半透性隔壁を利用する珪酸塩濃淡電池系の起電力の測定

井 原 将 昌・有 森 毅

(京都工芸繊維大学窯業工芸学科)

Electromotive Force of Silicate-melt Concentration Cells with Semipermeable Bridge

By

Masayoshi IHARA and Tuyoshi ARIMORI

(Department of Ceramics, Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University, Kyoto)

Abstract

Some uncertainties are often introduced in the measurement of electromotive force of the concentration cells of molten silicates owing to the unknown e.m.f. between the reference electrodes (R_f) and electrolyte.

The measurement may be improved if two semipermeable bridges, one (M_R) permeable to cation R , and the other (M_o) permeable to O^{2-} , are introduced at the liquid-liquid interfaces of two cells,

The unknown e.m.f. may be eliminated by taking the difference of e.m.f.'s of above two cells, and thus taking out the net values of potential corresponding the transfer of R_nO_m between two electrolytes.

This method was applied to the concentration cell of Na_2O whose electrolyte was the molten sodium silicate of the concentration of 5 and 20 mole% with the bridge (M_o) of stabilized zirconia ($Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$) which proved as having many merits. M_R may be excluded, since there is only one carrier cation Na^+ , and e.m.f. was measured at the temperatures $900^\circ \sim 1300^\circ C$

From the results obtained the differences of the values of chemical potential and of the entropy of mixing of both glasses. And from the change of the entropy of mixing with temperature the author concluded that the arrangement of Na_2O , or the structure of molten glass, there would be a transformation between the low temperature type and a more random arrangement at about liquidus temperature of the binary equilibrium diagram.

[Received March 22, 1962]

I. 緒 言

陽イオン R を含む酸化物系 I および II に対して次の電池系を作る。

ただし R_f は照合電極, M_R は R イオンのみを通す半透性隔壁, M_o は酸素イオンのみを通す隔壁を示す。さて電池系 (1) および (2) において $R_f \text{ I/酸化物系 I}$, 酸化物系 II/ $R_f \text{ II}$, 酸化物系 I/ $M_R/\text{酸化物系 II}$, および酸化物系 I/ $M_o/\text{酸化物系 II}$ の部分の電位をそれぞれ E_1, E_2, E_R および E_o とし, (1), (2) の起電力をそれぞれ V_R, V_o とすると,

$$V_R = E_1 + E_R + E_2 \dots\dots\dots(3)$$

$$V_o = E_1 + E_o + E_2 \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{そこで } V_R - V_o = E_R - E_o \dots\dots\dots(5)$$

いま R を電荷 n の陽イオンとすると, E_R は酸化物系 II から酸化物系 I へ $1/nR^{+n}$ を移行させることに対応し, また $-E_o$ は酸化物系 II から I へ $1/2O^{--}$ を移すことに対応している。そこで (5) 式は酸化物 II から酸化物 I へ $1/n(RO_{n/2})$ を移行させることによって生ずる起電力を示していると考えられる。すなわち

$$\mu_I - \mu_{II} = F(E_R - E_o) = F(V_R - V_o) \dots\dots\dots(6)$$

となる。 F はファラデー, μ_I, μ_{II} はそれぞれ $1/n(RO_{n/2})$ の酸化物系 I および II 中での化学ポテンシャルである。

(5) 式のように差を取ると照合電極-電解質界面での電位差が相殺され $\mu_I - \mu_{II}$ の値に全く影響がなくなる。

そこで照合電極には、その電解液に対する起電力が判明していないものを使用してもよい。

さらにこれらの系の起電力の温度変化を測定すると

$$F \frac{\partial}{\partial T} (V_R - V_0) = \frac{\partial}{\partial T} (\mu_I - \mu_{II}) = \frac{\partial \mu_I}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{ここに } \frac{\partial \mu_I}{\partial T} = -\bar{S}_I, \quad \frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} = -\bar{S}_{II} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{そこで } \bar{S}_{II} - \bar{S}_I = F \frac{\partial}{\partial T} (V_R - V_0) \quad \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。 $\bar{S}_I, \bar{S}_{II}$ は $1/n(\text{RO}_{n/2})$ の酸化物系 I および II 中への混合のエントロピーである。

II. 半透性隔壁

(1) または (2) の電池系を構成するためには或陽イオンまたは陰イオンのみを通過させる適当な隔壁が必要である。近年耐火性酸化物中でのイオンの移動性や電気伝導機構に対する研究が盛んとなり、適当と考えられる隔壁材質が撰択できるようになった。例えば酸素イオン用隔壁としては安定化ジルコニア ($\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$) をあげることができる。

