

(60) 固体硫化カルシウムを電解質に用いた硫黄濃度電池

東京工業大学

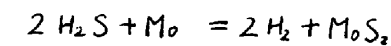
○永田和宏, 後藤和宏

実験目的 : ①固体硫化カルシウムの電導度をいろいろな硫黄分圧、温度で測定する事により、その電導機構を明らかにする。②イオン電導性を示す条件下で、固体硫化カルシウムを電解質としたガルバニ電池を組み、そのEMFから計算される電池反応の標準自由エネルギー変化の値の精度は従来の熱力学的データより正確に得られる事を明らかにする。

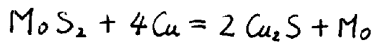
実験方法および結果 : ①使用した硫化カルシウムはCaSO₄ · 2H₂Oを950℃のCOガス中で4時間還元して得られた。得られた試料のX線分析結果はCaSの回折線以外は検出されなかった。CaSを数μmに粉砕した後、ラバープレスで加圧成形しタブレットを得た。このタブレットを黒鉛ルツボ中のCaS粉末中に埋め込み、1500℃から1550℃のH₂-H₂S混合ガス雰囲気にて24時間焼結した。試料の密度は理論密度の約95%である。②得られた試料の電導度を、温度600℃から900℃で、硫黄分圧10⁻²気圧から10⁻⁹気圧で測定した。その結果888℃、786℃および688℃では、それぞれ10⁻⁶気圧、10⁻⁴気圧および10⁻²気圧より高い硫黄分圧で正孔電導がわずかに確認された。図1はこの臨界硫黄分圧より低い硫黄分圧でイオン電導が優先する事を示している。イオン電導の範囲では、本試料の電導度は次式で示される。

$$\log \sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = -\frac{2.75 \times 10^3}{T(^{\circ}\text{K})} - 2.26 \quad (\pm 0.14) \quad (600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C})$$

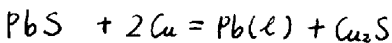
③臨界硫黄分圧より低い硫黄分圧で、表1に示すガルバニ電池を組み、そのEMFを測定した。そのEMFから計算される電池反応の標準自由エネルギーを図2に示す。同時に、得られた電池反応の標準自由エネルギーを次式で示す。単位はCal.である。



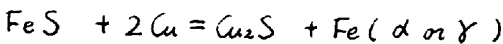
$$\Delta F_1^{\circ} = -62,300 + 43.0T(^{\circ}\text{K}) \quad (\pm 2,400) \quad (700 \sim 950^{\circ}\text{C})$$



$$\Delta F_2^{\circ} = 23,400 - 33.4T \quad (\pm 1,750) \quad (700 \sim 1000^{\circ}\text{C})$$



$$\Delta F_3^{\circ} = 20,700 - 26.4T \quad (\pm 1,070) \quad (600 \sim 900^{\circ}\text{C})$$



$$\Delta F_4^{\circ} = 3,600 - 4.67T \quad (\pm 500) \quad (700 \sim 911^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta F_5^{\circ} = 6,820 - 7.47T \quad (\pm 500) \quad (911 \sim 1000^{\circ}\text{C})$$

表1 : 実験に使用したガルバニ電池

Cell 1: H₂, H₂S, Au | CaS(電解質) | Mo, MoS₂

Cell 2: Mo, MoS₂ | CaS(電解質) | Cu, Cu₂S

Cell 3: Pb(l), PbS | CaS(電解質) | Cu, Cu₂S

Cell 4: Fe, FeS | CaS(電解質) | Cu, Cu₂S

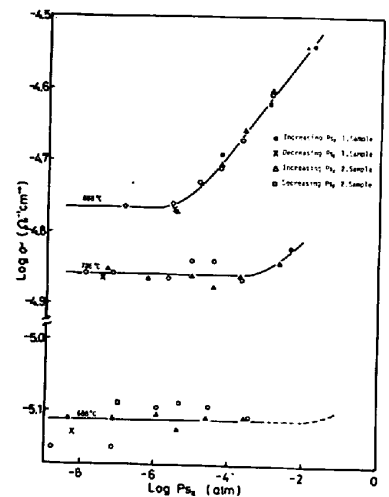


図1: 電導度と硫黄分圧の関係

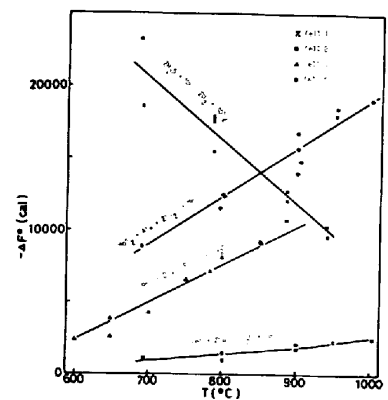


図2: 電池反応の標準自由エネルギーと温度の関係

1) J. F. Elliot and M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co. INC., 1960