固体電解質を用いた定電位電解法による熔融銀中の酸素の拡散係数の決定*

大塚 伸也** 片山 巖*** 幸塚 善作***

Shinya Otsuka, Iwao Katayama and Zensaku Kozuka : The Diffusivity of Oxygen in Liquid Silver by Potentiostatic Titration Methods employing Solid Electrolyte.

In the present study, potentiostatic titration with the following electrochemical cell was carried out until the steady current was confirmed in the temperature range of 980°~1130°C :

air, O (in molten silver) / ZrO_2 (+CaO) / air.

The changes of current with time were measured and the values of $\log(I - I_{\text{steady}})$ were plotted against time. The relation was nearly linear after several tens of minutes. Based on the tangent of the linear relation, the diffusivity of oxygen in molten silver was determined at four different temperatures.

The diffusivity was described by the following equation, and the result was in good agreement with previous reliable data.

$$D = 18.5 \left(\begin{smallmatrix} +1.6 \\ -1.5 \end{smallmatrix} \right) \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-7500 \pm 1300}{RT} \right)$$

(Received February 12, 1971)

I. 緒 言

近年、熔融銀中の酸素の拡散係数が、固体電解質を用いた電気化学的方法を利用して測定され、従来の信頼すべき値と大体一致した結果を得ている。Masson, Whiteway⁽¹⁾ および佐野, 中間, 松下⁽²⁾は熔融銀中への雰囲気ガスからの酸素の浸入速度を測定するのに起電力測定法を用い、Rickert, El Miligy⁽³⁾⁽⁴⁾は熔融銀中の酸素を移動させるのに

定電位電解法を利用して熔融銀中の酸素の拡散係数を決定している。

本研究で行なった実験方法は Rickert ら⁽³⁾⁽⁴⁾と同じような定電位電解法によるものであるが、つぎのようなことが本研究の特長である。すなわち本研究では air, O (in molten silver) / ZrO_2 (+CaO) / air のような電池に定常電流が得られるまで定電位で通電し、その間の電流変化量を測定し、任意の時間での電流と定常電流との差の対数を時間の関数

** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1970 年 10 月本会尼崎大会に発表

(1) C.R. Masson and S.G. Whiteway : Can. Met. Quart., 6(1967), 199.

(2) N. Sano, S. Honma and Y. Matsushita : Met. Trans. AIME, 1 (1970), 301.

(3) H. Rickert and A. A. El Miligy : Z. Metallk., 59 (1968), 635.

(4) H. Rickert and A. A. El Miligy : Reactivity of Solids Symp., 1968, preprint 1.1.1.

としてプロットし、その直線関係にもとづいて酸素の拡散係数を決定するものである。

II. 解析方法

直線状の拡散に関する Fick の第 2 法則は (1) 式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

この式を (2) で示されるような条件のもとで解くと (3) 式が得られる⁽⁵⁾。

$$\left. \begin{aligned} C &= C_1, & x &= 0, & t &\geq 0 \\ C &= C_2, & x &= l, & t &\geq 0 \\ C &= f(x), & 0 < x < l, & t &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx' \quad (3)$$

Fig.1 に示すようなセルを用いた本実験では、はじめに熔融銀を空気と平衡させているから $f(x) = C_0$ (C_0 は空気と平衡する熔融銀中の酸素濃度)、また熔融銀表面は常に空気と平衡しているから $C_2 = C_0$ 、さらに熔融銀底面と空気極との間に実験方法の項で示すように 900 mV という電位を与えていることから、 $C_1 = 0$ とすることができる (ここで空気極は $P_{O_2} = 0.21$ atm の照合電極として作用している)。これらの関係を (3) 式に代入すると、つぎの (4) 式を得る。

$$I = 2FA D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = 2FA \left\{ \frac{C_0 D}{l} + \frac{2C_0 D}{l} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \right] \right\} \quad (4)$$