Kingery¹⁾ によるとこの中では電気はほとんど酸素の移動のみによって運ばれる、すなわち酸素の輸率が 1 に近い。さらにその電気伝導度は彼の測定によると図-1 に引用したようになり大きい値を持っているので、これを隔壁とした電池系の起電力は 800°C 以上の温度では充分通常の方法で測定可能なものと考えられる。さらに珪酸塩融液に対する耐久性も良好である。

Fig. 1. Electrical conductivity of $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ (after Kingery¹⁾)

III. 珪酸ソーダガラス系に対する測定

珪酸ソーダガラスでは電気を運ぶものが Na^+ であるから R として Na イオンを撰ぶ時には (1) の電池系では隔壁を省略できる。(2) の電池系の隔壁としては安定化ジルコニアを使用する。そして

$$R_f \text{ I/ガラス I/ガラス II/} R_f \text{ II} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$R_f \text{ I/ガラス I/安定化ジルコニア/ガラス II/} R_f \text{ II} \quad \dots\dots\dots (11)$$

なる 2 つの電池系を作りその起電力を測定する。

R_f には溶融塩中での銀のイオン化を利用する $\text{Rey}^{2)}$ の電極や安定化ジルコニア製のさやを利用して内部に酸素を通す Besson の酸素電極³⁾ など興味深いものが開発されているが、この実験では簡単のために空気中の酸素と接触している $\text{Pt}(\text{Pt}, \text{O}_2)$ を利用することとする。

a) 実験装置

Fig. 2. The cell assemblies in a Pt-wound electric furnace. A: Glass-I, B: Stabilized zirconia tube, C: Glass-II in Pt-crucible, D: Fused silica tube, T.C.: Thermocouple, V.V.: Vacuum tube voltmeter.

Fig. 3. Glass I (A) and the oxygen bridge (B) of stabilized zirconia.

白金電気炉内部の電池系配置を図-2 に示し、さらに安定化ジルコニア隔壁の取付方を図-3 に示す。A はガラス I を都市ガス-酸素焰で Pt 線に熔着したものである。ガラス I の計算組成は SiO_2 95, Na_2O 5 mol%。B はデクシット社製安定化ジルコニア (CaO 5 wt%) 絶縁管で内径 1mm、外径 2mm 気孔率 0% のものである。中央の穴は不要であるが、他に適当な形態のものが入手できなかったのをこれを電池系 (11) の隔壁として利用した。B と A は図-3 に示したように Pt 線で強くしぼる。A と B をアークや都市ガス-酸素焰で熔着するとガラス電極の不斉電位に似た、隔壁面の変質による起電力が加わる恐れがあるのでこのような方法を考えた。C は 10mmφ、深さ 7mm の Pt 坩堝中に入れ

たガラス II で、計算組成 SiO_2 80, Na_2O 20 mol%, D は熔融石英管, V.V. は起電力測定用真空管電圧計で東亜電波社製 PM-20 型。図-2 は電池系 (11) の場合の配置であるが、図中の B をはずして A を直接 C に浸せば電池系 (10) を構成させることができる。分極の影響をなるべく少なくするため、A, B と各測定点ごとに未使用のものと取換え、また B および A を C に接触させた直後に得られる初期安定電圧値を読み取った。Pt に対するガラス I の熔着条件により E_1 が同一温度における測定においても変化する可能性があるので、(5) 式の $V_R - V_0$ を求める 1 組の起電力測定には必ず同一の A を用いた。

b) 実験結果

900°~1300°C の V_R と V_0 の測定値の温度変化の模様を図-4 にそれぞれ別々に示した。このような各温度

Fig. 4. Change of V_0 and V_R with temperature. Each set of V_0 and V_R for each temperature are values get with the same A in Fig. 3. But the other A is used for the measurement at the different temperature.

の V_R , V_0 の組を用いて (5) 式で $V_R - V_0$ を計算しその値を図-5 に示す。この図では炉温を上昇させながら測定した場合を黒丸で示し、炉温を低下させながら測定した場合を白丸で示してある。C のガラス II はこの各々の場合に対してそれぞれ新しく取換えた。

IV. 考 察

もしも Pt-電極が完全な酸素電極として働くと考えたと V_R が $(\mu_I - \mu_{II})$ に比例することになる。しかし高温においては酸化白金の生成、ナトリウムの白金中への侵入、ナトリウムによる電極附近の SiO_2 の還元などの副反応が予想されるので、本報のような Pt 電極が完全な酸素電極として働くかどうか疑問である。図-4 の V_R

Fig. 5. Difference of EMF ($V_R - V_0$) of the cells (10) and (11). Open circles manifest data measured as decreasing the furnace temperature. Black circles manifest data measured as increasing the furnace temperature.

