

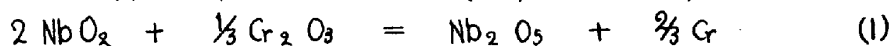
(315) 酸素濃淡電池によるニオブの酸化物, NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , の標準生成自由エネルギーの測定。

東京大学工学部冶金学科 ○平岡照禪 佐野信雄
松下幸雄

本研究は、酸素濃淡電池を使用して、ニオブの各酸化物, NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , の標準生成自由エネルギーを測定するものである。電池の構造は、オ1図に示してあるが、電池は、

$Pt | Nb_2O_5 - NbO_2, \text{ or } NbO_2 - NbO, \text{ or } NbO - Nb | 0.85ThO_2 \cdot 0.15YO_{1.5} | Cr - Cr_2O_3 | Pt$
 で示される。ここで、2つの電極の雰囲気と別々にして、電極相互の影響を除去している点が、特徴である。固体電解質は、市販高純度 ThO_2 , 及び, Y_2O_3 の粉末を、モル比で、92.5 : 7.5 に混合し、1.2トン加圧して円盤状に成形後、高周波炉で、約1800°Cに2時間保持して作る。 NbO_2 は、試薬特級の Nb_2O_5 を、1000°Cで水素ガスで還元して、 NbO は、 Nb_2O_5 と Nb の混合粉末を、1000°C水素雰囲気中5時間保持して調製し、それぞれ、X線解析によって確認した。

この電池の起電力 E は、 $E = \Delta F^\circ / 2F$ で示される。ここで、 ΔF° は、以下の不可(1)~(3)の反応の自由エネルギー変化、 F は、ファラデー定数である。

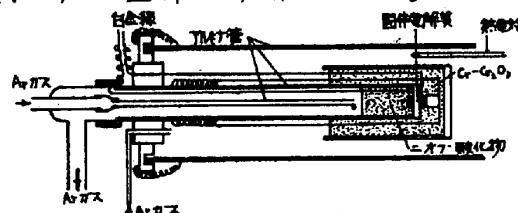


測定された E と、既知の $\Delta F_{Cr_2O_3}^{\circ(1,2)}$ を組み合わせると、次の反応の ΔF° が計算される。

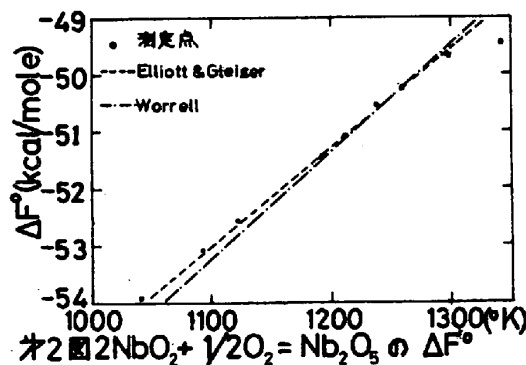


このようにして得られた(4)の反応の ΔF° を、W.L.Worrell³⁾ の測定結果、及び、Elliott & Gleiser⁴⁾ のデータと共に、オ2図に示した。Worrell は、標準電極として、 $Fe - FeO$ を使用しているが、これは、 $ThO_2 \cdot YO_{1.5}$ と化学反応を起すので、好ましくないと考えられる。オ2図を見ると、1300°C以上で、測定点が直線から負に偏倚しているが、これは、高温部で、固体電解質が、電子伝導を伴ってくる為と思われる。反応(4)の ΔF° の温度函数は、次のように測定された。

$$\Delta F^\circ = 16.66.T - 71240 \quad (\text{cal/mole})$$



オ1図 電池の構造



オ2図 $2NbO_2 + \frac{1}{2}O_2 = Nb_2O_5$ の ΔF°

- 1) A.D.F.Mah, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3363 (1954)
- 2) K.K.Kelley, U.S. Bur. Mines Bull. **476**, (1949)
- 3) W.L.Worrell, Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, Vienna, 22-27 July 1965, No. SM-66/66
- 4) Elliott & Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking