

.....
技 術 資 料

UDC 669.1.046.54 : 541.13 : 546.3-31

高温固体電気化学と鉄鋼製錬の化学*

後 藤 和 弘**

Solid State Electrochemistry at High Temperature and Chemistry of Iron and Steel Making

Kazuhiro Sylvester GOTO

1. 緒 論

1.1 鉄鋼製錬と金属酸化物の化学

鉄鋼製錬において重要と考えられるいろいろの酸化物を記述する。はじめに不均一酸化物混合体である鉄鉱石、焼結、ペレタイズング、高炉操業に必要な CaO 、炉材としての MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、高炉羽口の酸化物である Cu_2O 、高炉スラグの $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、製鋼スラグの $\text{FeO-CaO-MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 、存在物としての FeO-SiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO-SiO_2 など、熱間圧延中に生成する固体酸化物などがある。

鉄鋼製錬において、これら金属酸化物の化学、一もう少し狭義には物理化学一をできるかぎりオーソドックスな手法で体系中に研究することは重要であろう。得られるいろいろの金属酸化物の物理化学的性質の知見の集積は必ずや鉄鋼生産工業の発展に結びつくに相違ない。

1.2 固体電気化学の発展と高温の電気化学

1930年代より急速に発達した、C. WAGNER 一派による高温の遷移金属酸化物を主にした結晶理論化学の一つの結果として 1957年に内部抵抗の非常に小なる酸素イオン電導体の報告がなされた。この ZrO_2 -基、 ThO_2 -基の固溶体はその化学的安定性の大きること、内部抵抗の非常に小なるアニオン電導体であるという二つの理由によつて高温の電気化学は 1960年代に急速な発展を示した。固体酸化物を電解質に用いた電池の研究が主であつたために固体電気化学という新造語が人口に膾炙するようになった。また一方では古くから報告数こそ少なかったが液体酸化物を電解質に用いた電池の研究がなされていた。

本講義の目的はこれらの数多くの文献を読み、高温の電気化学の熱力学を体系化することによつて、結果的にいろいろの金属酸化物の物理的性質の知見の整理集積を目的とする。

1.3 基礎理論としての熱力学の三法則

本講義の理論的背景として熱力学を用いるので、その黄金律ともいふべき三つの法則について、簡単でも説明

すべきと考えられる。熱力学は非常に数多い実験によつて証明された三つの法則とそれらより必然的に導出されるいろいろな関係式によつて体系づけられている。われわれが熱力学を用いる目的は平衡にあるいろいろな酸化物の組成と、温度、酸素分圧、電導度、密度、などの状態性質との関係を積分、微分を含めた正確な数学的取扱ひにより定量的に解明するためである。

さて第1法則はエネルギー保存の法則とよばれ、ある熱力的変化過程での「系」の内部エネルギーの微小変化 dE は「系」が外界より吸収した微小熱量 δq と外界に対してなした仕事量 δw によつて次のごとく示される。

$$dE = \delta q - \delta w \dots\dots\dots (1-1)$$

均一物質で、外圧に対する仕事しかならない場合には

$$dE = \delta q - PdV \dots\dots\dots (1-2)$$

この式は inexact differential δq を含むので上記のごとき「正確な」数学的取扱ひができない。故に第2法則が必要になる。

第2法則はわれわれに次のことを告げている。「外界に永久変化をおこすことなく、熱は低温部から高温部に移動することは不可能である。」

この法則によつて inexact differential, δq は可逆過程の場合には、エントロピー S という状態性質を定義することによつて exact differential におきかえられる。すなわち

$$dS = \frac{\delta q}{T} \text{ (エントロピーの定義)} \dots\dots\dots (1-3)$$

これを理想気体を用いて、すべての均一物質にも適用されることを証明したのが CARNOT である。

そうすると第1法則と第2法則の combined expression は

$$dE - TdS - PdV \dots\dots\dots (1-4)$$

となる。この式が成立するための必要条件は (1) 可逆過程、(2) 系は均一である、(3) 外圧に対する仕事以外に

* 昭和46年12月本会西山記念技術講座にて発表
昭和47年3月16日受付 (依頼技術資料)

** 東京工業大学 Ph.D 工博

しない。

これではじめて正確な数学的取扱いにたえうる関係式が得られたことになる。

熱力学の第3法則は「完全な内部平衡にある物質の0°Kにおけるエントロピーは物質の種類によらずすべて零である」と表現できる。

しかし実験的に証明される事実はすべての化学反応の dS は温度が 0°K に近づくとき零に近くなるということである。ゆえに1つの convention (約束事) が必要である。すなわち「すべての内部平衡にある元素のエントロピーは 0°K で零である」ということである。すると必然的に上記の第3法則ができあがる。蛇足ながらエントロピーもエネルギーと同じく、その絶対値は不明であるということに留意していただきたい。

練習問題(1) 次の数学的関係式、と(1-4)式と、エンタルピー H 、ギブスの自由エネルギー F 、ヘルムホルツの自由エネルギー A の定義の式より三つの第1法則と第2法則の combined expressions, ($dH = TdS + VdP$, $dA = -SdT - PdV$, $dF = VdP - SdT$) を導出せよ。またこれらの式の成立条件を論ぜよ。

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy,$$

$$H \equiv E + PV, \quad F \equiv E - TS + PV$$

$$A \equiv E - TS.$$

2. 金属酸化物のイオンおよび電子電導性

2.1 固体および液体酸化物の電導度の定義

電導度は次の式で定義される。

$$j = -\sigma \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right) \dots\dots\dots (2-1)$$

ここで j は電流密度 (A/cm^2), E は電圧 (V), x は距離 (cm), そして σ が電導度で ($A/cm \cdot V$) あるいは ($cm \cdot \Omega^{-1}$) で示される。酸化物の全電導度 σ_{total} は、その中のチャージキャリアであるイオン, 正孔, および過剰電子の部分電導度 (それぞれ σ_{ion} , σ_p , σ_e で示す) の和として示される。

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_p + \sigma_e \dots\dots\dots (2-2)$$

また一方電導度は (単位体積中のチャージキャリアの数, n) と (易動度 μ) と (はこばれる電気量, Ze) の積であるので

$$\sigma_i = n_i \cdot Ze \cdot \mu \dots\dots\dots (2-3)$$

この式の中の易動度 μ の物理的意味は単位電圧勾配のもとで1ケのチャージキャリアがどんな速度で動くかということの意味している。

(2-3)式は絶対易動度 B を用いると次のごとく示される。

$$\sigma_i = n_i (Ze)^2 B_i \dots\dots\dots (2-4)$$

B の単位は ($cm^2/sec^2 \cdot V \cdot A$) であり, 単位力が作用したときの1ケのチャージキャリアの速度を示してい

る。

(2-3)式を(2-2)式に代入すると

$$\sigma_{total} = n_{ion} \cdot Ze \cdot \mu_{ion} + n_e \cdot e \cdot \mu_e + n_p \cdot e \cdot \mu_p \dots (2-5)$$

金属酸化物の電導度がなぜ温度や酸素分圧の関数として示されるかはこの(2-5)式によつてすべて説明される。

一般に金属酸化物では n_{ion} , μ_e と μ_p は温度によつてあまり変化しないが, μ_{ion} , n_e と n_p は大きく変化すると考えて大きな誤りはない。(2-5)式右辺第1項が第2項, 第3項に比して大きなものはイオン電導体といい, 逆のものを電子電導体あるいは半導体という。また, 中間を混合電導体と称する。

たとえば, アルカリ金属, アルカリ土金属のシリケイト, ボレイト, アルミネイト液体はカチオン電導体であり右辺第1項が大きく他の項が無視できるくらい小さいことがわかっている^{1)~6)}。

練習問題(2) 1050°Cにて $PbO-B_2O_3$ 液体中の Pb^{2+} イオンの数は 1.5×10^{22} ケ/cm³ (80 mol% PbO の場合) と 1.03×10^{22} ケ/cm³ (60 mol% PbO の場合) と推算される⁷⁾。 Pb^{2+} の易動度 μ はそれぞれ 2.8×10^{-4} と 1.75×10^{-4} cm²/V·sec であつたとすると, この二つの液体の電導度はいくらになるか(2-5)式から計算せよ。ただしこの液体は Pb^{2+} カチオン電導体であることがわかっている^{1)~6)}。

さて, 固体酸化物結晶では, もし格子欠陥が全然ない場合にはイオン電導性は望めない。しかしげんみつに化学量論的組成の酸化物においてさえ, 空格子点や格子間イオンが存在する。ゆえに正孔濃度や過剰電子濃度の小なる場合には固体酸化物でもイオン電導性を示す。とくに ZrO_2 に CaO のごとくカチオン電価の異なつたものを固溶するとイオン格子欠陥が増加する図1はいろいろな固体酸化物中のイオンの自己拡散係数を示している。図よりこれらの酸化物は化学量論的組成になつているので空孔や電子濃度が小であると考えられるので ZrO_2-CaO では O^{2-} イオン, MgO では Mg^{2+} イオン, Al_2O_3 では Al^{3+} イオンがチャージキャリアになると考えられる。

練習問題(3) $0.85ZrO_2-0.15CaO$ 中の O^{2-} イオンの自己拡散係数は

$$D_{O^{2-}} \text{ (cm}^2/\text{sec)} = 1.0 \times 10^{2-} \exp \frac{-1.2(eV)}{kT}$$

と報告されている¹⁴⁾。この酸化物固溶体の単位格子の体積は 135×10^{-24} cm³ でその中に 7.24 ケの O^{2-} イオンを含む。これらの温度による変化を無視して, 電導度 σ を温度の関数で示せ。ただし, $B = D/kT$ (この式は 2.4 で説明する), $k = 1.38 \times 10^{-23}$ V·A·sec/degree, あるいは $k = 1.38 \times 10^{-16}$ ergs/degree, $1eV = 1.6 \times 10^{-12}$ ergs.

脚注: $e = 1.60 \times 10^{-19}$ A·sec (or Coulombs)
 $e^2 = 2.56 \times 10^{-38}$ A²·sec²(or Coulombs)²

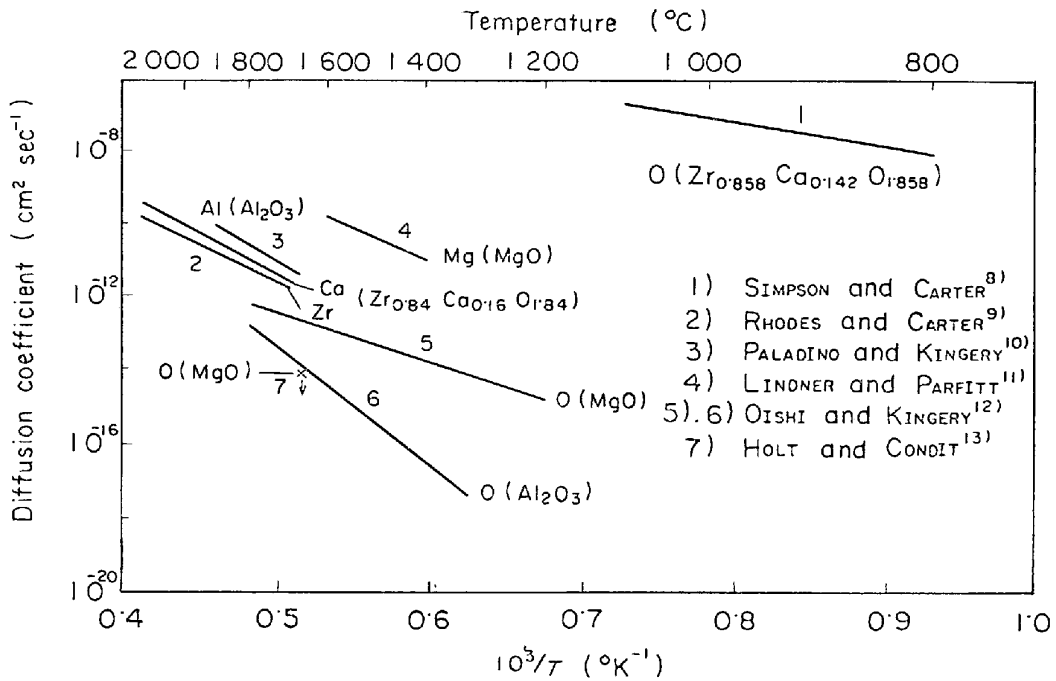


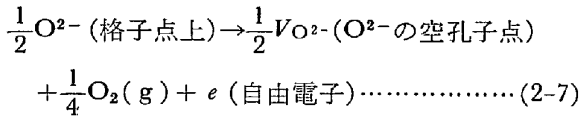
図 1 ZrO₂·CaO, MgO および Al₂O₃ 中のイオンの拡散係数

2.2 電導度と温度および酸素分圧の関係

イオン電導度 σ_{ion} は多くの実験結果ではアウレウスの関係式を満足している. すなわち

$$\sigma_{ion} = n_{ion} \cdot Ze \cdot \mu_{ion}^0 \exp \frac{-E}{RT} \dots (2-6)$$

ここで μ_{ion}^0 は頻度係数, E はみかけの活性化エネルギーである. ゆえにイオン電導度は p_{O_2} によらない T のみの関数である. 一方正孔や電子の濃度は酸素分圧によつてきまる. すなわち最も可能な化学反応の平衡によつてきまる. たとえば次の反応で自由電子 e の生成がおこる場合を考えてみよう.



1.3 で定義したギブスの自由エネルギーの変化 ΔF_7^0 は次のごとく示される.

$$\Delta F_7^0 = RT \ln \left(\frac{[VO_2^-]^{1/2} [e] p_{O_2}^{1/4}}{[O^{2-}]^{1/2}} \right) \equiv -RT \ln K_7 \dots (2-8)$$

一方いろいろな化学反応のギブスの自由エネルギー変化は一般に $\Delta F^0 = AT + B$ (A, B は常数) で書くことができるので, 自由電子濃度 $[e]$ すなわち n_e は (2-8) 式の関係より

$$[e] (\equiv n_e) = [VO_2^-]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \exp \left(-\left(\frac{B}{RT} + \frac{A}{R} \right) \right) \dots (2-9)$$

と示され A と B はそれぞれ 1.3 で定義したマイナスエントロピー変化, エンタルピー変化に大体一致する (2-7 なる反応の).

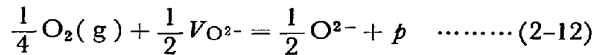
一方電子の金属中の易動度¹⁵⁾ μ_e を近似的に酸化物中에서도用いると

$$\mu_e = \frac{e}{m} \left(\frac{1}{\tau_i} + aT \right)^{-1} \dots (2-10)$$

ここで m は電子 1 個の質量, τ_i は結晶欠陥による relaxation time, a は物質による常数である (右辺第 2 項は酸化物中では $aT^{3/2}$ とすべきであろうが簡略化のため aT とした¹⁵⁾). 同様のことが正孔でもいえるので, (2-6) 式, (2-9) 式, (2-10) 式を (2-5) 式に代入すると

$$\sigma_{total} = n_{ion} \cdot Ze \cdot \mu_{ion}^0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) + \left[\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\tau_i} + aT \right)^{-1} \right] \left[[VO_2^-]^{-1/2} p_{O_2}^{1/4} \exp \left(-\frac{A}{R} \right) \exp \left(-\frac{B}{RT} \right) + \left[\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\tau_i} + a'T \right)^{-1} \right] [VO_2^-]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \exp \left(-\frac{A'}{R} \right) \exp \left(-\frac{B'}{RT} \right) \right] \dots (2-11)$$

ここで $-A'$ と B' は次の反応の ΔS^0 と ΔH^0 にほぼ等しい.



この (2-11) 式は (2-7) 式, (2-12) 式で e や p が生成されるすべての金属酸化物に適用される式である. また ZrO₂·CaO や ThO₂·Y₂O₃ のごとく VO₂⁻ (酸素イオン格子欠陥) の大なる場合には p_{O_2} の変化による VO₂⁻ の変化は無視されるので, (2-11) 式のほぼ常数部分をまとめると

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion}^0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) + \sigma_e^0 p_{O_2}^{-1/4} \exp \left(-\frac{B}{RT} \right) + \sigma_p^0 p_{O_2}^{1/4} \exp \left(\frac{B'}{RT} \right) \dots (2-13)$$

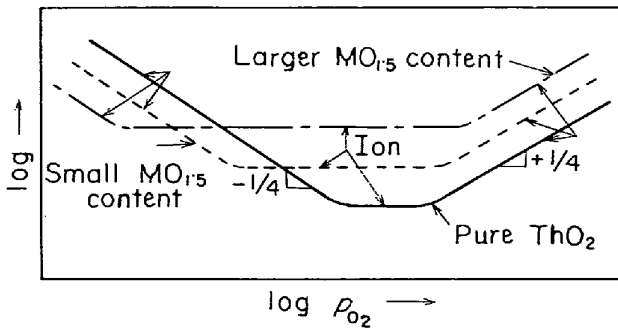


図 2 ThO₂-MO_{1.5} 固溶体中の MO_{1.5} 濃度と、電導度および酸素分圧の関係図

となる。(2-13)式にもとづいて σ_{total} と $\log p_{O_2}$ の関係を3種の MO_{1.5} 濃度の ThO₂ にもとづいて描いたものが図2である。

図3は ZrO₂-CaO, ThO₂-Y₂O₃, MgO, Al₂O₃ について $\log \sigma_{total}$ を温度の関数として示したものである。練習問題(4) 組成一定のある ThO₂-MO_{1.5} 固溶体の $\log \sigma_{total}$ と $\log p_{O_2}$ の関係図を三つの温度について定性的に描け。また低温度では電子電導、高温ではイオン電導性を示す、三種の組成について $\log \sigma_{total}$ と $1/T$ の関係図を定性的に示せ。

2.3 イオン電導性を示すいろいろの金属酸化物

詳しくは文献^{20)~23)}を参照していただきたいが、高温にてイオン電導性を示す酸化物、その他の化合物は次のごとくである。なおカッコ内は主なチャージキャリアである。

(a) 固体酸化物, ZrO₂-CaO, ZrO₂-MgOなど ZrO₂

基固溶体(O²⁻), ThO₂-CaO, ThO₂-Y₂O₃ など ThO₂基固溶体(O²⁻), Al₂O₃(Al³⁺), MgO(Mg²⁺), SiO₂(?), Spinel MgAl₂O₄(?), Forsterite Mg₂SiO₄(?), Mullite 3Al₂O₃·2SiO₂(?) 稀土属類酸化物たとえば Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃など(?)

(b) 液体酸化物, PbO-SiO₂, PbO-GeO₂, PbO-P₂O₅, PbO-B₂O₃, PbO-SiO₂-GeO₂ (以上すべてPb²⁺), Li₂O-SiO₂(Li⁺), Na₂O-SiO₂(Na⁺), K₂O-SiO₂(K⁺), MgO-SiO₂(Mg²⁺), BaO-SiO₂(Ba²⁺), CaO-SiO₂(Ca²⁺), SrO-SiO₂(Sr²⁺),

(c) その他の化合物, Na₂S, Na₂S-NaCl(以上Na⁺), SrS, SrS-Ce₂S₃(Sr²⁺), CaS と CaS-Ce₂S₃(?), Li₃N(?), Li₂C₂(?), LiH(?), CaF₂(F⁻), MgF₂(F⁻), BaCl₂(Cl⁻), 液体ハロゲン化物, NaCl(Na⁺, Cl⁻), CaCl₂(Ca²⁺, Cl⁻), BaCl₂(Cl⁻, Ba²⁺), 3NaF·AlF₃(Na⁺), KCl-MgCl₂(K⁺, Cl⁻), KCl-PbCl(K⁺, Cl⁻).

2.4 イオン電導性を示す固体および液体酸化物における Nernst-Einstein の式の適用法

イオンを含む物体中の電圧勾配があると、イオン粒子1ヶに作用する x 方向の力 f_x は

$$f_x = -Ze \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (2-13)$$

Zはイオンの電価である。絶対易動度 (Absolute mobility) は粒子に単位力が作用している場合の粒子の運動速度であると定義されるので、イオン粒子の速度 v_x は

$$v_x (\text{cm/sec}) = B_i f_x = -B_i \cdot Ze \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \dots \dots (2-15)$$

電流 j_i は $n_i \cdot Ze \cdot v_x$ であるので(2-1)式(2-3)式より

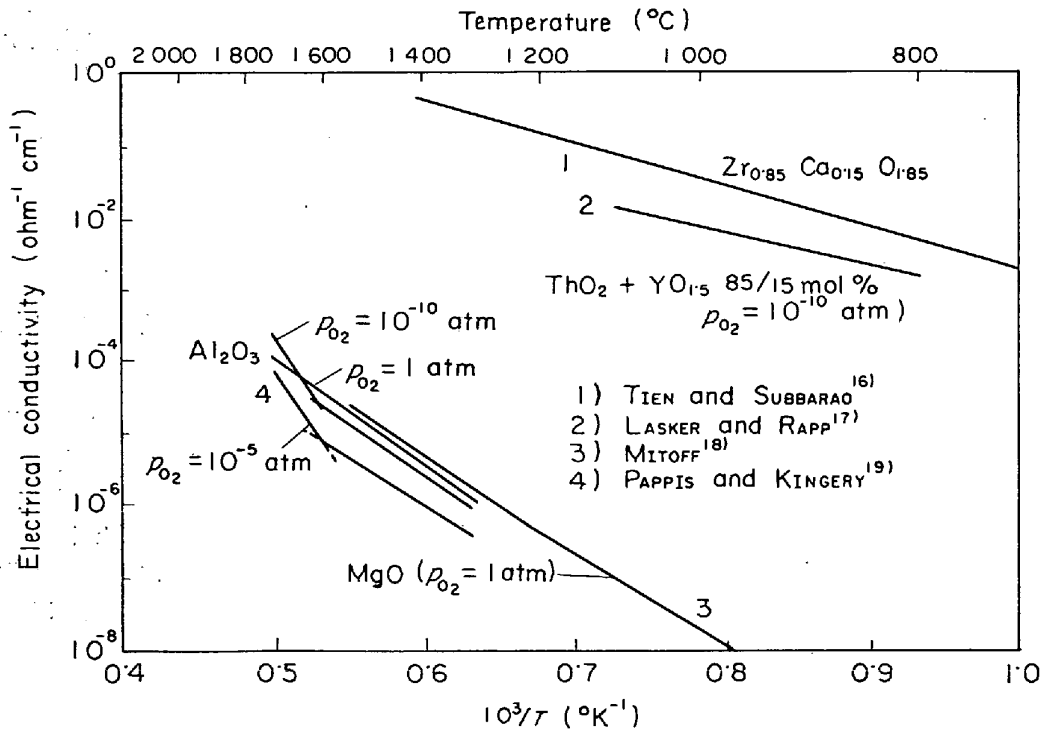


図 3 酸化物電解質の電導度

次の関係が導かれ、(2-4)式はその結果として得られる。

$$\mu_2(\text{cm}^2/\text{sec}\cdot V) = ZeB_i \dots\dots\dots (2-16)$$

さて、一方化学ポテンシャル勾配のある場合の粒子に作用する力を考えてみよう。

今 dx きよりの間で、 i 成分のモル当たりのギブス自由エネルギーが $d\bar{F}_i$ だけ変化したとすると、 $d\bar{F}_i$ は力 f_x に対して i 成分を 1 モル、 dx きよりだけ移動せしめたときの仕事のエネルギーに等しい。すなわち、

$$d\bar{F}_i = -N_0 f_x dx (\text{等温等圧下で}) \dots\dots\dots (2-17)$$

ここで \bar{F}_i は i 成分の部分モル自由エネルギー、 N_0 はアボガドロ数である。ゆえに粒子 1 ケ 1 ケに作用している力 f_x は、

$$f_x = -\frac{1}{N_0} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (2-18)$$

故に化学ポテンシャル勾配のある場合の粒子の移動速度は

$$v_x (\text{cm/sec}) = B_i f_x = -\frac{B_i}{N_0} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial x} \right) \dots\dots (2-19)$$

熱力学によると部分モル自由エネルギーは

$$\bar{F}_i = F_i^0 + RT \ln a_i$$

「もし活量 a_i が濃度 n_i に比例する場合には」

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial x} \right) = RT \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial x} \right) = \frac{RT}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (2-20)$$

この関係は上記の条件下においてのみ成立することに注意すべきである。この関係を (2-18) 式に代入すると $R = N_0 k$ より、

$$v_x = -kTB_i \frac{1}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (2-21)$$

1 秒間に、 x 方向に直角な面 1 cm^2 を横切る粒子の数は $n_i \times v_x$ であり、また、Fick の第 1 法則によると $-D_i (\partial n_i / \partial x)$ であるので、

$$n_i v_x = kTB_i - \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) = -D_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (2-22)$$

ゆえに有名なアインシュタインの関係式

$$kTB_i = D_i \dots\dots\dots (2-23)$$

が得られる。くどいがこれは a_i が n_i に比例する場合のみ成立する。(2-22)式と(2-15)式より

$$\mu_i = \frac{ZeD_i}{kT} \dots\dots\dots (2-24)$$

(2-3) 式より

$$\sigma_i = n_i (Ze)^2 \frac{D_i}{kT} \dots\dots\dots (2-25)$$

なる Nernst-Einstein の関係式が得られる。もし放射性同位元素が空孔機構で拡散する場合は、連続するジャンプ方向にある相関関係があるので²⁴⁾、correlation factor f を入れなければならない。

$$\sigma_{\text{total}} = n_i (Ze)^2 \frac{D_{\text{tracer}}}{kT f t_i} \dots\dots\dots (2-26)$$

ここで t_i は i 成分イオンの輪率である。この(2-26)式が固体や液体酸化物中で、どの程度げんみつに成立して

いるか従来の発表論文を読んで検討してみよう。まず固体 NaCl や NaBr については $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$, $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で、実測の D_{Na^+} と(2-26)式を用いて電導度より計算した D_{Na^+} は非常によく一致していることがわかつている²⁵⁾。

ZrO₂-15 mol% CaO 中の O²⁻ 自己拡散係数の実測値と電導度よりの計算値もかなりよい一致を示している¹⁴⁾。しかし計算において correlation factor f が無視されているが、 $f = 0.655$ (立方晶の値)²⁶⁾ を無視しないで計算するとともに一致が得られる。一方、液体酸化物や液体ハロゲン化合物について、実測されたイオンのトレーサー拡散係数(= $f \times$ 自己拡散係数)と電気伝導度の実測値より(2-26)式にしたがって計算した拡散係数を比較したのが表 1 である。

表中にて、計算値と実測値の不一致を相対誤差として示すと大体 -80% から $+40\%$ になる。この大きな誤差の原因を検討すると以下のごとくなる。(a) correlation factor: 液体酸化物の構造を空孔濃度の非常に大きな closed packing structure と考えると f は 0.7 くらいになる²⁶⁾。(b) 電導度の測定には金属とイオン電導体の間の界面抵抗が実測誤差として存在するので(詳しくは次項にて) $\pm 25\%$ 位の相対誤差が考えられる。(c) イオンの輪率は文献 1)~6) の液体酸化物の電解実験とヒットルフ輪率測定¹⁾²⁾よりカチオンの輪率はほぼ 1.0 で、相対誤差は -5% 以上はないと考えられる。(d) n_i の誤差は密度の測定の誤差にもとづくが $\pm 10\%$ と仮定する。(e) 温度の測定誤差は $\pm 0.3\%$ と仮定する。以上より次のごとく相対誤差を計算すると、

$$dD_{\text{tr}} = \left(\frac{\partial D_{\text{tr}}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial D_{\text{tr}}}{\partial \sigma} \right) d\sigma + \left(\frac{\partial D_{\text{tr}}}{\partial f} \right) df + \left(\frac{\partial D_{\text{tr}}}{\partial t_i} \right) dt_i + \left(\frac{\partial D_{\text{tr}}}{\partial n_i} \right) dn_i \dots\dots\dots (2-27)$$

ゆえに、

$$\frac{\Delta D_{\text{tr}}}{D_{\text{tr}}} = (\pm 0.3\%) + (\pm 25\%) + (-30\%) + (\pm 10\%) = +35.3, -75.3\%$$

この概算結果は、表 1 に示した計算による拡散係数は真の値より約 75% 大きいか、 35% 小さいかということの意味している。また、一方放射性同位元素による拡散係数の実測の誤差は SAITO and MARUYA³²⁾, NIWA³³⁾, TOWERS, PARIS, and CHIPMAN³⁴⁾ の Ca²⁺ の拡散係数を比較してみることにより約 $\pm 20\%$ とわかる。結論として、Nernst-Einstein の式は理論的には液体酸化物中でも適用されるが、その場合の誤差は大きく、表 1 の定義にしたがう相対誤差は約 -80% から $+40\%$ になるであろう。誤差の大きな原因は correlation factor の見積りと、電導度の実測の場合の誤差が考えられる。なお活性化エネルギーを比較すると、自己拡散と電導において比較的よい一致を示すことが多い。

表 1 トレーサー法による拡散係数の実測値とネルンスト・アインシュタインの式より計算した拡散係数の比較

拡散する物質	実測された拡散係数	計算によつて求めた拡散係数	相対誤差*	温度	研究された液体成分
Na ⁺ ($t_{Na^+}=1.0$ 文献 ²⁷⁾)	2.8×10^{-5} cm ² /sec 4.4×10^{-5} " 0.48×10^{-5} " 1.14×10^{-5} "	6.7×10^{-5} cm ² /sec 9.5×10^{-5} " 1.74×10^{-5} " 2.80×10^{-5} "	-57% -54% -72% -59%	1300°C 1300°C 900°C 900°C	24wt% Na ₂ O-SiO ₂ 34wt% Na ₂ O-SiO ₂ 24wt% Na ₂ O-SiO ₂ 34wt% Na ₂ O-SiO ₂
Fe ²⁺ ($t_{Fe^{2+}}=0.9$) 文献 ²⁸⁾	7.9×10^{-5} 文献 ²⁸⁾	5.8×10^{-5} 文献 ²⁹⁾	+36%	1250°C	SiO ₂ Satd.-Fe ₂ O
Ca ²⁺ ($t_{Ca^{2+}}=1.0$) 文献 ³⁰⁾	1.3×10^{-6} 文献 ³⁰⁾	1.9×10^{-6} 文献 ³⁰⁾	+31%	1450°C	40% CaO-20% Al ₂ O ₃ - 40% SiO ₂
Na ⁺ and Cl ⁻ 文献 ³¹⁾	(D ₊ +D ₋) 1.63×10^{-4} 2.47×10^{-4}	1.39×10^{-4} 1.82×10^{-4}	+17% +36%	838°C 977°C	Pure NaCl Pure NaCl
Rb ⁺ and Cl ⁻ 文献 ³¹⁾	(D ₊ +D ₋) 0.88×10^{-4} 1.46×10^{-4}	0.88×10^{-4} 1.46×10^{-4}	+17% +25%	737 890	Pure RbCl Pure RbCl

* 相対誤差=[(D measured)-D (calculated)]/D(calculated).

練習問題(5) 24wt% Na₂O-76wt% SiO₂ 二元系液体中の Na⁺ のトレーサー拡散係数は次のごとく測定されている²⁷⁾.

$$D_{Na^+} = (4.67 \pm 0.72) \times 10^{-5} \exp(-16100 \pm 650/RT)$$

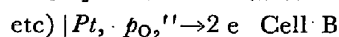
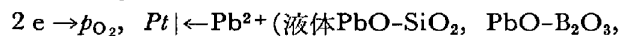
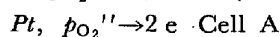
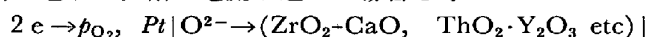
この液体の密度は 1400°C で 2.225g/cm³ で熱膨張係数は $1.0 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である³²⁾. この液体の電導度を示す式を求めよ. また, 1400°C, 1500°C における電導度を求めよ. ただし, $k=1.38 \times 10^{-23}$ V.A. sec/dgdegree あるいは $k=1.38 \times 10^{-16}$ ergs/degree.

2.5 酸化物と金属の界面における分極抵抗

酸化物のイオン電導度測定の場合に常に問題になるのが界面分極抵抗である. またこの現象はメタル-スラグ間の物質移動抵抗にも関係するので重要である.

(a) 直流分極

説明の簡便化のため次のような電池を組んで矢印の方向に電子を供給し電流を通じた場合を考える.



左側の Pt/oxide 界面のみ考えると, Cell A では, i) メタル中の O₂ が界面に拡散する (ii) $2e + O \rightarrow O^{2-}$ なる電荷移動反応 (iii) O²⁻ イオンの電界質中の移動という反応がおこる.

この三段階のうち (i) の拡散が全反応を律速しているということが, 固体と液体銅, 液体銀, 液体鉄などについて実験的に証明されている¹⁶⁰⁾¹⁷⁰⁾¹⁷²⁾¹⁷⁷⁾ ゆえに金属界面の p_{O_2} ははじめの平衡分圧より左側界面では減少し, 右側界面では増加し, いわゆる逆起電力を生じ界面分極抵抗となる.

Cell B では上記の方向に電子を供給すると左側界面では, (i) $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^*$ (界面に吸着), Pb^* (吸着原子) + O₂ → $Pb^{2+} + O^{2-}$, 正味反応として $O + 2e \rightarrow O^{2-}$ なる電極界面反応 (ii) 液体電界質中の Pb^{2+} の移動 (iii) 酸素の金属中の拡散, の三段階の反応が進行する. Cell B では Pb^{2+} が移動するが Cell A では O^{2-} が移動する. しかし正味の電極反応は高温で $Pb^* + O \rightarrow Pb^{2+} + O^{2-}$ なる反応が十分速いかぎりにおいて両者はまったく同一になる. Cell A と Cell B の平衡起電力は p_{O_2}' と p_{O_2}'' が両者の電池において等しい場合には同じになることが実験的に証明されている⁷⁹⁾¹¹³⁾ ゆえに液体酸化物でも (iii) の拡散律速を仮定しても大きな誤りはない. しかし液体酸化物では固体酸化物より酸素の透過速度が大であるので (iii) はむしろ液体酸化物中の酸素の拡散とおきかえるべきかもしれない. ここで二つの点を注意していただきたい. (1) 高温の電池では界面におけるローカル平衡がなりたちやすいので, カチオン電導体でもアニオン電導体でも同一の起電力を示す. (2) 電界質中のイオンの移動は電圧勾配によつて加速されているので律速段階にはならない.

界面分極抵抗は時間の経過とともに増加するであろうことは想像にかたくない. Cell A, Cell B に外部よりかける電圧を一定にした場合には (Potentiostatic には) Fick の第2法則を半無限大拡散体として解くことによつて界面抵抗は時間の平方根に比例し増加し, メタル中 (あるいは液体酸化物中) の酸素の拡散係数の平方根に比例して小さくなるのがわかる²¹⁾.

(b) 交流分極

交流1サイクルをかけたときの界面反応の律速段階をメタル中の酸素の拡散と仮定してみよう. そうするとメ

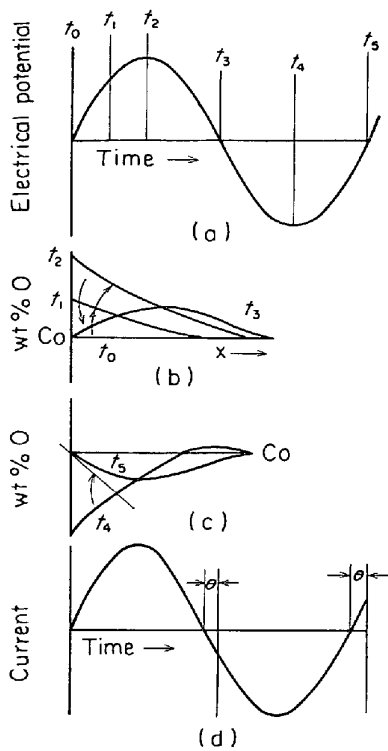


図4 交流(a)を印加したときの金属中酸素濃度分布((b)と(c))の変化の概略図。(d)は $x = 0$ における酸素の濃度勾配より推定した電流の経時変化を示す。

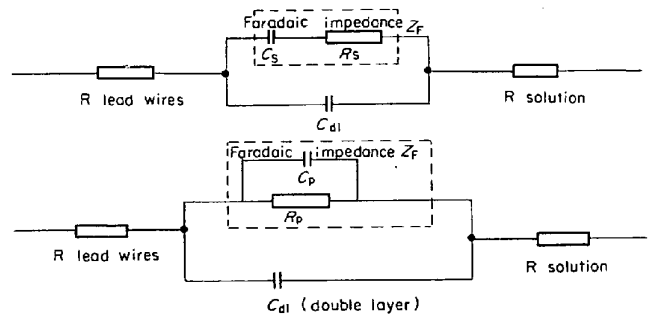
タル中に O の濃度分布の時間による変化がおきる。

図4は1サイクルの交流電圧(a)をかけたときのいろいろな時間 t_1, t_2, \dots, t_5 におけるメタル中の wt% O の濃度分布を示している。 $x = 0$ における勾配は $O^2- = 2e + O$ なる反応の速度と比例するので、電流はこの勾配に比例する。ゆえに $x = 0$ の wt% O の勾配より電流を定性的によみとつて描いたものが(d)図である。電圧のサイクル(a)と電流のサイクル(d)を比較すると電流の最大の電圧のそれより相 θ だけはやくあらわれることがわかる。

さて交流理論は「電流の最大が電圧の最大よりさきにあらわれる場合は回路は1つのコンデンサーと1つの抵抗によつて示すことができる」ということをつけている*。(脚注)

ゆえに上記のような拡散律速で、濃度分極がおきる場合には1ケの抵抗と1ケのコンデンサーで、酸化物/金属の界面抵抗(交流の場合は impedance とよぶ)を示すことができる。

i) 電圧と電流の最大が一致しているときは回路は抵抗のみよりなっている。電圧の最大が電流の最大よりはやくあらわれるとき回路は1ケの抵抗とコイルにより示される。
 ii) キャパシティブ・リアクタンス $X_C = \frac{1}{\omega C}$ (ohms) or $= \frac{2}{2\pi f C}$ (ohms) ここで C はファラッドで示す容量, ω は角周波数, f は周波数である。
 iii) インダクティブ・リアクタンス $X_L = 2\pi f L$ ここで L はヘンリーで示したインダクタンスである。



$$Z_f = \sqrt{R_s^2 + \frac{1}{W^2 C_s^2}} \quad (\text{Faradaic impedance})$$

$$C_s = C_p \left(1 + \frac{1}{W^2 C_p^2 R_p^2}\right) \quad R_s = \frac{1}{(1 + W^2 C_p^2 R_p^2)}$$

$$C_p = C_s \left[\frac{1}{(1 + W^2 C_s^2 R_s^2)}\right] \quad R_p = R_s \left(1 + \frac{1}{W^2 C_s^2 R_s^2}\right)$$

図5 酸化物の電導度測定の場合の二つの等価回路

図5の破線でかこんだ部分がこの回路を示し、これは普通 Faradaic impedance とよばれる。また、拡散律速の場合は Diffusion impedance ともいわれる。図の上は C_s と R_s を直列にしたもの、下は並列にしたものであるが、どちらも図4の wt% O の濃度分布変化を満足に説明しているかぎりにおいては、いずれでもよい。図5はそのほかに界面二重層容量、酸化物自体の抵抗、導線の抵抗をあわせて示している。余談ながら界面における発熱量は抵抗成分 R_s (or R_p) によるジュール熱に等しい。

さて、界面の拡散インピーダンスは Fick の第2法則をとくことによつて得られる。この解法は前世紀末に Warburg³⁹⁾によつてなされた(少しおくれて Kruger⁴⁰⁾によつても)。Fick の第2法則の解を得るための初期条件と境界条件は次のとおりである。

初期条件, $t = 0, x \geq 0$ で $C = C_0$

境界条件, $I \sin \omega t = 2N_0 e D_0 \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$
 $t > 0, x = \infty$ で $C = C_0$

R_s, C_s に対する解は

$$R_s = \frac{RT}{4(N_0 e)^2 A C_0} \left(\frac{1}{2D_0 \omega}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2-28)$$

$$C_s = \frac{4(N_0 e)^2 A C_0}{RT} \left(\frac{2D_0}{\omega}\right) \dots \dots \dots (2-29)$$

ここで ω は角周波数, C_0 メタル中にはじめの wt% O , N_0 はアボガドロ数, A は界面積, e はユニットチャージ, R はガス恒数である。ゆえに界面の拡散インピーダンス Z_d は上2式より,

$$Z_d = \sqrt{R_s^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2}} = \frac{RT}{4(N_0 e)^2 A C_0} \left(\frac{1}{D_0 \omega}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2-30)$$

となる。すなわち酸化物と金属の間の拡散分極によるインピーダンス Z_d は交流の周波数の平方根に逆比例している。また抵抗成分も $1/\sqrt{\omega}$ に比例している。ゆえに $\omega \rightarrow 0$ ということは直流に近づくということであり、直

流の場合の拡散律速による濃度分極抵抗と現象的に、連続的につながる。

拡散インピーダンスが界面インピーダンスのすべてを構成している場合には R_s と $1/\omega C_s$ はともに同じ勾配で $1/\sqrt{\omega}$ に比例しなければならない。実験的には液体 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ の金属電極界面における $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$ 反応の場合と、液体 LiCl-KCl と金属界面における $\text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + e$ 反応の場合に上記の直線関係が満足している⁴¹⁾。また定性的ではあるが、 $\text{N}_2, \text{Pt/ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 界面にて拡散インピーダンスを $1/\sqrt{\omega}$ の関数として示している報告もある⁴²⁾。

酸化物と金属の界面における交流抵抗インピーダンスのほかに $\text{O}^{2-} = \text{O}^*(\text{吸着}) + 2e$ なる charge transfer のインピーダンス、とその前後の化学反応のインピーダンスがある。それらの導出は Vetter によるモノグラフ⁴³⁾ によると次のごとくなる。

$$\text{Charge transfer resistance} = \frac{RT}{A2eN_o i_o} \dots\dots (2-31)$$

ここで i_o は $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{O}^* + 2e$ の交換電流密度
reaction impedance の R_r and C_r ,

$$R_r = \frac{RT}{4(N_o e)^2} \cdot \frac{1}{C_o k_r} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{k_r}\right)^2} \dots\dots (2-32)$$

$$\frac{1}{\omega C_r} = \frac{RT}{4(N_o e)^2} \cdot \frac{1}{C_o^* k_r} \cdot \frac{\frac{\omega}{k_r}}{1 + \left(\frac{\omega}{k_r}\right)^2} \dots\dots (2-33)$$

ここで C_o はメタル中の wt% O C_o^* は吸着酸素の界面濃度である。図6はこれら三つの抵抗成分と容量成分と周波数の関係を(2-28)~(2-33)にしたがって示したものである。いずれも図5の直列回路の場合であり、並列の場合については文献⁴³⁾を参照されたい。以上の式より予測されることは、直流分極での拡散律速は低周波交流分極でも律速段階になる可能性は大きい。周波数が大になるにしたがって化学反応インピーダンスがそれにとつてかわり、ついには charge transfer impedance のみになる可能性がある。(ただし Debye-scattering frequency 以下で)。これらの実測上非常に困難な問題は酸化物と金属の界面二重層容量の分離測定の問題にある。以下にこの点にささかの検討を加える。

酸化物と金属の界面構造と二重層容量

界面における原子密度の分布の推定には Gibbs の吸着等温式という熱力学的方法がよく用いられる。すなわち下記のごとき三つの相を考えその間の i 成分の移動を考える。

金属相	界 面 相	液体あるいは固体酸化物
-----	-------------	-------------

第1章でのべた第1法則と第2法則の combined expression をこの界面相に示すと

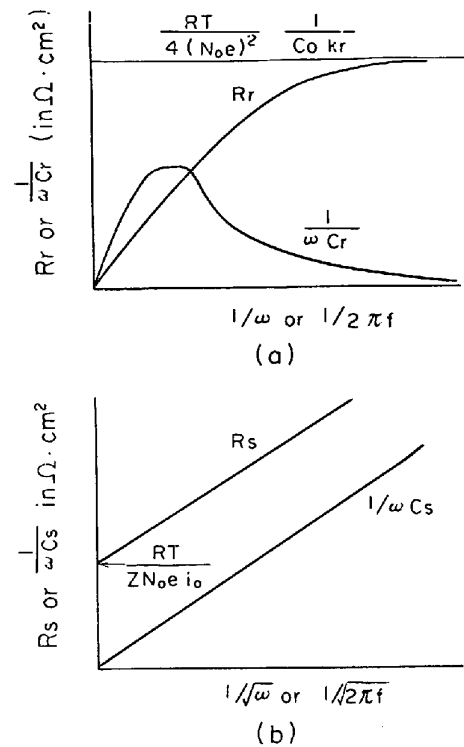


図6 (a) 金属-酸化物界面において化学反応律速の場合の界面インピーダンスの抵抗成分 R_r と容量成分 C_r の周波数依存性
(b) 電荷移動反応と金属中の酸素の拡散が律速する場合の抵抗成分 R_s と容量成分 C_s

$$dF^i = -SdT + Vdp + \gamma dA + \mu_i dn_i \dots\dots (2-34)$$

定温定圧では

$$dF^i = \gamma dA + \mu_i dn_i \dots\dots (2-35)$$

ここで A は界面積、 γ は界面張力、 μ_i は i 成分の化学ポテンシャル、 dn_i は界面相に出入したモル数を示す。一方 F^i の定義の式より

$$F^i = H - TS + \gamma A + \mu_i n_i \dots\dots (2-36)$$

定圧、定温では、 H, TS は一定ゆえに

$$dF^i = \gamma dA + A d\gamma + \mu_i dn_i + n_i d\mu_i \dots\dots (2-37)$$

この(2-37)式から(2-34)式を引算すると

$$n_i d\mu_i + A d\gamma = 0 \dots\dots (2-38)$$

これは界面相に Gibbs-Duhem の式を適用した式にほかならない。 $\frac{n_i}{A} = \Gamma_i$ (mol i / cm^2) で界面濃度を示すと、

$$\Gamma_i = - \frac{d\gamma}{d\mu_i} = - \frac{d\gamma}{RT_d \ln a_2} \dots\dots (2-39)$$

この式によると、ある成分の添加によつて非常に界面張力が下る場合には、その成分は界面に多量吸着していることがわかる。たとえば溶鉄に 1550°C で酸素を微量添加すると表面張力が非常に下る。 γ と $\log[\text{wt}\% \text{O}]$ の関係図より、 O が約 $0.01\text{wt}\%$ 以上入ると、酸素の表面濃度は 1.05×10^{15} 原子/ cm^2 となることがわかっている。また S についても同様のことがわかっている。(くわしくは文献21))

また、液体鉄と液体スラグの間の界面張力は、鉄中に酸素や硫黄の添加、あるいはスラグ中に FeO や MnO の添加によつて非常に減少することが測定されている^{46)~49)}。ゆえに金属と酸化物の界面には酸素原子が多量に存在していると考えざるを得ない。すなわち金属側が+に帯電し、吸着酸素が-に帯電した電氣的二重層を構成している。しかしこの二重層は電圧を印加すると容易に O²⁻ イオンや O* が透過するので、あたかも漏洩の非常に大きなコンデンサーのごときのものである。この事実のゆえに金属と酸化物の高温における二重層容量の測定が非常に困難である。

練習問題(6) 1560°Cで CaO 約 50%, SiO₂ 約 30% のスラグに Fe_xO を次のごとく添加したときの溶鉄との界面張力がカッコの中のごとく変化した⁴⁹⁾。スラグの残りの成分は MgO である。

Fe_xO 1.33% (1060 dynes/cm), 4.6% (860), 7.1 (750), 9.5 (710), 14.1 (620), 15.1% (590) [Fe_xO とは FeO wt% + Fe₂O₃ wt% を意味する]

このデータより界面における酸素の吸着量を計算するにはどんな熱力学的データを必要とするか? またその計算法を示し吸着量を求めよ。

2.6 酸化物の電導機構解明のための実験的方法

この方法を簡単に示す。(i)酸化物の電導度をいろいろの p_{O₂} や T の下で測定する。(式(2-11)参照)(ii)その酸化物を電解質にして電池を組んで起電力を測定する。(iii)酸化物の電解実験を行なう。(iv)Blocking electrode methods⁵⁰⁾⁵¹⁾, 方法はたとえば

Pt, Ni, NiO | ZrO₂·CaO | (酸素をまったく絶対に溶解しない)金属, (まったくの真空)

なる電池に電流を通じ、定常状態になつたなら、その電流は ZrO₂·CaO 中の微小な電子電導にのみよつてゐる。練習問題(7) 高温で Blocking electrode があまり利用されない理由を討論せよ。

3. 固体および液体酸化物電解質を用いた電池の平衡起電力

3.1 正味電池反応と起電力および C. WAGNER の一般式

電池を一つの熱力学的系と考えると、電流が流れることは系が外界になした仕事であり、その場合の系内部での物質移動と化学反応がわかれば、起電力とこの正味反応の ΔF が関連づけられる。すなわち、第1, 第2法則より

$$dF = VdP - SdT - Qd\phi \dots (3-1)$$

ここで Q は電気量, φ は電気ポテンシャル。等温, 等圧で 1 モル移動すると,

$$\Delta F = -ZF^{\circ}\Delta\phi \quad (F^{\circ} \text{は Faraday constant}) \dots (3-2)$$

ゆえに、微小電流が流れた場合の正味の反応がわかれば

その反応の ΔF より起電力は予測される。

一方 C. WAGNER⁵²⁾は金属と電解質界面に local 平衡が成立している場合は

$$E = \frac{1}{4F^{\circ}} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} d\mu_{O_2} \dots (3-3)$$

のごとく、カチオンとアニオンの相違に関係なく、イオンの total 輪率が酸素の化学ポテンシャル μ_{O₂} の関数としてわかっている場合には、理論起電力が得られる式を与えた。たとえば σ_{total} が(2-11)式のごとく示されて、かつ [V_{O₂-] が P_{O₂} によらない場合は(3-3)式を積分して⁵³⁾⁵⁴⁾}

$$E = \frac{RT}{F^{\circ}} \left[\ln \frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}} + \ln \frac{P_{\oplus}^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}}{P_{\oplus}^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}} \right] \dots (3-4)$$

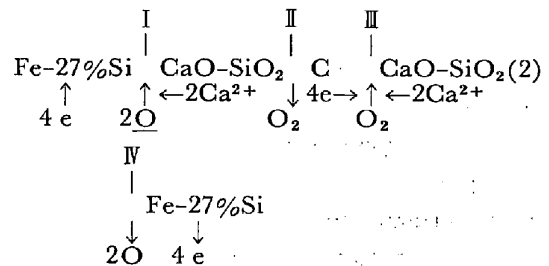
が得られる。ここで P_{O₂'}, P_{O₂''} は両極における酸素分圧, P_⊖ は自由電子電導度が、また P_⊕ は正孔電導度がそれぞれイオン電導度と等しくなる酸素分圧を示している。

練習問題(8) (3-4)式を用いて次のいろいろな場合起電力 E はどのようになるかを示せ。

- (a) P_{O₂''} > P_{O₂'} > P_⊕ > P_⊖,
- (b) P_⊕ > P_{O₂''} > P_{O₂'} > P_⊖
- (c) P_⊕ > P_{O₂'} > P_⊖ > P_{O₂''}
- (d) P_{O₂''} > P_⊕ > P_{O₂'} > P_⊖

3.2 なぜ高温ではカチオン電導体あるいはアニオン電導体でも同一の起電力を示すか?