が 900°~1000°C 間で急に減少しているのはおそらくガラス I の Pt 線への焼付条件の差の影響と考えられる。1000°C 以上では V_R の温度変化があまり見られない。

ここで V_R がただちに $\mu_I - \mu_{II}$ を代表していると考えたとすると、 V_R の温度傾斜は (7), (8) 式よりガラス I と II に対する Na_2O の混合エントロピーの差を代表することになる。そこで V_R の温度傾斜がほとんどないのは、 Na_2O ガラス I および II に混じったとき、そのエントロピー変化が同程度であることを示すことになる。なお V_R は全温度範囲で負であり、これはガラス I から II へ Na_2O が移行することを示す。

ところで本研究の場合のようにガラス I が 900°~1300°C で固形状態を保っており、一方でガラス II が温度上昇につれて流動性に富む流体になる場合に $\bar{S}_I$ と $\bar{S}_{II}$ の差が 900°~1300°C でずっとほとんどゼロであることは説明が困難である。さらに Na_2O はガラス I から II へは移行し難く、むしろ逆方向に移行し易いものと予想される。これらの点から V_R は単独では $\mu_I - \mu_{II}$ を代表しないと考えられる。

図-5 から $V_R - V_0$ は温度変化の少い区域 (900°~1050°C) と温度変化の激しい区域 (1150°~1300°C) があり、その各々の区域ではほぼ直線的な変化をしておりその中間の温度で起電力値が不規則に変化する区域があることがわかる。昇温および降温過程での測定値は図に示されているようにおおそ一致したので、その平均値を使用して $\mu_I - \mu_{II}$ および $\bar{S}_{II} - \bar{S}_I$ の値を求めて図-6 に示した。ただし 1050°~1150°C 間では測定値が変動しているためにこの計算は省略した。いま 900°~1300°C における $\bar{S}_I$ の変化はほとんどないものと予想されるので、図-6 から Na_2O のガラス II に対する混合のエントロピー $\bar{S}_{II}$ が 1050°~1150° および 1150°~1300°C 間

Fig. 6. Change of partial free energy difference (L) and mixing entropy difference (M) with the temperature. Values are for 1/2 mol. Na_2O .

でそれぞれ一定の値を有しているものと推定される。そして $\bar{S}_{II}$ の値は前者の低温区域では $\bar{S}_I$ にほとんど等しいが、後者の高温区域ではこれよりずっと大きい値となることからわかる。これはガラス II 中の Na_2O の配列が後者の高温域では前者の低温域よりもさらに無秩序化していることと、両温度域内ではガラス II 中の Na_2O の配列はいずれも温度によって変化しないことを示している。これはさらにガラス II の構造が前者の低温域と後者の高温域では異なったものになっているが、各々の温度域内では余り変化しないことを指さしている。図-5 で起電力曲線の低温区域と高温区域のものを延長して屈曲点を求めると約 1150°C となる。Kracek⁴⁾ によって求められた SiO_2 - Na_2O 系相平衡図を図-7に引用しこの屈曲点を記入すると (●印で示す) 図からわかるようにちょうど液相温度に一致する。なお図中の T_1 曲線は Plumat⁵⁾ によるもので、この系のガラスの $\log \eta - 1/T$ [η : ガラスの粘度, T : 絶対温度] 曲線が屈曲する温度を示すが、ガラス II 組成に対応するところでは本報告の温度とほとんど一致している。これらの結果からガラス II では $1050^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ を境として低温の構造と高温の構造の間の転移があることと、その転移は結晶の場合のようにある一定の温度では起らず約 100°C くらいの幅の転移域を有していて、これが相平衡図における液相温度付近にすることがわかる。これに関連して Winter⁶⁾ はアルカリ-珪酸系ガラスの高温と常温の粘度、屈折率の組成による変化を調べて、ガラスには転移温度域以外にさらにこれより高温側にガラス構造の変化する温度域があり、これがガラスの失透温度域内に存在しており、この温度域内でのガラスの冷却速度がガラスの諸性質に影響すると推定している。これは本研究の結果と一致し

Fig. 7. Phase diagram of SiO_2 - Na_2O system by Kracek⁴⁾. ⊙: Inflection point of EMF in the Fig. 5. T_1 is the curve which shows the inflection points in the $\log \eta - 1/T$ curves, by Plumat⁵⁾

ている。

V. 総 括

酸素イオンのみを通す半透性隔壁を持つ電池系と同じ電池系で隔壁を除いた場合のそれぞれの起電力の差を取ることにより、照合電極と電解質間の起電力を消去して、酸化アルカリを或るガラスから他のガラスに移すことに対応する正味の起電力値を推定する方法を考えた。本研究では酸素イオン隔壁としては、種々の利点を有する安定化ジルコニアを利用した。

