

あり Al_2O_3 ルツボの場合 0:1 の比率であつた。

5) 外来酸素による溶鉄の汚染がある場合には浴中の Al 濃度が高い間は(94)式に従うが、 Al 濃度の低下につれて外部からの酸素流量と吸着および浮上とがつりあつて定常酸素量が実現される。このときの到達酸素[%O]は

$$[\%O] = 1600(N_0 + N_0') / W(\phi + \beta x_k^2) \dots (95)$$

と書け、ここに W は溶鉄重量、 x_k は外来酸素により浴中に生成する Al_2O_3 の粒径、 N_0' は気相からの酸素流量また N_0 はルツボ壁からのそれである。

6) 本実験結果を溶解酸素のルツボ壁への拡散律速として説明することはできない。

7) 本実験と同一条件が取鍋内溶鋼に実現されれば高温下で Al を分割投入し外来酸素を防止しつつ十分活発に攪拌することにより清浄な溶鋼を得ることができる。

本実験の遂行に際しては川崎製鉄株式会社技術研究所横山栄一技師のご協力を得たことを厚くお礼申し上げます。また 1・2 報を通じて本研究の発表を許可された同

社常務取締役技術研究所長今井光雄博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 622, AIME.
- 2) 日本化学会編: 化学便覧, (1958), p. 109, 丸善
- 3) 中西, 斎藤, 白石: 日本金属学会誌, 31(1967) 7, p. 881~887
- 4) A. A. ROMANOV and V. G. KOCHEGAROV: Fiz. Akad. Nauk SSSR, Met i Gorn. Delo., (1964) 4, p. 41
- 5) H. KNÜPPEL et al al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729~743
- 6) M. von SMOLUCHOWSKI: Ann. Physik, 21(1906) 4, p. 756~780
- 7) R. BYRON et al.: Transport Phenomena, (1960), p. 537, John Wiley and Sons, Inc.
- 8) 佐野, ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 1, p. 19~38
- 9) 川和, ほか: 鉄と鋼, 52(1966) 10, p. 1460~1462

536.77:546.882-31:541.136.24 ニオブ酸化物標準生成自由エネルギーの 電気化学的測定*

平岡照祥**・佐野信雄***・松下幸雄***

The Electrochemical Measurement of the Standard Free Energy of Formation of Niobium Oxides

Teruyoshi HIRAOKA, Nobuo SANO and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

A modified cell arrangement has been used particularly for the purpose of measuring the standard free energy of formation of low oxygen potential oxides of niobium.

The cell used were as follows;

- I. Nb, NbO | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3
- II. NbO, NbO₂ | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3
- III. NbO₂, Nb₂O₅ | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3

The results may be expressed by the following relations;

$$\Delta G_{\text{NbO}}^\circ = -99500 + 20.7T (\pm 500) \text{ cal/mol } (1177 \sim 1388^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ = -184500 + 38.7T (\pm 500) \text{ cal/mol } (1117 \sim 1361^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = -440200 + 94.1T (\pm 500) \text{ cal/mol } (1050 \sim 1300^\circ\text{K})$$

(Received Oct. 30, 1968)

* 昭和43年4月, 9月本会講演大会にて発表 昭和43年10月30日受付

** 富士製鉄(株) *** 東京大学工学部 工博

1. 緒 言

従来数多くの研究の結果、ホタル石型の酸化物に希土類元素の酸化物を固溶させたものは、酸素イオン欠陥を含有し、さらに、そのため酸素イオンによる電気伝導が支配的であることはよく知られている。その中で、 $(\text{CaO})_{0.15}(\text{ZrO}_2)_{0.85}$ は、とくに酸素イオン輸率 $t_{\text{O}^{2-}} > 0.99$ であるという理由から、酸素濃度電池の固体電解質としてもつと多く使用されてきた。しかし、 ZrO_2 を主体とした固体電解質は 1000°C において、酸素分圧 $P_{\text{O}_2} < 10^{-15}$ atm となると電子伝導を伴うためにこのような条件下では固体電解質として使用することは好ましくない。

