

(90)

定電流法の適用 (高温における酸化物系の電気化学的研究 — 1)

株式会社神戸製鋼所 ○南雲 博  
 東北大学送鉄製錬研究所 徳田昌則 大谷正康

I. 緒言 近年、高温における酸化物系に定電位あるいは定電流のパルスを与え、電流あるいは電位の過渡現象を観測し、反応機構や界面構造を解析する試みが行なわれている。解析にあたっては、特定の反応モデルを基に解かれた厳密解を基礎に、測定条件を適当に選択して解析に便利な近似式を導き、これを採用する。したがって、解析の正当性は、立脚した反応モデルが対象とする反応系の特性を十分に反映し得ているかどうか、および測定条件が近似式の適用条件を満足しているかどうかによって依存している。高温における酸化物系の特性は、水溶液系とは大きく異なっており、近似式の適用条件自身も系の特性に強く依存することを考慮すれば、従来の測定や解析方法はあらためて本系の特性に応じて検討されるべきであろう。本報では以上の観点から、先に報告した定電流法適用の試みをさらに発展させ、従来の解析法で得られた結果ならびに問題点について、さらに続報で近似式の適用条件の問題と反応モデルに起因する一つの問題について検討結果を報告する。

II. 実験方法 熔融SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグと固体の白金、黒鉛電極界面に対して1350~1550℃の範囲でスラグ組成を変えて測定した。定電流の与え方として、カレント・ステップ法、カレント・インタラプタ法およびシングルパルス法(以下それぞれCS, CITおよびSP法と略記)の3方法を採用した。CS法は高電圧電源と高抵抗を用いてステップ状に定電流を与えるもので、測定時間が約100 msec以上の観測に、CITおよびSP法は数μ~1m secの短時間の観測に用い、とくに前者は約1 sec程度の通電後の短時間観測に用いた。測定はいずれもシンクロスコープ上の像を写真撮影して行なった。

III. 解析方法 CITおよびSP法では界面二重層の影響を受けるが、濃度分極の寄与は少ないと考え、報告3-図1の等価回路でCおよびR<sub>f</sub>が一定として解析し、Cおよび交換電流密度*i*<sub>0</sub> = 1/R<sub>f</sub>を求めた。一方、CS法では二重層容量の影響は無視できるが、濃度分極の寄与が大きいと考えられる。たとえば電極反応が電荷移動と拡散の混合律速とみなされる時には、観測される電位変化ηと時間tの関係はη < 50 mVの場合に次式で与えられる。  

$$\eta = (RT/nF) \left\{ (i/i_0) + \left[ (1/C_0\sqrt{D_0}) + (1/C_R\sqrt{D_R}) \right] (2i\sqrt{t}/nFA\sqrt{v}) \right\}$$
 -----(1) ここに*i*は定電流値である。ηの観測値が*i*に対して直線関係にあれば(1)式を適用した解析が可能になる。

IV. 結果と考察 白金電極の場合には、分極の程度により電極反応の相違に基くとみられる2種類の分極挙動が観測された。図1にCS法の結果を√tに対してプロットした例を示す。√t → 0 への外挿値が(1)式により*i*<sub>0</sub>を与えるとして求めた値をCITおよびSP法により求めた*i*<sub>0</sub>値とともに表1に示した。CS法により求めた値は1~2桁ほど小さい。この傾向は黒鉛電極の場合にもみられ、観測時間の影響を反映しているとみられる。表2に白金と黒鉛電極に対して得られた二重層容量の結果を示した。黒鉛界面の場合は白金界面の場合より約1桁小さく、界面構造が異なることを示している。

表1. 各種測定法による白金-中性スラグ系の*i*<sub>0</sub>値 (mA/cm<sup>2</sup>)

温度 °C	CS法	CIT法	SP法
1350	2.5 ~ 2.6	85 ~ 90	120 ~ 150
1400	4.3 ~ 4.6	~ 100	120 ~ 130
1450	4.9 ~ 5.3	130 ~ 140	~ 200

表2. 中性スラグと黒鉛および白金電極界面の二重層容量 (μF/cm<sup>2</sup>)

温度 °C	白金電極	黒鉛電極
1350	520 ~ 600	10 ~ 15
1400	510 ~ 550	36 ~ 42
1450	490 ~ 550	55 ~ 60

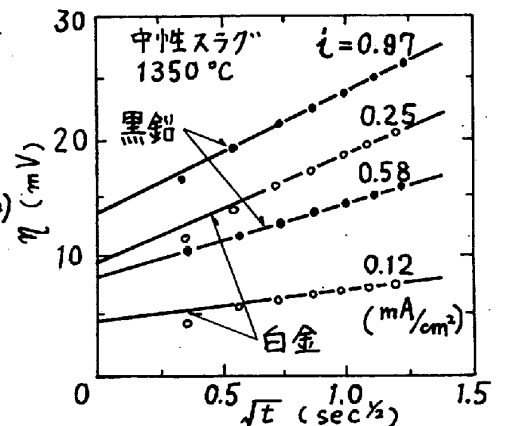


図1. CS法によるηの√tプロット

1) 竹内, 徳田, 大谷: 昭和47年度日本金属学会秋期大会講演概要