ただし I : 電流 F : ファラデー定数

l, A : 熔融銀コラムの長さと同面積

時間 t が十分大きくなると (4) 式の $\{ \}$ 中の第 2 項以下が無視できて、(5) 式のような t を含まない関係式で定常電流 I_{steady} が与えられる。

$$I_{\text{steady}} = 2FA \frac{C_0 D}{l} \quad (5)$$

(4), (5) 式より、任意の時間 t での電流 I と定常電流 I_{steady} との差はつぎの (6) 式で与えられる。

$$I - I_{\text{steady}} = \frac{4FA C_0 D}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (6)$$

(6) 式の関係に従って $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t とをプロットすると、 t が十分大きいところでは $n=1$ で与えられる第 1 項に比べて $n \geq 2$ で与えられる第 2 項以下が無視できるようになるから直線関係で示されるようになり、その直線の勾

配から拡散係数 D が得られ、その切片から $C_0 D$ が得られる。

本研究では、このような (6) 式の関係にもとづいて D を決定したが、本実験方法で得られる電流の時間変化から D を決定する方法としては、つぎのような別の二つの解析方法も可能である。

すなわち (5) 式の関係にもとづいて、 l, A, I_{steady} を決定することによって $C_0 D$ が得られる。また t が小さいときには l が無限に大きいと考えられるので、つぎの (7) 式で示される関係が得られ、 I と $\sqrt{t}$ のプロットから $C_0 \sqrt{D}$ が得られる。

$$I = \frac{2FA C_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (7)$$

この (7) 式の関係を用いる解析方法は Rickert ら⁽³⁾⁽⁴⁾ によって試みられている。このようにして $C_0 D$ または $C_0 \sqrt{D}$ が決定されるので、 C_0 が既知であれば D を決定することができる。

III. 実験方法

実験に使用した酸素濃淡電池の概略を Fig.1 に示す。加熱はカンタル線抵抗炉にて行なった。熔融銀の温度は補正

Fig.1 Schematic diagram of cell assembly

した Pt-PtRh 熱電対にて測定し、比例発振式温度調節計を用いて 980°~1130°C の温度範囲で $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の誤差内で一定温度に保持した。熱による対流をできるだけ少なくするために、熔融銀コラムの上部の温度を下部よりも約 3°C 高くした。銀試料は 99.95% 以上の純度のものを外径 19 mm ϕ 、内径 16 mm ϕ 、高さ 35 mm の約 4 wt% の CaO で安定化したジルコニアルツボ (日本化学陶業製) に入れ所定の長さ約 1.6 cm になるよう予め計算された重量だけ充填した。このような銀を入れたジルコニアルツボは大小 2 個の石英管によって図のように固定され、その石英管の側面にはジルコニアルツボの底面下と上面に空気が出るための

(5) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, (1967), 42.

穴が4個ずつあけられている。石英製予熱管を通して予熱された空気を熔融銀表面から約2 cm 上と、ジルコニアルツボ底面から約2 cm 下の位置で約700 cc/min の流速で送った。熔融銀に対するリード線としてはステンレス (SUS 27, 直径1 mm ϕ) の線を用いた。ジルコニアルツボ底面に白金ペーストを焼着し、それに白金ネットを押しつけた空気・白金極のリード線としては、白金ネットに溶接した直径0.5 mm ϕ の白金線を使用した。白金ペーストと白金ネットの接触は銀およびジルコニアルツボの重量を利用しているにすぎないが測定終了後も、かなり強く密着していることから十分であることが確認されている。電池その他の装置を所定の位置に固定した後加熱し所定温度に達してから12~15 時間保持して十分空気と平衡させたのちにステンレスリード線を熔融銀中に浸け、安定な電位を得るために、さらに5 時間経過してから電流の測定を開始した。ポテンシオスタット (北斗電工製 PS-500 B) で定電位をかけた瞬間を測定開始時間とし、電流の時間変化はポテンシオスタットに連動させた卓上記録計 (日立製作所 QPD 54) で自動記録させた。定電位としては900 mV を採用した。一つの測定が終るとステンレスリードを抜きとり、つぎの温度に設定し、1 回目と同じ条件で実験をくり返す。一つのセルを用いて温度の上昇と下降が交互になるような順序で変えた4 種類の温度で測定する。測定終了後セルを冷却し、読取顕微鏡にて3 方向の径を測定することによりジルコニアルツボの断面積を決定し、さらに Urbain ら⁽⁶⁾ の熔融銀の密度のデータを使用して、銀コラムの長さを決定した。

