーの場合、1273 K では比較的高い酸素分圧 $P_{O_2} = 10^5 \sim 10^{-6}$ Pa の測定が可能である。一方、チタン酸バリウム酸素センサーは 1273 K では低酸素分圧測定用酸素センサー ($P_{O_2} = 10^{-10} \sim 10^{-16}$ Pa) として有用である。この両者の中間に位置する酸化物半導体酸素センサーとして、 n 型の二酸化チタンが考えられる^{8), 23)}。Table 1 に代表的な酸化物半導体酸素センサーの電荷担体、1273 K での測定可能酸素分圧範囲を示す。

3.2.5 特長および問題点

酸化物半導体酸素センサーでは電気伝導率を介して、固体電解質酸素センサーと同様、雰囲気中の酸素活動度を測定する。この酸素センサーは固体電解質酸素センサーと異なり、基準ガスを必要としないが、既知の酸素分圧で抵抗値の規格化を予め行う必要がある。以下にこの酸素センサーの問題点を挙げる。

Table 1 Oxide semiconductor oxygen sensor

Metal oxide	Type of carrier	Oxygen partial pressure range at 1273K (Pa)
CoO	p	$10^5 \sim 10^{-6}$
TiO ₂	n	$10^3 \sim 10^{-12}$
Co _{1-x} Mg _x O ₂	p	$10^5 \sim 10^{-9}$
Nb ₂ O ₅	n	$10^5 \sim 10^{-8}$
Nd ₂ O ₃	p	$10^5 \sim 10^{-3}$
BaTiO ₃	n	$10^{-10} \sim 10^{-16}$

(a) 試料の不純物

定比に近い酸素分圧領域では、不定比組成に基づく欠陥濃度が低いので試料の不純物濃度の影響を抵抗値が受けるので、酸化物半導体酸素センサーでは高純度試料を用いることがまず大切である。しかし試料の精製が困難な場合には、試料の固有欠陥に基づく電気抵抗の酸素分圧依存性が表われる定比組成からのずれが大きい酸素分圧領域で、酸素センサーを使用することが必要である。従って比較的高い酸素分圧領域では、酸化コバルト酸素センサーのような p 型半導体を、比較的低い酸素分圧領域には、二酸化チタンやチタン酸バリウム酸素センサーのような n 型半導体を用いることが望ましい。

(b) 温度

酸化物半導体酸素センサーでは、ある温度、ある酸素分圧領域において、関係式 $R \propto P_{O_2}^{1/n}$ の n の値が一定と考えられる。一方、一定酸素分圧下では一般に、抵抗の温度変化は次式で表わされる。

$$R = B \exp(\Delta E / RT) \tag{33}$$

ここで、 ΔE は酸化物半導体の活性化エネルギーである。

33 式と $R \propto P_{O_2}^{1/n}$ の両関係式より

$$\frac{\Delta P}{P} = -\frac{n \Delta E}{RT^2} \Delta T \tag{34}$$

をうる。従って酸素分圧測定誤差を少なくするには、温度差 (ΔT) を少なくし、 n と ΔE の小さい半導体を選択すればよいことがわかる。酸化コバルトの活性化エネルギーは、 $\Delta E = 0.50$ eV なので、例えば 1273 K、 10^5 Pa では、1 K の温度差に対し 1.43% の酸素分圧測定誤差を生ずることが 34 式からわかる。二酸化チタンの場合、1273 K での $n = 4.2$ と $\Delta E = 1.39$ eV の値とを使って同様の計算を行なうと温度差 1 K に対し 4.14% の酸素分圧測定誤差となる。

(c) 試料の形状および電気伝導機構

試料の形状としては、強度面からは細線よりもペレットの方がよいが、逆にペレットでは平衡到達時間が長く

なる欠点を有する。従って、ある程度多孔性のペレットを作成し、強度をもたせると同時に平衡到達時間となるべく早い試料が作成できればよい。なお酸素センサーは酸化物半導体の電気的性質を利用しているため、電気伝導機構が酸素分圧や温度で変化する場合、酸素分圧測定には精度の良い検量線を必要とする。p型半導体の酸化ネオジウム酸素センサー²⁶⁾の場合、定比に近づけたことによって電子伝導に加えてイオン伝導の寄与が入ってくる。たとえば1273Kでは 10^{-3} Pa以下の酸素分圧で、イオン伝導の寄与が支配的となり、電気抵抗は酸素分圧に依存しなくなり、酸素分圧測定が不可能となる。またチタン酸バリウム酸素センサーのように、温度や酸素分圧領域で欠陥構造が変化する場合、欠陥構造に応じてnの値が影響をうけるので、各領域でlog Rとlog P_{O₂}の検量線を予め注意深く作成する必要がある。

