

© 1983 ISIJ

ZrO₂-CaO,-MgO,-Y₂O₃ 固体電解質と液体 PbO-SiO₂ 系の絶対熱電能

論文

右京良雄*・後藤和弘*²

Absolute Thermoelectric Power of ZrO₂-CaO,-MgO,-Y₂O₃ Solid Electrolytes and Liquid PbO-SiO₂ System

Yoshio UKYO and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

Thermoelectric powers of zirconia base solid electrolytes and liquid PbO-SiO₂ system have been measured in air in the temperature range from 700° to 1600°C. Electrode at higher temperature side was the negative pole for zirconia electrolytes (oxygen anion conductor), whereas electrode at lower temperature side was the positive pole for molten PbO-SiO₂ system (lead cation conductor).

The absolute thermoelectric powers of the oxide systems have been calculated by subtracting the EMF of the virtual cell reaction and thermoelectric power of platinum electrode from the measured total electromotive forces.

Those are in range of -0.37 to -0.51 mV/K for the solid Electrolytes and of 0.06 to 0.013 mV/K for the liquid silicate. Physical meanings of these values are discussed.

1. 緒 言

ある物質に温度差が与えられると、熱拡散現象 (Soret 効果)、熱電現象 (Seebeck 効果) という 2 種類の現象が現れる。前者の Soret 効果は、物質内における成分の流れと温度差によつて生ずる熱の流れとの間に発生するカップリング現象の結果生ずるものであり、後者の Seebeck 効果は、電荷を有するある成分の流れと、熱の流れのカップリング現象の結果生ずるものである。また等温においても、鉄鋼製錬におけるスラグのような多成分系イオン液体の場合、ある特定の成分の流れが他の成分の流れを引き起こすという個々の成分の流れの間に発生するカップリング現象もある。この現象は実際には、up-hill diffusion として測定される。

著者らは、鉄鋼製錬において重要な溶融スラグや溶融鉄合金についてこれら 3 種類のカップリング現象のうち up-hill diffusion 及び Soret 効果の測定を行い、非平衡の熱力学による取り扱いを行い、いくつかの報告をした^{1)~4)}。本報告では、これら 3 種類のカップリング現象のうち大きなイオン電導性を有する物質の熱電現象について報告する。

本研究では白金電極を用いて、酸化ジルコニウム基固

体電解質 (ZrO₂-CaO,-MgO,-Y₂O₃) 及び液体 PbO-SiO₂ の熱起電力を 700°C~1500°C の広い温度範囲で測定を行い、熱の流れと電荷移動のカップリング効果の大きさを明らかにすることが目的である。試料として、ZrO₂ 基固体電解質、液体 PbO-SiO₂ を選んだのは、白金との界面反応が明らかにされていること⁶⁾⁷⁾、電導機構が明確であり、ZrO₂ 基固体電解質は陰イオン (酸素イオン)⁶⁾、液体 PbO-SiO₂ では、陽イオン (Pb²⁺ イオン) の輸率が 1 であるという 2 つの理由による。

2. 絶対熱電能の測定原理^{8)~11)}

Fig. 1 は、熱電能を測定するための模式図である。測定される全熱電能 φ_{tot} は、

$$\varphi_{tot} = \varphi_S + \varphi_{rea} + \varphi_M \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表される。ここで、 φ_S 、 φ_M はそれぞれ、試料、導線 (電極) の、 φ_{rea} は界面反応の熱電能である。均一な単一相からなる物質の熱電能 φ は非平衡の熱力学により、次のように書き表される⁸⁾。

$$\varphi = - \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{Z_i} \frac{Q_i}{FT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

† 熱電能は、測定される熱起電力をその温度差で除した値として定義される。

昭和 57 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1982)

* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

*² 東京工業大学工学部 Ph.D. 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

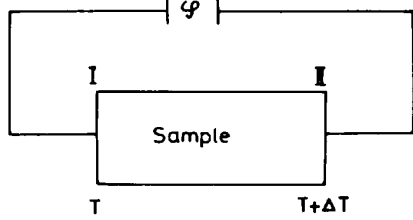
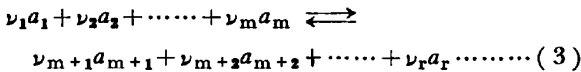


Fig. 1. Schematic diagram for thermoelectric power measurements.

