

(91) 近似式適用上の問題点 (高温における酸化物系の電気化学的研究—2)

東北大学送電製錬研究所 ○井上博文 世良田勝彦 徳田昌則

I. 緒言 前報¹⁾において高温における酸化物系への非定常法(とくに定電流法)の適用について報告し、近似式の適用条件いかんによっては精度のみならず結果に重要な影響を与えることを指摘した。

本研究は非定常法(とくに定電位法)に利用される速度式に含まれるパラメータを近似式を用いず厳密解より直接決定する方法を試みるとともに、近似式の適用条件について検討を行なったので報告する。

II. 電荷移動と拡散の混合律速における電流-時間曲線の一般式 酸化体および還元体をそれぞれ S_0 および S_R とし、(1)式の電極反応を考える。拡散と電荷移動の混合律速で物質の補給逸散が線型拡散で行なわれるとすると、(2)~(4)式が得られる²⁾

$$S_R = S_0 + n e^- \dots\dots\dots (1)$$

$$i(t) = i(0) \exp(-\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \dots\dots\dots (2)$$

$$i(0) = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \dots\dots\dots (3)$$

$$\lambda = \frac{i_0}{n F} \left\{ \frac{1}{C_R D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \frac{1}{C_0 D_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで $i(0)$: $t=0$ のときの電流密度, i_0 : 交換電流密度, F : ファラデー定数, C_0, C_R : S_0 および S_R それぞれの初期濃度, D_0, D_R : S_0 および S_R それぞれの拡散係数, η : 過電圧

III. 実験方法 1) $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 固体電解質を使用し, $\text{Ni} - \text{NiO}$ と対極ならぬに基準極, 溶融鉛と指示極とする電池を構成し, 測定温度 866°C で定電位法を用い溶融鉛中の酸素のアノード反応およびカソード反応にともなう電流の時間変化をシンクロスコープで観測した(実験 I)。2) 固体白金を電極とし, 1450°C , Ar 中で溶融 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fe_2O_3) 系スラグの定電位電解を行なった(実験 II)。

IV. 解析方法 高温系では近似式の適用条件を検討するための十分なデータが蓄積されているとは云い難い。したがって観測値より直接(2)式のパラメータを決定する方法があればこの問題は解決される。このため本研究では、最小二乗法の原理にもとづく Deming の方法³⁾を適用した。この方法にもとづく(2)式のパラメータを決定する方法(以下 DILS法とよぶ)のフローシートを国1に示す。この方法により解析した結果の一例を国2に示す。曲線 A および B はそれぞれ実験 I および実験 II の実測値より DILS法により求めた λ および $i(0)$ を用いて計算した曲線であり、さらに・印で実測値を示した。A, B いずれの曲線も実測値をよく満足していることがわかる。表1は水溶液系の測定結果について DILS法の適用性も検討したものである。Vielschickら⁴⁾は NaClO_4 を支持塩として含む水溶液中で、 Zn アマルガム/ Zn^{2+} の電極反応について近似式を用いて解析し、 $\alpha = 0.7$, $n = 2$, $i_0 = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ を得ている。表中 M2 はこれらの値より算出した $i(0)$ 値と、M1 は彼等の実測 $i-t$ 曲線より DILS法で計算した $i(0)$ 値と、また M3 は同じ系で別の測定より求められてい

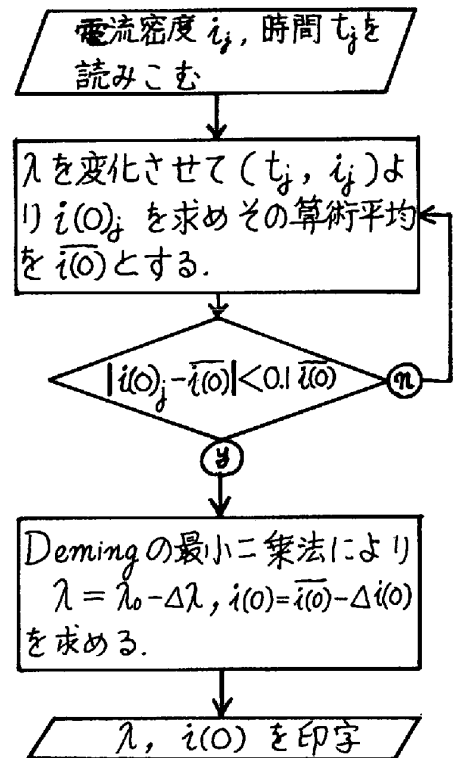


図1. λ および $i(0)$ を決定するフローシート (DILS法)

表1. Zn -アマルガム/ Zn^{2+} 電極における近似式による $i(0)$ と DILS法による $i(0)$ との比較 単位 mA/cm^2

η (mV)	M1(DILS法)	M2(近似式)	M3(観測値)
-20	1.6	2.9	2.1
-60	3.1	9.6	5.8

る $\alpha=0.76$, $n=2$, $i_0=1.7 \text{ mA/cm}^2$ を用いて算出した $i(t)$ である。近似式による値のずれが大きいことがわかる。このように DILS法により (2) 式のパラメータを決定することの妥当性が明らかとなった。さらに DILS法によれば二重層充電電流の影響を無視しうる領域において観測時間帯が解析結果に影響をおよぼさないという利点がある。また (3) および (4) 式におけるパラメータも同様の手法により決定することができる。