ガラス I (SiO_2 95%, Na_2O 5%) とガラス II (SiO_2 80%, Na_2O 20%) の間の起電力を上記の方法で $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 間で測定した。そして、この結果を用いて両ガラスに対する Na_2O の化学ポテンシャル差と混合のエントロピーの差を求めた。ガラス II の Na_2O の混合エントロピーが低温区域 ($900^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$) と高温区域 ($1150^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$) で相違しており、それぞれの区域内ではほとんど変化しない点から、ガラス II 中での Na_2O の配列、ひいてはガラス II の構造が相平衡図中の対応組成のものの液相温度付近を境として低温のものから、さらにこれより無秩序な高温型へ転移することを推定した。

謝辞：実験に協力された井川健君に感謝する。

文 献

- 1) W.D. Kingery. *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [8] 393-98

- (1959)
- 2) M. Rey. *Silicates Inds.*, **25**[1] 19-22 (1960)
- 3) J. Besson. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **251** [16] 1630-1632 (1960)
- 4) F.C. Kracek. *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2869 (1939)
- 5) E. Plumat. *Travaux de IV^e Congres International du Verre*, Paris (1956) p. 299-309
- 6) A. Winter. *Verres et Refractaires*, **13** [3] 125-30 (1959)
- (3/22/62 受付)

アルミナの焼結に及ぼす雰囲気の影響

大石 行理・橋本 八郎

(大阪工業技術試験所)

Effect of Atmospheres on the Sintering of Alumina

By

Yasumichi OISHI and Hachiro HASHIMOTO

(The Government Industrial Research Institute, Osaka)

Abstract

The grain growth of alumina at 1600°~1960°C in various atmospheres, such as vacuum, wet or dry hydrogen, carbon monoxide, argon and air was investigated.

The accelerating effect of hydrogen was observed in the surface layer of the specimens sintered at the temperatures higher than 1700°C. Dry hydrogen proved to be the most effective, while that loaded with moisture gave a little lower values.

The grain growth of alumina sintered in CO at higher temperatures than 1900°C was investigated with a result showing that the accelerating effect was next to hydrogen.

Little difference could be observed in the grain growth of the specimens sintered in vacuum and in air.

Argon accelerated the growth a little more than vacuum, although the effect was smaller than that of CO.

The authors concluded that the mechanism could be represented by

This equation shows that the rate of diffusion of O^{2-} may be accelerated with the increasing number of O^{2-} vacancies in the crystal which is liable to be affected by the atmospheric conditions.

[Received May 2, 1962]

I. 緒 言

アルミナは焼結に関して最も良く研究されている酸化物である。アルミナの焼結機構が volume diffusion であることは、既に G.C. Kuczynski ら¹⁾ および R.L. Coble²⁾により明らかにされており、その焼結反応の活性化エネルギーはそれぞれ 135 kcal/mol および 165 kcal/mol と測定された。一方単結晶アルミナ中の O^{2-} イオンの自己拡散定数が測定され、intrinsic diffusion に対する活性化エネルギーは 152 kcal/mol と報告された³⁾。

焼結反応および O^{2-} イオンの拡散に対する両活性化エネルギーが近い値であることから、アルミナの焼結機構は O^{2-} イオンの結晶格子内の volume diffusion によるものと考えられる。したがって、今もしアルミナの結晶中に O^{2-} イオンの格子欠陥を導入してやれば、 O^{2-} イオンの拡散速度は大となり、ひいては焼結速度が大きくなるはずである。Kuczynski らは乾燥水素中でアルミ

ナの焼結を行い、その焼結速度が湿水素、酸素、ヘリウムガス中より著しく大きいことを観察した。この実験結果から格子欠陥が如何なる形式のものであるかは別として、 O^{2-} イオンに関して

による還元反応によりアルミナの結晶中に O^{2-} イオン格子欠陥の濃度を増したために、 O^{2-} イオンの拡散速度が大きくなった結果であると考えられる。ただし $\text{O}^{2-}(\text{I})$ は格子点にある O^{2-} イオン、 $\square_{\text{O}^{2-}}$ は O^{2-} イオンの格子欠陥である。水素中に水分を含む場合には上記反応の平衡は左に移行するので、 $\square_{\text{O}^{2-}}$ 濃度は小さくなる。したがって、焼結速度は大きくならないはずである。

焼結に常に付随する現象として結晶成長がある。焼結中におこる結晶成長は緻密化 (densification) とは別個の現象であって、2つの結晶粒子間の boundary を越