3.3 固体電解質酸素センサーと酸化物半導体酸素センサーとの比較

固体電解質酸素センサーでは、常に基準酸素分圧と比較しながら測定系の酸素分圧の絶対値を測定する。他方、酸化物半導体酸素センサー法は、既知の酸素雰囲気ですべて抵抗値R₀を求めた後、測定系のRからlog R/R₀ vs. log P_{O₂}の校正曲線を利用し、未知の酸素分圧を知る相対値測定法である。したがってR₀値を測定前に時々校正する必要がある。

固体電解質酸素センサーは、電極、電解質、気体の三相界面における電極反応を利用しているため、電極に対し、選択的に吸着するガス種がある場合、求めようとする雰囲気中の酸素分圧ではなく、電極近傍での酸素分圧を誤って測定することがある。これに対し、酸化物半導体酸素センサーは不定比酸化物に固有な電気伝導率を用いて酸素分析しているため、雰囲気中の真の活量が間接的に測定されると考えられる。また後者は簡便で安価という長所もある。酸化物半導体酸素センサーは、その構造上、気体中の酸素分析以外の応用は困難である。しかし固体電解質酸素センサーは固体電解質が隔膜となるため、溶触金属などの系に対しても応用できる¹⁴⁾。固体電解質の電子伝導が高温、低酸素分圧でかなり大きくなるため、このような雰囲気中の酸素センサーとして酸化物半導体酸素センサーは有利となるであろう。

4. 酸素分圧の制御

常圧下で酸素分圧を長時間安定に、しかも精度良く制御する方法として、単純気体混合法と緩衝気体混合法がある。前者は比較的高酸素分圧(10²~10⁵ Pa)の制御に用いられる方法で、純酸素と不活性ガス(Ar, Heなど)を単純に機械的に混合して行なわれる。他方、後者は低酸

素分圧領域の制御に適しており、CO-CO₂, H₂-H₂O, H₂-CO₂などのいわゆる緩衝混合気体の高温でのガス平衡を利用して、一定の酸素分圧をうる方法である。通常の流量計によるガス混合比の調整限界は1/500~500程度といわれている。Fig.11に、単純気体混合法とCO-CO₂緩衝気体混合法により制御可能酸素分圧領域を示す。CO-CO₂緩衝気体混合法の制御可能酸素分圧領域は気相反応に参与するガス種のJANAF熱力学データ²⁷⁾から次式を用いて計算した。

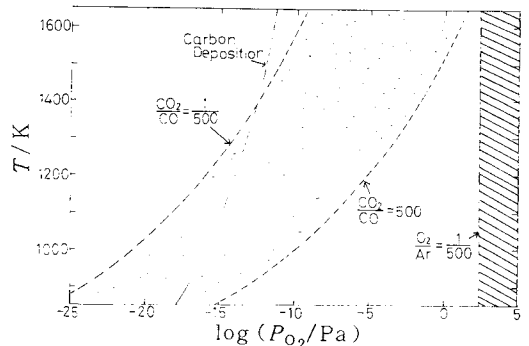
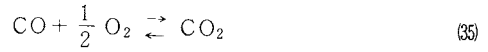


Fig. 11 The controllable oxygen partial pressure range using Ar-O₂ (or He-O₂) and CO-CO₂ mixtures, where mixing ratios of gases are assumed to be within the range from 1/500 to 500.

なお、H₂-CO₂混合による制御可能な酸素分圧領域は、CO-CO₂混合とほぼ同程度と考えて良い。低酸素分圧下では次の反応



の結果、炭素の析出が起こるが、この時の酸素分圧と温度との関係もJANAFデータより計算し、図に示してある。Fig.11にみられるように不活性ガス(Ar)と酸素ガスとを用いる単純気体混合法では、酸素分圧制御可能領域は温度によらず同一であるが、緩衝混合法の場合、温度上昇と共に高酸素分圧側に移動する。従ってこの両方法を併用すれば、温度上昇と共に制御できない中間酸素分圧領域は少なくなる。この中間領域と極低酸素分圧領域における制御を目指し、制御しようとする系から固体電解質により酸素を除去したり、又は酸素を添加したりして制御する、いかえれば酸素を固体電解質により、ポンプする方法が、ここで述べる酸素分圧制御法の原理である。制御に用いるガス種により、不活性ガス(Ar, N₂,

