

(171) 酸素濃度電池による硫化物の標準生成自由エネルギーの測定

東京工業大学 ○定兼克幸 リ上正博 後藤和弘

(1) 目的: 現在、報告されている硫化物の標準生成自由エネルギー ΔF_f° は、酸化物と比べて、精度の中が広く、又、測定されている硫化物の種類も少ない。そこで、従来は、ガス平衡を用いる熱天秤法、排ガス分析法、カロリーメーター法等で求められていたが、本研究は、それらと全く違った方法で、固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を用いた酸素濃度電池により、Lanson と Elliott¹⁾ と同様に、起電力測定法から MnS と Cu_2S の ΔF_f° を測定した。そして、測定値より得られた熱力学数値を他の研究者のものと比較し、 ΔF_f° の妥当性を検討した。

(2) 測定原理: ① $Pt | MS, MO, SO_2 (1 atm) | ZrO_2 \cdot CaO | air (Reference) | Pt$

この電池反応は、 $MS + \frac{3}{2} O_2 = MO + SO_2$ ----- $\Delta F^\circ = \frac{3}{2} RT \ln P_{O_2}^{(MS+MO+SO_2)}$

$P_{O_2}^{(MS+MO+SO_2)}$ は、E.M.F. より求まり、 ΔF_{MS}° (MS の ΔF_f°) は、 $\Delta F_{MS}^\circ = \Delta F_{MO}^\circ + \Delta F_{SO_2}^\circ - \frac{3}{2} RT \ln P_{O_2}^{air} + 6EF$ より計算される。

② $Pt | M, M_xS, SO_2 (1 atm) | ZrO_2 \cdot CaO | air (Reference) | Pt$

この電池より得られる $\Delta F_{M_xS}^\circ$ は、①と同様に、起電力測定法に従って、 $\Delta F_{M_xS}^\circ = \Delta F_{SO_2}^\circ - RT \ln P_{O_2}^{air} + 4EF$ より計算される。

(3) 実験方法: 図1に示したように、 $ZrO_2 \cdot CaO$ 一端肉管内の底から20mmに試料($MnO + MnS$, or $Cu + Cu_2S$)の混合比体積2:1位の粉末を $\phi 5mm$ のPt線と共にstampし、その上に $\phi 1mm$ の石英管より10cc/min. 2-1 atmの純 SO_2 ガスを流し、測定極とした。又、管の外側には、Pt線を2巻し250 cc/min. 2-空気を流し、標準極とした。この酸素濃度電池を、縦型カンタル炉の均熱帯に設置し、空気、 SO_2 ガスを流しながら昇温した。所定の実験温度に到達後、ポテンシオメーターを用いて、起電力を測定し、約5min. ほどの測定で、20min. 以上、起電力が安定したところを平衡値と見なした。その後、温度を上下し、同じ操作を電池の寿命がなくなるまで(電池の内部抵抗値が $1k\Omega$ 以上)くり返した。又、E.M.F. を $\pm 100mV$ 平衡値よりずらし、その戻り具合より、電池の可逆性も調べた。実験後の試料は、X線分析により相の同定を行なった。

(4) 実験結果: 実験より得られた MnS , Cu_2S の E.M.F. および ΔF_f° は、それぞれ図2に示すとおりである。他の研究者と比べ、より精度のよい ΔF_f° の値が得られたと思われる。

又、 $NiSO_4$ と NiO 混合物を一方の電極に用いて測定を試み、その ΔF_f° を起電力法により測定する可能性を検討した。

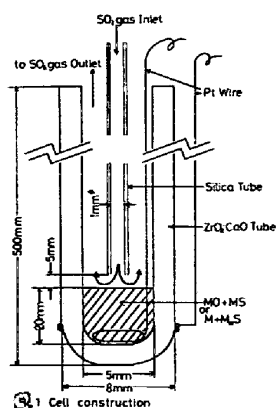


図1 Cell construction

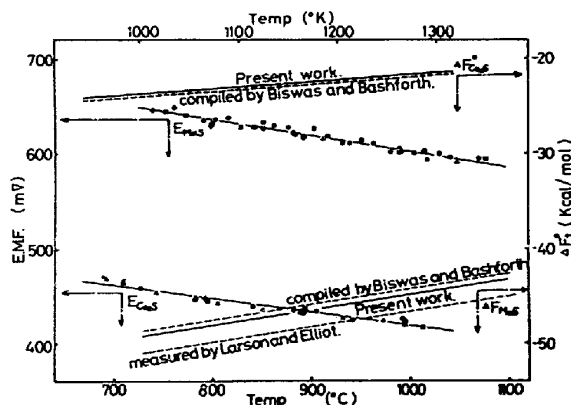


図2 Temp.-E.M.F. and Temp.- ΔF_f° diagram

1) Harold R. Lanson and John F. Elliott: Transactions of the metallurgical society of AIME, 1967, vol.239, pp.1713-1720