ここで、 t_i, Z_i, Q_i はそれぞれ i 成分の輸率、電荷及び輸送熱、 F は Faraday 定数である。輸送熱は、 i 成分の単位量の流れが生じた時に、それに伴って運ばれる熱量として定義され、熱の流れと成分 i の流れのカップリング効果の大きさを示すパラメータである。反応による熱電能 φ_{rea} は、界面での反応が異なる温度で起こるために生ずる。界面における反応を次のように書き表す。

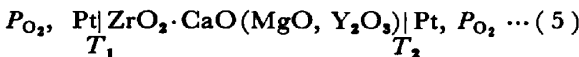


ここで、添字 $1 \sim m$ は、電極、 $m+1 \sim r$ は、試料内を意味する。この時、 φ_{rea} は次のように書かれる。

$$\varphi_{rea} = \frac{1}{\sum_{i=1}^m F \nu_i Z_i} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) \dots (4)$$

A は、(3) 式の反応の親和力である。

今次のような電池の場合を考える。

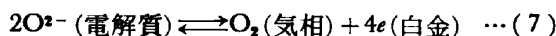


この時測定される全熱電能は、(2) (4) 式より次のように表される⁴⁾。

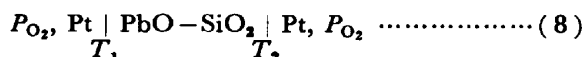
$$\varphi_{tot} = -\frac{1}{4F} S_{O_2} + \frac{1}{2F} \left(S_{O^{2-}} + \frac{Q_{O^{2-}}}{T} \right) - \frac{1}{F} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right) \dots (6)$$

ここで、 $S_{O_2}, S_{O^{2-}}, S_e$ はそれぞれ気相中の酸素ガス、 ZrO_2 基固体電解質内の O^{2-} イオン、白金中の電子の部分モルエントロピ、 $Q_{O^{2-}}, Q_e$ は ZrO_2 基固体電解質内の O^{2-} イオン、白金中の電子の輸送熱である。また (6) 式を求める際に次のような条件を用いた⁶⁾。

- (a) O^{2-} イオンの輸率が 1 である。
- (b) $ZrO_2, CaO (MgO, Y_2O_3)$ の濃度勾配は存在しない。
- (c) 電極反応は次のとおりである。



つぎに次のような電池の場合を考えてみる。



この時、測定される全熱電能 φ_{tot} は、(2) (4) 式よ

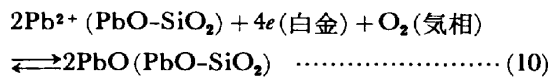
り次のように表される⁴⁾。

$$\varphi_{tot} = -\frac{1}{4F} S_{O_2} + \frac{1}{2F} S_{PbO} - \frac{1}{2F} \left(S_{Pb^{2+}} + \frac{Q_{Pb^{2+}}}{T} \right) - \frac{1}{F} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right) \dots (9)$$

ここで、 $S_{PbO}, S_{Pb^{2+}}$ はそれぞれ液体 $PbO-SiO_2$ 中の PbO, Pb^{2+} イオンの部分モルエントロピ、 $Q_{Pb^{2+}}$ は、液体 $PbO-SiO_2$ 中の Pb^{2+} イオンの輸送熱である。

(9) 式を求めるために次のような条件を用いた。

- (a) Pb^{2+} イオンの輸率が 1 である。
- (b) 濃度勾配は存在しない。
- (c) 電極反応は次のとおりである。



また、いずれの場合も両極の酸素分圧は等しいものとした。

3. 全熱起電力の測定法

ZrO_2 基固体電解質の熱電能の測定装置は、以前に GOTO, ITO, and SOMENO²⁾ によつて用いられた装置と同じであるが、本研究では、 $1600^\circ C$ まで昇温可能なように設計されている。電極には白金を用い、これに白金 13% ロジウム線を溶接し、測温用の熱電対とした。温度差は、電気炉に発生する温度勾配により与えたが、その際両電極の温度差がほぼ $50^\circ C$ になるように調節した。また両電極間の距離は約 5 cm とした。用いた電解質は、日本化学陶業社製の $ZrO_2-11 \text{ mol}\% CaO, ZrO_2-9 \text{ mol}\% MgO, ZrO_2-8 \text{ mol}\% Y_2O_3$ である。測定はすべて大気中で行つた。

