

(92)

等価回路と反応速度式の関係

(高温における酸化物系の電気化学的研究 — 3)

東北大学送鉄製錬研究所 ○ 世良田勝彦 井上博文 徳田昌則

I. 緒言 定電位法を用いた測定では観測時間が速くなるほど近似式の適用範囲が広がることは、先に2の報告で述べた。一方、観測時間が速くなるほど電解質/電極界面の二重層容量充電電流の影響が無視できなくなる可能性がある。とくにスラグ系では、近年報告されているスラグ/Pt電極界面の二重層容量は数十~数百 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり、数百 μsec ~数 msec の測定では二重層充電電流の影響は無視できない。高温における酸化物系の電極反応が多くの場合、電荷移動過程と拡散や化学反応などの過程を含む混合律速であることを考慮すると、電荷移動律速で進行する場合について解かれた従来の等価回路では不十分である。本研究は電極反応が電荷移動過程と拡散過程の混合律速で進行し、かつ比較的大きい界面二重層をもつ系に定電位パルスを与えた場合の等価回路と電流の時間変化を検討したものである。

II. 反応速度式と等価回路の検討 図1に電解質/電極界面の等価回路を示した。図中AB間に電圧Eをかけた時、電極反応が電荷移動律速であれば、反応による抵抗 R_f は一定であるとして、二重層充電電流 I_c 、ファラデー電流 I_f 、全電流 I_T は次式で与えられる。

$C, R_f = \text{const}, R = R_s \cdot R_f / (R_s + R_f), E = \exp(-t/C \cdot R)$
 とおくと $I_c = (E/R_s) \cdot E \dots\dots\dots(1)$
 $I_f = \{E / (R_s + R_f)\} (1 - E) \dots\dots\dots(2)$
 $I_T = I_c + I_f \dots\dots\dots(3)$

ここで R_s は溶液抵抗、 C は二重層容量、 t は時間である。一方、電極反応が電荷移動過程と拡散の混合律速で進行する場合に、ファラデー電流 $i(t)$ は2の報告中の(2),(3),(4)式で与えられる。ところで R_f は $R_f = \eta / i(t)$ で与えられ、(2),(3)および(4)式からわかるように $i(t)$ は一定ではなく、従って R_f は一定ではない。また η も二重層容量の充電に伴って増加するため、速い時間範囲では定電位電解とはみなせない。このように、とくに二重層容量の大きい系においては I_c, I_f および I_T の挙動を述べるのに従来のモデルでは不十分であり、この点を詳論する。

III. 結果 図2に計算結果の一例を示した。従来のモデルによる I_f は I_f' で示した。新しいモデルの I_f と I_f' の差は明らかである。Laitinen²⁾らは I_f が一定時間範囲で \sqrt{t} に対して直線を示すとして I_f の \sqrt{t} プロットによる外挿値から $I(0)$ を求める方法を提案しているが、 $\sqrt{t} = 0$ ではなく、 $\sqrt{t} = \sqrt{RC}$ の外挿値を採用することの根拠は必ずしも明確ではない。図中の★印が $I(0)$ の理論値であり、近似としては $\sqrt{t} = 0$ を採用する方がより妥当であることがわかる。また、図中に矢印(↓)で示した時間からは $\eta \approx \text{const}$ として、報告2にのべた最小二乗法による $i(0)$ の計算も行った。さらにこれらの I_f, I_c および I_T の挙動と反応の各種パラメータあるいは測定条件との関係を検討した。

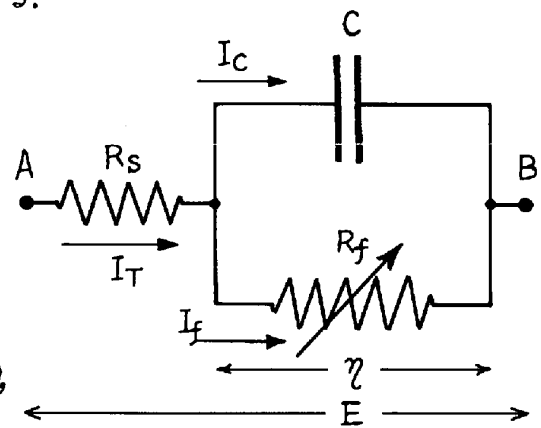


図1 等価回路

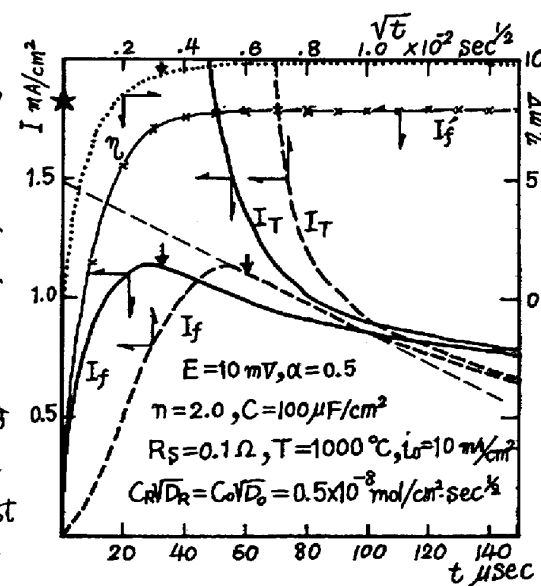


図2 定電圧パルスに対する I_f, I_T, η の時間変化

1) 茅塚, 川辺, 中田; 日本金属学会(1973.4), 務谷, 江見; 鉄と鋼 59(1973) 810, 2) H.A. Laitinen, et al; J. Elec. Chem. Soc. 107(1960) 546