IV. 実験結果

電流の時間変化の一例を Fig. 2 に示す。電位を負荷した直後の電流変化は非常に小さく、ある時間経過してから電流は急激な正常な電流変化を示しはじめる。この初期の

Fig. 2 Cell current I plotted against time for the diffusion of oxygen in liquid silver at 980°C

異常な電流変化を示す時間は、温度が高くなるほど、また負荷する電位が高くなるほど短時間で終わることが予備実験で確認された。このように電位を負荷した後の短時間内では異常な電流変化を示すことから、(7) 式に従って t が小さい範囲内での電流変化から拡散係数を決定することは困難であると考えられる。本実験では初期の異常な電流変化を示す時間を、できるだけ短くすることが望ましいが、そのためには大きな電位を負荷することが必要である。また負荷電位が大きすぎると電子伝導が無視できなくなる。これらの点を考慮し、Patterson ら⁽⁷⁾ の酸素分圧と輸率との関係を参照して本実験では前述のように900 mV という定電位で電解した。Fig. 2 のような電流の時間変化にもとづいて、 $\log(I - I_{\text{steady}})$ と時間 t との関係の一例を示すと Fig. 3 のような結果が得られる。この図中の曲線の直線部分の勾配を最小二乗法に従って求めると (6) 式から $\pi^2 D / 2.303 t^2$ なる値が得られ、したがって拡散係数 D が決定される。このようにして決定した拡散係数によぼす負荷電位の影響はほとんど認められなかった。またこのようにして決定された拡散係数の値を用い、前記 (4) 式に従って直線関係を示すようになる時間 ((4) 式の $n=2$ 以上の項が無視できるための時間) を概算してみると、大体実験結果の正常な電流変化を示す時間と一致した。

Fig. 3 $\log(I - I_{\text{steady}})$ plotted against time for the diffusion of oxygen in liquid silver

定常電流を示すようになる時間は、温度により異なり大体5~6 時間である。本実験では測定精度内で電流値の変化が認められなくなったこと (定常状態に達したと見做されるような時間から1 時間保持している) と、(6) 式に従って $\log(I - I_{\text{steady}})$ なる値と時間 t との関係が直線で示されるようになっていることの2 点より定常電流を確認している。

このようにして得られた4 種類の温度での拡散係数を $1/T$ に対してプロットすると Fig. 4 のような関係が得ら

(6) G. Urbain and L. D. Lucas: *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, Vol. II. 4 E, H. M. S. O, London, (1959).

(7) J. W. Patterson, E. C. Bogren and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967), 752.

Fig. 4 Relation between temperature and diffusion coefficient

- (1), (2) : EMF method
 (3) : Galvanostatic and potentiostatic methods
 (8) ~ (10) : Capillary gas reservoir method

れ、他の研究者^{(1)~(4) (8)~(10)}の測定結果を併記している。この図に示された本実験結果に対して Arrhenius の式になりたつと仮定して最小二乗法を適用すると、つぎの (7) 式が得られた。ただし活性化エネルギーの値は 95% の信頼度で決定した。

$$D = 18.5 \left(\begin{smallmatrix} +1.6 \\ -1.5 \end{smallmatrix} \right) \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-7500 \pm 1300}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (7)$$

Fig. 4 から明らかなように本研究結果は Velho ら⁽¹⁰⁾の毛細管浸漬法による結果および佐野⁽²⁾の起電力法による結果とよく一致している。本実験では 1 個のセルで 4 種類の温度で測定し、全体として 120~130 時間の長時間測定を行っている。シリコンアルツボの導電率の経時変化⁽¹¹⁾および熔融銀による浸食についても考慮しなければならない。またステンレスリード線による熔融銀の汚染および熔融銀の蒸発損失についても考慮しなければならない。銀の損失量は実験の全過程において約 0.3% であり、ほとんど無視できるものと考えられるが、銀の損失は時間に比例すると仮定して補正を行なっている。これらの点に関しては上昇と下降が交互になるような順序の温度で測定した拡散係数の値が $1/T$ と大体直線関係で示されているという実験結果から、心配されるような不可逆反応による誤差は無視し得るものと考えた。