He)を用いた制御と緩衝ガス(CO-CO₂, H₂-O₂)を用いた制御の二つに分類されるが、以下にその結果を述べる。

4.1 不活性ガスを用いた酸素分圧制御

安定化ジルコニアを用い、不活性ガス中の酸素をポンプする、いいかえれば安定化ジルコニアを酸素ゲッターとして使用する方法と、不活性ガス中へ酸素を添加する方法の二つの制御法が考えられる。Fig.12に、著者らが作成した酸素ポンプの構造を示す。ポンプ性能向上のため電極部分を長くしている点以外は、Fig.5に示した酸素センサーとはほぼ同一の構造である。

安定化ジルコニアを酸素ポンプとして用い、一定流速下でポンプの酸素除去能力を調べることができる。YuanとKröger²⁸⁾は最初にこの方法で酸素除去能力を調べ、1073Kで、3×10⁻²²Paの酸素分圧まで酸素除去が可能であると報告している。積極的に酸素分圧制御を試みたのはRappのグループ²⁹⁾で、Ar-O₂混合ガス流通系で安定化ジルコニアを用い酸素制御を試みた。彼らはFig.13に示すような一本の安定化ジルコニア管を用い、酸素センサー(Ⅲ-Ⅳ)とポンプ(Ⅰ-Ⅱ)を作成した。目的

とする酸素分圧に制御電圧を設定し、この値と酸素センサーで測定される起電力との差が零となるように、電気的フィードバックをポンプ部に働かせる。この装置では1073Kで2×10⁻³~10⁻¹¹Pa範囲の酸素分圧制御が可能であった。脇原³⁰⁾は流通系を用いN₂ガス中の酸素を、安定化ジルコニアで除去することを試みた。定電位電解することにより、1073Kで、10⁻⁸Paまで長時間安定に、酸素分圧を制御できると報告している。著者ら³¹⁾も実際にこの方法を用い、PuO_{2-x}の電気伝導率の酸素分圧依存性を調べた。制御可能な酸素分圧領域は1273Kで10⁻¹⁰~1Paであった。

ファラデーの法則通り不活性ガス中へ酸素が定電流電解で導入されているか否かの検討が、ほぼ同時期に著者ら³²⁾とFouletierら³³⁾のグループにより行なわれた。その結果、理論通り酸素ポンプが働いていることが確認された。Fig.14に定電流発生装置に流した電流と、その時得られた酸素分圧との関係を示す³²⁾。図の理論酸素分圧P_{O₂}は次式を用いて計算した。

$$P_{O_2} = P_{O_2}^{imp} + P_{O_2}^{add} \tag{37}$$

$$P_{O_2}^{add} = (I/4FrV) \times 22.4 \times 10^3 \times \left(\frac{273+t}{273} \right) \times 1.013 \times 10^5 \tag{38}$$

ここでP_{O₂}^{imp}は電流I=0のとき即ち精製したアルゴンガス中の酸素分圧、Vはアルゴンガスの流量(cm³/s)、t(°C)は温度、P_{O₂}^{add}は酸素ポンプにより作成される酸素分圧である。38式より酸素分圧が、電流とガス流量により制御できることがわかる。

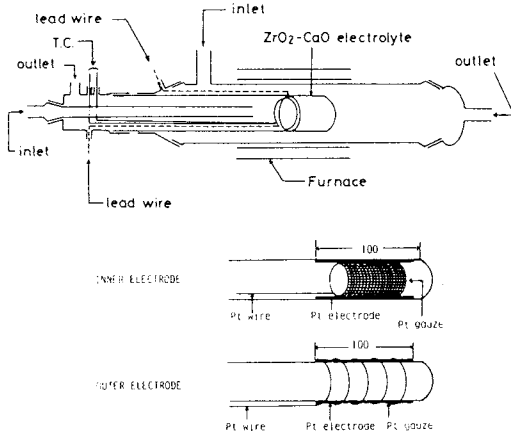


Fig. 12 The solid electrolyte oxygen pump and the electrode assembly³²⁾.

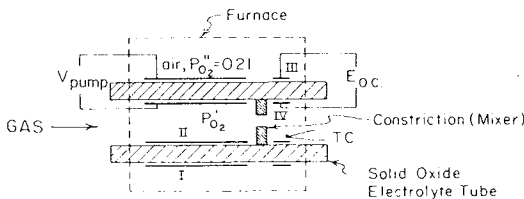


Fig. 13 Four-electrode zirconia electrolyte system for control of oxygen activity in flowing gases²⁹⁾.

