

.....  
 論 文  
 .....

UDC 669.046.58 : 541.135.61 : 546.4/.8-31-14

# ZrO<sub>2</sub>CaO-溶融銀, 鉛, 鉄および固体白金-溶融 PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 界面における直流分極現象について\*

川上正博\*\*・後藤和弘\*\*\*

A Direct Current Polarization on the Interfaces of ZrO<sub>2</sub>·CaO-molten Ag, Pb, Fe and Solid Pt-molten PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Masahiro KAWAKAMI and Kazuhiro Sylvester GORO

## Synopsis:

The mechanism of charge transfer process on metal-ionic conductor oxide interfaces was studied at elevated temperatures in various oxygen pressure range.

(1) Following cells were made with lime stabilized zirconia as solid electrolyte;

Ni, NiO or Mo. MoO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> CaO/molten silver, lead or iron.

When a current was supplied galvanostatically to this cell, the oxygen concentration overpotential was observed on the zirconia-molten metal interface. A linear relationship between  $\exp\left(\frac{2F}{RT}\eta\right)$  and  $\sqrt{t}$  was obtained for every cell. This indicates that the diffusion of dissolved oxygen in molten metal is the rate controlling step of charge transfer process on the interface.

(2) A potential was applied potentiostatically between two of three platinum rods which were dipped into PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melts. The supplied current across the examining platinum-molten oxide interface decreased with time. Plot of current  $i$  against  $1/\sqrt{t}$  exhibited a linear relationship for every cell examined.

The slope of the line increased with  $p_{O_2}$ , with temperature, and decreased with the increase of SiO<sub>2</sub> content in PbO-SiO<sub>2</sub> system.

These results were interpreted as follows; The applied overpotential is the oxygen concentration overpotential and the diffusion of di-atomic oxygen dissolved in molten oxide is the rate controlling step of the charge transfer process on the solid platinum-molten oxide interface.

(Received June 1, 1972)

## 1. 緒 言

イオン電導性酸化物溶体は, Galvanic cell の電解質としての働きを持ち, それを用いたセルの平衡起電力は両極における酸素の chemical potential および酸化物組成の差によつて決まるものである<sup>1)</sup>. 固体酸化物については K. KUIKKOLA と C. WAGNER<sup>2)</sup> の ZrO<sub>2</sub>·CaO や ThO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などを用いた酸素濃淡電池の平衡起電力測定の研究以来, 数多くの平衡起電力測定の研究がある. また最近では ZrO<sub>2</sub>·CaO と金属電極界面に電流を通し, その分極現象が金属中の溶解酸素の拡散に支配されていることを明らかにし, 酸素の拡散係数を求めた研究もある<sup>3)4)</sup>. 一方, 溶融酸化物については A. MARTIN と G. DERGE<sup>5)</sup> や J. O'M. BOCKRIS<sup>6)</sup> によつて 1940 年代にイオン伝導性であることが証明されて以来, 起電力

測定による酸化物成分の活量測定の実験が多数行なわれている<sup>7)</sup>. しかしそれらの中には, 上記のイオン電導性酸化物を用いたセルの起電力の理論式<sup>1)</sup>や電極反応の種類に関する考察のあいまいなものが少なくない. また微小電流を供給した場合の電極反応の機構に関する研究としては, 交流インピーダンスを測定して電荷移動過程の律速段階が拡散であることを示したものが2つ<sup>8)9)</sup>あるだけで, 直流分極に関する報告はまだない.

本研究では, まず固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO と溶融銀の界面における分極現象が溶銀中の溶解酸素の拡散により支配されていることを確かめ, さらに溶融鉛, 鉄につい

\* 昭和47年4月本会講演大会にて発表  
 昭和47年6月1日受付

\*\* 東京工業大学金属工学科

\*\*\* 東京工業大学金属工学科 工博 Ph. D.

でも同様のことがいえることを証明した。つぎに, 熔融 PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> に固体白金電極を挿入して直流分極実験を行なった。この分極現象は, 本実験条件の電流密度範囲内で, 熔融酸化物相内の溶解酸素の拡散によって説明できた。このことは, カチオン電導性熔融酸化物が酸素濃度電池の電解質となっていることの一つの傍証となる。

したがって, 本実験においては, 熔融 PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> は固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO と同様に酸素濃度電池の電解質として働くことが実験的に確かめられ, また電極界面における分極現象は熔融相中の溶解酸素の拡散によって統一的に説明できたので, ここに報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ジルコニア-熔融金属

つぎのようなセルを構成し, 直流定電流を流した。

M, MO/ZrO<sub>2</sub>·CaO/molten metals

左側電極は金属とその酸化物の混合物から成り標準酸素電極として用いる。またこれは小電流を通じても酸素分圧の変化がない緩衝極にもなっている。熔融銀, 鉛の場合には Ni+NiO, 溶鉄の場合には Mo+MoO<sub>2</sub> を用いた。定電流源としては直流 300V 発生装置にセルの抵抗にくらべて十分大きな抵抗器を直列につないだものを用いた。起電力測定には入力抵抗 2MΩ の電位差記録計を用いた。熔融銀, 鉛の測定に使用したセルの作り方はつぎのとおりである。重量比 1:1 の Ni と NiO 混合粉末をジルコニア板とともにプレスする。ジルコニア板上にはあらかじめ超音波加工機で内径 5 mm φ, 外径 8 mm φ の溝が掘つてある。そこに高純度アルミナ管を立て, すき間はパイレックスガラスを溶かし込んで気密にした。この中に高さが 1.5~2.0 cm になるように銀または鉛を溶かした。Ni 極側のリード線は Pt 線, 銀極は先端にロジウム線をつけたニクロム線, 鉛極では単なるニクロム線を用いた。リード線間の熱起電力はあらかじめ測定しておいた。銀, 鉛浴の表面にはシリカ管を用いて Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを吹きつけ浴中の酸素濃度を調節した。反応管内の雰囲気は Ar ガスを封入しておいた。加熱には誘導起電力の影響を受けないよう無誘導巻のkantarl線抵抗炉を用いた。測定温度は 800~1200°C の範囲であった。