- (8) E. A. Mizikar, R. E. Grace and N. A. D. Parlee : Trans. ASM, **56**(1963), 101.
 (9) I. D. Shah and N. A. D. Parlee : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 763.
 (10) L. R. Velho, N. M. El.-Tayeb, J. Gani and N. A. D. Parlee : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 184.
 (11) 高橋、鈴木：電気化学, **34**(1966), 887 など

V. 考 察

本研究では (6) 式の関係にもとづいた $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t との関係から拡散係数を決定し、従来の信頼し得る結果とよく一致した値を得たが、この解析方法は従来このような実験には試みられたことのない新しい方法である。以下この解析方法の利点について考察する。

いま $i_{\oplus}$, i_{ion} および i をそれぞれ正孔、酸素イオンおよび全体の電流密度を表わし、また本実験条件では電子伝導は無視できるとする。しかるとき

$$i = i_{\oplus} + i_{\text{ion}}$$

また Patterson ら⁽⁷⁾の用いている Wagner⁽¹²⁾の求めた関係式および固体電解質内で $\mu_{\text{VO}}' = \text{constant}$ という条件より $\partial \eta_{\text{VO}}' / \partial x = f(t)$ が x に無関係であることに注目して、議論をすすめる。

$$i_{\text{ion}} = -\frac{1}{2F} \sigma_{\text{ion}} \frac{\partial \eta_{\text{VO}}'}{\partial x} = -\frac{1}{2F} \sigma_{\text{ion}} f(t) \quad (8)$$

$$i_{\oplus} = -\frac{1}{4F} \sigma_{\oplus} \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial x} + 2 \frac{\partial \eta_{\text{VO}}'}{\partial x} \right) \\ = -\frac{1}{4F} \sigma_{\oplus}^0 \left\{ \exp \left[\frac{\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}_2}}{4RT} \right] \right\} \left\{ \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial x} + 2f(t) \right\}$$

ただし $\sigma_{\text{ion}}, \sigma_{\oplus}$ はそれぞれ酸素イオンおよび正孔の伝導度、 η_{VO}' はそれぞれ酸素の化学ポテンシャルおよび酸素空孔の電気化学ポテンシャル。
 $\mu_{\oplus}^0, \mu_{\text{O}_2}^0$ はそれぞれ空気白金極と固体電解質の界面 ($x=0$) における正孔伝導度および酸素の化学ポテンシャル。
 x 軸は原点を空気白金極と固体電解質の界面とし熔融銀方向を正の方向とし、固体電解質の肉厚を L とする。

任意の時間 t において $f(t)$, $i_{\oplus}$ は定数であるから、

$$-\frac{4F i_{\oplus}}{\sigma_{\oplus}^0} \exp \left(\frac{\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}_2}}{4RT} \right) = \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial x} + 2f(t)$$

$$\text{ゆえに } \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial x} = -\frac{4F i_{\oplus}}{\sigma_{\oplus}^0} \exp \left(\frac{\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}_2}}{4RT} \right) - 2f(t)$$

$x=0$ から $x=L$ まで積分して整理すると、

$$i_{\oplus} = -\frac{\sigma_{\oplus}^0}{2F} \frac{f(t)}{1 - \exp \left(\frac{f(t)L}{2RT} \right)} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{f(t)}{2RT} (\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}_2}^L) \right] \right\}$$

ただし、 $\mu_{\text{O}_2}^L$ は固体電解質と熔融銀の界面 ($x=L$) における酸素の化学ポテンシャルである。

本実験条件下では

- (12) C. Wagner : Z. Elektrochem., **60**(1956), 4; **63**(1959), 1027.