液体 $PbO-SiO_2$ の熱電能の測定に用いた装置は、著者らが前報で液体 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ スラッグの熱電能を測定した装置と同じものである³⁾。すなわち、容器は、幅 20 mm、高さ 13 mm、長さ 80 mm の大きさの高純度アルミナ製のボードで、その両端に温度勾配下において試料内に熱拡散による濃度勾配が生じないようにするために、電極の近くにアルミナの板を設置した。また電極は直径 1 mm の白金棒を用い、これに直径 0.5 mm の白金-13% ロジウム線を溶接して、電極自身が熱電対になるようにした。両方の電極は上下可能なように設置されている。なお熱起電力の測定は熱拡散の生じない 1~3 h 以内に行い均一組成のスラッグとしてその後の解析を行つた。

試料の調製は次のようにして行つた。 PbO, SiO_2 は、市販されている特級試薬を十分乾燥したのを用い、これらの粉末を所定の組成に配合した後、よく混合し、高

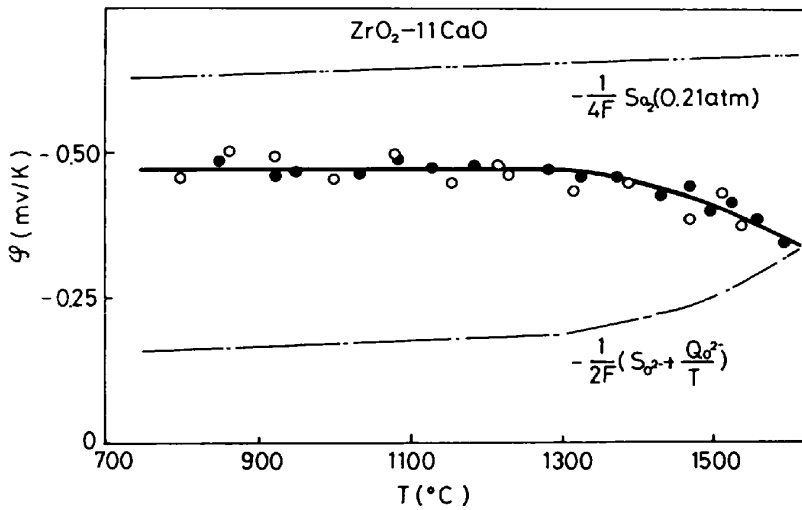


Fig. 2. Relation between thermoelectric power of ZrO₂·11CaO and temperature. Black circle and white circle are independent measured.

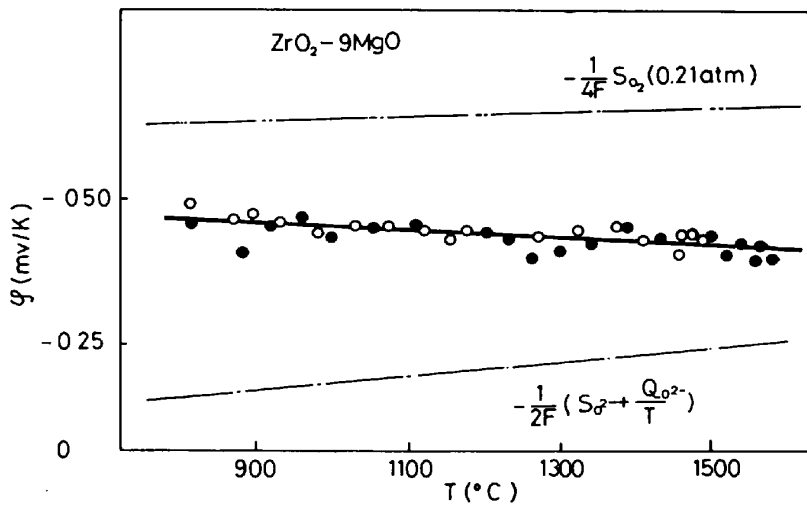


Fig. 3. Relation between thermoelectric power of ZrO₂·9MgO and temperature. Black circle and white circle are independent measured.