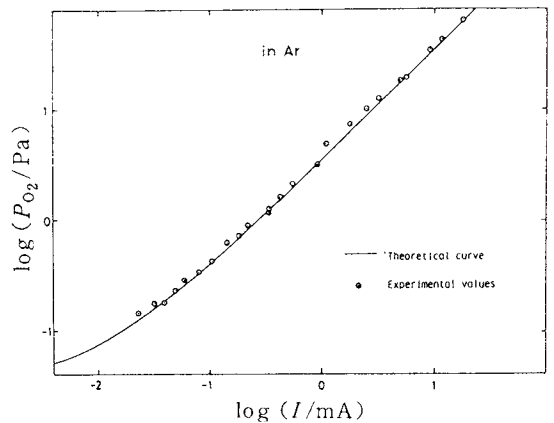


Fig. 14 The plots of oxygen partial pressure vs. cell current at constant argon gas flow rate of 1.87 cm³s⁻¹ in the range of current 0.02-18 mA³²⁾.

4.2 CO₂およびH₂ガスを用いた酸素分圧制御

不活性ガスを用いた酸素分圧制御は、得られる酸素分圧が温度に依存しない利点はあるが、低酸素分圧ではわずかに気相に存在する不純物の影響をうける問題、希釈法のため平衡に長時間を要するなどの問題が生ずる。CO₂の緩衝作用を利用して、より安定な酸素分圧制御を始めて試みたのは幸塚らのグループ^{34), 35)}である。彼らはCO₂ガス流通系から、又は流通系への酸素ガスのポンプを試みた結果、1073Kで、酸素分圧10⁻²~10⁻⁶Paの範囲の制御が可能であった。この限界が酸素ポンプ能力で決まると考え、彼らは酸素分圧制御範囲をさらに拡大するため閉管系で実験を行った。Fig.15に示す装置を用い、酸素センサーの起電力と設定値とが一致するようポテンシオスタットを動かして、酸素ポンプに流す電流即ち酸素量を制御した。その結果、酸素分圧10⁻²~10⁻¹⁰Paの範囲の制御が可能となった。一方、齊藤ら³⁶⁾やFouletierら³³⁾はポンプ容量を増大させ、流通系でも幸塚らと同程度の酸素分圧範囲の制御が可能である、と報告している。また両グループは、酸素ポンプを定電流法で動作させ、実際にファラデーの法則通りポンプが稼動していることを確認した。齊藤らの結果をFig.16に示す。図より酸素分圧制御が1073Kでは、10⁻²~10⁻¹⁰Paの範囲可能であることがわかる。

著者らのグループ³²⁾は極低酸素分圧制御達成を目指

し、精製水素ガス中への安定化ジルコニアによる酸素ポンプを試みた。Fig.17に酸素ポンプに流した電流とその時得られた酸素分圧を示す。ファラデーの法則に従って水素中へ添加された酸素が水素と高温でガス平衡をすると仮定し、計算した酸素分圧を縦軸に示す。実験値と理論値とのずれは、極低酸素分圧での固体電解質内の電子伝導による。なお、このときは安定化ジルコニアに供給した電流のうち、酸素イオンの輸率に相当する酸素のみしか水素に添加されなかったと考えられる。Fouletier

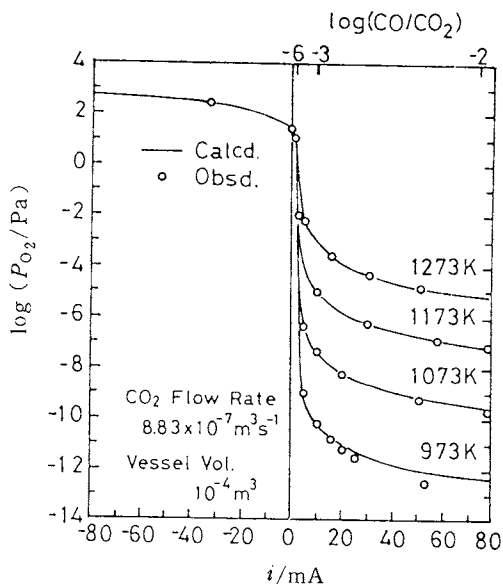


Fig. 16 Relationship between the oxygen pressure and the applied current³⁶⁾.