この問題は 2.5 の項ですでにのべたが、ここで三本木, 大森の電池⁵⁵⁾を例にとつてもう一度考えてみよう。



この電池に上記のごとく、左極に電子を供給すると、上記のごとき物質移動がおきると考えられる。この電池はグラファイト(c)を増にして二つの電池を直列につないだものである。I, II, III, IV の 4 つの界面でローカル平衡が成立しているかぎり、イオンの輪率は 1.0 と考えられるので起電力 E は(3-3)式より

$$E = \frac{1}{4F^{\circ}} \int_{\mu^I_{O_2}}^{\mu^{II}_{O_2}} t_{Ca^{2+}} d\mu_{O_2} + \frac{1}{4F^{\circ}} \int_{\mu^{III}_{O_2}}^{\mu^{IV}_{O_2}} t_{Ca^{2+}} d\mu_{O_2} \dots (3-5)$$

ここでもし、μ^I_{O₂} = μ^{III}_{O₂} という仮定が成立すれば

$$E = \frac{RT}{4F^{\circ}} \ln \frac{P_{O_2}(\text{at IV})}{P_{O_2}(\text{at I})} \dots (3-6)$$

のごとく示されるので、酸素濃淡電池と呼んでもよい。界面におけるローカル平衡を仮定すると

Si (in Fe-Si) + O₂(g) = SiO₂ (in CaO-SiO₂ melt) が平衡にある。ゆえに $K = a_{Si} \cdot P_{O_2} / a_{SiO_2}$ の関係より、もし上記のごとく Fe-Si の組成が両極で等しい場合には

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{SiO_2}(CaO-SiO_2(2))}{a_{SiO_2}(CaO-SiO_2(1))} \left(= \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{at II})}{P_{O_2}(\text{at I})} \right) \dots\dots\dots (3-7)$$

となる。しかし、CaO-SiO₂ と C が接触すれば熱力学的には SiC あるいは Si ができなければならないので、CaO-SiO₂|SiC|C という三相が存在する。SiC は電子電導体であるので半分の電池の起電力は SiC と CaO-SiO₂ 界面の P_{O₂} できまる。すなわち SiC + 3CO₂ = SiO₂ (in CaO-SiO₂) + 4CO の界面平衡が成立しているとする、左右のスラグ中の SiO₂ の活量が異なるので、界面 II と III の P_{O₂} は等しくなくなる。上記の電池は熱力学的には (3-7) 式を満足しないはずであるが測定結果は、(3-7) 式をよく満足している。これは、現実には C の表面を均一に SiC がおおつていず、界面 II と III は固体グラファイトの CO₂ + C = 2CO 反応平衡による酸素分圧になつていたためと推定される。

3.3 酸化物の標準分解電圧の定義と、なぜこれが高温で測定困難であるか？

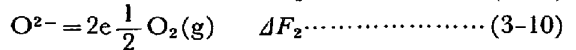
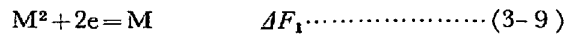
酸化物の標準分解電圧を E⁰_{M/MO} で示すと次のごとく定義される。

$$E^0_{M/MO} = - \frac{1}{2F} \Delta F_f^0 \dots\dots\dots (3-8)$$

ここで ΔF_f⁰ は O₂ ガス 1/2 モルあたりの MO の標準生成自由エネルギーである。もし酸化物がイオン電導体であれば、完全なブロッキング電極を二本、酸化物に接触させ、電圧を除々に上げていくと、(3-8) で示す分解電圧以上ではじめて電流が流れはじめるはずである。このような電圧-電流曲線がなぜこれに分解電圧が測定されないのであろうか？この点が水溶液の電気化学と高温の電気化学の現象的な相違である。すなわち高温では酸素のブロッキング電極を得ることが非常に困難なため分解電圧が電流-電圧曲線から決定できにくいのである。高温における酸化物の熱力学的性質は過去において電圧-電流曲線からきめられたためしのないことは上記の理由に他ならない。ゆえに分解電圧のごとき量を定義することは高温電気化学の進歩にはあまり寄与しない。同様のことが単極電位についてもいえる。

Convention⁵⁶⁾⁵⁷⁾ [O²⁻ (in pure oxide) = 2e⁻ 1/2 O₂ (g, pure, 1 atm) の酸素電極の単極電位は温度によらず零である] この非現実的約束を用いると次のごとく単極電位が定義される。

(a) 純粋な金属酸化物 MO, M²⁺ + O²⁻ = M + 1/2 O₂(g), ΔF_f なる反応を二つの反応に分けると、



ここで ΔF_f = ΔF₁ + ΔF₂, a_{MO} ≡ a_{M²⁺} · a_{O²⁻}

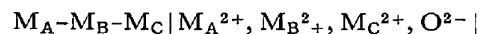
もし上記の二つの反応が二つの電極で別々におきるとすると、その単極電位はそれぞれ、

$$E_{M^{2+}/M} = E^0_{M^{2+}/M} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_M}{a_{M^{2+}}} \dots\dots\dots (3-11)$$

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^0_{O^{2-}/O_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}}} \dots\dots\dots (3-12)$$

上記の non-physical convention にしたがうと E⁰_{O²⁻/O₂} ≡ 0 である。この場合は E⁰_{M²⁺/M} は上記の標準分解電圧と同一になる。

(b) 多元系液体酸化物 M_AO-M_BO-M_CO イオン電導体の場合下記の電池の起電力 E は二つの単極電位の和になる。



Pt, pure O₂ 1 atm

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{at Pt})}{P_{O_2}(\text{at } M_A-M_B-M_C)} = E_{O^{2-}/O_2} + E_{M^{2+}/M} \dots\dots\dots (3-13)$$

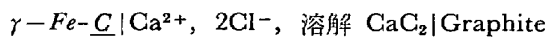
ゆえに

$$E = E^*_{O^{2-}/O_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}}} + E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{M_A}}{a_{M_A^{2+}}} \dots\dots\dots (3-14)$$

ここで E_{M_A²⁺/M_A} = E_{M_B²⁺/M_B} = E_{M_C²⁺/M_C} E* と E⁰ は単一の標準状態を用いるために純粋な酸化物の場合の E⁰ の項を補正したある常数である。酸化物中の O²⁻ イオンの活量を測定する実験的試みがないわけではないが^{58)~60)}、明確な結果が得られていない。

単極電位が実測容易であれば上記のごとき Convention や定義がこの分野の発達に必要であるが、必ずしもそうではない。

練習問題(9) 界面にて CaCl₂ (液体) + 2C = CaC₂ (CaCl₂中に溶解) + Cl₂(g) なるローカル平衡が成立していると仮定すると次の電池⁶¹⁾の起電力はどんな正味反応の ΔF を示しているか？



なお、Ca²⁺ と Cl⁻ の輸率はそれぞれ 0.42 と 0.58 である。

3.4 高温熱力学研究への電池の応用

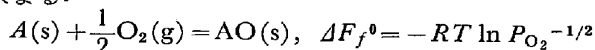
酸化物がイオン電導性であるかぎり、カチオン電導体、あるいはアニオン電導体、あるいは固体や液体にかかわらず電解質に用いると、その電池の平衡起電力は両極の酸素分圧の差によつてきまることは上記でしばしば述べた。

ゆえに一方の極の P_{O₂} が既知である場合には、測定起電力と温度より他方の極の酸素分圧は (3-4) 式より計算できる。

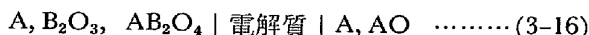
i) 各種二元系、三元系酸化物の標準生成自由エネルギーの測定

A, AO粉末混合体 | イオン電導性酸化物 | 基準極 (P_{O_2} は既知)

なる電池の EMF より左極の平衡 $P_{O_2}^e$ を求め、次式に代入すると AO なる酸化物の標準生成自由エネルギーが求まる。

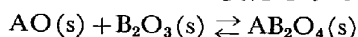


同様のことは

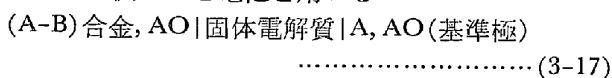


なる電池の場合にも適用され、EMF より AB_2O_4 の生成自由エネルギーがわかる。この方法で実測された系は次のごとくである。NiO^{(62)~(36)}, Cu₂O^{(67)~(74) (63) (64) (66)}, MnO^{(75) (76) (62)}, SnO^{(77) (78) (63)}, PbO^{(77) (63) (79)}, MoO₂⁽⁶⁵⁾, CoO^{(64) (80) (81)}, Cr₂O₃⁽⁸¹⁾, WO₂, WO₂₋₇₂, WO₂₋₉₀, および WO₃^{(82)~(35) (73)}, ZnO⁽⁸⁶⁾, NbO, NbO₂, および Nb₂O₅^{(87)~(89)}。また、三元系固体酸化物については、NiAl₂O₄, MgFe₂O₄, NiFe₂O₄, NiCr₂O₄, CoAl₂O₄, MgCr₂O₄, FeCr₂O₄, CuCr₂O₄, CoCr₂O₄, その他などについての報告がある^{(90)~(95) (81)}。

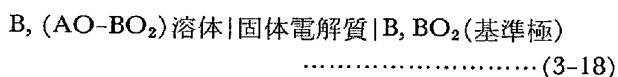
練習問題(10) (3-16)式で示した電池の起電力は次の反応の標準自由エネルギー変化を与えることを説明せよ。



(ii) 合金中および多元系酸化物中の活量の測定
測定には次のごとく電池を用いる。



$$E = \frac{RT}{2F^0} \ln a_A (\text{純 A が標準状態}) \dots\dots\dots (3-17)'$$



$$E = \frac{RT}{4F} \ln a_{BO_2} (\text{純 BO}_2 \text{ が標準状態}) \dots\dots\dots (3-18)'$$

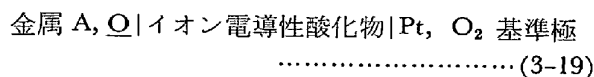
測定上の必要条件は $-\Delta F_f^0$ of electrolyte $\gg -\Delta F_f^0$ of AO $\gg -\Delta F_f^0$ of BO₂ という関係である。また合金は常に酸素で飽和しているのだから、純粋な二元あるいは三元合金中の活量とは厳密には多少の差があるかもしれないが、一般には無視されうる。研究された系は次のごとくである。Fe-Au⁽¹⁰⁰⁾, Fe-Pd⁽¹⁰⁰⁾, Fe-Pt⁽¹⁰⁰⁾, Fe-Ni⁽¹⁰¹⁾, Co-Pd⁽¹⁰²⁾, Pt-Ni⁽¹⁰²⁾, Pd-Ni^{(102) (103)}, Au-Ni⁽¹⁰⁴⁾, Sn-Fe⁽¹⁰⁵⁾, Ta-W, Ta-Mo, Nb-Mo⁽¹⁰⁶⁾, (以上固体) Sb-Pb⁽¹⁰⁷⁾, Fe-Cr⁽¹⁰⁸⁾, Cu-Zn⁽¹⁰⁹⁾, Ni-Pb⁽¹¹⁰⁾ (以上液体合金) SnO-SiO₂^{(112)~(116)} (以上液体), Fe₃O₄-CoFe₂O₄⁽¹¹⁷⁾, Fe₃O₄-MgFe₂O₄⁽¹¹⁸⁾, Fe₃O₄-Mn₃O₄⁽¹¹⁹⁾, NiO-MnO⁽¹²⁰⁾, NiO-MnO⁽¹²¹⁾, FeO-MnO^{(122) (123)}, FeO-MgO⁽¹²²⁾, CoO-MnO⁽¹²⁴⁾, (以上固体)。

練習問題(11) 二元系における Gibbs-Duhem relation は $N_A d\bar{G}_A + N_B d\bar{G}_B = 0$ で示され、 N_A, N_B はモル分率、 \bar{G}_A, \bar{G}_B は部分モル量である。(3-17)' 式で E が示されるとき、 $\ln a_B$ (a_B は B の活量) を E と N_B の関数として示せ。また $RT(\partial \ln a_A / \partial P)_{T, N_B} = \bar{V}_A - V_A^0$ なる

式の値が負になる場合、電池(3-17)の起電力は全圧 P を増加すると、どのように変化するか? ただし \bar{V}_A は A の部分モル体積を意味する。

(iii) 液体金属, 合金中の酸素含有量の測定

次の電池にて金属中の wt%O と平衡 P_{O_2} との関係が既知の場合には EMF より金属中の酸素含有量が計算できる。



$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{基準極})}{P_{O_2}(\text{金属 A})} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{基準極})}{[\text{wt}\%O]^2 K} \dots\dots\dots (3-19)'$$