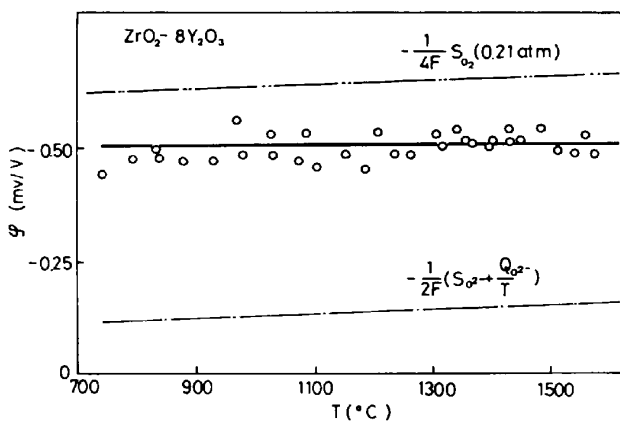


Fig. 4. Relation between thermoelectric power of ZrO₂·8Y₂O₃ and temperature.

純度アルミナるつぼを用いて 1100°C で溶解した。溶解後水冷銅板上に鑄込んでガラス状の試料を得た。測定は次のようにして行つた。まず、ガラス状の試料の入つたボートをその融点以下に保持されている電気炉に装入する。次にこのボートの直上に 2 本の電極を設置する。

その後徐々に電気炉の温度を上げていき、試料が完全に溶解するのを確認した後、温度が安定するのをまつて電極を挿入する。両電極間の電位差は、内部抵抗 1 MΩ のレコーダーに記録し、一定値になつた時、ポテンシオメーターを用いて測定した。両電極間の温度差は、炉の温度勾配を利用した。また温度差は 100°C 以内、電極間距離は約 5 cm とした。

4. 実験結果

4.1 ZrO₂ 基固体電解質の全熱電能

ZrO₂-11CaO, ZrO₂-9MgO, ZrO₂-8Y₂O₃ の全熱電能を Fig. 2~4 に実線で示す。ZrO₂-11CaO では Fig. 2 に示すように 1300°C までは全熱電能は -0.47 mV/K (高温側を正とする) で一定であるが、1300°C 以上の高温では徐々に減少し、1560°C では -0.37 mV/K まで減少した。ZrO₂-9MgO では Fig. 3 に見られるように全熱電能は温度の上昇とともにほぼ直線的に減少

し、800°C において -0.46 mV/K から 1560°C において -0.42 mV/K へと減少する。ZrO₂-8 Y₂O₃ では Fig. 4 に見られるように全熱電能は温度によらずほぼ一定で -0.51 mV/K である。他者によつて測定された白金極を用いた ZrO₂ 基固体電解質の全熱電能の値はいずれも -0.3~0.5 mV/K の範囲にある^{14)~21)}。

4.2 液体 PbO-SiO₂ の全熱電能

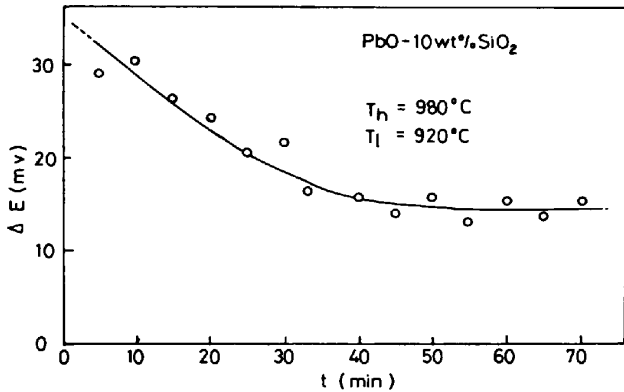


Fig. 5. Change of the measured EMF with time under fixed temperature difference.