一方、LASKER et al.²⁾によつて、 $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の固体電解質の酸素イオン輸率について詳細な研究が発表されるに至り、本研究のごとく低酸素分圧の領域における研究（たとえば、 Nb-NbO の平衡酸素圧は 1000°C で $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$ atm）には $(\text{YO}_{1.5})_{0.15}(\text{ThO}_2)_{0.85}$ が適切であると考えて固体電解質として使用することに決定した。

2. 測定原理

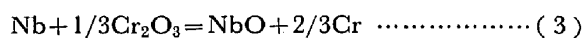
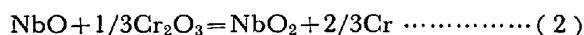
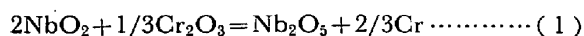
電池の構造を模式的に示すとつぎのようになっている。

$\text{Pt} \mid \text{Nb-NbO} \text{ or } \text{NbO-NbO}_2 \text{ or } \text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5 \mid$

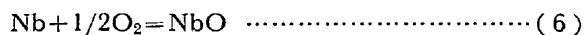
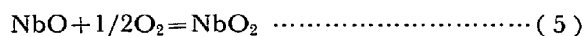
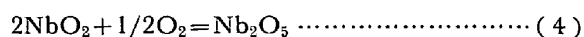
$(\text{YO}_{1.5})_{0.15}(\text{ThO}_2)_{0.85} \mid \text{Cr-Cr}_2\text{O}_3 \mid \text{Pt}$

この電池の起電力 E は $E = \Delta G^\circ / 2F$ で示される。ここで ΔG° は以下に示す (1)~(3) の反応の自由エネルギー変

化、 F はファラデー定数である。



測定された起電力 E と既知である $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ$ を組み合わせると、以下に示す (4)~(6) の反応の自由エネルギー変化が計算される。



これら (4)~(6) の反応の自由エネルギー変化を組み合わせると、 $\Delta G_{\text{NbO}}^\circ$, $\Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ$, $\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ$ が計算される。

3. 電池の構造

従来、多くの研究者によつて種々の形態の構造の電池が使用されてきた。それらを大別すると Fig. 1 の Type 1 から Type 4 に示されるように 4 とおりがある。

Type 1 は円盤状の固体電解質を同じく円盤状の電極ではさみ、両電極をアルミナ棒で固体電解質表面に圧着させたものである。この構造の短所は、電極は固体に限定されること、両電極が同一雰囲気中にあるため、電池の寿命が短く、かつ、電極間の相互作用の危険があることである。しかし、実験技術としては比較的簡単であるので両電極の平衡酸素圧の差があまり大きくないものに対しては有効である。