ただし K は反応 $2O = O_2(g)$ の平衡恒数 $K = P_{O_2} / [\text{wt}\%O]$ 。測定された液体金属と合金は次のごとし。Na-O^{(125)~(127)}, Mn-O⁽⁷⁶⁾, Fe-O^{(138)~(132) (76) (129)}, Fe-O-S⁽¹³³⁾, Fe-O-Si^{(131) (76)}, Fe-O-Mn⁽⁷⁶⁾, Fe-O-V⁽¹³⁴⁾, Fe-O-Cr⁽¹³⁴⁾, Fe-O-Co^{(134) (185)}, Fe-O-Ni^{(134) (135)}, Fe-O-Cu^{(135) (136)}, 溶鋼^{(137~(150) (132) (159)}, Co-O⁽¹⁵¹⁾, Co-O-S⁽¹³³⁾, Co-O-Ni⁽¹³⁵⁾, Ni-O⁽¹⁵¹⁾, Ni-O-S⁽¹³³⁾, Cu-O^{(136) (151)~(155) (145) (146) (68) (71) (72)}, Cu-O-Ag⁽¹⁵⁴⁾, Cu-O-Co⁽¹³⁶⁾, Cu-O-Ni⁽¹³⁶⁾, Ag-O^{(156) (157) (152)}, Sn-O^{(152) (77)}, Pb-O^{(157) (158)}。

(iv) クーロメトリック滴定

一つの電極室を完全に気密にすることができ、その内部での、ある P_{O_2} における酸素量がわかっている場合には、電池に電流を所定量通じることによつて、その電極室内の P_{O_2} と存在酸素量の平衡関係を連続的に測定することができる。

$$n_o = \frac{I \cdot t}{2F^0} \dots\dots\dots (3-20)$$

n_o は酸素の移動量、 I は電流、 t は時間、 F はファラデー常数である。図7は TRETJAKOW and RAPP⁽¹⁶⁵⁾ により用いられた電池であり、図8は SOCKEL and SCHMALZRIED⁽¹⁶⁴⁾ による $\log P_{O_2}$ と $\log A$ (A は Ni_{1-A}O) の関係の測定結果である。クーロメトリーによる金属中

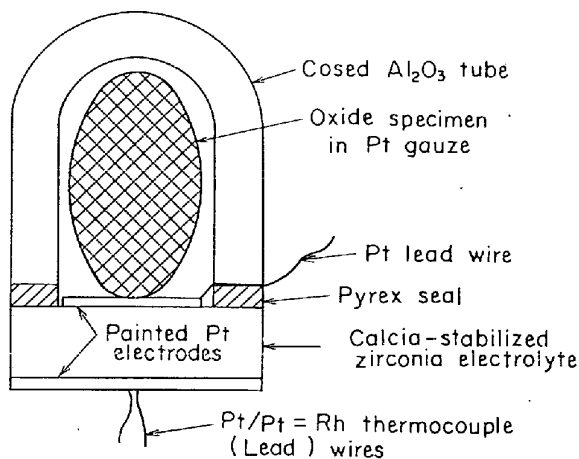


図7 酸化物の非化学量論的組成のクーロン滴定に用いられた密閉式電極室(TRETJAKOW と RAPP⁽¹⁶⁵⁾ による)

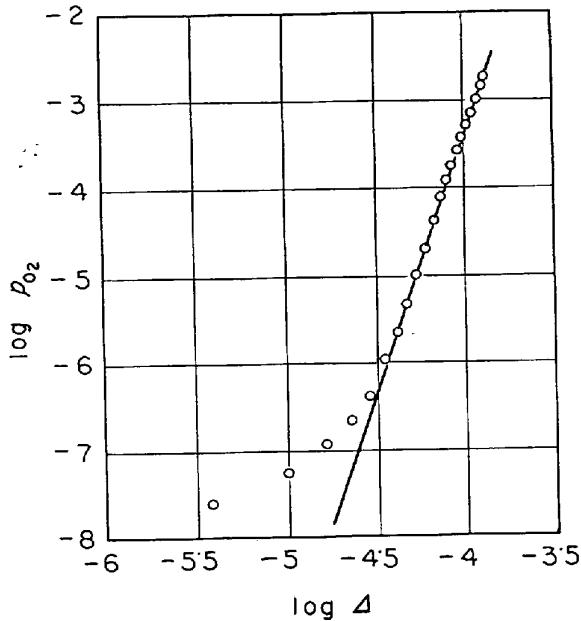


図 8 1200°Cにおける Ni_{1-x}Oの Δ と log P_{O₂} の関係(Ni+NiO平衡では log P_{O₂} = -7.79) (SOCKEL と SCHMALZRIED¹⁶⁴)による).

の wt%O と P_{O₂} の関係, 非化学量論的組成 Δ と P_{O₂} の関係の研究は次のごとくである. 固体 Cu 中の O¹⁶⁰, 液体 Cu 中 O¹⁶¹, Pb(l) 中 O¹⁵⁸, Sn(l) 中の O¹⁶², Fe_{1-x}O₄^{163,164}, Co_{1-x}O¹⁶⁴, Ni_{1-x}O^{164,165}, Fe_{3-x}O₄¹⁶⁴, TiO_{2-x}¹⁶⁶, Nb_{201-x}¹⁶⁶, Co_xFe_{3-x}O₄¹⁶⁴, (Mg, Fe)_{3+x}O₄¹⁶⁷ および Li Fe₃O_{8-x}¹⁶⁵.

練習問題(12) 図7の電極室内気体部分が1200°Cで1 cm³で, Ni_{1-x}O が log P_{O₂} = -6.5 (図8参照)で3g入っていたとした場合, log Δ を -4.5 から -4.0 にするには, 1mA の電流を何秒間通電すればよいか計算せよ.

3.5 高温反応速度の研究への電池の応用

電池の起電力は金属と電解質の接触界面の P_{O₂} によってきまるので, ある化学反応や拡散によって界面の P_{O₂} が時々刻々変化する場合には EMF の経時変化より速度論的な情報を得ることができる. 次に列記せるものは電池の速度論的研究への応用例である. (a) 電圧電流変化(いずれか一方を一定にして)よりの Cu(s) 中の O の拡散係数¹⁶⁰, Ag(s) 中の O の D_O^{168,169,172}, Ag(l) 中の D_O¹⁷⁰, Cu(l) 中の D_O^{170,171} (b) 通電せずに気相の変化をさせることによる D_O の測定^{173,176}, (c) 消極と減衰起電力の研究¹⁷⁷, (d) Fe+CO₂→FeO+CO 反応速度の測定¹⁷⁸, (e) 液体酸化物中の P_{O₂} の変化速度の測定¹⁷⁹, (f) 脱炭反応と気相中 P_{O₂} の分布^{180,181} (g) 気相中 P_{O₂} 変化の連続測定^{182~191,185} (h) 還元中の酸化物粒間 P_{O₂} の変化の測定⁸⁴.

3.6 高温における平衡起電力測定の見誤差

詳細は文献(192)を参照していただきたいが, 高温に

おける起電力測定誤差を多少系統的に論述すると次のような原因が考えられる.

(a) 電解質の内部抵抗と起電力の再現性

内部抵抗が大きいと第一に, 電子電導性を与える微量の不純物によって EMF が大きく減少すること, 第二に EMF の測定感度が悪くなり, また誘導起電力をひろいやすくなります. ゆえに MgO や Al₂O₃ はたとえイオン電導体であつても電解質としては不適当と申さねばなりません. (図2)しかし MgO や SiO₂, Al₂O₃ 間の化合物や固溶体をつくりますと内部抵抗が下り電解質に用いられます^{62,193,194}.

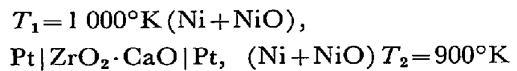
(b) 電池内の温度差による誤差

熱起電力の一般式¹⁹⁵のほぼ常数と考えられる^{196,197}部分を α で示すと

$$E = \frac{1}{4F} [\mu_{O_2}(T_2, P_{O_2}'') - \mu_{O_2}(T_1, P_{O_2}')] + \alpha (T_2 - T_1) \dots\dots\dots (3-21)$$

ここで μ_{O₂} は酸素の化学ポテンシャル, α は電解質と電極金属の種類によつてきまる material constant である. α については Pt と ZrO₂·CaO¹⁹⁸, Pt と ThO₂·CaO¹⁹⁸, Pt と ThO₂·Y₂O₃¹⁹⁹ の組み合わせについて測定がある. α は Pt-ZrO₂·CaO で 0.095mV/°C, Pt-ThO₂·CaO で 0.050mV/°C あつた¹⁹⁸.

練習問題(13) 文献(200)より μ_{O₂} = μ^o_{O₂} + RT ln P_{O₂} の Δμ^o_{O₂} と平衡 P_{O₂} の値を計算して次の非等温電池の起電力を計算せよ.



どちらの極が負極になるか指摘せよ.

(c) 固体あるいは液体電解質をとおしての酸素の移動による誤差

固体電解質を通しての酸素の移動には次の4つの機構が考えられ, 左右の電極間の P_{O₂} の差が非常に大きく, かつ P_{O₂} 変化に対するバッファ反応のない場合は, 界面の P_{O₂} が変化しやすく, EMF 測定の誤差の大きな原因になる.

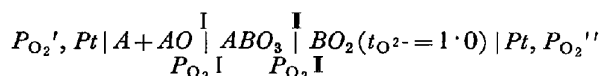
- (i) 微小電子電導による内部電流による²⁰.
- (ii) 微細孔をとおしてのクヌードセン拡散^{20,201}.
- (iii) 酸化物結晶粒界をとおしての O₂ や H₂O の化学拡散^{202~206}

(iv) 大きなクラックをとおしての O₂ ガスの拡散²⁰ なお, 半導体的固体酸化物(ZnO, TiO₂, CdO, Fe₂O₃ (以上 n-型) NiO, FeO, Cr₂O₃, Cu₂O (以上 P型)) 中の酸素の移動は crystal defects と electronic defects の拡散によるが^{37,38}, これらの酸化物は電解質に用いられないので省略する. また, 液体酸化物中の酸素の移動は, 溶解した酸素や中性の金属原子の拡散によると考えられる. 詳細は文献(35)を参照していただきたい.

(d) 電解質 BO₂ と電極に用いた AO の中間化合物

ABO₃ 生成による誤差

この場合電池の構造図は次のごとくなる。



ここで C. WAGNER の論文³²⁾の式 (22) を適用すると起電力は

$$F = \frac{1}{2F^\circ} [\mu_{O''} - \mu_{O'}] - \frac{1}{2F^\circ} \int_1^I t_{A^{2+}} d\mu_{AO} - \frac{1}{4F^\circ} \int_1^I t_{B^{4+}} d\mu_{BO_2} - \frac{1}{2F^\circ} \int_1^I t_e d\mu_O \dots (3-22)$$

ここで μ は化学ポテンシャル, t は輸率を示す。

練習問題(14) ABO₃ が電子電導体で t_e が常に 1.0 のとき(3-22)式より $E = RT/4F^\circ \ln P_{O_2}''/P_{O_2}'$ になることを示せ。また, この場合 $t_e \gg t_{O^{2-}} \gg t_{A^{2+}}$ or $t_{B^{4+}}$ である場合 $P_{O_2} I$ は P_{O_2}' に等しくなると考えられるがその理由を上記(c)-(i)を用いて説明せよ。

(c) その他の誤差の原因

EMF の可逆性の良否は測定 EMF の信頼性の一つの指針となる。(しかし mixed potential の場合でも可逆性がよいことがあるが) O₂+Pt, H₂/H₂O+Pt, CO/CO₂+Pt などのガス極は可逆性がよいが³³⁾³⁴⁾¹⁸²⁾ 固体—固体反応が電極でおきる場合は可逆性が悪くなるので, 電圧—電流曲線を測定して可逆性の良否を検証しておくことが必要になる場合もある。

また, 基準極に金属とその酸化物を用いて P_{O₂} を一定にしている場合には, P_{O₂} を酸化物の生成自由エネルギーから計算する。用いるデータの精度が ±1kcal/mol O₂ である場合には, 起電力の誤差として 4×23 060×E = 1 000 より ±10.8mV/mol O₂ の誤差になる。酸化物の生成自由エネルギーは種類によっては ±2~3kcal/mol O₂ の誤差を含む場合もあるので注意を要する。