$$\exp \left[\frac{f(t)}{2RT} - \frac{\mu_{O_2}^0 - \mu_{O_2}^L}{4RT} \right] \ll 1$$

$$\text{ゆえに } i_{\oplus} = -\frac{\sigma_{\oplus}^0}{2F} \frac{f(t)}{1 - \exp \frac{f(t)L}{2RT}} \quad (9)$$

(8), (9) 式より (10) 式の関係が得られる.

$$\frac{i_{\oplus}}{i_{\text{ion}}} = \frac{1}{1 - \exp \frac{f(t)L}{2RT}} \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}} \quad (10)$$

(8) 式より $i_{\text{ion}}/\sigma_{\text{ion}}$ が小さくなると, $f(t)$ はどんどん小さくなり, そのような状態では (10) 式より, $i_{\oplus}/i_{\text{ion}}$ は大きくなる, すなわち正孔伝導のための誤差が大きくなることを示す.

本実験では Fig. 3 に示すような $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t の関係にもついで拡散係数を決定している. このような考察は電流 I の代りに電流密度 i で検討しても同じであるから, 電流密度で考察を進めると, $i - i_{\text{steady}} = i_{\text{ion}} + i_{\oplus} - i_{\text{ion(steaady)}} - i_{\oplus(\text{steaady})}$ と考えることができるから, 本実験の正孔伝導の寄与による誤差が小さいためには, つぎの (11) 式で示される値がほとんど変化しないことが必要である.

$$(i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}) / (i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}}) \quad (11)$$

(8)~(10) 式を用い本実験条件のもとで, 代表的な温度として 980°C と 1130°C の 2 種類の温度での誤差を計算してみる. ただし, それぞれの温度における σ_{ion} は Patterson らの⁽⁷⁾の実験結果に基づき $\log \sigma_{\text{ion}} \propto 1/T$ の関係からの外挿値 980°C, 1130°C においてそれぞれ $\sigma_{\text{ion}} = 0.02, 0.06 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ なる値を使用した. また $L = 0.15 \text{ cm}$ である. いま 980°C のときは $i_{\text{ion}} = 15.0 \text{ mA}$, 10.5 mA , $i_{\text{ion(steaady)}} = 10.0 \text{ mA}$, 1130°C のときは $i_{\text{ion}} = 20.0 \text{ mA}$, 15.5 mA , $i_{\text{ion(steaady)}} = 15.0 \text{ mA}$ と本実験条件を代表するような値を仮定して, つぎのような計算を行なった.

980°C, 15.0 mA, 10.5 mA では, それぞれ

$$\frac{i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}}} = 0.64 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}}} = 0.63 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}}$$

1130°C, 20.0 mA, 15.5 mA では, それぞれ

$$\frac{i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}}} = 0.56 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}}} = 0.55 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}}$$

以上の計算結果からわかるように, 一定温度では $(i_{\oplus} - i_{\oplus(\text{steaady})}) / (i_{\text{ion}} - i_{\text{ion(steaady)}})$ の値はほとんど変化せず, 一定値を示すものと考えることができる. $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t との直線関係から拡散係数を決定する場合は正孔伝導が, ほとんど無視できることが理解される. これに比して解析方法の章でも述べた (5) 式の関係にもついでた定常電流の値から拡散係数を決定する場合の誤差について考えてみる.

(10) 式に従って 980°C, 10.0 mA, 1130°C, 15.0 mA ではそれぞれ

$$\frac{i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion(steaady)}}} = 2.0 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}}, \quad \frac{i_{\oplus(\text{steaady})}}{i_{\text{ion(steaady)}}} = 3.7 \frac{\sigma_{\oplus}^0}{\sigma_{\text{ion}}}$$

高温になるほど, $\sigma_{\oplus}^0/\sigma_{\text{ion}}$ の値が大きくなることを考えると正孔伝導による誤差が無視できなくなることも考えられる. 本実験結果にもついで (6) 式に従って $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t との直線関係から決定した D の値と, (5) 式に従って I_{steady} と C_0 の値から決定した D の値を Fig. 5 に示した.