Fig. 1 には溶鉄についての実験装置を示した。セルは外径 15 mm φ, 高さ 15 mm のジルコニアルツボの中に Mo, MoO<sub>3</sub> 混合粉末をつめて作った。この粉末は 1300°C 以上の温度では完全に Mo+MoO<sub>2</sub> になっていると

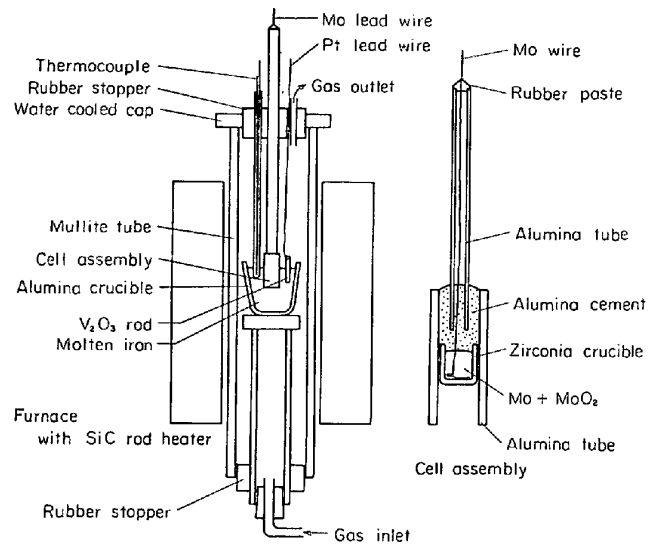


Fig. 1. Schematic diagram of a cell assembly for Galvanostatic polarization experiments on solid zirconia-molten iron interface.

報告<sup>10)</sup>されている。本実験でも測定後の粉末を X線回折にかけ MoO<sub>3</sub> はないことを確かめた。ルツボの外側にはアルミナ管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.8% 以上) をびつたりはめ込み, 上部はアルミナセメント ((Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 98%) でつき固めた。このアルミナ管はジルコニアと接する鉄浴が対流などによって動くことをふせぐために取りつけてあり, 深さは約 1.2~1.5 cm とした。リード線は Mo 線とし, 絶縁管には高純度アルミナ管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.8% 以上) を用いた。約 150 g の電解鉄を高純度アルミナルツボの中で溶かし鉄浴とした。鉄浴に浸漬するリード線は先端に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の棒<sup>11)</sup> を取りつけた白金線を用いた。リード線間の熱起電力はあらかじめ測定しておいた。反応管は気密質ムライト (mullite) 製で, 上端には水冷キャップを取りつけ, それにゴム栓をして雰囲気調節を行なった。測定中の雰囲気は脱水アルゴンを用いた。加熱は棒状 SiC 発熱体による抵抗炉を用いた。測定温度は 1550°C とし, 手動により ±5°C の範囲で一定に保つた。鉄浴中の酸素は雰囲気を数分間空気にするることによって添加した。実験手順はつぎのとおりである。鉄を溶かし, 温度を一定に保つて酸素濃度を適当に調節する。セルを熱衝撃で割れないように約 30 min かけて炉内を降下させ鉄浴中に挿入する。起電力値が 10 min 一定であることを確かめた後, 200 sec 通電を行なった。

### 2.2 白金-熔融酸化物

測定装置は別報<sup>12)</sup> に示したものを改良して用いた。上下に水冷キャップを取りつけ, 反応管に気密質ムライト管を用いて, 雰囲気調節ができるように改良した。また, 電極深さを決めるには, ルツボ台に昇降装置をつけ,

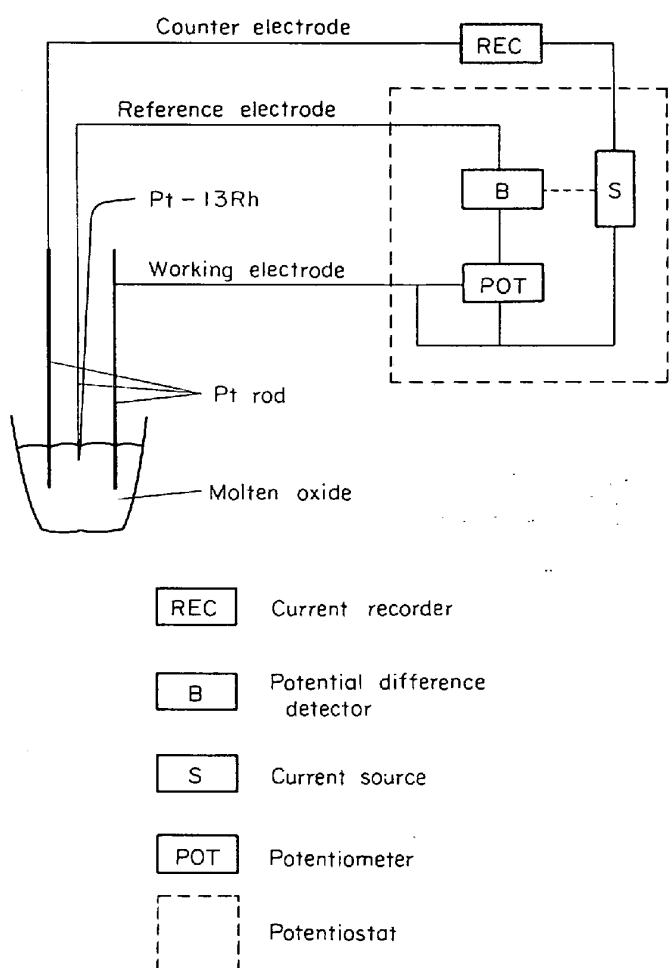


Fig. 2. Schematic diagram of a cell assembly and the circuit to study on potentiostatic polarization on solid platinum-molten oxide interfaces.

