

電気化学測定法

03-190697 高松周平

2019 年 5 月 30 日

1 実験の目的

安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池の原理を理解するとともに、Ni/NiO を標準極とする酸素濃淡電池の起電力を測定することにより、酸化鉄の標準生成 Gibbs エネルギーを求める。

2 原理

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^R}{p_{O_2}^L} \right)$$

$$\Delta_f G_{Fe_xO}^\circ = \Delta_f G_{NiO}^\circ + 2FE$$

3 手順

3.1 気体中の酸素分圧測定

図 1 のような装置を用いる。そしてジルコニア管外側と内側の酸素の分圧に差をつけてあげればいいので、外側に酸素またはアルゴンガス、内側に空気を流し、600 ~ 1000 の範囲で起電力を測定する。

3.2 Fe_xO および Fe_3O_4 の標準生成 Gibbs エネルギーの測定

片方封じの $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 管 (外径 8mm, 内径 5mm, 長さ 40mm) の内側に先端を和にした耐熱銅線 (直径 0.2mm) を底まで装入したものを 2 つ用意する。銅線の残りの一端は外に伸ばしておく。そして電解鉄粉と Fe_xO 粉を混ぜたもの、あるいは Fe_xO と Fe_3O_4 を混ぜたものをできるだけ緻密にそれぞれの管に詰める。次に管の外側の先端より約 10mm の部分に耐熱銅線をしっかりと二重に巻きつけ内側の耐熱銅線と同じ方向に伸ばす。この管を片方封じのアルミナ管 (外径 20mm, 内径 16mm, 長さ 50mm) のなかの中央に立て、その周りに Ni, NiO 混合粉末 (重量比 1:1) をしっかりと押しつぶしながら詰め込む。最初に巻いた銅線が完全に混合粉末によって埋められるくらいまで詰め込んだら、こぼれないように上から綿を詰め込んで完成である。

このようにしてできた Cell は空气中で昇温すると空气中的酸素によって Ni と Fe_xO 及び Fe_3O_4 は用意に酸化されてしまうので電池全体を Ar 雰囲気において昇温する。750 から初めて 50 刻みで 900 まで上

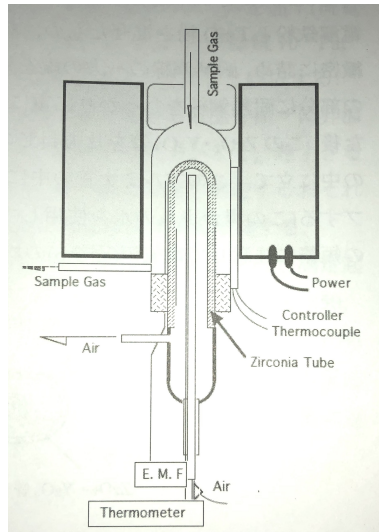


図 1 酸素濃淡電池型酸素センサの模式図

げた後また 750 まで戻して測定する。所定の温度に達しても安定しているか確認するために 5 分待ち変化が $\pm 0.5\text{mV}$ ならば安定していると判断する。

4 結果

4.1

原理より

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}^R}{p_{O_2}^L}\right) = \frac{8.3144598 \cdot T}{4 \cdot 96500} \ln \frac{0.2}{1.0}$$

よって下の図のようになる。

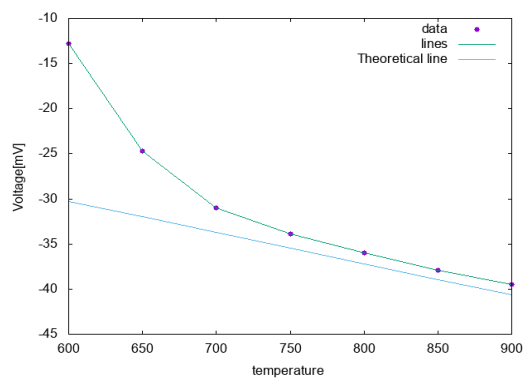


図 2 測定した起電力及び理論起電力と温度の関係

4.2

同様に原理より

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}^R}{p_{O_2}^L}\right) = \frac{8.3144598 \cdot T}{4 \cdot 96500} \ln \frac{0.2}{p_{O_2}^L}$$

で下図のようになる

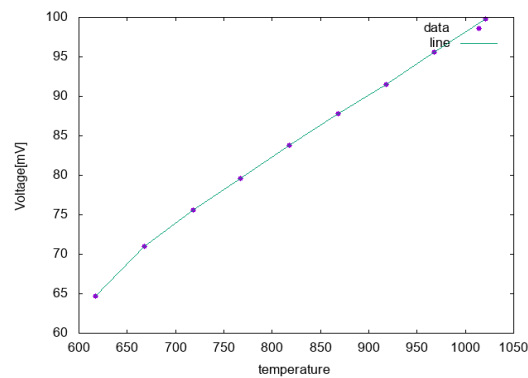


図 3 測定した起電力と温度の関係

これを最小二乗法でフィッティングすると傾きが 1.013×10^{-1} となるのでこれから逆算すると $\ln\left(\frac{0.2}{p_{O_2}^L}\right) = 4702.87$ となる。しかしこの値ではあまりに $p_{O_2}^L$ が小さいので計算できなかった、ほぼゼロとみなせる。

4.3

原理より

$$\Delta_f G_{Fe_xO}^\circ = \Delta_f G_{NiO}^\circ + 2FE$$

よって

表 1

温度 []	$\Delta_f G_{Fe_xO}^\circ$	$\Delta_f G_{Fe_3O_4}^\circ - \left(\frac{3}{x}\right)\Delta_f G_{Fe_xO}^\circ$
750	-49614.2	-89853.7
800	-50594.3	-88955.0
850	-51593.7	-87747.5
900	-52380.8	-87003.2

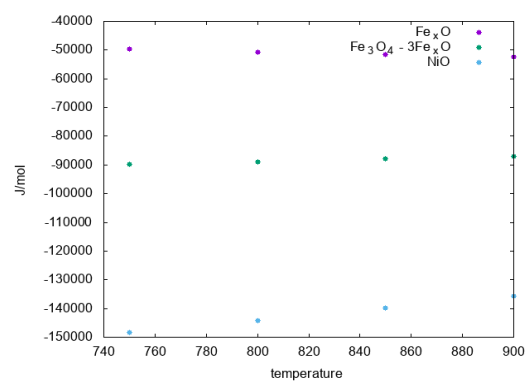


图 4

参考文献

- [1] 教科書