Type 2 は円盤状の固体電解質を上下からアルミナ管

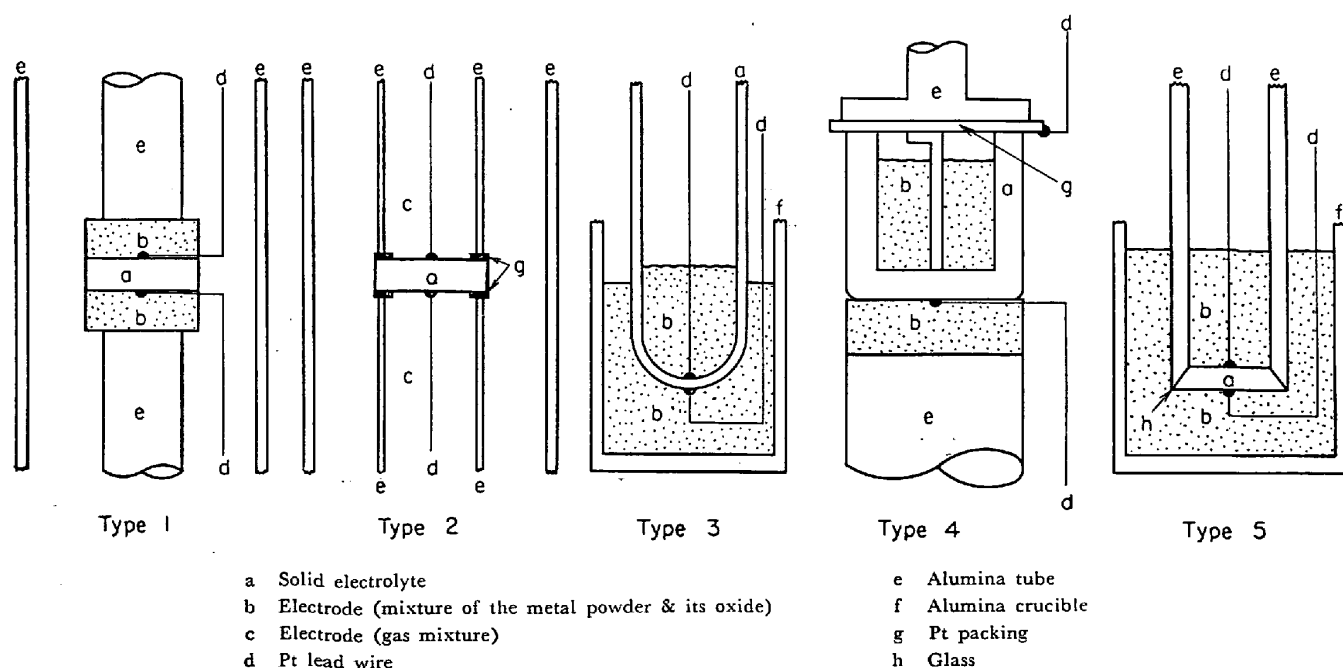


Fig. 1. Various types of oxygen concentration cells.

ではさみ、固体電解質との間に白金パッキングを入れてガス気密性の状態を得たものである。これは構造上の問題点はほとんどないが、技術的にきわめて困難である。

Type 3 は管状固体電解質を使用するものである。管状固体電解質を使用する場合は、長さ方向に酸素分圧、温度の差のないことが必要である。また、市販されている管状固体電解質は $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系のみなので普遍的に使用できる構造ではない。

Type 4 はるつぼ状の固体電解質を用いるものであるが、これも市販されているのが $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系、 $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系のみなので新しい固体電解質に対しては使用できない。

以上の長所、短所をかんがみて、本研究では Type 5 の構造の電池を考案した。これは、市販の高純度アルミナ管の先端に円盤状の固体電解質を擦り合わせ加工してはめ込み、さらにアルミナ管と固体電解質の間にガラスを流し込んで接着し、ガス気密性の状態を得たもので

ある。ガラスは Na_2O 11.8 wt%, SiO_2 68.6 wt%, Al_2O_3 19.6 wt% の組成のものでニッケルるつぼで溶製した。液化温度は約 1400°C である。固体電解質の接着は、溶製したガラスを乳鉢で微粉末にし、水を添加して固体電解質とアルミナ管の間に塗り、 1500°C ぐらいの高温で液化させて行なう。

実際の測定に使用した電池の構造が Fig. 2 に示されている。Fig. 2 (a) の構造の電池は $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の平衡酸素圧の測定には成功したが、 NbO-NbO_2 , Nb-NbO の場合には失敗した。その原因は、長いアルミナ管の内部の雰囲気置換が十分に行なえないため、平衡到達までにニオブ側の試料が酸化されてしまったためである。その結果、Fig. 2 (b) の構造に変えて、 NbO-NbO_2 , Nb-NbO の平衡酸素圧の測定に成功した。

4. 固体電解質の焼成

市販の高純度 ThO_2 , $\text{YO}_{1.5}$ 微粉末をモル比で 85 :

