

(107) 回転円板電極による溶融酸化物-白金界面の分極現象の研究

東京工業大学

川上正博 後藤和弘

緒言; 水溶液の電極反応速度論の分野では、回転円板電極を用いると拡散限界電流が回転数の $\frac{1}{2}$ 乗に比例するというLevichの式^{*}が知られている。本研究では、この手法を白金-溶融酸化物界面の分極現象の研究に応用し、過電圧が小なる条件下では、この分極が溶融酸化物中の溶解酸素の拡散によって支配されているという前報^{**}の結果を更に強く証明することを目的としている。この目的にあうようにLevichの式を修正すれば次のようになる。

$$i = -1.95 \times 4 \times \gamma \times D_{(O_2)}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} r^2 \omega^{\frac{1}{2}} C_{(O_2)}^{(\infty)} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{4\gamma}{RT} \eta\right) \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 γ はファラデー定数、 $D_{(O_2)}$ は酸素の拡散係数、 $C_{(O_2)}^{(\infty)}$ はバルク酸素濃度、 ν は動粘度、 r は円板半径、 ω は角速度、 η は酸素濃度を大にする方向を正にとった過電圧を示す。

実験方法; 溶融酸化物はPbO-30mol%SiO₂ および40wt%SiO₂-40wt%CaO-20wt%Al₂O₃である。各酸化物は一度乾燥後秤量し、加熱溶解後急冷したものを粉砕して用いた。セル主要部は回転円板電極と対極および標準極の三極から成っており、材質はいずれも白金である。回転円板電極は図1の如く炉の上部に設置された回転装置により回転させられる。回転数はストロボスコープで測定し、交流モーターの電源電圧を変動することにより制御した。分極はポテンショスタットを用いて定電位条件で行なった。なおSiO₂-CaO-Al₂O₃スラグについては予備実験として前報と同じく固定電極を用いた実験も行なった。

実験結果; 図2にPbO-30mol%SiO₂について回転数を変えて行なった実験結果の一例を示す。実験条件は、温度1000℃、雰囲気空気、過電圧 $\eta = +20$ mV、円板径20mm ϕ である。これより次の二点が明らかである。(i)電流は回転数が増す程大になる。(ii)45rpm以上では電流は時間によらない定常値を示す。これは溶融酸化物相に定常拡散層が形成されたことを意味する。図3は得られた定常電流値と回転数との関係を示している。縦軸は(1)式により過電圧補正を行なった電流値、横軸は回転数の $\frac{1}{2}$ 乗をとっている。グラフは原点を通る直線ので表わされ、その傾きは円板半径が大である程大となっており(1)式の関係をよく満足することを示している。このような定常電流が得られる回転数は円板径が小程大となり限界は $Re \equiv \frac{r^2 \omega}{\nu} = 2000$ という条件で整理された。この限界のレイノルズ数は水溶液の場合とほぼ一致している。SiO₂-CaO-Al₂O₃スラグについての予備実験結果は、温度依存性、雰囲気依存性共に前報と同様の結果を得た。

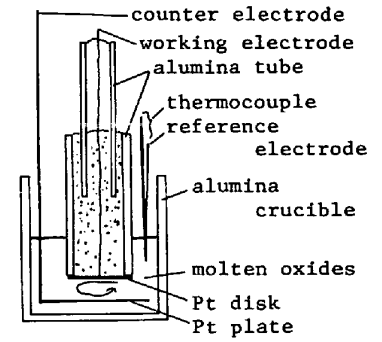


図1 装置概略図

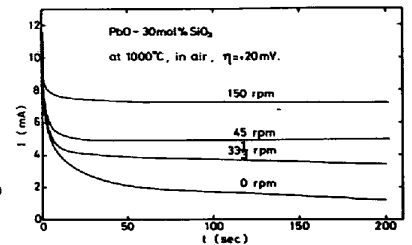


図2 電流の時間変化

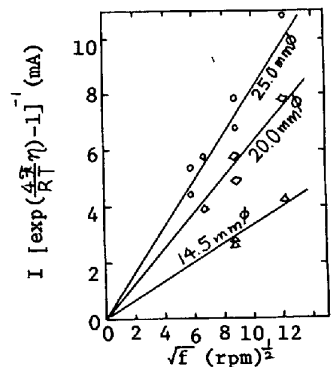


図3 定常電流値と回転数

結論; 上記界面の分極は溶融酸化物中の酸素の拡散により支配される。

* V.G.Levich; "Physicochemical Hydrodynamics", (1962), Prentice-Hall

** 川上正博, 後藤和弘; 日本鉄鋼協会第83回講演大会講演概要集, (1972), S110.