

東京工業大学

○後藤和弘

伊東成安 染野 檀

(I) 研究目的 $\text{ThO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 等を用いて酸素濃淡電池をつくり、両電極の間に $(T_2 - T_1)$ なる温度差をつけた場合の起電力 E は次の如くなるであろう。 $E = \frac{1}{nF} \int_{T_1}^{T_2} t_{O_2} \cdot dF_{O_2} + \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT$ ここで t_{O_2} は酸素イオン輸率, F_{O_2} は酸素 1 モル Free Energy, T は絶対温度, α はいわゆる Seebeck 係数である。本研究の目的はこの式の正当性を実験的に検討することと、同時に $\text{ThO}_2\text{-CaO}$ および $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ のみかけの Seebeck 係数を実測することにある。

(II) 実験方法 図1に示した如く、 $\text{ThO}_2\text{-CaO}$ あるいは $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 管に 4.0 cm ~ 5.0 cm の間をあけて 0.5 mm φ の白金線電極をニヶ所に固定する。両電極の間の温度差を任意に変化せしめるため、一方の極の方を小型ニクロム線加熱炉に入れ、更にこの全体を大型炉で加熱した。両極の温度はニヶ所の Pt-Rh 熱電対の Hot Junctions と白金電極に直接固定して測定した。用いた雰囲気は空気と純酸素で両極の酸素分圧は常に同一にした。

(III) 実験結果と考察 両極で酸素分圧は同一であるが、温度が異なるので F_{O_2} は異なる。図2は計算によって求めた両極間の Free Energy 差と実測された起電力の関係を示す。 t_{O_2} は常に 1.0 であるので実測起電力より酸素の Free Energy 差による起電力を差引いたものが上式右辺第二項の Seebeck EMF となる。図3はこのみかけの Seebeck EMF と両極間の温度差を示す。かくして Seebeck 係数がわかると (0.095 mV/°C $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 2.050 mV/°C $\text{ThO}_2\text{-CaO}$) 図4の如く Iso-EMF Lines Diagram が描き得る。以上の結果より等酸素等分圧では電池起電力の大部分は ΔF_{O_2} で与えられるが、Seebeck EMF は無視できないという結論が得られた。

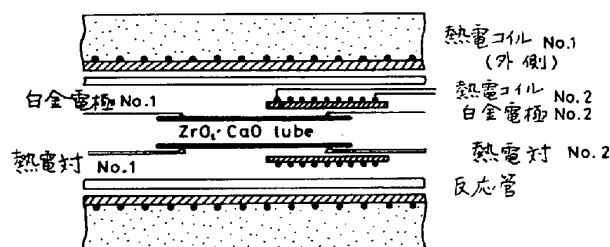


図1 実験装置

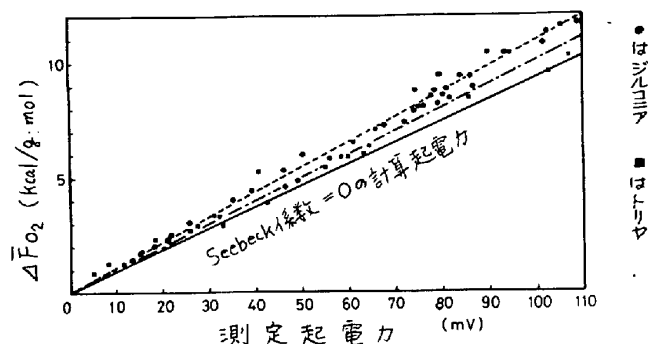


図2 自由エネルギー差と実測起電力

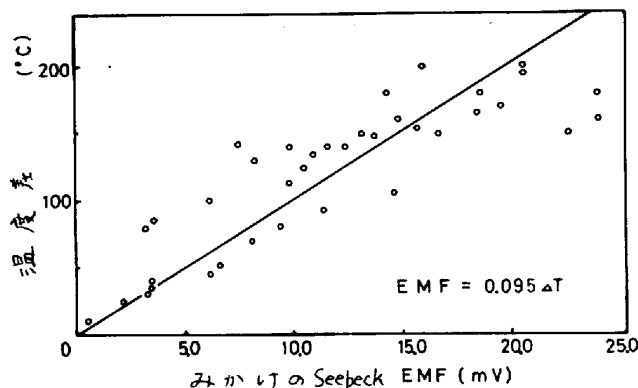
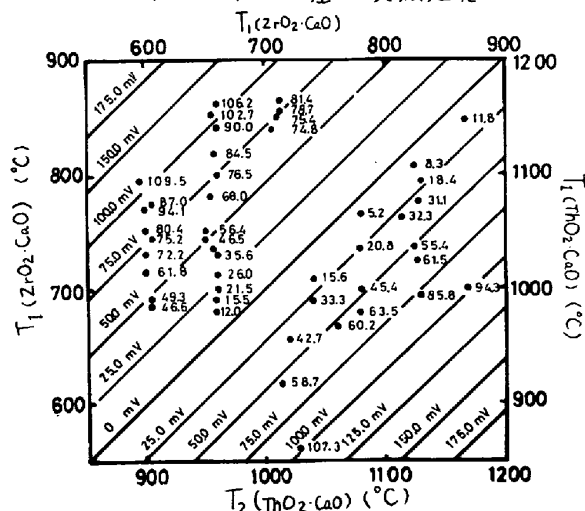
図3 みかけの Seebeck EMF と温度差
($\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ についての図)

図4 Iso-baric 条件における等起電力線図