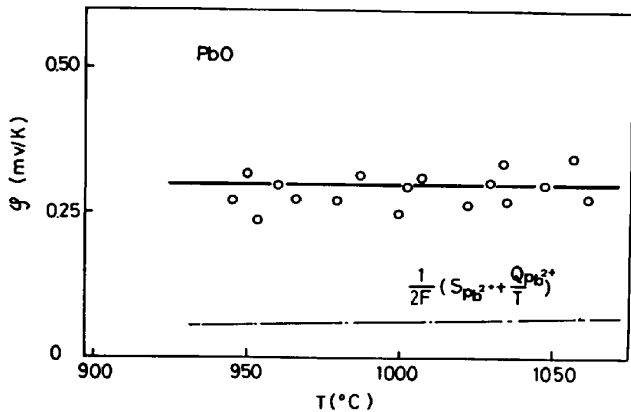


Fig. 6. Relation between thermoelectric power of PbO and temperature.

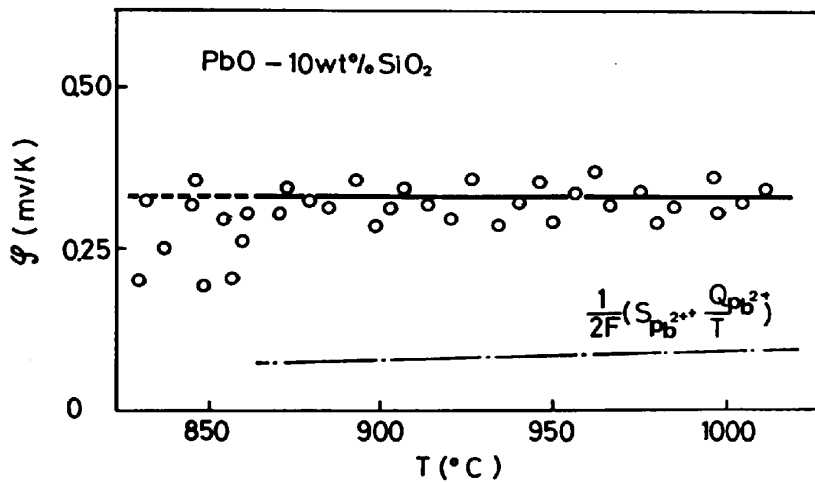


Fig. 7. Relation between thermoelectric power of PbO-10wt% SiO₂ and temperature.

ポートに入れたガラス状の試料が完全に溶解した後 2 本の電極を挿入して電位差を測定する。 Fig. 5 は、電極を挿入してから、測定される電位差が時間とともにどのように変化していくかを調べたものである。試料は PbO-10 wt%SiO₂ で電極の深さは約 1 mm である。この図に見られるように白金電極が挿入されると時間とともに起電力は減少して行き、約 40 min ではほぼ一定値となる。このような一定値を示した時、ポテンシオメーターを用いて測定し、その温度における熱起電力の値とした。また電極深さが 1~8 mm の範囲では、測定される起電力は影響されないことを確かめたので、本研究では電極深さが 3~5 mm になるようにして測定した。測定は昇温、降温の両方の過程で行つたが、両方の値は良く一致している。

Fig. 6~8 はこのようにして測定された、PbO, PbO-10 wt%(29 mol%) SiO₂, 25 wt%(55 mol) SiO₂ の熱起電力の値を実線で示した。900°C 以下では測定値のばらつきが大きいが、それ以上の温度ではほぼ一定値を示す。また 900°C 以上の温度では、全熱電能は温度に依存せずほぼ一定値を示し、SiO₂ の濃度によらずに依存する。すなわち純粋な PbO では、0.30 mV/K、10 wt% SiO₂ では 0.33 mV/K、25 wt% SiO₂ では 0.35 mV/K であり、SiO₂ 濃度が増加するとともに全熱電能の値が少しずつ大きくなる。

50 考 察

5.1 ZrO₂ 基固体電解質の絶対熱電能

(6)式に示したように測定された全熱電能は 3 つの項よりなる。第 1 項は気相中の酸素の部分モルエントルピであり、第 2、第 3 項は ZrO₂ 基固体電解質、及び電極として用いた白金の絶対熱電能と呼ばれる項である。この第一項は、熱力学データ²²⁾より計算可能である。その