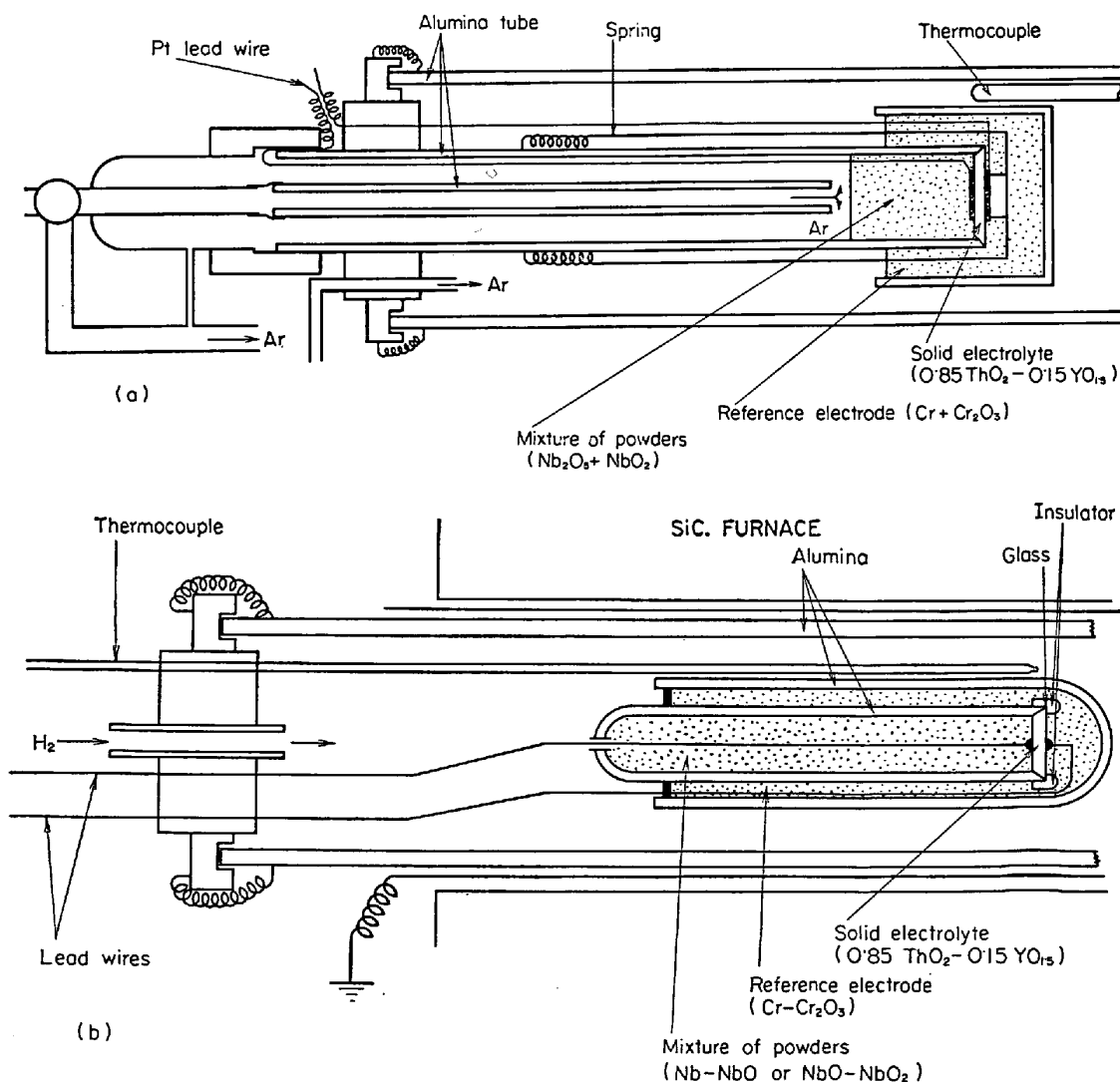


Fig. 2(a)(b). Cell assembly of type 5.