ルツボの方を上下できるようにした。

通電はポテンシオスタットを用いて定電位法で行なつた。電気回路の概略を示すと Fig. 2 のとおりである。試料極 (working electrode) として一方の白金線を、対極 (counter electrode) としてもう一方の白金線を、標準極 (reference electrode) としては熱電対の白金線を用いた。POT は標準極に対して試料極の電位をセットするためのポテンシオメーターである。B はセットした電位と実際にかかっている電位との差の検知器で、S の電源に作用して試料極と対極の間に電流を流させて両電位間の差を零になるようにする。POT, B, S が一体となつたものがポテンシオスタットである。使用したポテンシオスタットの性能は、電位精度  $\pm 2$  mV, 最大電解電圧  $\pm 15$  V, 応答速度  $10^{-3}$  sec 以内であつた。まず試料スラグの多くは所定の組成に混合し、一度溶解急冷する。それをくだいて総量で約 1 mol をルツボに入れて溶解し、ガスぬきのため一度  $1250^{\circ}\text{C}$  に 1 hr 保持する。

その後、実験温度まで降温した。電極深さを決めるにあつては、まず両極間の電気的導通によつて液面の位置を知り、ルツボの昇降装置を動かして 10 mm の深さにセットした。雰囲気は空気、および種々の組成の Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを用いた。測定温度範囲は  $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$  であつた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ジルコニア-熔融金属

ジルコニアライム中の酸素アニオンの輸率は 1 であるから、定電流の条件で通電を行なえば上記界面を通して熔融金属中へ酸素が一定のフラックス (flux) で送り込まれたり、取り除かれたりする。界面上の酸素は金属浴中の拡散によつてのみ移動するものと仮定すると、界面上の酸素濃度はフラックス一定なる条件下に解かれる拡散方程式の解で与えられる。拡散は半無限媒体中の 1 次元拡散であると仮定して拡散方程式を解き、界面酸素濃度の経時変化から過電圧  $\eta$  の経時変化を求めれば次式のようなになる<sup>4)</sup>。

$$\exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) = 1 + \frac{i}{\sqrt{\pi F \cdot \bar{C}_0} \sqrt{D_0}} \sqrt{t} \dots (1)$$

ここに、 $\bar{C}_0$  は mol/cm<sup>3</sup> で表わした金属浴中のバルク (bulk) 酸素濃度、 $D_0$  は金属浴中の酸素の拡散係数、 $F$  はファラデー定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $t$  は時間、 $i$  は電流密度である。 $\bar{C}_0$  は通電前の起電力値より各標準極中の酸化物の標準生成自由エネルギー、各金属中への酸素の溶解の自由エネルギー変化、および各金属浴の密度のデータを用いて計算して求めた。それらのデータはままとめて付録に示した。実測される過電圧は (1) 式に示される拡散過電圧  $\eta$  と電解質の内部抵抗および、リード線抵抗による抵抗過電圧との和になつている。このうち抵抗過電圧は 800 Hz の交流を用いたコールラウシュブリッジにより求めた抵抗と通電電流値の積として実測値より差引いた。交流インピーダンスによる誤差については文献 9) を参照していただきたい。

Fig. 3 には銀浴について行なつた実験より求めた  $\eta$  の経時変化を  $\exp(2F\eta/RT)$ , vs,  $\sqrt{t}$  の形に整理して示した。これにより (1) 式の直線性はよく満足されていることがわかる。直線の傾きより求めた銀浴中の酸素の拡散係数  $D_0$  は温度の関数として Fig. 4 に示した。本実験より求めた  $D_0$  は他の研究者の値とよく一致している。

したがつて熔融銀については、他の報告<sup>3)</sup>と同様に、分極は熔融銀中の溶解酸素の拡散によつて支配されている。Fig. 5 は、熔融銀とまったく同じセルを用いて、熔融

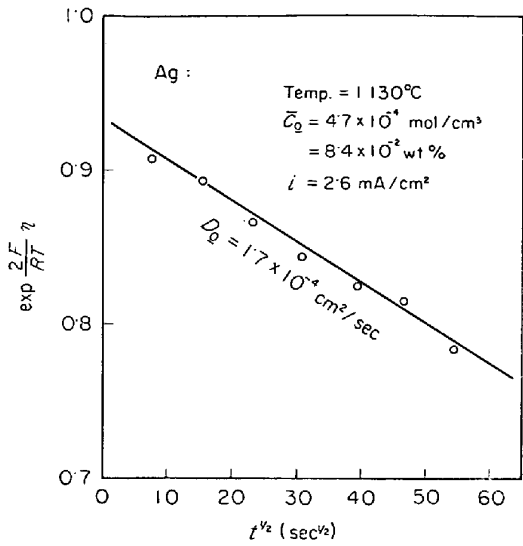


Fig. 3. Change of overvoltage  $\eta$  with time, when a constant current ( $2.6 \text{ mA/cm}^2$ ) was supplied on the zirconia-molten silver interface at  $1130^\circ\text{C}$ . Bulk oxygen concentration was  $8.4 \times 10^{-2} \text{ wt}\%$ .

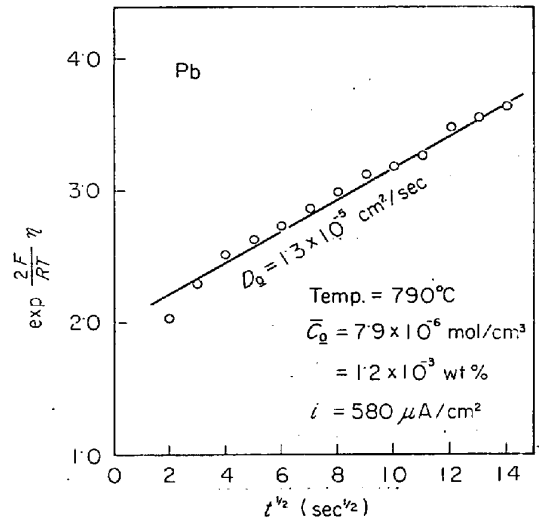


Fig. 5. Change of overvoltage  $\eta$  with time, when a constant current ( $580 \mu\text{A/cm}^2$ ) was supplied on the zirconia-molten lead interface at  $790^\circ\text{C}$ . Bulk oxygen concentration was  $1.2 \times 10^{-3} \text{ wt}\%$ .

