

(75) 酸素濃淡電池の電極界面附近における分極現象について

70075

東京工業大学 川上正博 染野檀
後藤和弘 伊東威安

1. 緒言

近年、酸化物系固体電解質に通電して溶融および固体のAg, Cu中の酸素の拡散係数の測定^{*}その他の電気化学的取扱いが行われて来た。着者らはジルコニアライムルツボ内にAgをとかしルツボ壁を通して一定電流を流した後の decay curve の定性的解析についてすでに報告した。その解析にあたり (i) 反応界面積の estimation, (ii) 両極における分極現象が decay curve に現われる という難問があった。本報告では通電用セルの構造を改良し、これらの困難を取り除き界面での分極現象について考察することを目的とした。

2. 実験方法

セルの概略は図1に示すように、ジルコニアとAgが一平面でのみ接触しまた照合極を新たに設けて片側極だけの分極を測定できるようにした。図2に示すように3極を用い、I, II, III極はそれぞれ 試料極, 対極 照合極とした。照合極にはPtメッキ上に一定流量の純酸素を流した。試料極は (i) 溶融Ag (ii) Pt-Ar-O₂ として、それらの分極挙動を定電流法, 定電位法により調べた。

3. 実験結果および考察

この実験にさきだち、予備実験として酸素分圧変動に対する起電力の応答速度を調べたところ、 $P_{O_2} > 10^{-3} \text{ atm}$ の範囲では750°Cでも十分速いことが確認できた。I極とII極の間に通電した時、I極附近で起る過程は、①電解質内でのO²⁻の移動、②界面でのO²⁻ → O^{*} + 2eなる放電反応、③吸着酸素O^{*}の脱離反応、④Agまたは気相内への酸素の移動の4つが考えられる、このうち④にくらべて①②③の過程が十分速ければ

$E - iR = (RT/4F) \ln \frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^e}$ なる式が成立し、抵抗分極分*iR*が小さい場合、通電中のEの変化は④の過程によって決り、それを用いて、たとえば溶融Ag中の酸素の拡散係数が求められる。また④の過程も速い場合には、Eの変化は図3の非分極と書いた線のようになる。しかし、Agにくらべて④の過程が非常に速いことが予想されるガス極の場合にも分極現象は測定された。図3は1例として試料極にpurified Arを通じ、定電流50μAを一定時間通したとき、および通電停止後のEの変化の様子を各温度について示したものである。これより、低温度ほど通電中のEの変化は大であり decay はゆるやかであることがわかる。その他分極におよぼすガス組成、流量、電流密度の影響について調べた。

*1 Hans Rickert & A.A. El Miligy; Z. Metallk. 59(1968) PP. 635-641

R.L. Pastorek & R.A. Rapp; Trans. AIME, 245(1969) PP. 1711-1720

*2 Kazuhiro Goto, Mayumi Someno, et al; Metallurgical Trans. 1(1970) PP. 23-29

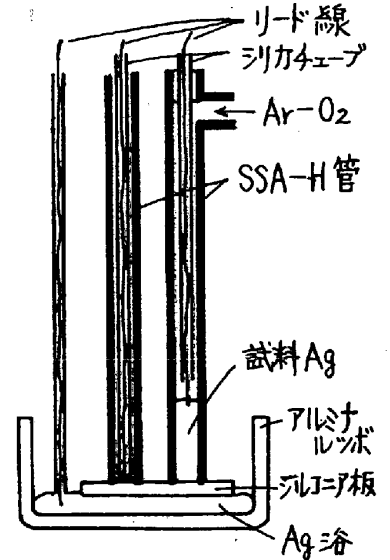


図1 セル概略図

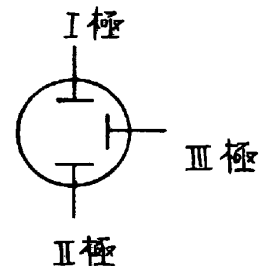


図2 極の間の関係

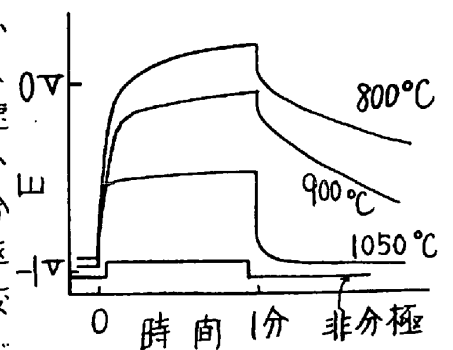


図3 ガス極の分極