15になるように秤量し、約 100°C に加熱した磁製乳鉢に入れて、試薬特級のアルコールを添加して混合する。アルコールを添加するのは凝集している微粉末を分散させて混合をより完全にするためであり、乳鉢を加熱するのはアルコールの蒸発速度を促進するためである。

混合後、アルコールを蒸発させて乾燥した状態で 1.2 t 加圧して円盤状に成形後、 1800°C 以上に約 2 hr 保持して焼成する。焼成炉は市販高純度マグネシウムスタンプ材でガス炉を作り、酸素-水素炎で加熱して高温を得た。なお、固体電解質は、焼成前 $14\text{ mm}\phi \times 6\text{ mm}$ のものが、焼成後ほぼ $12\text{ mm}\phi \times 4\text{ mm}$ に変形した。

5. ニオブ系試料の調製

NbO_2 は試薬特級の Nb_2O_5 を 1000°C で水素還元後急冷して得られる。 NbO は Nb_2O_5 と高純度 Nb 微粉末を混合し、 1000°C 水素雰囲気中に 5 hr 保持した後、急冷して得られた。調製した試料は測定の前後にX線解析によって確認を行なった。

6. 測定

$\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の測定においては、標準電極として使用した $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 側にはガス清浄装置を通過させ、さらに 550°C に加熱した金属マグネシウムで脱酸した Ar を流し、ニオブ側には市販の高純度 Ar を流した。ここで、 Nb_2O_5 は H_2 を使用しても、実験温度近辺では NbO_2

にまでしか還元できない。したがって $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の平衡酸素圧測定に際しては、最初に Ar 雰囲気中で測定を行ない、この測定値の真偽を検討するために、つぎのような測定を行なった。まず Ar にわずかの空気を添加してニオブ側の試料を Nb_2O_5 に酸化し、つぎに Ar 中に H_2 を添加してこれを徐々に還元してゆくと、還元過程で $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の平衡酸素圧が得られる。還元終了後、 Ar 中に H_2O を添加して徐々に酸化してゆくと、酸化過程で同様な状態が得られる。こうして3つの方法で測定された酸素圧値が測定誤差の範囲内で一致していたことより、 Ar 雰囲気中での測定値が $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の平衡酸素圧値を示すことを確認した。

なお、標準極として $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合物を利用したのは、なるべく被測定系の酸素分圧に近いものにして、電解質の junction potential が完全に無視できるように、したがって得られる起電力の大きさが、測定可能な程度であり大きくならないように配慮したためである。

また、 Nb-NbO 、 NbO-NbO_2 の測定においては、雰囲気ガスはガス清浄装置を通過させ、さらに 550°C に加熱した Mg で脱酸した H_2 ガスを使用した。また、雰囲気ガスの置換は真空ポンプを用いて入念に行なった。なお、平衡到達の判定は、起電力の経時変化曲線を描き、これが単調増加、または減少を続ける間は平衡とせず、一定値を中心に $\pm 0.2\text{ mV}$ 以下の幅で振動を始めた時点を目安とし、平衡到達時点からさらに数時間測定を行な