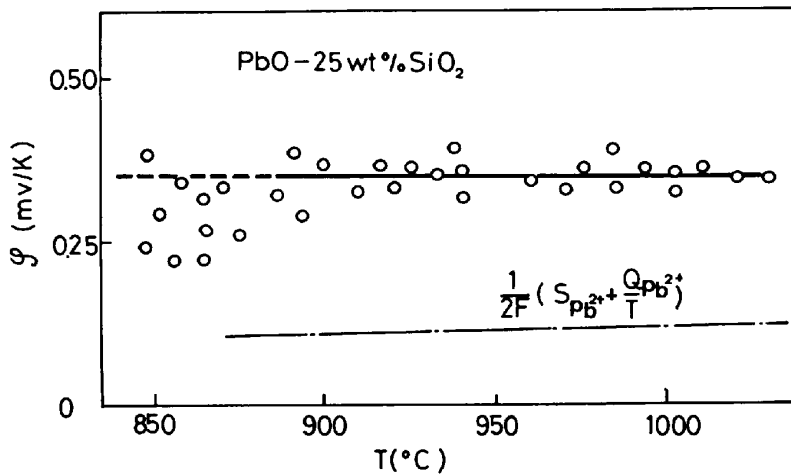


Fig. 8. Relation between thermoelectric power of PbO-25wt% SiO₂ and temperature.

値を Fig. 2~4 に二点鎖線で示した。また白金の絶対熱電能は CUSACK and KENDALL⁹⁾ の測定により明らかにされている。例えば 1230°C で 0.025 μV/K である。従つて固体電解質自身の絶対熱電能 φ_{ZrO₂} は(6)式より次のようにして求められる。

$$\begin{aligned} \varphi_{ZrO_2} &= \frac{1}{2F} \left(S_{O^{2-}} + \frac{Q_{O^{2-}}}{T} \right) \\ &= \frac{1}{2F} S_{O^{2-}}^* = \varphi + \frac{1}{4F} S_{O_2} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

この(11)式の S_{O²⁻}^{*} は transferred entropy¹⁹⁾ と呼ばれる量であり、ZrO₂ 基固体電解質内で O²⁻ イオン 1 mol の移動に伴つて運ばれるエントロピである。Fig. 2~4 にこの φ_{ZrO₂} の値を二点鎖線で示した。この値はいずれも温度が上昇するとともに少しずつ大きくなっていく。ZrO₂ 基固体電解質の絶対熱電能の大きさは、ZrO₂-11 CaO では 0.15~0.33 mV/K, ZrO₂-9 MgO で、0.15~0.24 mV/K, ZrO₂-8 Y₂O₃ では 0.11~0.15mV/K である。(11)式からも明らかなように、この絶対熱電能は ZrO₂ 基固体電解質内の O²⁻ イオンの部分モルエントロピと O²⁻ イオンの輸送熱の 2つの項よりなつている。しかし、前者は実測不可能の値であり、絶対熱電能の値から直ちに O²⁻ イオン輸送熱の値を求めることはできない。ここで、(11)式を次のように書き直してみる。

$$\begin{aligned} \varphi_{ZrO_2} &= \frac{1}{2F} S_{O^{2-}}^* = \frac{1}{2F} \\ &\left[S_{O^{2-}-(vib)} + S_{O^{2-}-(conf)} + \frac{Q_{O^{2-}}}{T} \right] \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

すなわち、O²⁻ イオンの部分モルエントロピを振動による項 S_{O²⁻}^{-(vib)} と配置による項 S_{O²⁻}^{-(conf)} の 2つに分けてみる。Fig. 9 は、横軸に ZrO₂ に固溶した CaO 或いは Y₂O₃ のモル分率、縦軸にその絶対熱電能をプロットしたものである。この固溶した CaO や Y₂O₃ のモル分率は O²⁻ イオン空孔の数に対応している。この図