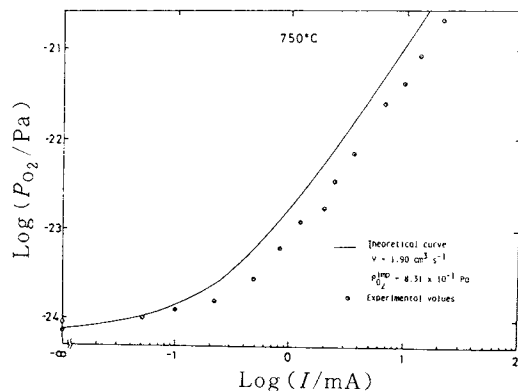


Fig. 17 The plots of oxygen partial pressure obtained from the extrapolation of the calibration line by solid electrolyte oxygen sensor vs. cell current at a constant flow rate of 1.90 cm³s⁻¹³²⁾.

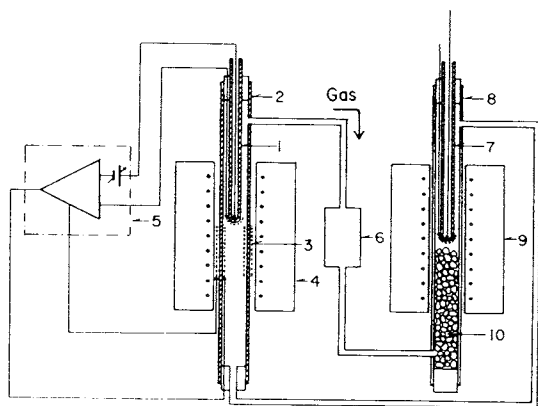


Fig. 15 Schematic diagram of the apparatus, 1: detecting cell, 2: stabilized zirconia tube used for the oxygen pump, 3: porous platinum electrode of the oxygen pump, 4: furnace for the oxygen pump, 5: potentiostat, 6: circulating pump, 7: monitoring cell, 8: mullite reaction tube, 9: furnace for the monitoring cell, 10: alumina bubbles to preheat the gas³⁵⁾.

ら³³⁾は著者らとほぼ同一の方法で水素中へ酸素をポンプすることを試み、1073Kで、 $10^{-14} \sim 10^{-22}$ Paの酸素分圧範囲において、ほぼファラデー法則通り酸素が添加されたと述べている。彼等が使用した自作のイットリアで安定化したジルコニア管は、そのイオン輸率が1に近い良好な固体電解質であったと推定される。

5. 応用例

5.1 相境界及び不定比化合物の熱力学的性質

二成分系の相境界と不定比化合物の熱力学的性質を実験的に求める方法として2通りある。一つは一定温度の制御された酸素分圧 (Ar-O₂, CO-CO₂ などを使用) 下で、熱平衡させた試料を急冷し化学分析して、O/Mを求める方法である。急冷する代わりに、試料重量を熱天秤で連続的に測定することも可能であるが、この方法ではO/M比の絶対値が決定できないので、基準酸素分圧で急冷した試料の化学分析を別に行い組成を決定し、重量変化をO/M比に変換する必要がある。なお酸化還元の間方向から実験を行い、両者のデータが一致することで平衡を確認することは大切である。

齊藤ら³⁷⁾のU-O系に関する平衡データをFig.18に示す。この表示法はFig.2の温度をパラメーターとして画いた $\log P_{O_2}$ vs O/U比の表示法に相当する。2つの2相共存相は $UO_{2+x} + U_4O_{9+y}$ と $U_4O_{9+y} + U_5O_{13}$ である。

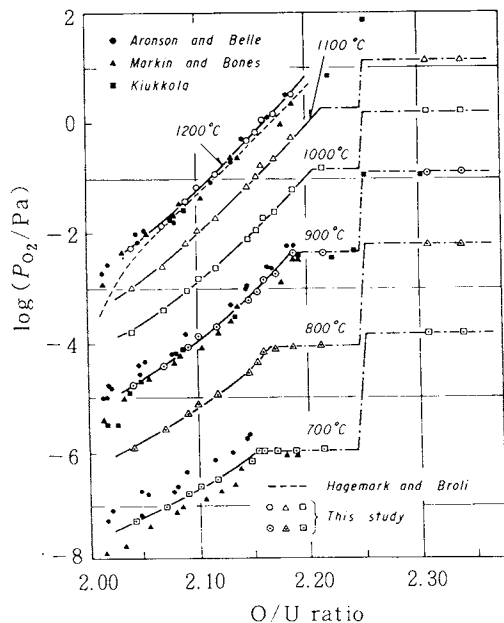
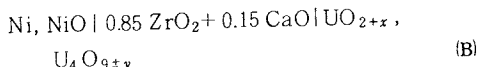
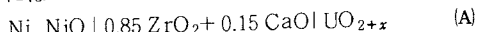


Fig. 18 Oxygen partial pressure-composition isotherms for U-O system³⁷⁾.