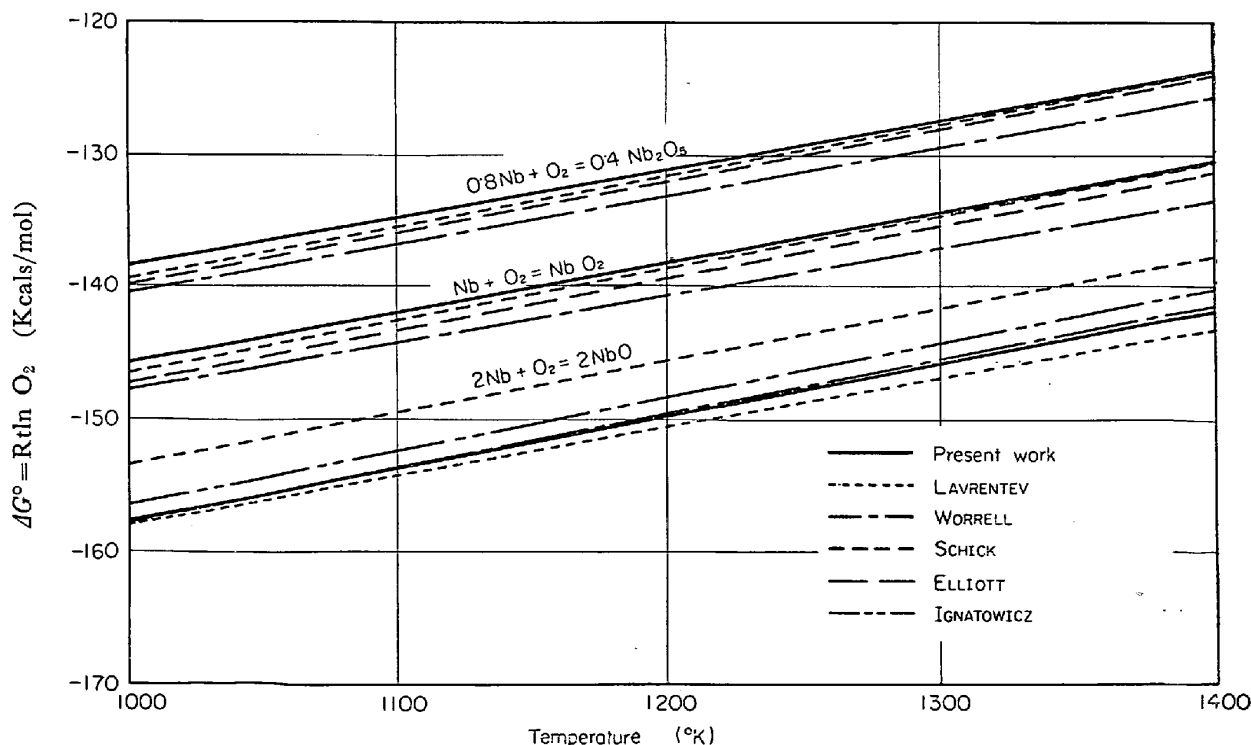


Fig. 3. The standard free energy of formation of niobium oxides.

つて起電力値に変動がないことを確認してつぎの測定点に移った。測定中の温度精度は $\pm 1.5^\circ\text{C}$ で、温度測定も熱起電力を測定して行なつた。

7. 測定結果

測定結果は各電池についてつぎのごとくであつた。

Pt|NbO₂-Nb₂O₅|固体電解質|Cr-Cr₂O₃|Pt:

$$E = 406.8 - 0.0793T (\pm 1.2) \text{ mV} \quad (1050^\circ\text{K} \sim 1300^\circ\text{K})$$

これに $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ$ を適用すると, $2\text{NbO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応の自由エネルギー変化はつぎのごとくなる。

$$\Delta G^\circ = -71200 + 16.7T (\pm 500) \text{ cal}$$

$$(1050^\circ\text{K} \sim 1300^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (I)$$

ニクロム線|NbO-NbO₂|固体電解質|Cr-Cr₂O₃|

=ニクロム線:

$$E = 109.2 - 0.0517T (\pm 0.2) \text{ mV} \quad (1117^\circ\text{K} \sim 1361^\circ\text{K})$$

これに $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ$ を適用すると, $\text{NbO} + 1/2\text{O}_2 = \text{NbO}_2$ の反応の自由エネルギー変化はつぎのごとくなる。

$$\Delta G^\circ = -85000 + 18.0T (\pm 500) \text{ cal}$$

$$(1117^\circ\text{K} \sim 1361^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (II)$$

ニクロム線|Nb-NbO|固体電解質|Cr-Cr₂O₃|

=ニクロム線:

$$E = -204.7 + 0.00773T (\pm 0.2) \text{ mV}$$

$$(1177^\circ\text{K} \sim 1388^\circ\text{K})$$

これに $G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ$ を適用すると, $\text{Nb} + 1/2\text{O}_2 = \text{NbO}$ の反応の自由エネルギー変化はつぎのごとくなる。

$$\Delta G_{\text{NbO}}^\circ = -99500 + 20.7T (\pm 500) \text{ cal/mol}$$

$$(1177^\circ\text{K} \sim 1388^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (III)$$

(III)式はNbOの標準生成自由エネルギーを示す。(I), (II), (III)式から NbO₂, Nb₂O₅ の標準生成自由エネルギーを計算するとつぎのごとくなる。

$$\Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ = -184500 + 38.7T (\pm 500) \text{ cal/mol}$$

$$(1100^\circ\text{K} \sim 1400^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = -440200 + 94.1T (\pm 500) \text{ cal/mol}$$

$$(1000^\circ\text{K} \sim 1400^\circ\text{K})$$

結果が Fig. 3 に図示されている。

8. 考 察

Fig. 3 には WORRELL⁴⁾, SCHICK⁵⁾, ELLIOTT and GLEISER³⁾, LAVRENTSEV ら⁶⁾, IGNATOWICZ ら⁸⁾のデータがともに図示されている。