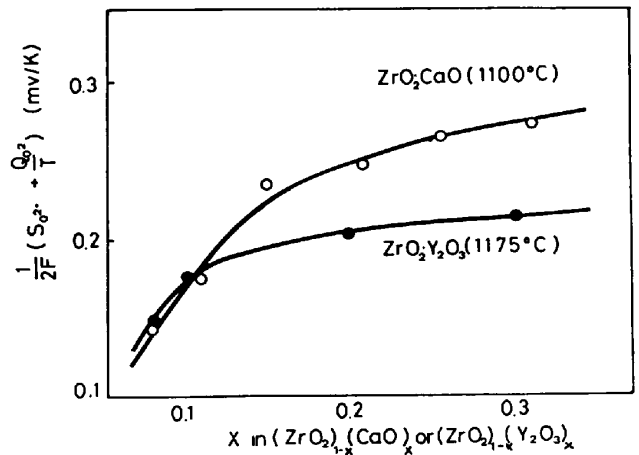


Fig. 9. Relation between $\frac{1}{2F} \left(S_{O^{2-}} + \frac{Q_{O^{2-}}}{T} \right)$ of ZrO₂-CaO,-Y₂O₃ solid electrolytes and concentration of dopants.

から明らかなように、CaO や Y₂O₃ の固容量が少なくなると、ZrO₂ 基固体電解質の絶対熱電能の値は小さくなっていくことがわかつた。この実測結果は、FISCHER による推定結果とも良く一致している¹³⁾。また温度が高くなるとともに、φ_{ZrO₂} の値が大きくなっていくのは、S_{O²⁻}^{-(vib)} の増加によるものと思われるが、なぜ ZrO₂-11 CaO では、1300°C を越えると急に φ_{ZrO₂} の値が増加するのかは明らかでない。

5.2 液体 PbO-SiO₂ の絶対熱電能

液体 PbO-SiO₂ の絶対熱電能は(9)式より求められる。ただしこの場合 PbO-SiO₂ 中には濃度勾配は存在しないものと考えている。(9)式の右辺第1項、第2項は熱力学データより計算できる。PbO-SiO₂ 中のPbOの部分モルエントロピは次のように与えられる。

$$\begin{aligned} S_{PbO} &= - \left(\frac{\partial \mu_{PbO}}{\partial T} \right) = S_{PbO}^{\circ} - R \ln a_{PbO} \\ &- RT \left(\frac{\partial \ln a_{PbO}}{\partial T} \right) \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

ここで α_{PbO} は PbO-SiO_2 中の PbO の活量である。各温度における S_{PbO}^0 は比熱²³⁾より、 α_{PbO} は松下と後藤²⁴⁾によつて測定された値を用いて、 S_{PbO} を求めた。また (9) 式右辺第 4 項は GUSACK と KENDALL⁵⁾ の測定値より得られる。従つて (9) 式の右辺第 3 項、いわゆる液体 PbO-SiO_2 の絶対熱電能が求められる。液体 PbO-SiO_2 の絶対熱電能の値は、 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $0.06\sim 0.13\text{ mV/K}$ の値であり、また Pb^{2+} イオンの transferred entropy の値は $2.3\sim 4.6\text{ Cal/mol deg}$ である。そしてこれらの値は SiO_2 濃度の増加とともに大きくなる。また温度の上昇とともにわずかに大きくなる。

このように熱電能の測定から得られるのは、いずれもイオンの部分モルエントロピと輸送熱の和である。イオンの部分モルエントロピは、実測不可能な値であり、従つて熱起電力の測定さから、直ちに輸送熱を決定することはできない。イオンの部分モルエントロピの推定方法は、例えば PITZER²⁵⁾ により提案されている。もう一つ注目されることは、本実験に用いられたようなイオン伝導性の大きい物質では、測定される全熱起電力の大部分は界面反応によつて占められており、その物質固有の値である絶対熱電能は相対的に小さい。従つて、イオン伝導性の大きい電解質の熱電能の測定の際には、界面反応が明らかにされており、その熱電能に及ぼす大きさを正確に把握することが必要である。