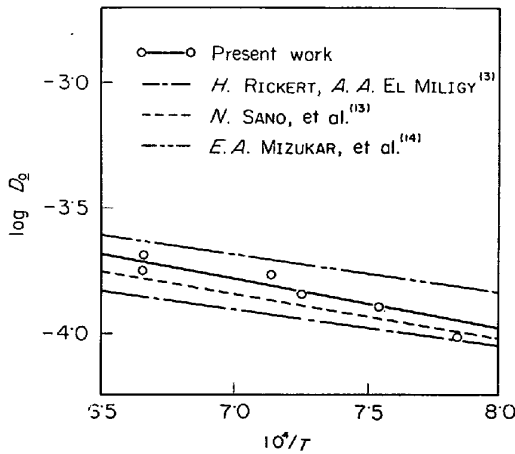


Fig. 4. Diffusivity of oxygen dissolved in molten silver obtained from the results of Galvanostatic polarization experiment at various temperatures. Other published data are shown for comparison.

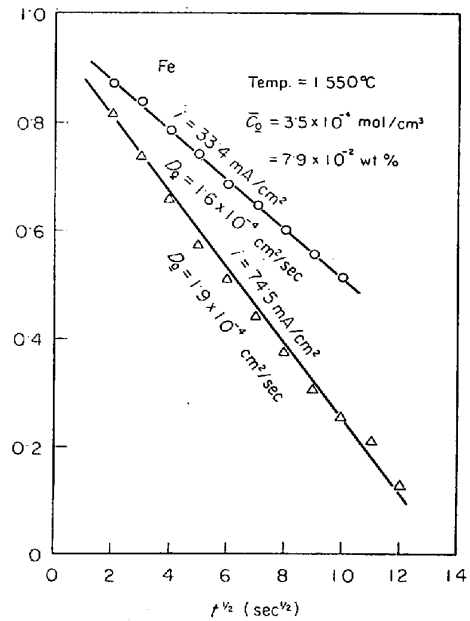


Fig. 6. Change of overvoltage  $\eta$  with time, on the zirconia-molten iron interface at  $1550^\circ\text{C}$ . Bulk oxygen concentration was  $7.9 \times 10^{-2} \text{ wt}\%$  and current densities were  $33.4$  and  $74.5 \text{ mA/cm}^2$ .

鉛について、 $790^\circ\text{C}$  でバルク酸素濃度  $7.9 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ 、電流密度  $0.59 \text{ mA/cm}^2$  の条件で分極させた実測結果を示している。鉛浴の場合にも (1) 式の直線性はよく満足されている。S. HONMA ら<sup>15)</sup>は熔融鉛中の酸素の拡散係数として、

$$D_{\text{O}} = (6.62 \pm 0.56) \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{3860 \pm 1000}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と報告しているが、本実験で求めた  $D_{\text{O}}$  は、ほぼこれと一致している。

Fig. 6 は溶鉄についての実験結果を示している。温度は  $1550^\circ\text{C}$ 、バルク酸素濃度は  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  ( $7.9 \times 10^{-2} \text{ wt}\%$ )、電流密度は  $33.5 \text{ mA/cm}^2$  と  $74.5 \text{ mA/cm}^2$  の2種類である。これらの結果も (1) 式の直線性をよく満足している。ただしその傾きより求めた溶鉄中の酸素の拡散係数の値は鈴木、森<sup>15)</sup>による値より1桁大きな値となっている。このことについては後で考察す

る。

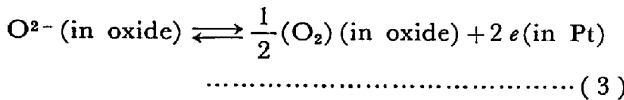
以上、ジルコニア-熔融銀、鉛、鉄界面について直流分極実験を行なった結果、いずれの場合も (1) 式の関係がほぼ満足されることがわかった。このことより上記界面における電荷移動過程の律速段階は、熔融金属中の溶解酸素の拡散であることが証明された。

3.2 固体白金-熔融酸化物

電荷移動過程が反応関与物質の拡散によつて律速される場合、定電位条件で通電すると電流  $I$  は、つぎの式にしたがつて経時変化する<sup>17)</sup>。

$$I = \frac{n}{\nu_j} F \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D_j}{\pi}} \bar{C}_j \left[ \exp\left(\frac{nF\eta}{\nu_j RT}\right) - 1 \right] \times \frac{1}{\sqrt{t}} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $n$  は電荷移動反応の荷数、 $\nu_j$  は反応関与物質  $S_j$  の化学量論数、 $D_j$  は  $S_j$  の拡散係数、 $\bar{C}_j$  は  $S_j$  のバルク濃度、 $A$  は界面積を表わしている。その他の記号は (1) 式と同じである。最近、VELHO と BARTLETT<sup>18)</sup> は、固体白金中の酸素の溶解度および拡散係数を 1435 ~ 1504°C の範囲で測定している。それらを本実験温度まで外挿して計算すると、固体白金中の溶解酸素  $O$  の拡散は無視できると見なせるので、電荷移動反応はつぎのように仮定することができる。



$O^{2-}$  の濃度は十分大きいので、拡散が問題となるのは溶解酸化物中の溶解酸素分子 ( $O_2$ ) である。この場合  $n=2$ 、 $\nu_j = \frac{1}{2}$  であるから、(2) 式はつぎのようになる。

$$I = 4FA \sqrt{\frac{D_{(O_2)}}{\pi}} \bar{C}_{(O_2)} \left[ \exp\left(\frac{4F\eta}{RT}\right) - 1 \right] \times \frac{1}{\sqrt{t}} \dots\dots (4)$$

Fig. 7 は、 $Na_2O-60 \text{ mol SiO}_2$  について大気中、990°C で過電圧を変えて行なった通電実験の結果を示している。電流  $I$  は  $1/\sqrt{t}$  とよい直線関係にあることがわかる。この直線の傾き  $m$  は (4) 式にしたがえば

$$m = 4FA \sqrt{\frac{D_{(O_2)}}{\pi}} \bar{C}_{(O_2)} \left[ \exp\left(\frac{4F\eta}{RT}\right) - 1 \right] \dots\dots (5)$$