ある。熱天秤のみのデータから2相共存の平衡酸素分圧を決定するには、精密に酸素分圧を少しずつ変化させ、還元相の上限の最高値と酸化相の下限の最低値とを求め、両データから酸素分圧を決定する必要がある。

他の方法は、O/U比が既知の試料を作成し、温度の関数として酸素分圧を測定する方法である。酸素分圧測定には質量分析計か起電力測定法を用いる。Fig.18のデータには



の両固体電池から得られた結果を含んでいる。この場合、固体電池(A), (B)とも両極が固体極となっている。一定温度ではNiとNiOの2固相共存の平衡酸素分圧がJANAFデータから求まるので、固体電池(A)と(B)の起電力測定から右辺の酸素ポテンシャルを決定できる。2固相共存の平衡酸素分圧を決めるのに、熱天秤法と比べて固体電池(B)の方法がすぐれているのは、2固相平衡酸素分圧を後者は直接測定するためである。固体電池(A)から得られるデータはO/M比をパラメーターとして画かれた $\log P_{O_2}$ vs $1/T$ 表示のFig.3に対応する。

以上の2方法で得られたデータをもとに相平衡図を画き、2.2と2.3で述べたデータ処理を行い、U-O系の熱力学的性質を決定できる。

5.2 不定比化合物の欠陥構造

5.1で述べたと同様な実験方法を用い、一定温度における組成(x)と酸素分圧、電気伝導率(σ)と酸素分圧との関係を探り、 $\log x$ vs $\log P_{O_2}$ および $\log \sigma$ vs $\log P_{O_2}$ のプロットの勾配から不定比化合物の欠陥構造を決定しよう。Fig.19とFig.20に二酸化ウラン UO_{2+x} に関する実験から得られた $\log x$ vs $\frac{1}{n} \log P_{O_2}$ および $\log \sigma$ vs $\frac{1}{n'} \log P_{O_2}$ の関係を示す^{38), 39)}。Fig.19より、どの温度においてもnは低酸素分圧側からn=2, 12, 2の順に変化している。またn'に関してはFig.20よりn'= ∞ , 12, 2の順で変化している。

Kröger-Vinkの記述を用いて、欠陥構造の議論を以下に行なう。Willisの中性子回折実験⁴⁰⁾によれば、不定比 UO_{2+x} では、過剰なP個の酸素が<110>方向の格子間位置 (O_i^b) に導入される結果、正規の格子位置にいた2つの酸素が格子歪みを少なくするため<111>方向に移動し、格子間位置 (O_i^a) を召めるため、もとの正規酸素格子位置に2つの空格子 (V_o) が生成する。P=1, 2のときの複合欠陥を夫々 ($2O_i^a O_i^b 2V_o$)、 $\{2(O_i^a O_i^b V_o)\}$ と記せば、二酸化ウランでの欠陥生成反応は次式で表わせる。

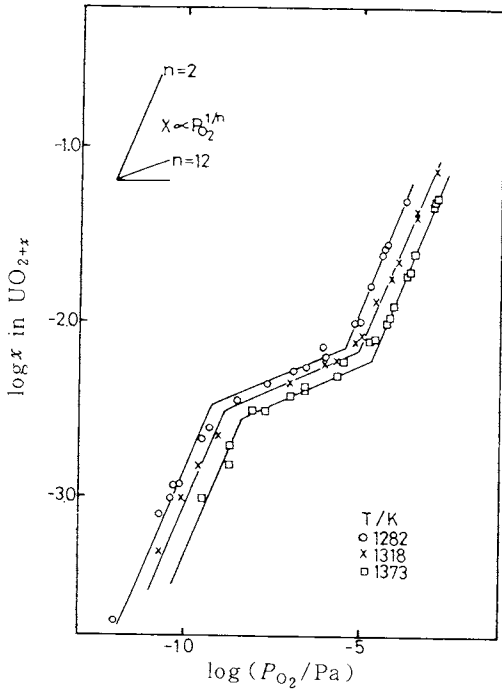


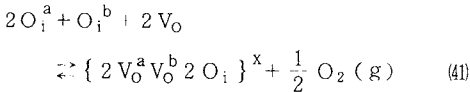
Fig. 19 Relationship between $\log x$ and $\log P_{O_2}$ for UO_{2+x} ³⁸: (○) 1282K; (×) 1318K; (□) 1373K.