6. 結 言

ZrO_2 基固体電解質及び液体 PbO-SiO_2 の熱電能を大気中で白金電極を用いて測定し次のような結果を得た。

(1) 白金電極を用いて大気中で測定された ZrO_2 基固体電解質の全熱電能は $-0.37\sim -0.51\text{ mV/K}$ の範囲にあり、 $\text{ZrO}_2\text{-}11\text{ CaO}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-}9\text{ MgO}$ では温度の上昇とともに小さくなり、 $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{ Y}_2\text{O}_3$ ではその温度依存性は認められない。また、固体電解質自身の絶対熱電能は、いずれも $0.1\sim 0.2\text{ mV/K}$ の大きさであり、温度の上昇とともに大きくなる。

(2) 白金電極を用いて大気中で測定された液体 PbO-SiO_2 の全熱電能は $0.30\sim 0.35\text{ mV/K}$ の範囲であり、 SiO_2 濃度が上昇するとともに大きくなる。また液体 PbO-SiO_2 の絶対熱電能の大きさは、 $0.06\sim 0.013\text{ mV/K}$ であり、 SiO_2 の濃度が増加し、温度が上昇するとともに大きくなる。

(3) ZrO_2 基固体電解質、液体 PbO-SiO_2 の熱電能の測定の際にはその界面反応の寄与が大きい。

なお本研究の費用の一部は石原・浅田研究助成金によ

るものでここに深甚の感謝の意を表する。

文 献

- 1) Y. UKYO and K. S. GOTO: Metall. Trans., **13B** (1981), p. 449
- 2) H. SUGAWARA, K. NAGATA, and K. S. GOTO: Metall. Trans., **8B** (1977), p. 605
- 3) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1971, 1981
- 4) K. S. GOTO, K. NAGATA, and Y. UKYO: Can. Met. Quart., **20** (1981), p. 117
- 5) N. CUSACK and P. KENDALL: Proc. Phys. Soc. (London), **72** (1958), p. 898
- 6) K. S. GOTO and W. PLUSHKELL: Physics of Electrolytes (1972) ed. by J. HALDIK [Academic Press]
- 7) H. ITO and T. YANAGASE: Trans. JIM, **1** (1960), p. 115
- 8) H. HOLTAN Jr, P. MAZUR, and S. R. de GROOT: Physica, **19** (1953), p. 1109
- 9) S. R. de GROOT: Thermodynamics of Irreversible Processes (1951) [North Holland Publishing Company]
- 10) R. HASSE: Thermodynamics of Irreversible Processes (1969) [Addison-Wesley Publishing Company]
- 11) A. KATCHALSKY and P. F. CURRAN: Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics (1965) [Harvard University Press.]
- 12) K. S. GOTO, T. ITO, and M. SOMENO: Trans Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1662
- 13) W. FISCHER: Z. Naturforsch., **A22** (1967), p. 1575
- 14) R. J. RUKA, J. E. BAUERLE, and L. DYKSTRA: J. Electrochem. Soc., **115** (1968), p. 479
- 15) G. STEIN, A. LECANTE, M. GUILLOU, and J. C. R. MILLET: Acad. Sci. Paris, **267** (1968), p. 1660
- 16) V. N. CHEBOTIN, S. L. FRIDMAN, and S. F. PAL'QUEV: Soviet Electrochem., **6** (1970), p. 1257
- 17) S. PIZZINI, C. RICCARDI, V. WAGNER, and C. SINISTRY: Z. Naturforsch., **A25** (1970), p. 559
- 18) S. L. FRIDMAN, S. F. PAL'QUEV, and V. N. CHEBOTIN: Soviet Electrochem., **5** (1959), p. 323
- 19) Z. S. VOLCHENKOVA, S. F. PAL'QUEV, S. L. FRIDMAN, and N. F. SIZITSEVA: Soviet Electrochem., **9** (1973), p. 331
- 20) W. A. FISCHER and C. PIEPER: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 251
- 21) C. B. ALCOCK, K. FITZNER, and K. T. JACOB: J. Chem. Thermodynamics., **9** (1977), p. 1011
- 22) J. F. ELLIOT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHMA: Thermo-chemistry for Iron and Steelmaking (1963) [Addison-Wesley Publishing Company Inc.]
- 23) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979) [Pergamon Press]
- 24) Y. MATUSHITA and K. S. GOTO: Tetsu-to-Hagane Overseas., **4** (1964), p. 128
- 25) K. S. PITZER: J. Phys. Chem., **65** (1961), p. 147