V. 近似式適用限界 i) $i-\sqrt{t}$ 曲線 $\lambda t \gg 1$ のときの近似式として (5) 式が得られる。図2の曲線AおよびBはそれぞれ実験Iおよび実験IIにおける 0.04~0.6 sec の観測領域での測定であり、曲線Cは実験Iにおいて観測時間 1~8 sec の領域での測定である。近似条件を満足するためには観測時間を長くとる必要があり、たしかにCの測定値の直線性はよいが原点を通らないという点で (5) 式が満足されているとはいえない。この理由としては a) 自然対流の影響, b) 非定常拡散の条件の実験的設定の困難さ, c) 線型拡散条件からのずれなどを挙げられる。

観測時間の短い場合はこれらの影響は無視できると思われるが、 $\lambda t \gg 1$ の条件が満足されない危険がある。たとえば曲線A, Bの実測値よりDILS法により決定した λ , $i(t)$ を用い (5) 式より計算した直線は図中, AT, BTのごとくなり、曲線からのずれが大きく、AおよびBの実測値より実験的にAT, BTを求めることの困難さかわかる。また直線Cは原点を通らない直線である。

ii) $i-\sqrt{t}$ 曲線 $\lambda t \ll 1$ のとき (2) 式の近似式として (6) 式が得られる。いまかりに測定条件に近い λ および $i(t)$ を用いて求めた $i-\sqrt{t}$ 曲線の一例を図3に示す。図中直線CTは $\lambda=19.2 \text{ sec}^{-1/2}$, $i(t)=6.3 \text{ mA/cm}^2$ のとき (6) 式より求めた直線である。同様にDTは $\lambda=0.2 \text{ sec}^{-1/2}$, $i(t)=9.7 \text{ mA/cm}^2$ のときの直線である。このことから、より正確な λ , $i(t)$ を (6) 式の近似曲線より求めるために必要な観測値はC曲線では 0.1 msec まで; またD曲線では 20 msec までの領域である。すなわち $i(t)$ が一定で λ が大きいときは速い観測時間が必要である。したがって $i-\sqrt{t}$ 曲線より λ , $i(t)$ を決定するには応答速度がきわめて速い装置が不可欠である。しかし、その際には二重層の充電電流の影響という新たな問題を生ずる。この点については、報告3で述べる。

$$i(t) = \frac{i(t)}{\sqrt{t}} \lambda \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \right) \dots (5)$$

$$i(t) = i(t) \left\{ 1 - 2 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{t}} \right) \sqrt{t} \right\} \dots (6)$$

λ は系に特有の値をもつから、あらかじめ何らかの方法で予測して観測を行ない近似式を適用する必要がある。しかし一般に、 λ が未知の系において $i-\sqrt{t}$ 曲線よりパラメータを決定することは困難である。

VI. 結言 非定常法に利用される拡散と電荷移動の混合律速である場合のパラメータを近似式を用い直接決定する方法を確立した。さらに近似式の適用条件について検討し、3の知見を得た。

文献: 1) 報告1 2) Gerischer u. Vielstich: Z. Physik. Chem. NF 3 (1955), 16 3) デミング著, 森口繁一訳: 推計学におけるデータのまじり方 岩波
4) Vielstich u. Gerischer: Z. Physik. Chem. NF 3 (1955), 10

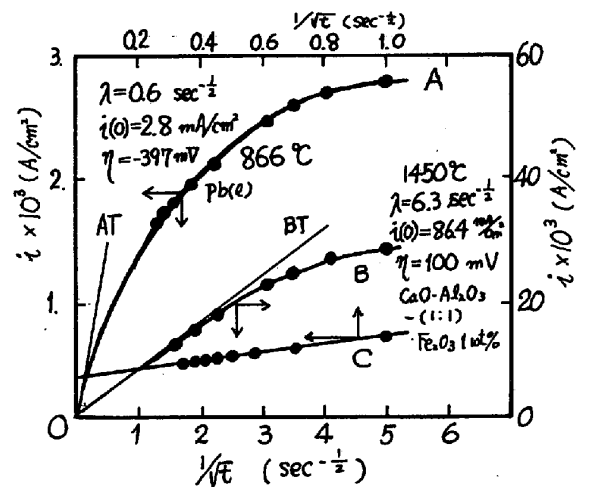


図2 $i-\sqrt{t}$ の関係

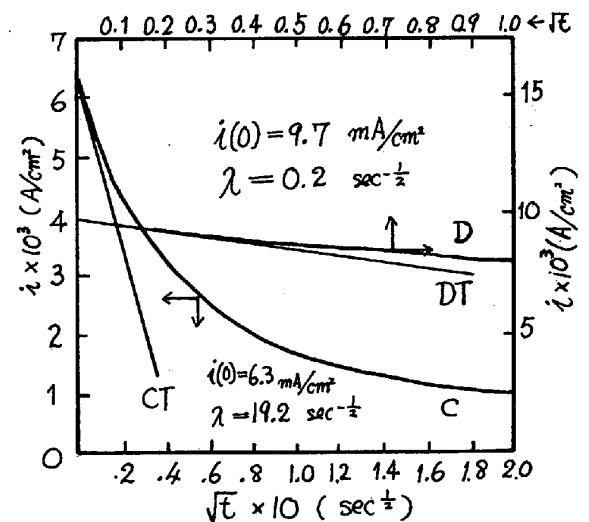


図3 $i-\sqrt{t}$ の関係