

(126) $PbCl_2-PbS-PbO$ 系の電気伝導度の測定

東京工業大学 ○永田和宏, S. 後藤和弘

1、目的：スラグのイオン構造と電気伝導度の関係をより明確にするため、異種アニオンを含む高温溶体の電気伝導度と組成の関係を明らかにすることを目的としている。本研究では、溶融塩化鉛に硫化鉛および酸化鉛を添加した系について電気伝導度を測定し、それが異ったアニオンの増加に対してどのように変化するかを調べた。又その電導機構についても考察した。

2、実験方法：試料は特級試薬の塩化鉛と硫化鉛を用い、硫化鉛は市販品をアルゴン気流中で作成した。図1に電気伝導度の測定装置を示す。電極は黒鉛棒を用い、セル定数を大きくするためにシリカチューブで覆った。さらに液面の位置を決定するために黒鉛棒電極を加えた。これら電極は上下に移動できる。セル定数は1N-KCl溶液で決定した。全抵抗の測定は交流アソジで行い、1kHzを用いた。温度はクロメルプルメル熱電対で測定した。電気伝導度は480から700℃までの間で測定した。雰囲気は4タンテ脱酸したアルゴンガスを毎分約50cc流した。測定前後の試料の重量減少から計算した組成変化は硫化鉛あるいは酸化鉛の重量%について数%であった。又図3に示すように二相分離を生ずる組成が確認されたので、測定は添加成分がこれより少ない範囲で行った。

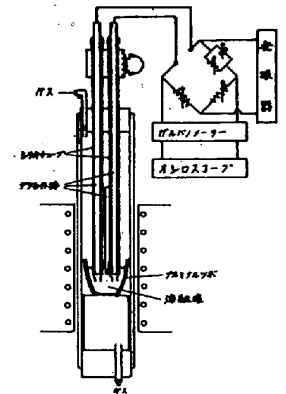


図1 実験装置

3、結果と考察：溶融塩化鉛の電気伝導度は他の研究者の測定結果とよく一致した。 $PbCl_2-5\text{mol}\%PbS$ と PbO を添加した場合の電気伝導度と温度の関係を図2に示す。電気伝導度の対数と絶対温度の逆数の関係は直線関係を満足せず、従って見かけの伝導の活性化エネルギーが温度に依存する事を示している。500から550℃までの平均の活性化エネルギーは4から4.5 kcal/moleほどと変化していない。図3には、 $PbCl_2-PbS-PbO$ 系の500℃における等電気伝導度線図を示す。 $PbCl_2$ と PbS を添加すると PbS 30mol%程度までは電気伝導度が減少すると報告されている。同様な傾向が PbO あるいは PbO と PbS の添加に対して起こる。又 PbO の添加による電気伝導度の減少の割合は、 PbS の場合よりも大きい。全抵抗は周波数によりその数%変化し、そして周波数の増加に対し、抵抗は減少した。以上、1) 電気伝導度が数 10^3 cm^{-1} である、2) 溶融 $PbCl_2$ に PbS と PbO を添加すると電気伝導度は減少する、3) 見かけの伝導の活性化エネルギーは組成に依らずほぼ一定である、4) 全抵抗が周波数に依存する事から、本研究における範囲での $PbCl_2-PbS-PbO$ 系溶融塩は主にイオン伝導性であると推定される。溶融 $PbCl_2$ を通る電流は主に鉛イオンによって運ばれる。 $PbCl_2-PbS-PbO$ 系ではアニオンとして塩素イオン、硫黄イオン及び酸素イオンが存在する。これらのイオン半径はこの順序で小さくなり、又原子価は-1, -2, -2, である。これはカチオンである鉛イオンとのクーロン力がこの順序で大きくなる事を示している。従って、硫化鉛と酸化鉛の添加により鉛イオンの易動度が低下するため、電気伝導度は減少する。又、その効果は酸化鉛の方が大きいと解釈される。

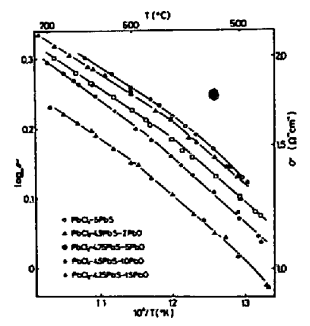


図2 実験結果の一例

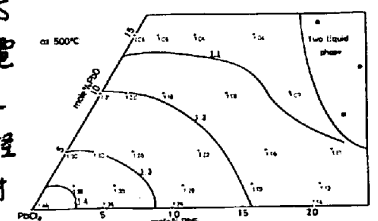


図3 $PbCl_2-PbS-PbO$ 系の等電導度線図