NbO₂-Nb₂O₅ の平衡酸素圧の測定値は WORRELL の測定値および ELLIOTT and GLEISER のデータから計算した値と非常によく一致していた。

NbO-NbO₂ の測定値は, WORRELL の測定値のほうがやや低酸素圧側へずれている。これは NbO の試料の作成方法から考えて, 作成した NbO 中に Nb が残存する可能性があるためと思われる。すなわち, WORRELL の使用した電池は, Fig. 1, Type 1 の構造のものであり, 電池の寿命は本研究で使用したものと比較して大変に短いので, 測定中 Nb が存在していてそのため測定酸素圧は低酸素圧側へずれたのではないかと考えている。本研究では Nb-NbO の平衡到達までに数日を要しているし, また平衡到達までの EMF の経時変化の曲線から考えて, Nb の残存は十分考えられた。

Nb-NbO の測定は, WORRELL の値と大変よく一致していたが, WORRELL はこれらの一連の測定に際し成功率がきわめて低かつたと述べているが, 本研究ではその点でもすぐれていた。

酸素濃淡電池を使用しての標準生成自由エネルギーの測定は, その原理から 2 相の平衡状態で行なわれる。したがって, $\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ$ については, 厳密に言えば NbO₂ と平衡する五酸化物は Nb₂O_{4.8} なので $\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_{4.8}}^\circ$ というべきであるが, この結合酸素の差による自由エネルギー変化はきわめて小さいので無視してもよいと考える。また $\Delta G_{\text{NbO}}^\circ$ については, Nb は酸素飽和状態にあるので純金属の場合と異なる。SEYBOLT⁷⁾は, Nb の酸素溶解度を 1100°C で 1.0 wt% であるとしているので, この値を使つて計算するとその差は, たとえば, 1500°C で約 30 cal/mol である。この値は起電力の測定誤差よりも小さいので無視した。なお, このようにして求めた生成自由エネルギーの値の精度は, 測定起電力の精度から考えて標準として用いた Cr₂O₃ の値の精度とともに向上すると期待される。

9. 結 論

ThO₂-Y₂O₃ 系酸素濃淡電池を使用して, 各種のニオブ酸化物の標準生成自由エネルギーを測定し, つぎのような結果を得た。

$$\Delta G_{\text{NbO}}^\circ = -99500 + 20.7T \text{ cal/mol}$$

$$(1177 \sim 1388^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ = -184500 + 38.7T \text{ cal/mol}$$

$$(1117 \sim 1361^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = -440200 + 94.1T \text{ cal/mol}$$

$$(1050 \sim 1300^\circ\text{K})$$

なお本研究は著者の一人平岡照祥が東京大学大学院に在学中行なわれたものであり, 研究費の一部は基礎共同研究会微量元素部会により援助されたことを付記し, ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) B. C. H. STEEL and C. B. ALCOCK: Trans. AIME, 233(1965), p. 1359
- 2) M. F. LASKER and R. A. RAPP: Z. Phys. Chem., N. F. B. 49 (1966), p. 198
- 3) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" The American Iron and Steel Inst.
- 4) W. L. WORRELL: "International Atomic Energy Agency Symposium on Thermodynamics Transport of Solid" Vienna, July (1965) paper No SM-66166
- 5) H. L. SCHICK: "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds" Vol. II, Academic Press. (1966)
- 6) V. I. LAVRENTSEV, Y. I. GERASIMOV and T. N. REZAKHINA: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 136 (1961), p. 1372
- 7) A. U. SEYBOLT: Trans. AIME, 200(1954), p. 774
- 8) S. IGNATOWICZ and M. W. DAVIES: J. Less-Common Metals, 15(1968), p. 100