

I 緒言

固体金属と熔融酸化物との界面インピーダンスは、実験室的には熔融スラッグの電気伝導度測定の際に周波数依存抵抗として実測され、さらに工業的にはエレクトロスラッグリメルティングの界面発熱現象などに重要な役割をしている。本報告の目的は、界面インピーダンスの抵抗成分と容量成分とが、金属-酸化物系のどのような物理化学的な性質によって決定されるかを解明することである。

II 実験方法

測定装置は前報で用いた装置に雰囲気コントロール出来るように改良して使用した。主にPbO-GeO₂系について実験を行ない、試薬は試薬特級を用い、あらかじめ溶解、粉碎して試料とした。雰囲気は純酸素、空気、アルゴン(P_a≒10⁻⁵)とし、0.3~7 kHzの周波数領域で、温度、組成を変化させた。

III 結果

白金電極-熔融酸化物界面の等価回路は図1のように表わされ、このうち電極反応の性質で決まるR_sとC_sはワラデーインピーダンスと呼ばれる。電極反応を拡散が律速しているとしてFickの第2法則を解けば次の解が求められる²⁾。

$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2 F^2 A C} \left(\frac{1}{2D\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} A: \text{電極面積} \quad \omega: \text{角周波数} \\ C: \text{バルク濃度} \end{array}$$

R_s, 1/ωC_sを計算するために、R_{sol}は測定抵抗を周波数無限大に外挿して求め、電気二重層容量C_{dl}は熔融酸化物では実験的に決定するのが困難なため、R_s, 1/ωC_sが等しくなる場合の容量を電気二重層容量と仮定した。その計算結果の一部を図2, 図3に示した。図2はワラデーインピーダンスの温度変化を、図3は酸素分圧の影響を見たものである。実験結果をまとめると以下のようなものである。1) 各温度、各組成でR_s, 1/ωC_sは1/ωに対して概ね直線関係を満足している。2) 同一組成では、R_s, 1/ωC_sは温度が高くなるにつれ小さな値となり、傾きも小さくなる。3) 酸素分圧を大きくすると、R_s, 1/ωC_sは小さくなり、傾きも小さくなり、CはP_aに依存すると考えられる。4) PbO-GeO₂系でGeO₂が増すとR_s, 1/ωC_sの値と傾きは大きくなる。

IV 考察

以上の結果から次のように考えるのが妥当である。1) R_s, 1/ωC_sの値が1/ωに対して概ね直線となることから、電極反応は拡散が律速している。2) R_s, 1/ωC_sの酸素分圧依存性から拡散物質は酸素である。

3) PbO-GeO₂系の組成によって[C D₂]が変化することから、PbO-GeO₂中に溶解した酸素の拡散が界面インピーダンスの大きさを決めている

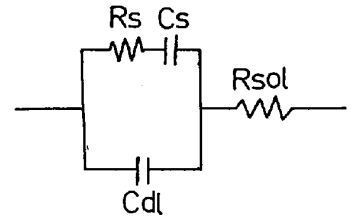


図1 電極界面の等価回路

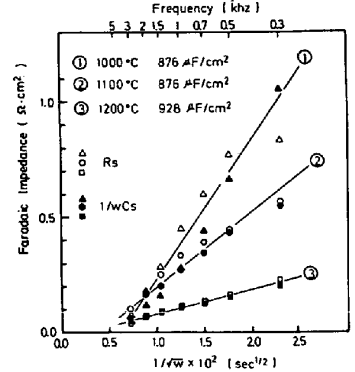


図2; 40 mol% PbO - 60 mol% GeO₂

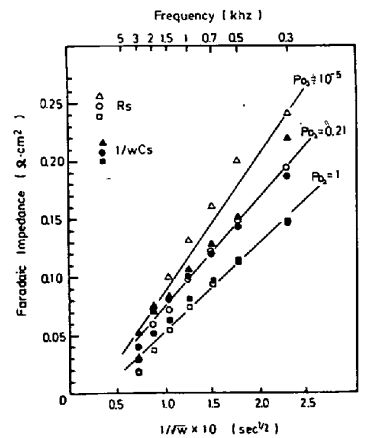


図3; 60 mol% PbO - 40 mol% GeO₂

1) 斎藤, 後藤, 柴野; 鉄と鋼, 55 (1969) 539

2) Vetter, K.J., (1967) "Electrochemical Kinetics" Academic Press (London).