4. 結 び

鉄鋼製錬の化学としてとくに重要と思われる, 高温における酸化物の物理化学的性質を体系的に記述することを試みました。必ずしも成功しているとは思いませんが, これを足場にして更に, 多元系酸化物の部分モル量や, イオンの電気化学ポテンシャル液体酸化物の構造, リーガンドフィールド吸収スペクトル, 酸化物中の拡散, などについて, 考察が行きとどけば多少は満足のいく講義ができたかもわかりません。編集課よりの「教移書として価値の高い原稿を」という要求に答えるべく「読めばわかる」ように記述いたしましたつもりですし, また練習問題を活用して本文の間に組み込みました。練習問題を解いてみないと理解できないような構成になっている部分がありますので, おひまの折に是非解答をつくり下記にお送り下さい。添削, コメントをつけてお返しいたします。(東京都目黒区大岡山2の12東京工大金属工学科, 後藤和弘)

本稿は著者の勤務大学における講義録を「Physical Chemistry of Solid and Liquid Oxides at High Temperature」抜粋整理したもので, 講義録作成に寄与された次の方々に感謝の意を表します。C. WAGNER 先生(Max-Planck-Institut für physik, Chemie, Göttingen) Dr. W. PLUSCHKELL(Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart) 江見俊彦博士(川崎製鉄株式会社, 技術研究所) また, 理論的背景としては L.S. DARKEN and W. GURRY 著“Physical Chemistry of Metals”に負うところが絶大です。記して両著者に敬意を表します。また学恩をうけた場幸雄先生, G. R. St. PIERRE 先生, 松下幸雄先生, 染野檀先生, 萬谷志郎先生に, この機会をかりまして深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) E. A. DANCY and G. J. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1642~1648
- 2) J. O'M. BOCKRIS and G. W. MELLORS: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1321~1328
- 3) J. O'M. BOCKRIS, J. A. KITCHENER, and A. E. DAVIES: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), p. 536~548
- 4) W. R. DICKSON and E. D. DISMUKES: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 136~141
- 5) H. ITO and T. YANAGASE: J. Electrochem. Soc. Japan, 26E (1958), p. 126~128
- 6) D. A. DUKELOW and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 136~141
- 7) 斎藤, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 539~49
- 8) L. A. SIMPSON and R. E. CARTER: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 139~144
- 9) W. H. RHODES and R. E. CARTER: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 244~249
- 10) A. E. PALADINO and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., 37 (1962), p. 957~962
- 11) R. LINDNER and G. PARFITT: J. Chem. Phys., 26 (1957), p. 182~185
- 12) Y. OISHI and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., 26 (1960), p. 480~486
- 13) J. B. HOLT and R. H. CONDIT: Mat. Sc. Res., 3 (1966), p. 13~29
- 14) W. D. KINGERY, J. PAPPIS, M. E. DOTY, and D. C. HILL: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 393~398
- 15) A. J. DEKKER: "Electrical Engineering Materials" (1959), [Printice-Hall, Inc.], 70 Fifth Avenue, New York
- 16) T. Y. TIEN and D. C. SUBBARAO: J. Chem. Phys., 39 (1963), p. 1041~1047
- 17) M. F. LASKER and R. A. RAPP: Z. Phys. Chem. N. F., 49 (1966), p. 198~221
- 18) S. P. MITOFF: J. Chem. Phys., 36 (1962), p. 1383~1389
- 19) J. Pappis and W. D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 459~464
- 20) K. Goto and W. PLUSCHKELL: "Solid State Electrochemistry" edited by Hladick, Academic Press

- 21) K. GOTO: 東京工業大学大学院講義録
“Physical Chemistry of Solid and Liquid Oxides
at High Temperature”
- 22) R. A. RAPP and D. A. SHORES: (1970)
“Physicochemical Measurements in Metal
Research”, Interscience Publisher, p. 132~
192
- 23) A. KLEM: (1964) “Molten Salt Chemistry”
edited by Blander, Interscience Publishers,
p. 535~606
- 24) P. G. SCHEWMAN: (1963) “Diffusion and
Solids”, [McGraw-Hill Book Co.], p. 100~102
- 25) D. MAPOTHER, H. N. CROOKS, and R. J.
MAUERER: J. Chem. Phys., 18 (1950), p.
1234
- 26) K. COMPAAN and Y. HAVEN: Trans. Faraday
Soc., 52 (1956), p. 786
- 27) Y. P. GUPTA and T. B. KING: Trans. Met.
Soc. AIME, 239 (1967), p. 1701~1707
- 28) C. L. YANG and G. DERGE: J. Chem. Phys.,
30 (1959), p. 1627
- 29) M. T. SIMNAD, L. YANG, and G. DERGE:
Trans. Met. Soc. AIME, 214 (1956), p. 690~
692
- 30) H. TOWERS and J. CHIFMAN: Trans. Met.
Soc. AIME, 209 (1957), p. 769~773
- 31) A. Z. BARUCKA, J. O’M. BOCKRIS, and J.
A. KITCHNER: J. Chem. Phys., 24 (1956),
p. 1282 and Proc. Roy. Soc., A24 (1957), p.554,
London
- 32) C. WAGNER: In “Advances in Electrochem-
istry and Electrochemical Engineering” 4,1~46
- 33) S. V. KARFACHOV, A. T. FIFYAYEV, and S.
F. PALGUYEV: Electrochimica Acta, 9 (1964),
p. 1681~1685
- 34) J. WEISSBART and R. RUKA: J. Electrochem.
Soc., 109 (1962), p. 723~726
- 35) 雀野, 後藤, 染野: (1971)学振第19委第3分科会
資料19委9317第 3-209
- 36) 川上, 後藤, 染野: 未発表実験
- 37) H. H. von BAUMEACH and C. WAGNER; Z.
Physik. Chem., B22 (1933), p. 199
- 38) K. HAUFF: (1956) “Oxidation von Metallen
and Metallegierungen” Springer-Verlag
- 39) E. WARBURG: Wied. Ann., 67 (1899), p. 493
- 40) F. KRUGER: Z. Physik Chem., 1 (1903),
p. 45
- 41) I. A. MENZIES, D. L. HILLS, G. J. HILLS,
L. YOUNG, and J. O.M. BOCKRIS: J. Elec-
troanal Chem., 1 (1959/1960), p. 161
- 42) R. HARTUNG and H. H. MÖBIUS: Z. Chim.,
7 (1967), p. 325
- 43) K. J. VETTER: (1967) “Electrochemical
Kinetics” Academic Press (London)
- 44) F. A. HALDIN and W. D. KINGERY: J. Phys.
Chem., 59 (1955), p. 557~559
- 45) P. KOZAKEWITCH and G. URBAIN: Rev.
Met., 58 (1961), p. 517~534
- 46) 足立彰, 荻野和巳: (1967) 溶鋼溶滓部会42年度
シンポジウム資料, “溶鋼溶滓における拡散およ
び界面現象”
- 47) S. I. POPELV and G. F. KONOVALOV: Izv.
VUZov. Cher. Met., 8 (1959), p. 3
- 48) S. I. POPELV, O. A. ESIN, G. F. KONOVALOV,
and N. S. SMIRNOV: Dokl. Akad. Nauk
(USSR), 112 (1957)1, p. 104
- 49) S. I. POPELV: Sb. Natuch. Tr. Uralvskij
Politexi. in-T., 126 (1963), p. 5
- 50) C. WAGNER: (1957) Proc. Intern. Comm.
Electrochem. Therm. Kinetics (CITCZ) 7th
Meeting, Butter worth Scientific Publ., (Lon-
don)
- 51) C. WAGNER: Z. Electrochemi., 60 (1956),
p. 4 and 63 (1959), p. 1027
- 52) C. WAGNER: Z. Phys. Chem., B21 (1933),
p. 25~41
- 53) H. SCHMALZRIED: Ber. Bunsenges Phys.
Chem., 66 (1962), p. 572~576
- 54) H. SCHMALZRIED: Z. Physik. Chem. N. F.,
38 (1963), p. 87~102
- 55) K. SANBONGI and Y. Omori: Science Re-
ports of Res. Inst., Tohoku Univ., A11 (1959),
p. 244~263 and p. 339~359, and A13 (1969),
p. 174~182 and p. 238~246
- 56) R. LITTLEWOOD: Trans. Met. Soc. AIME,
233 (1965), p. 772~780
- 57) 増子昇: (1962) 日本金属学会第4分科会シンポ
ジウム資料
- 58) T. FORLAND and M. TASHIRO: Glass In-
dustry, 37 (1956), p. 381~385, p. 399, p. 402
- 59) G. S. SMETH and G. E. RINDONE: Glass In-
dustry, 37 (1956), p. 437~443, p. 454, p. 456
- 60) G. E. RINDONE, D. E. DAY, and R. CAPORALI:
J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 571~577
- 61) G. L. HAWKES and D. R. MORRIS: Trans.
Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1083~1089
- 62) G. B. BARBI: J. Phys. Chem., 68 (1964),
p. 1025~1029
- 63) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1936~1937
- 64) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electro-
chem. Soc., 104 (1957), p. 379~387
- 65) R. A. RAPP: Trans. Met. Soc. AIME, 227
(1963), p. 371~374
- 66) B. C. H. STEELE and C. B. ALCOCK: Trans.
Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1359~1365
- 67) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch.
Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 43~47
- 68) 幸塚, 鈴木, 大石, 森山: 金属学会誌(1968),
p. 1132~1137
- 69) J. OSTERWALD: Z. Metallkunde, 59 (1968),
p. 576~579
- 70) S. F. PAL’GUEV and A. D. NEUMIN: (1960),
Trudy Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR,
Ural, Filial., No. I 111. Chem. Abstr. 55,
(1961) p. 19556
- 71) W. PLUSCHKELL and H. J. ENGELL: Z.
Metallkunde, 56 (1965), p. 450~452
- 72) H. RICKERT and H. WAGNER: Electrochim.
Acta, 11 (1966), p. 83~91
- 73) F. E. RIZZO, L. R. BIDWELL, and D. F. FRANK:
Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967),
p. 593~595
- 74) T. C. WILDER: Trans. Met. Soc. AIME
236 (1966), p. 1035~1040

