

問題16. 酸素同位体の拡散

一般的な化学式が ABO_3 (A, Bは金属) と表されるペロブスカイトは、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の正極として長い間採用されてきた。ペロブスカイトの研究の一つとして、固体の同位体交換の実験が挙げられる。固体の同位体交換実験は、定められた温度で一定時間、ペロブスカイトを同位体ラベリングされた酸素と接触させることで行われる。接触させた後、気相の同位体組成を調べる。

ある実験では、0.4860 gの $SmCoO_3$ (密度: $8.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を、528.56 mbar, 298.0 Kの一定温度下、1.500 Lの反応槽にて2時間、 $^{18}\text{O}_2$ と反応させた。反応後、気相は3種類の異なる化合物の混合物から成り、それぞれの分圧や質量は $p(^{18}\text{O}_2) = 512.70 \text{ mbar}$, $p(^{16}\text{O}_2) = 2.640 \text{ mbar}$, $m(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 27.21 \text{ mg}$ であった。

16.1 反応にて、どれだけの量の酸素原子が交換されたか計算せよ。そして、 $SmCo^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$ (x, y は整数でなくてもよい) の形で、同位体交換されたペロブスカイトの化学量論式を記せ。ただし、ペロブスカイトは元々 ^{16}O 原子のみを含んでいたと仮定し、固体の体積は無視する。

気相と固相との間における同位体交換反応は、ペロブスカイトの表面で進行する。交換反応の第一段階では、 ^{18}O 同位体を含んだ気相の分子が、 ^{18}O の多い部分から、ペロブスカイトとの同位体交換が絶えず進行して ^{18}O 同位体の少なくなった部分へと、移動・拡散する。

拡散の速度は、拡散定数 D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)で記述される。分子が気相を距離 L だけを移動するまでにかかる平均時間は、拡散の原理に基づいて $t = \frac{L^2}{D}$ と表される。そして、気体の酸素の拡散定数は、定数 $A = 2.23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ L}^{-3/2} \text{ Pa}$, モル質量 M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 絶対温度 T (K), 全圧 p (Pa)を用いて、 $D = A \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \frac{T^{3/2}}{p}$ と計算できる。

16.2 異なる三つの二酸素同位体の拡散定数の大小について、正答を選べ。

$D(^{16}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{18}\text{O}_2)$

$D(^{18}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{16}\text{O}_2)$

$D(^{16}\text{O}_2) = D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = D(^{18}\text{O}_2)$

問題16. 酸素同位体の拡散

16.3 16.1にて述べた実験において、 $^{18}\text{O}_2$ が反応槽の中心から壁まで移動するまでにかかる平均時間を計算せよ。ただし、反応槽は球形とし、ペロブスカイトの体積は無視する。

同位体交換反応が起こる前、表面の付近では最初に酸素分子が表面に吸着される。この吸着は、赤外振動分光法によって観測できる。

$^{16}\text{O}_2$ がペロブスカイトと接触するとき、赤外吸収スペクトルにてしばしば観測された一つのピークは 2237 cm^{-1} であった。このピークは、表面の金属と結合したスーパーオキサイドアニオン O_2^- が形成されていることを示している。

16.4 $^{18}\text{O}_2$ が金属酸化物と接触するとき、化学的に類似した超酸化物が形成される。異なる同位体種であっても、振動における力の定数が同じであると仮定する。このとき、形成された超酸化物が $^{18}\text{O}_2$ であった場合、上記のピーク波数から予想される波数を計算せよ。ただし、 ^{16}O 同位体の質量は16 Da、 ^{18}O 同位体の質量は18 Daとする。振動における角振動数は、(同位体の組成には依存しない)回転における力の定数 k 、換算質量 μ を用いて、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ と計算できる。

固体においては、その表面からバルクへ、ラベリングされた原子の拡散が起こる。固体内における酸素の拡散の主な原理は、結晶中の酸素欠損移動である。欠損 (vacancy) とは、あるはずの場所に原子が存在しない結晶の欠陥 (defect) である。酸素欠損が拡散のメカニズムに組み込まれているから、酸素欠損の濃度は拡散の速度に影響を与える。

欠損と原子の全サイトとの比率は、欠損の数 N_v 、特定の原子の格子におけるサイトの数 N 、欠損の生成エネルギー Q_v 、気体定数 R 、絶対温度 T (K)を用いて、 $\frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$ から計算できる。

16.5 与えられた0.4860 gの SmCoO_3 について、欠損の生成エネルギーを $1.006\text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ として、298.0 Kにおける酸素欠損の数を計算せよ。

問題16. 酸素同位体の拡散

酸素欠損を介して拡散が起こるから、酸素欠損の数は拡散係数に影響を与え、その影響は拡散速度の変化として現れる。拡散係数は、いくつかの異なる欠損の濃度で決定され、その結果は下記の表にまとめられている。

拡散係数 D が、多項式依存性を持つ、つまり比例定数 k , 原子の全サイトに対する欠損の割合 $\frac{N_v}{N}$, 依存性の次数 x を用いて $D = k \left(\frac{N_v}{N}\right)^x$ と表せると仮定する。

16.6 拡散係数に及ぼす酸素欠損の濃度の影響を示すために、下記の表から x と k を決定せよ。

N_v/N	拡散係数 $D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1.225×10^{-17}	3.80×10^{-10}
2.204×10^{-17}	6.96×10^{-10}
9.062×10^{-17}	2.79×10^{-9}
1.46×10^{-16}	4.33×10^{-9}

拡散係数がいくつかの異なる温度で計測されたとき、その温度依存性はアレニウス型の式によって記述され、それ故に拡散過程の活性化エネルギーが予測できる。SmCoO₃について、いくつかの異なる温度における拡散係数は、以下の表のように与えられる。

温度 / °C	拡散係数 $D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
640	1.31×10^{-8}
703	3.38×10^{-8}
740	6.46×10^{-8}
799	1.71×10^{-7}
842	3.39×10^{-7}

16.7 アレニウス型の挙動を仮定し、与えられたデータを用いて、拡散過程の活性化エネルギーを計算せよ。