$$2V_i^a + V_i^b + 2O_0 + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons \{2O_i^a O_i^b 2V_0\}^{m'} + mh' \quad (39)$$

$$2V_i^a + 2V_i^b + 2O_0 + O_2(g) \rightleftharpoons \{2(O_i^a O_i^b V_0)\}^{m'} + mh' \quad (40)$$

ここで、 m' は複合欠陥の電荷である。低酸素分圧では中性の $\{2O_i^a O_i^b 2V_0\}^{m'}$ が主な欠陥種で、このときの電気的中性条件が $[h'] = [e']$ と表わされると考えれば、(39)式より $n = 2$ 、 $n' = \infty$ となり、Fig.19と20の実験結果を説明する。中間酸素分圧では、 $5\{2O_i^a O_i^b 2V_0\}^{5'}$ の電気的中性条件を考えれば(39)式より $n = n' = 12$ をうる。高酸素分圧での n と n' は、電気的中性条件 $[h'] = \{2(O_i^a O_i^b V_0)\}^{m'}$ と(40)式を用いることで $n = n' = 2$ となる。

以上の複合欠陥モデルを基にして画かれた概念的なBrewer図をFig.21の上部に示す⁴¹⁾。Fig.21の下部には中村らの結果が示してある。垂定比 UO_{2-x} の実験は実際には行われていないが、過定比との類推から、次の複合欠陥生成反応



を仮定し、電気的中性条件 $[h'] = [e']$ と主な欠陥種と

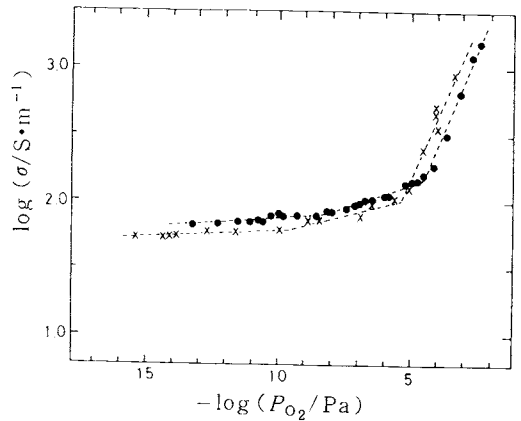


Fig. 20 Relationship between $\log \sigma$ and $-\log P_{O_2}$ for UO_{2+x} at 1282K (×) and 1373K (●)³⁹⁾.

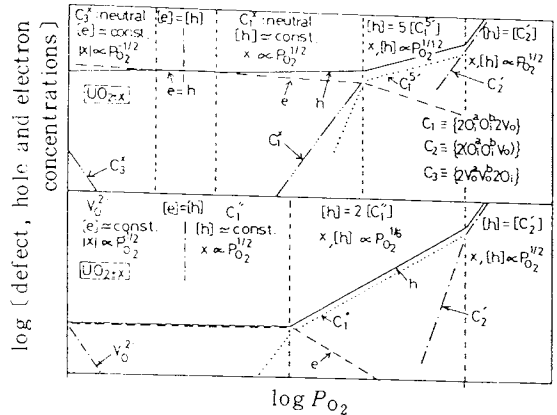


Fig. 21 Schematic representation of the relationship between the relative concentration of defects and P_{O_2} for UO_{2+x} . The equations indicate the conditions for electroneutrality and the dependences of σ and x on P_{O_2} ⁴¹⁾.