- 75) C. B. ALCOCK and S. ZADOR: *Electrochim. Acta*, 12 (1967), p. 673~677
- 76) K. SCHWERDFEGER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1276~1281
- 77) T. M. BELFORD and C. B. ALCOCK: *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965), p. 443~453
- 78) 幸塚, O.P. SIAHAAN, 森山: *金属学会誌*, 31 (1967), p. 1272~1278
- 79) J. H. E. JEFFES and R. SRIDHAR: In "EMF measurements in high temperature systems", (1967), p. 199~213 edited by C. B. Alcock *Inst. Mining and Met.*, London
- 80) J. MORIYAMA, N. SATO, H. ASAO, and Z. KOZUKA: *Memoirs, F. Eng. Kyoto, Univ.*, 31 (1969), p. 253~267
- 81) J. D. TRETJAKOW and H. SCHMALZRIED: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 69 (1965), p. 396~402
- 82) Ya. I. GERASIMOV, L. A. VASILÉVA, T. P. CHUSOVA, V. A. GEIDERIKH, and M. A. TIMOFEEVA: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 134 (1960), p. 1350~1352
- 83) Ya. I. GEIDERIKH, L. A. VASILÉVA, T. P. CHUSOVA, V. A. GEIDERIKH, and M. A. TIMOFEEVA: *Russ. J. Phys. Chem. (English Translation)*, 36 (1962), p. 180~183
- 84) K. KASHIDA, K. GOTO, and M. SOMENO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 82~87
- 85) R. F. KSENOFONTOVA, I. A. VASILÉVA, and M. V. LOMONOSOV: *Dokl. Akad. Nauk SSSR (English Translation)*, 143 (1962), p. 1105~1107
- 86) T. C. WILDER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1370~1372
- 87) 平岡, 佐野, 松下: *鉄と鋼*, 55(1969), p. 470~474
- 88) V. I. LAURENTEV, Y. I. GERASIMOV, and T. N. REZAKHINA: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 136 (1961), p. 1372~1375
- 89) W. L. WORRELL: (1966), "Thermodynamics" Vol. 1, I. A. E. A. paper No SM66/66, Vienna
- 90) R. BENZ and H. SCHMALZRIED: *Z. phys. Chem.*, 29 (1961), p. 77~82
- 91) H. SCHMALZRIED: *Z. phys. Chem.*, 25 (1960), p. 178~192
- 92) R. W. TAYLOR and H. SCHMALZRIED: *J. phys. Chem.*, 68 (1964), p. 2444~1449
- 93) 井上, 三本木: *鉄と鋼*: 55(1969), p. 521
- 94) V. A. LEVITSKII and T. N. REZUKHINA: *Inorg. Materials*, 2 (1966), p. 122~126
- 95) T. N. REZUKHINA, V. I. LAVRENT'EV, V. A. LEVITSKII, and F. A. KUZNETSOV: *Russ. J. phys. Chem.*, 35 (1961), p. 671~672
- 96) T. N. REZUKHINA, V. A. LEVITSKII, and N. M. KAZIMIROVA: *Russ. J. phys. Chem.*, 35 (1961), p. 1305~1306
- 97) T. N. REZUKHINA, V. A. LEVITSKII, and P. OZHEGOV: *Russ. J. phys. Chem.*, 37 (1963), p. 358~359
- 98) J. D. TRETJAKOW, et al.: *J. Inorganic Chem. USSR*, 8 (1963), p. 145 and p. 1814
- 99) N. A. TOROPOV and V. P. BARZAKOVSKII: (1966) In "High-temperature chemistry of silicates and other oxide systems", p. 63~90 *Consultant Bureau, New York*
- 100) A. KUBIK and C. B. ALCOCK: (1967) In "Electromotive force measurements in high-temperature systems", p. 43~49 and *Metal Science J.*, 1 (1967), p. 19~24
- 101) R. A. RAPP and F. MAAK: *Acta Met.*, 10 (1962), p. 63~69
- 102) K. SCHWERDFEGER and A. MUAN: *Act. Met.*, 13 (1965), p. 509~515
- 103) L. R. BIDWELL and R. SPEISER: *Act. Met.*, 13 (1965), p. 61~70
- 104) C. M. SELLARS and F. MAAK: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 457~464
- 105) Z. KOZUKA, Y. SHIDAHARA, E. SUGIMOTO, N. WATANABE, and J. MORIYAMA: *J. Min. Met. Inst. Japan*, 84 (1968), p. 1657~1662
- 106) S. SINGHALL and W. L. WORRELL: (1970) private communication, to be published in *Acta Met.*
- 107) 後藤, G.R. St. PIERRE: *鉄と鋼*, 49(1963), p. 1873~1879
- 108) R. J. FRUEHAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1215~1218
- 109) T. C. WILDER and W. E. GALIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1287~1290
- 110) Ch. R. CAVANAUGH and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), p. 633~638
- 111) Z. KOZUKA, O. P. SIAHAAN, and J. MORIYAMA: *Trans. Japan Inst. of Metals*, 9 (1968), p. 200~205
- 112) R. BENZ and H. SCHMALZRIED: *Z. phys. Chem.*, 29 (1961), p. 77~82
- 113) G. G. CHARETTE and S. N. FLENGAS: *Canad. Met. Quarterly*, 7 (1969), p. 191~200
- 114) O. A. ESIN, I. T. SRYVALIN, and V. V. KHLYNOV: *Zh. neorg. Khim.* 2 (1957), p. 2429~2435; *Russ. J. inorg. Chem.*, 2 (1957), p. 237~248
- 115) Z. KOZUKA and C. S. SAMIS: *Met. Trans. AIME*, 1 (1970), p. 871~876
- 116) Y. C. Wu, 後藤, 松下: *鉄と鋼*, 50(1964), p. 470~473
- 117) R. E. CARTER: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43 (1960), p. 448~452
- 118) I. V. GORDEEV and Y. D. TRETJAKOV; *Zh. neorg. Khim.*, 8 (1963), p. 1814~1819; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8 (1963), p. 943~947
- 119) K. -H. ULRICH, K. BOHNENKAMP, and H. -J. ENGELL: *Z. phys. Chem. N. F.*, 51 (1966), p. 36~49
- 120) S. SEETHARAMAN and K. P. ABRAHAM: *Indian Journal of Technology*, 6 (1968), p. 123~124
- 121) S. SEETHARAMAN and K. P. ABRAHAM: *Trans. Inst. Min. Metall.*, 77 (1968), p. 209~211
- 122) H. -J. ENGELL: *Z. Phys. Chem. N. F.*, 35 (1962), p. 192~195
- 123) K. K. PRASAD, S. SEETHARAMAN, and K. P. ABRAHAM: *Trans. Indian Institute of metals*, 22 (1969), p. 7~9
- 124) S. SEETHARAMAN and K. P. ABRAHAM: *Scripta*

- Met., 3 (1969), p. 911~926
- 125) H. S. ISAACS, B. MINUSHKIN, and F. J. SALZANO: (Nov., 1968) In "Proc. Int. Conf. Sodium Technology and Large Fast Reactor Design", Argonne
- 126) M. KOLODNEY, B. MINUSHKIN, and H. STEINMETZ: *Electrochem. Techn.*, 3 (1965), p. 244~249
- 127) J. E. MEYERS, R. A. HUNTER: (Nov., 1968) In "Proc. Int. Conf. sodium Technology and Large Fast Reactor Design", Argonne
- 128) R. BAKER and J. M. WEST: *JISI*, 204 (1966), p. 212~216
- 129) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 36 (1965), p. 643~648
- 130) E. FORSTER and H. RICHTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40 (1969), p. 475~478
- 131) R. J. FRUEHAN, L. J. MARTONIK, and E. T. TURKDOGAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1501~1509
- 132) K. SANBONGI, M. OHTANI, Y. OMORI, and H. INOUE: *Trans. ISIJ*, p. 76~79
- 133) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 37 (1966), p. 779~781
- 134) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 37 (1966), p. 959~961
- 135) W. A. FISCHER, D. JANKE, and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970), p. 361~367
- 136) K. P. ABRAHAM: *Trans. Ind. Inst. Met.*, (1969), p. 5~7
- 137) H.-J. ENGELL, W. v. d. ESCHE, and E. SCHULTE: *Hoesch-Berichte*, (1967), p. 146~155
- 138) W. A. FISCHER: *Berg-u. hütternmänn. Monatshefte*, 113 (1968), p. 141~148
- 139) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 36 (1965), p. 695~698
- 140) G. R. FITTERER: *J. Metals*, 18 (1966), p. 961~966
- 141) G. R. FITTERER: *J. Metals*, 19 (1967), p. 92~96
- 142) G. R. FITTERER, C. D. CASSLER, and V. L. Vierbicky: *J. Metals*, (1969), p. 46~52
- 143) 井樋田, 土田, 河井: *鉄と鋼*, 55(1969), p. S 279
- 144) V. P. LUZGIN, A. F. BISKAREY, and V. I. JAVOJSKIY: *Isvestija vyssich, ycebbtcg zavedebuh Cernaja metallurgija*, 6 (1963), p. 44~50
- 145) B. MARINCEK: *Schweizer Arch.*, 33 (1967), p. 143~148
- 146) B. MARINCEK: *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967), p. 988~990
- 147) M. MATSUSHITA and K. GOTO: In "Thermodynamics" *Int. Atom. Energy Agency*, 1 (1966), p. 111~129, Vienna
- 148) 大谷, 三本木: *鉄と鋼*, 49(1963), p. 22~29
- 149) J. K. PARGETER: *J. Metals*, 20 (1968) 10, p. 27~31
- 150) K.-H. ULRICH and K. BOROWSKI: *Arch. Eisenhüttenw.*, 39 (1968), p. 259~263
- 151) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Archiv. Eisenhüttenw.*, 37 (1966), p. 43~47
- 152) C. M. DIAZ and F. D. RICHARDSON: In "Electromotive force measurements in high temperature systems", (1968), p. 29~41, edited by C. B. Alcock. *Inst. Min. Met.*
- 153) M. M. A. EL-NAGGAR, G. B. HORSLEY, and N. A. D. PARLEE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1994~1996
- 154) R. J. FRUEHAN and F. D. RICHARDSON: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1721~1726
- 155) J. OSTERWALD: (1965) *Habilitationsschrift*, TU Berlin, Germany
- 156) C. M. DIAZ, C. R. MASSON, and F. D. RICHARDSON: *Trans. Inst. Min. Met. Bull.*, (1966), c 75, c 183-c 185
- 157) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 37 (1966), p. 697~700
- 158) C. B. ALCOCK and T. N. BELFORD: *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964), p. 822~835
- 159) W. A. FISCHER and D. JANKE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40 (1969), p. 707~716
- 160) R. L. PASTOREK and R. A. RAPP: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1711~1720
- 161) J. GERLACH, J. OSTEWALD, and W. STICHEL: *Z. Metallkde*, 59 (1968), p. 576~579
- 162) T. N. BELFORD and C. B. ALCOCK: *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965), p. 443~453
- 163) H. F. RIZZO, R. B. GORDON, and J. B. CUTLER: In "Mass Transport in Oxides", *Nat. Bur. Standards, Spec. Publ.*, 296 (1968), p. 129~142
- 164) H. G. SOCKEL and H. SCHMALZRIED: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968), p. 745~754
- 165) Y. D. TRETJAKOW and R. A. RAPP: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1235~1241
- 166) S. ZADOR: (1968) In "Electromotive force measurements in high temperature systems", p. 145~150, *Inst. Min. Met.*, London
- 167) H. SCHMALZRIED and J. D. TRETJAKOW: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1966), p. 180~189
- 168) H. RICKERT, H. WAGNER, and R. STEINER: *Chemie-Ing. -Techn.*, 38 (1966), p. 618~622
- 169) H. RICKERT: (1967) In "Electromotive force measurements in hightemperature systems", p. 59~90
- 170) H. RICKERT and A. ELMILIGY: *Z. Metallkde.*, 59 (1968), p. 635~641
- 171) J. OSTEWALD and G. SCHWARZLOSE: *Z. Phys. Chemie NF*, 62 (1968), p. 119~126
- 172) H. RICKERT and R. STEINER: *Z. Phys. Chem. NF*, 49 (1966), p. 127~137
- 173) K. GOTO, M. SASABE, and M. SOMENO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 1857~1759
- 174) 後藤, 雀部, 川上, 染野, 松下: *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 1007~1029
- 175) C. B. MASSON and S. G. WHITEWAY: *Can. Met. Quaterly*, 6 (1967), p. 199
- 176) N. SANO, S. HONMA, and Y. MATSUSHITA: *Trans. ISIJ*, 9 (1969), p. 404~408
- 177) K. GOTO, M. SOMENO, N. SANO, and K. NAGATA: *Trans. Met. Soc. AIME*, 244 (1970),

- p. 23~29
- 178) V. B. TARE and H. SCHMALZRIED: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 444~446
- 179) M. SASABE, K. GOTO, and M. SOMENO: *Met. Trans. AIME*, 1 (1970), p. 811~817
- 180) K. GOTO, M. KAWAKAMI, and M. SOMENO: *Trans. ISIJ*, 8 (1968), p. 346~347
- 181) K. GOTO, M. KAWAKAMI, and M. SOMENO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 293~301
- 182) J. WEISSBART and R. RUKA: *Rev. Sci. Inste.*, 32 (1961), p. 593~595
- 183) K. GOTO: (1962) Ph., D. Thesis at Ohio State University Columbus, Ohio U. S. A.
- 184) R. LITTLEWOOD: (1964), *Steel Times* September, p. 423~425
- 185) H.-H. MÖBIUS and R. HARTUNG: *Silikattechnik*, 16 (1965), p. 276~281
- 186) G. DERGE: Private communication, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Penn. U. S. A. (1969)
- 187) M. M. A. EL-NAGGAR, G. B. HORSLEY, and N. A. D. PARLEE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1994~1996
- 188) K. GOTO and Y. MATSUSHITA: *Trans. Electrochem. Soc. Japan*, 35 (1967), p. 1~7
- 189) S. G. WHITEWAY, R. J. W. PETERS, W. D. JAMIESON, and C. R. MASSON: *Canadian Met. Quarterly*, 7 (1968), p. 211~215
- 190) D. YUAN and F. A. KRÖGER: *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969), p. 594~600
- 191) 松下, 後藤, 長, 五十部, 楯, 笹生: *鉄と鋼*, 52 (1966), p. 393~394
- 192) 後藤: (1971) “高温電気化学における起電力測定誤差” 学振第19委製鋼反応協議会 (9月30日, 名古屋にて) 提出資料
- 193) W. PLUSCHKELL and H.-J. ENGELL: *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 45 (1968), p. 388~394
- 194) W. PLUSCHKELL; *Arch. Eisenhüttenw.*, 40 (1969), p. 401~403
- 195) C. WAGNER: (1970), Private communication
- 196) N. CUSACK and P. KENDALL: *Proceedings of the Physical Soc.*, 72 (1958), p. 870~898
- 197) R. J. RUKA, J. E. BAUERLE, and L. DYKSTRA: *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968), p. 497~501
- 198) K. GOTO, T. ITO, and M. SOMENO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 1664~1665
- 199) W. FISCHER: *Z. Naturforschg.*, 22a (1967), p. 1575~1581
- 200) J. T. ELLIOTT and M. GLEISER: (1960), “Thermochemistry of Steelmaking”, Addison-Wesley, New York
- 201) T. Y. TIEN and E. C. SUBBARAO: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46 (1963), p. 489~492
- 202) D. HAVES, D. W. BUDWORTH, and J. P. ROBERTS: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60 (1961), p. 494~504
- 203) D. HAYES, D. W. BUDWORTH, and J. P. ROBERTS: *Trans. Bret. Ceram. Soc.*, 62 (1963), p. 507~523
- 204) E. W. ROBERT and J. P. ROBERTS: *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 77 (1967), p. 3~13
- 205) A. W. SMITH, F. W. MESZAROS, and C. D. AMATA: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966), p. 240~244
- 206) C. WAGNER: *Z. Bunsengesellschaft f. Phys. Chem.*, 72 (1968), p. 778~781