であり、過電圧  $\eta$ 、溶解酸素濃度  $\bar{C}_{(O_2)}$ 、拡散係数  $D_{(O_2)}$  の関数である。  $m$  の過電圧  $\eta$  に対する依存性を見たのが、Fig. 8 である。  $m$  と  $[\exp(4F\eta/RT) - 1]$  は比例していることがわかる。これらより  $Na_2O-60 \text{ mol SiO}_2$  については (4) 式がよく満足されていることがわかった。その他  $Na_2O-67 \text{ mol SiO}_2$ 、種々の組成の  $PbO-SiO_2$ 、 $PbO-GeO_2$  系についてもいろいろな条件で通電を行ない、すべての場合に (4) 式の  $I$  vs.  $1/\sqrt{t}$  の直線性が満たされることが確認された。したがって、これらすべ

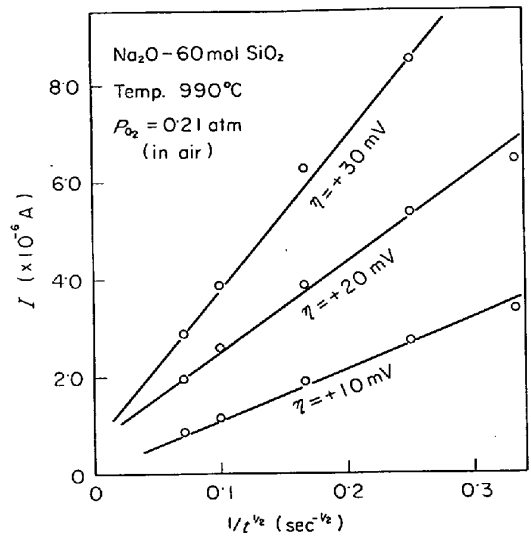


Fig. 7. Change of the current with time, when constant overvoltages were applied on the platinum-molten  $Na_2O-60 \text{ mol SiO}_2$  interface at 990°C in air.

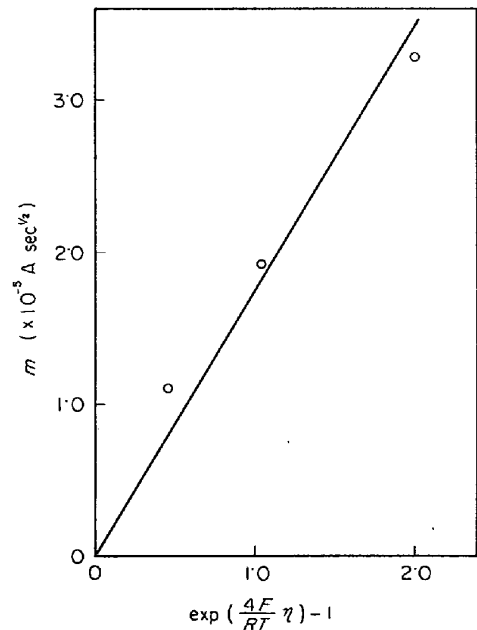


Fig. 8. Plot of  $m$  vs.  $[\exp(\frac{4F}{RT}\eta) - 1]$ . Values of  $m$  are the slope of lines in Fig. 7.

ての溶解酸化物につき固体白金界面での電荷移動過程は拡散によつて律速されていることが証明された。ここでさらにくわしくどんな物質の拡散によつて律速されているかを調べるために、いろいろ条件を変えて通電実験を行ない、(5) 式に示される  $m$  の  $p_{O_2}$ 、酸化物組成、温度による依存性を調べた。

3.2.1  $p_{O_2}$  依存性

Fig. 9 は、 $PbO-50 \text{ mol SiO}_2$  (温度 1020°C,  $\eta =$

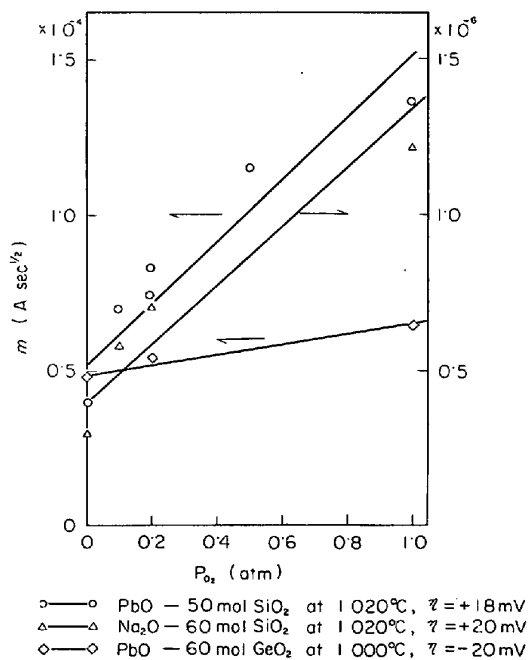


Fig. 9. Relation between the slope of the line,  $i$  vs.  $1/\sqrt{t}$ , and  $P_{O_2}$  in atmosphere. Oxide solutions are PbO-50 mol% SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-60 mol% SiO<sub>2</sub> and PbO-60 mol% GeO<sub>2</sub>.

