

(108) 金属-イオン電導性酸化物界面における過電圧と電流-電位曲線

東京工業大学

○川上正博 後藤和弘

目的; 金属-イオン電導性酸化物間に直流電気を流した時, 界面に現われる過電圧は界面酸素分圧を決定する chemical species の濃度過電圧であって, 電流-電位曲線を決定するものはそれらの界面への拡散である場合が非常に多い。本研究ではいろいろな金属と酸化物の組合せについて実験を行ない, そのことを証明することを目的とする。

実験方法および結果; (I) 熔融金属-固体酸化物の組合せ。固体酸化物として $ZrO_2 \cdot CaO$ (4~6 wt%) を用い, 次のような電池を構成した。 $M + MO / ZrO_2 \cdot CaO / liquid\ metal$, この電池に定電流条件で通電を行なった。電解質中の charge carrier は O^{2-} のみであるから, 界面における電極反応は, $O^{2-} \rightleftharpoons O (in\ liquid\ metal) + 2e$ であると考えられる。この電池の過電圧 η は通電時の界面酸素濃度と通電前のそれとの比で与えられる。界面酸素濃度は liquid metal) 中の酸素の拡散方程式の解より時間の函数として与えられるので, 結局 η は

$$\exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) - 1 = \frac{100 M_0 i}{\sqrt{\pi F \rho [wt\% O] D_0}} \sqrt{t} \quad \text{----- (1)}$$

熔融銀, 鉛, 鉄について実験した結果, すべて(1)式の直線性は満足し, 銀については, その傾きより求めた D_0 が他の研究者による値とよく一致した。

(II) 固体金属-液体酸化物の組合せ: 図1のように熔融 $PbO-SiO_2$ 系, $PbO-GeO_2$ 系の中に Pt 棒を挿入し, ポテンショスタットを用いて定電位条件で通電を行なった。この場合, 電位決定反応を $O^{2-} \rightleftharpoons O (in\ slag) + 2e$ と仮定する。平衡単極電位は $E_0 = E_0 + (RT/2F) \ln C_0 / C_0^*$ と表わされる。ここで更に C_0^* は場所によらず一定であり, 通電による変化は無視できるものと仮定すれば, 過電圧 η は

$\eta = E - E_0 = (RT/2F) \ln (C_0 / C_0^*)$ で表わされる。定電位条件下に O の拡散方程式を解くと, 電流密度 i の時間変化は

$$i = 2F \sqrt{\frac{D}{\pi}} C_0^* \left[\exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) - 1 \right] \times \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{----- (2)}$$

実験結果; (i) 雰囲気中の Po_2 を変えたところ, i vs. $1/\sqrt{t}$ plot の傾き m は Po_2 大程度となり(2)式を定性的に満足している。(ii) 図2に示すように, η を変化させると m は $[\exp(2F\eta/RT) - 1]$ と比例関係にあり, (2)式を満足している。(iii) $t = 4, 30, 60, 120, 180$ 秒後の電流と電位の関係を示すと図3のようになる。この図によれば, 1分以後の電流-電位曲線は $40 mV$ 以下ではほとんど重なってしまうので, 電位を $40 mV/min$ 以下のスピードで sweep させて得られる電流-電位曲線は sweep のスピードによらずほぼ一定となることが予想される。ただし, そのようにして求めた曲線だけからは界面電極反応に関する information を得ることはむずかしいが, 電流の経時変化を追ってみると, 本実験条件の範囲内では, 過電圧は界面酸素分圧を決める chemical species の拡散過電圧であることがわかった。

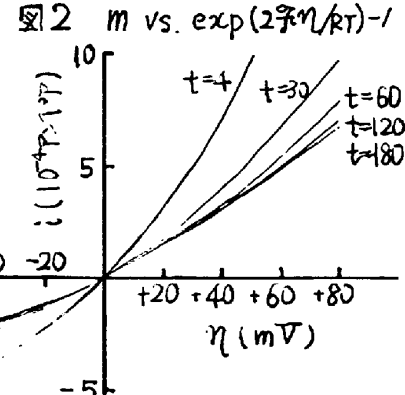
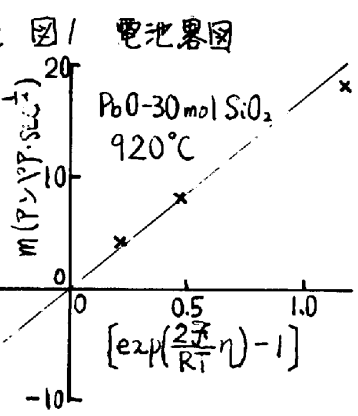
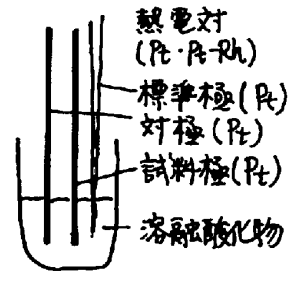


図3 電流-電位曲線

* N. Sano, S. Honma, Y. Matsushita; Trans. ISIJ, vol. 9 (1969) 404