Fig. 5 Comparison of the diffusion coefficient from $\log(I - I_{\text{steady}})$ with the data from I_{steady}

C_0 の値は Parlee らの⁽¹³⁾ $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ における熔融銀中の酸素の溶解度と Urbain らの⁽⁶⁾ 熔融銀の密度の値から計算した. Fig. 5 によれば I_{steady} の値から求めた D の値も $1/T$ との間に直線関係が得られ, Arrhenius の式がなりたつと仮定して最小二乗法を適用すると, つぎの式が得られる.

$$D = 12.2 \left(\begin{smallmatrix} +1.0 \\ -0.9 \end{smallmatrix} \right) \times 10^{-3} \exp \left(\frac{-11900 \pm 1200}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

図中の点線は, それぞれ 95% の信頼範囲を示すものである. 二つの方法により決定した D の値の差違は低温度では小さいが, 高温では大きくなることが認められる. その原因については, つぎのように考える. すなわち Patterson らの⁽⁷⁾の輸率のデータおよび上述の計算結果から, 980°C においては正孔伝導の寄与による誤差は小さいが, 1130°C においてはその寄与が 10~15% になり, その結果 I_{steady} の値から決定した D の値は真の値より大きい方にずれ, 大きい活性化エネルギーを与えるようになったものと考えられる. 本実験では $\log(I - I_{\text{steady}})$ の値にもついで計算しているから, 以上の考察から明らかなように正孔伝導による誤差は無視でき, 実験条件から電子伝導寄与も無視できることがわかる. 本実験条件下では, このような $(I - I_{\text{steady}})$ なる値を用いる解析方法の特長がそれほど顕著ではないが, さらに正孔伝導あるいは電子伝導の寄与が大きくなるような高温での実験で拡散の活性化エネルギーを決定するような場合に, とくにこの方法が有利な解析方法であると考えられる.

(13) N.A.D. Parlee and E.M. Sacris: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1918.

また本実験では Fig.1 に示すようなジルコニアルツボを使用しているが、ルツボの側面を通しての電導を無視している。実験結果が Fig.4 で示されるように他の信頼される結果とよく一致していることから、この仮定は差支えないものと思われるが、このような側面を通しての電導寄与の影響を少なくするためにも $(I - I_{\text{steady}})$ なる値を用いる本研究の解析方法は有利な方法であると考えられる。

またつぎのような諸点を改良すれば、さらに精度のよい酸素の拡散係数、活性化エネルギーを本研究方法で決定することが期待される。すなわち側面からの電導寄与をさらに小さくするために、底面だけを固体電解質として作用する安定化ジルコニア板とし、それをアルミナ管の先端に適当な接着剤にて固定した Belton ら⁽¹⁴⁾、佐野ら⁽²⁾ のようなセル構造に改良すること、その他対流の影響をできるだけ少なくするためには、どのような形状および大きさのコラムが適正であるか、また熔融金属と側面との界面からの拡散はどの程度であろうか、熔融金属中に浸漬するリード線としてはどのようなものももっとも望ましいかなどについても検討しなければならない。またできるだけ正確な熔融銀の密度、断面積、長さを必要とすることはいうまでも

ない。

しかしながら、上記のような問題点を残しながらも本実験結果にもとづいて $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t との関係から、熔融銀中の酸素の拡散係数、活性化エネルギーをかなりの精度で決定することができることを本研究結果は示すものである。

VI. 結 言

本研究では air, Q(in molten silver)/ZrO₂(+CaO)/air のような電池に定常電流が得られるまで定電位で通電し、その電流変化量を測定する実験を 980°~1130°C の温度範囲で行なった。その結果にもとづいて $\log(I - I_{\text{steady}})$ と t との関係をプロットし、得られる直線関係の勾配から拡散係数を決定した。その結果はつぎのような式で示され従来の信頼される値とよい一致をみた。

$$D = 18.5 \left(\begin{smallmatrix} +1.6 \\ -1.5 \end{smallmatrix} \right) \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-7500 \pm 1300}{RT} \right) \text{cm}^2/\text{sec}$$

本研究を進めるにあたり当時学生の方後裕一君の御協力によるところ大であった。ここに深謝の意を表する次第である。

(14) G.R.Belton and F.J.Harvey : 私信.