+18 mV), Na<sub>2</sub>O-60 mol SiO<sub>2</sub> (1020°C,  $\eta = +20$  mV) および PbO-60 mol GeO<sub>2</sub> (1000°C,  $\eta = -20$  mV) について求めた  $m$  の値の酸素分圧依存性を示したものである。これで見るといずれの場合も明らかに  $p_{O_2}$  の増加とともに  $m$  も大になつている。(5) 式を見れば  $m$  のうち溶解酸素のバルク濃度は  $p_{O_2}$  の増加とともに増加するので, 上記の結果は, (4)・(5) 式の妥当性を示している。このことは, 過電圧が酸素過電圧であるという (4) 式の前提条件を満足することを意味している。

### 3.2.2 組成および温度依存性

Fig. 10 は, 3 種類の組成の PbO-SiO<sub>2</sub> 系について, 種々の温度で行なつた測定結果をまとめたものである。雰囲気は空気, 過電圧は  $\eta = +20$  mV である。このグラフより 2 つのことがわかる。第 1 は,  $m$  の絶対値の組成に対する依存性である。たとえば図中点線で示される 950°C においては,  $N_{SiO_2}$  が 60 mol から 30 mol に減少することによつて約 2 桁も  $m$  の絶対値は大きくなる。第 2 は, 温度依存性から求められる見かけの活性化エネルギーが  $N_{SiO_2}$  が増すにつれて増大している点である。この見かけの活性化エネルギーは, もし (5) 式が成り立つものと仮定すれば, 拡散の活性化エネルギーの 1/2 と酸素の溶解熱の和に等しい。これら 2 つの事柄は, 熔融酸化物中の silicate イオンが  $N_{SiO_2}$  の増大とともに大きく重合し, 溶解酸素の拡散が遅くなると考えることによ

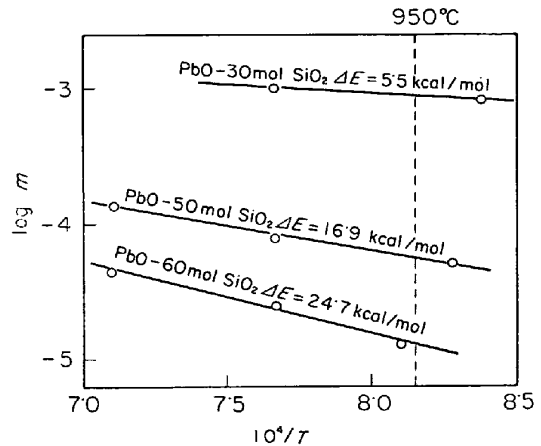


Fig. 10. Change of  $m$  with temperature. The apparent activation energy  $\Delta E$  increases with increasing SiO<sub>2</sub> content in molten PbO-SiO<sub>2</sub> system.

つて説明がつく。すなわち固体白金中の酸素の拡散は無視できるという予想は実験的に証明され, 電荷移動反応としては (3) 式を考へても実験結果と矛盾しないことがわかつた。

以上, 固体白金-熔融酸化物界面に関する実験結果をまとめるとつぎのとおりである。上記界面における過電圧は酸素過電圧と見なすことができる。そして本実験のごとき微小電流範囲内での分極現象は, 熔融酸化物中に溶解している酸素分子の拡散によつて説明される。

## 4. 考 察

### 4.1 溶鉄中の $D_O$ の測定誤差について

本実験において, 溶鉄中の酸素の拡散係数が他の研究者の結果より 1 桁大きく求めた原因は, シルコニア-溶鉄界面に FeO を含む層ができたためと考えられる。たとえ雰囲気中の  $p_{O_2}$  が純 Fe-純 FeO 共存の酸素分圧より低い値であつても, シルコニア中に吸収された FeO の活量は純 FeO よりも低くなるので, 溶鉄とシルコニアを接触させると容易に FeO を含む層のできることが報告<sup>19)</sup>されている。本実験においては, FeO を含むと考えられる黒色の層は常に観察された。もし FeO を含む層があると, その層は大容量の酸素の貯蔵庫のような働きをし, 分極効果を低下させる。このため見かけの分極測定の結果から得られる  $D_O$  は大きめに見積られる。これが本実験の誤差の原因である。したがつて, シルコニアを用いて直流分極法により溶鉄中の酸素の拡散係数を求めることは, 拡散係数を精度よく求める方法としては不適當であることがわかつた。その他シルコニアを用いた測定の誤差に関する一般論については, 別報<sup>20)</sup>を参照されたい。

#### 4.2 溶融酸化物中の拡散物質の検討

3.2 章において、白金-溶融酸化物界面での電荷移動過程の律速段階が白金中に溶解した  $O$  の拡散でないことについては説明したが、酸化物中の拡散物質に関しては何も検討を行なわなかった。ここでは、anodic に分極した場合を例にとり、溶融酸化物の諸物質の濃度分布について考察し、拡散物質として ( $O_2$ ) を考えることが妥当であることを説明する。

電極界面で (3) 式の反応が右に進行すると、 $O^{2-}$  イオンは電解質中を界面に向かって移動する。電気的中性を満足するため界面に余った  $Pb^{2+}$  イオンは逆方向に移動する。その結果、界面近傍では  $PbO$  の濃度減少が起こり、それに伴って  $SiO_2$  の濃度は増加する。また反応によつて生じた溶解酸素 ( $O_2$ ) は電解質中に拡散していくか、酸化物中に溶解している金属 ( $Pb$ ) と反応して  $PbO$  となる。その結果、界面近傍に  $C_{(Pb)}$ ,  $C_{(O_2)}$  の濃度勾配ができる。その様子を模式的に表わしたのが Fig. 11 である。このような状態での過電圧  $\eta$  は、厳密には、 $PbO$  の拡散過電圧も含んだ (7) 式によつて表わされる<sup>1)</sup>。

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{C_{(O_2)}^i}{C_{(O_2)}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{PbO}^i}{a_{PbO}} \dots \dots \dots (7)$$

添字  $i$  は界面上の量であることを示している。問題は界面近傍における  $PbO$  の濃度変化がどの程度であるかということである。本実験における最大電荷移動量は  $0.22$  クーロンで、これを  $PbO$  のモル数に換算すると  $1.14 \times 10^{-6}$  mol である。一方、このときの試料  $PbO-30$  mol  $SiO_2$  の  $1035^\circ C$  における密度をルツボの形状などから概算し、それをもとに  $PbO$  モル濃度を計算す

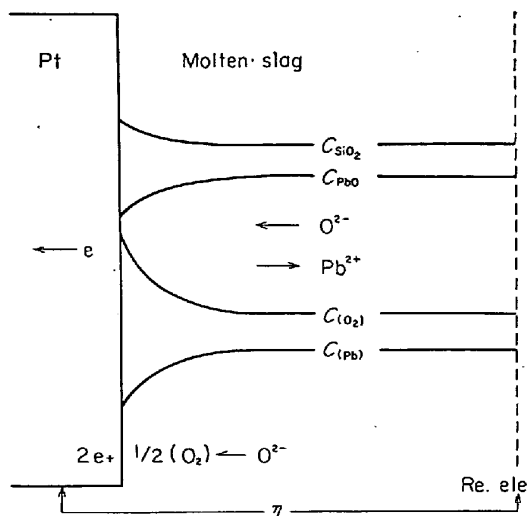


Fig. 11. Schematic diagram of distribution of species dissolved in molten oxide, when the anodic current flows.