して、 $\{2V_0^a V_0^b 2O_i\}^x$ を考えれば $n = -2$ 、 $n' = \infty$ が得られる。

本論文では二成分系酸化物の中で、最もよく研究されている系の1つであるU-O系を主にとりあげ、その熱力学的性質について述べてきた。本方法は一般の二成分系の酸化物に適用できるのはもちろん、多成分系酸化物に対しても拡張しようと思われる。

最後に本解説の記事内容について日頃から御教示頂いている名古屋大学工学部内藤奎爾教授に感謝します。

文献

- 1) 新素材ハンドブック編集委員会, "新素材ハンドブック" 丸善株式会社 (1988) p. 3.
- 2) 小菅皓二, "不定比化合物の化学", 培風館 (1985).
- 3) 内藤奎爾, "原子が化学上", 東京大学出版会 (1978).
- 4) 谷口雅男, 熱測定 5, 19 (1978).
- 5) F.A.Kröger, H.J.Vink, "Solid State Physics", Vol. 3 (F. Seitz, D. Turnbull, ed.), Academic Press, London and New York (1956) p. 310.
- 6) C.R.A. Catlow, "Nonstoichiometric Oxides", (O.T. Sorensen ed.) Academic Press, New York (1981) p. 61.
- 7) L. Manes, *ibid.*, p. 100.
- 8) 内藤奎爾, 辻利秀, 化学工業 54, 518 (1976).
- 9) 水崎純一郎, 山内繁, 笹木和雄, 電気化学 50, 7 (1982).
- 10) 斉藤安俊, 表面 21, 629 (1983).
- 11) W.C. Maskell, B.C.H. Steele, *J. Appl. Electrochem.* 16, 475 (1986).
- 12) A.M. Anthony, J.F. Baumard, J. Corish, *Pure & Appl. Chem.* 56, 1069 (1984).
- 13) 清山哲郎, 塩川二郎, 鈴木周一, 笹木和雄 (編), 「化学センサー, その基礎と応用」講談社 (1982) p. 123.
- 14) 後藤和弘, 電気化学 50, 54 (1982).
- 15) C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* B21, 25 (1933).
- 16) J.W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1107 (1971).
- 17) W.L. Worrell, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53, 425 (1974).
- 18) J. Fouletier, H. Seiner, M. Kleitz, *J. Appl. Electrochem.* 5, 177 (1975).
- 19) Y.D. Tretyakov, A. Muan, *J. Electrochem. Soc.* 116, 331 (1969).
- 20) J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 123, 204 (1976).
- 21) J. Fouletier, H. Seiner, M. Kleitz, *J. Appl. Electrochem.* 4, 305 (1974).
- 22) K. Goto, T. Ito and M. Someno, *Trans. Met. Soc. AIME* 245, 1662 (1969).
- 23) T. Takeuchi, *Sensors and Actuators* 14, 109 (1988).
- 24) K. Park, E.M. Logothetis, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1443 (1977).
- 25) K. Naito, T. Tsuji, S. Watanabe, H. Sakai, *Solid State Ionics* 3/4, 635 (1981).
- 26) K. Naito, T. Tsuji, K. Une, *J. Solid State Chem.* 10, 109 (1974).
- 27) D.R. Stull, H. Prophet, "熱化学データ表", 堀越研究所 (1975).
- 28) D. Yuan, F.A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.* 116, 584 (1969).
- 29) Y.K. Agrawal, D.W. Short, R. Gruenke, R.A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* 121, 354 (1974).
- 30) 脇原将孝, 熱測定 10, 53 (1983).
- 31) K. Naito, T. Tsuji, K. Ouchi, T. Yahata, T. Yamashita, H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.* 95, 181 (1980).
- 32) K. Naito, T. Tsuji and S. Watanabe, *Solid State Ionics* 1, 509 (1980).
- 33) A. Caneiro, M. Bonnat, J. Fouletier, *J. Appl. Electrochem.* 11, 83 (1981).
- 34) 武津典彦, 臼杵哲, 幸塚善作, 日本金属学会誌 40, 1263 (1976).
- 35) N. Fukatsu, I. Osawa, Z. Kozuka, *Trans. JIM* 19, 25 (1978).
- 36) Y. Saito, S. Sasaki, T. Maruyama, *Thermal Analysis, Vol. 1, Proceedings 6th ICTA, Bayreuth 1980, Birkhäuser Verlag, Basel*, pp. 415 (1980).
- 37) 斉藤安俊, 岩野義彦, 日本金属学会誌 38, 78 (1974).
- 38) T. Matsui, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* 137, 212 (1986).
- 39) T. Matsui, K. Naito, *J. Nucl. Mater.* 136, 59 (1985).
- 40) B.T.M. Willis, *J. de Phy.* 25, 431 (1964).
- 41) K. Naito, T. Tsuji, T. Matsui, *Defect structures and Related Properties of UO₂ and doped UO₂, in "Non-stoichiometric Compounds-Surfaces, Grain Boundaries and Structural Defects", Kluwer Acad. Publ. (1989) p.27*