(86) 高温における平衡可逆起電力測定における誤差の考察

Max-Planck-Institut (Stuttgart) 後藤 和弘

研究目的 最近製鋼の基礎研究において固体電気化学的方法がよく用いられるようになったが、平衡可逆起電力の測定誤差を系統的に論じている報告は少ない。本研究の目的は予想される誤差の原因を系統的にとり上げ誤差の絶対値がいくらになるかを計算する方法を示すことにある。

誤差の原因と絶対値の推定法 (1)温度差による誤差：例えば $Pt, M_A, M_AO_{(P_{O_2}')} | ZrO_2 \cdot CaO | M_B, M_BO_{(P_{O_2}'')}, Pt$ なる酸素濃淡電池の両極の温度が等しくなく T_1 と T_2 であったとすると熱起電力 ΔE は：

$$\Delta E = \frac{\mu_{O_2}(T_2) - \mu_{O_2}(T_1)}{4F} + \frac{1}{2F}\int_{T_1}^{T_2}\left(\bar{S}_{O^{2-}}^{(ZrO_2)} + \frac{Q_{O^{2-}}^{*(ZrO_2)}}{T}\right) dT - \frac{1}{F}\int_{T_1}^{T_2}\left(\bar{S}_e^{(Pt)} + \frac{Q_e^{*(Pt)}}{T}\right) dT$$

で示される。μ_{O_2} は O_2 ガスの化学ポテンシャルであり、$\bar{S}$, Q^* はそれぞれ partial molar entropy, と heat of transfer であるがこれらを一定と仮定すると、ΔE は $\Delta E = \Delta\mu_{O_2}/4F + \alpha(T_2 - T_1)$ で示される。α を色々な物質によって測定しておけば温度差による誤差は計算される。$ZrO_2 \cdot CaO$ と Pt では α は 0.095 ± 0.005 mV/°C、ThO_2-CrO では 0.050 ± 0.005 mV/°C である。

(2)固体電解質を通しての酸素の移動：両極の酸素ポテンシャルが異なるので固体電解質を通して酸素の移動がおこる。移動機構は (a)僅かの電子電導性による内部電流による (b)酸素の Grain boundary を通しての拡散 (c) micro cracks や pores を通してのガス拡散の三つが考えられる。(a)の場合の O_2 の移動速度 J_{O_2} は

$$J_{O_2}\,(\text{moles/sec}\cdot\text{cm}^2) \fallingdotseq \left(\frac{1}{\sigma_{ion}} + \frac{1}{\sigma_e}\right)^{-1} \frac{(RT)^2}{(nF)^2 l} \ln\frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'}$$

で示される。

ここで σ_{ion} と σ_e は平均イオン比電導度、平均電子比電導度、l は電解質の厚さを示す。ここで注意すべきことは両極間の P_{O_2}' と P_{O_2}'' をなるべく近い値にするばかりでなく、σ_e と σ_{ion} の絶対値を小にしなければ誤差を小にすることが出来ないということである。(b)については一般に固体酸化物は O_2 ガスを粒界を通して penetrate せしめるという研究が数多くある。例えば Möbius and Hartung によると酸化物断面積 4〜8 cm² につき次のような Permeability ($cm^3 O_2$/sec) を報告している；$ZrO_2 \cdot MgO$, 3×10^{-7} (1500°C) Mullite, 1.5×10^{-7} (1500°C), SiO_2, 10^{-8} 以下 (1100°C)。又、C. Wagner は $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 電解質中の H_2O の Permeability を 1.568×10^{-7} NTPcm³/sec (断面積 1 cm², 厚さ 1cm, 994°C) と報告している。
(c)については Tien and Subbarao の研究より $ZrO_2 \cdot CaO$ ではあまり問題にならないことがわかるが、Al_2O_3 系の電解質では注意せねばならない。

(3)電解質 BO_2 と電極材料 AO の間に反応により固体 ABO_3 が生じた場合：この場合の電池は図式的に

$$P_{O_2}',\ Pt\,|\,A + AO \underset{P_{O_2}^{I}}{\overset{I}{|}} ABO_3 \underset{P_{O_2}^{II}}{\overset{II}{|}} BO_2\,(t_{O^{2-}} = 1.00)\,|\,Pt,\ P_{O_2}''$$

と示される。

Eは
$$E = \frac{1}{2F}\left[\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}'\right] - \frac{1}{2F}\int_I^{II} t_{A^{2+}}\, d\mu_{AO} - \frac{1}{4F}\int_I^{II} t_{B^{4+}}\, d\mu_{BO_2} - \frac{1}{2F}\int_I^{II} t_e\, d\mu_{O_2}$$
で与えられるが、ABO_3 中の輸率によってEは次の如くなる。$t_e >> t_{O^{2-}} >> t_{A^{2+}}$ or $t_{B^{4+}}$ の場合は誤差は零となる。

$t_e >> t_{A^{2+}} >> t_{B^4}$ or $t_{O^{2-}}$ の場合は、$E = \dfrac{RT}{4F}\ln\dfrac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} - \dfrac{\Delta F^\circ_{ABO_3}}{2F}$

$t_e = 0$, $t_{A^{2+}} = 1$ の場合は、$E = \dfrac{RT}{4F}\ln\dfrac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} - \dfrac{\mu_{AO}^{II} - \mu_{AO}^\circ}{2F}$

$t_e = 0$, $t_{A^{2+}} + t_{B^{4+}} = 1$ の場合は、$E = \dfrac{RT}{4F}\ln\dfrac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} + \dfrac{1}{4F}(t_{B^{4+}} - 2t_{A^{2+}})\Delta F^\circ_{ABO_3}$ (以上)