ると、 $C_{PbO} = 2.3 \times 10^{-2}$  mol/cm<sup>3</sup> となる。これより通電による  $PbO$  の濃度変化は無視できることがわかる。すなわち (7) 式の第 2 項は無視でき過電圧は酸素過電圧と等しくなる。またこのことは溶融酸化物中の  $PbO$  の拡散は律速段階にならないことをも意味している。つぎに溶解している金属  $Pb$  について考える。H. W. MEYER と F. D. RICHARDSON<sup>21)</sup> は  $1500^\circ C$  付近の温度で  $SiO_2-CaO-Al_2O_3$  は、純  $Pb$  と平衡する溶解度として、 $0.1 \sim 0.3$  wt%  $Pb$  程度金属  $Pb$  を溶解することを報告している。したがって本実験においても、酸化物中の  $PbO$  活量、および雰囲気中の  $p_{O_2}$  と平衡する活量の金属  $Pb$  が溶解していることは十分考えられる。しかし  $p_{O_2}$  を増したとき溶解 ( $Pb$ ) の濃度はそれに逆比例して減少するので、( $Pb$ ) の拡散によつて 3.2.1 の結果は説明がつかない。

以上のことより本実験条件の範囲内では、拡散物質の大部分は溶融酸化物中に溶解した酸素分子と考えるのが妥当である。

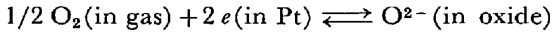
#### 4.3 溶融酸化物中の酸素の溶解状態について

溶融酸化物中の溶解酸素量が  $p_{O_2}$  に比例するのか、 $p_{O_2}^{1/2}$  に比例するのかという問題、あるいは溶解状態が単原子状なのか 2 原子分子状なのかといった問題についてはまだ報告がなく、他のガスの類似溶解現象に関する報告から類推するしか方法がない。酸化物中の酸素の溶解は、酸化物が本実験のように遷移金属を含まない場合、化学反応を伴うとは考えにくい。溶融ハロゲン化物のハロゲンガスの吸収は本実験と類似している。J. GREENBERG<sup>22)</sup> らは吸収スペクトルの研究により、溶解ハロゲンは  $X_3^-$  のような trihalide イオンとなっていることを報告している。これは熱力学的には  $X_2$  の形で溶解していることを意味する。また D. BRATLAND ら<sup>23)</sup> は溶融ハロゲンの  $CO_2$  吸収を測定し、吸収量は  $p_{CO_2}$  に比例していることを報告している。また M. SCHENKE ら<sup>24)</sup> は溶融カーボネイト中の酸素溶解量は  $p_{O_2}$  に比例することを報告している。以上のことより、本実験のように化学反応を伴わないことがわかっている溶融酸化物中の酸素の溶解量は  $p_{O_2}$  に比例し、 $O_2$  という分子状態で silicate network のすき間に物理溶解しているものと考えるのが妥当である。なお、Fig. 9 に示した実測点からは、 $m$  は  $p_{O_2}^{1/2}$  に比例するように見えるが、著者らはこれを実験誤差と考え、 $m$  は  $p_{O_2}$  に比例すると見なして Fig. 9 のような直線を引いた。

#### 4.4 ガス-溶融酸化物-白金三相境界における反応と溶融酸化物中の対流について

$i$  vs.  $1/\sqrt{t}$  の直線性はすべての測定で満足されたが、

Fig. 7 に示したようにその直線が原点を通るものばかりではなかつた. その原因としては, つぎの2つを考慮することができる. まず第1は, 下に示すようなガス-溶融酸化物-白金三相境界における反応が測定電流値に大きく寄与していないかという点である.



しかし, 電極深さを2倍にすれば, 電流値も2倍になることより, この寄与は無視しうる程度であることがわかつた. 第2は, 溶融酸化物中の自然対流の影響である.  $i$  vs.  $1/\sqrt{t}$  の直線を  $t=\infty$  に外挿した値  $i_\infty$  は, PbO 濃度が大なほど, 温度が高いほど大きな値となっている. 溶融酸化物の粘性はこれと同様の傾向を示す. したがって  $i_\infty$  と原点のずれは, 溶融酸化物内の粘性流動, すなわち自然対流により説明される. このように本実験では, 電流は溶解酸素の1次元拡散で一応説明がつくものの対流の影響を受けているため, (5) 式を用いて  $C_{(O_2)} \times \sqrt{D_{(O_2)}}$  の値を求めると大きな誤差を含むことになる.

#### 4.5 電流-電位曲線について

本実験条件のように電極反応の律速段階が物質移動である場合, 電流-電位曲線は Fig. 12 に示すように時間とともに連続的に変化することが予想される. このような条件下では, 従来行なわれているような電位を一定速度で移動して求めた電流-電位曲線は電位移動速度によつて変化し, その曲線から電極反応の律速機構については何もいえない. Fig. 13 は PbO-30 mol SiO<sub>2</sub> について過電圧を変えて行なつた実験結果から電流-電位曲線

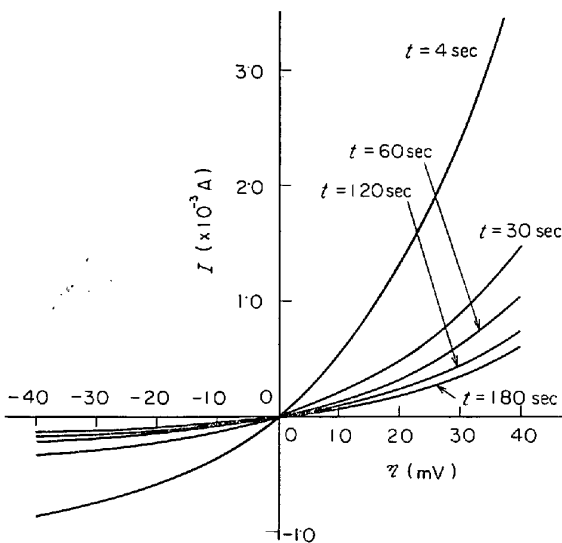


Fig. 12. Time dependency of potential-current master curves drawn with the assumption that equation (4) is valid and  $\sqrt{D_{O_2}} \times \bar{C}_{O_2}$  is equal to  $10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> sec<sup>1/2</sup> at 920°C.

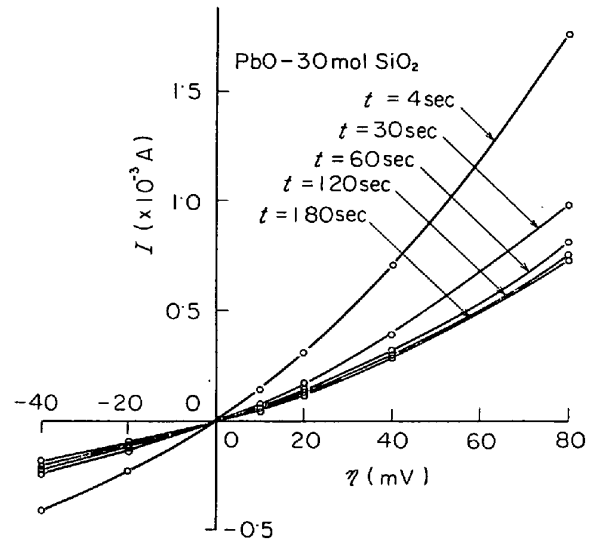


Fig. 13. Experimental result on time dependency of the potential-current diagram obtained for molten PbO-30 mol SiO<sub>2</sub> at 920°C in air.

の経時変化を調べたものである. それによれば 60 sec 以後の電流-電位曲線は 40 mV 以下のところでは実験誤差範囲内で重なつてしまう. したがつて, 実際には物質移動律速の場合も 40 mV/min 以下で電位を動かせば移動速度によらない電流-電位曲線を求めることができる. しかし, それが可能になつたのは, 4.4 章に述べたように, 対流の効果のためであるから, そのようにして求めた電流-電位曲線から電荷移動過程のパラメーターである交換電流密度や通過係数を求めることはできない.

## 5. 結 言

ZrO<sub>2</sub>·CaO-溶融銀, 鉛, 鉄界面および固体白金-溶融 PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 界面を通して直流電流を流して分極実験を行ないつぎのことがわかつた.

(1) カチオン電導性の溶融 PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> は, アニオン電導性の ZrO<sub>2</sub>CaO と同様, 酸素濃淡電池の電解質として働く.

(2) 上記界面における分極現象は, 本実験のように微小電流密度の範囲内では, すべて溶融相中の溶解酸素の拡散によつて統一的に説明できる.

ジルコニア-溶融金属界面に関する実験において有意義なアドバイスをいただきました, 東京工業大学金属工学科教授染野檀先生に深く感謝いたします. また実験遂行にあたり多大の協力をおしまなかつた, 大学院学生伊東威安君に深く感謝いたします.



## 7. 付 録

## (1) 酸化物の標準生成自由エネルギー

$$\text{NiO} : \Delta F_f^\circ = -114\,740 + 44 \cdot 18T \text{ cal/mol O}_2^{25)}$$

$$\text{MoO}_2 : \Delta F_f^\circ = -64\,000 \text{ cal/mol O}_2 \text{ at } 1\,550^\circ\text{C}^{10)}$$

(2)  $1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \underline{\text{O}}$  の標準自由エネルギー変化

$$\text{Ag} : \Delta F^\circ = -3\,380 + 5 \cdot 07T^{26)}$$

$$\text{Pb} : \Delta F^\circ = (-28\,540 \pm 630) + (12 \cdot 55 \pm 0 \cdot 75)T^{27)}$$

$$\text{Fe} : \Delta F^\circ = -28\,000 - 0 \cdot 69T^{28)}$$

ただし,  $\underline{\text{O}}$  の標準状態は, Ag と Fe については, 1 wt% O の溶液, Pb については  $\underline{\text{O}}$  のモル分率が 1 なる仮想溶液をとっている.

## (3) 密度

$$\text{Ag} : 9 \cdot 3 \text{ at } 960^\circ\text{C} \quad 9 \cdot 26 \text{ at } 1\,000^\circ\text{C}$$

$$9 \cdot 18 \text{ at } 1\,100^\circ\text{C}$$

$$\text{Pb} : 10 \cdot 05 \text{ at } 800^\circ\text{C}^{29)}$$

$$\text{Fe} : 7 \cdot 0 \text{ at } 1\,550^\circ\text{C}^{30)}$$

$$emf = \frac{1}{2F} \left\{ \frac{1}{2} \Delta F_f^\circ - \Delta F^\circ - RT \ln \frac{1\,600}{\rho} C_{\text{O}} \right\}$$

## 文 献

- 1) C. WAGNER: Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed. by P. DELAHAY and C. W. TOBIAS, 4 (1966), p. 1, Interscience Publishers
- 2) K. KUIKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 3) H. RICKERT and A. A. EL MILIGY: Z. Metallk., 59 (1968), p. 635
- 4) R. L. PASTOREK and R. A. RAPP: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1711
- 5) A. E. MARTIN and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 154 (1943), p. 105
- 6) J. O'M. BOCKRIS, J. A. KITCHENER, S. IGNATOWICZ and L. W. TOMLINSON: Disc. Farad. Soc., 4 (1948), p. 265
- 7) J. H. E. JEFFES and R. SRIDHAR: Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems ed. by C. B. Alcock, (1968), p. 199 The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London W. I.
- 8) 平井竹次, 三浦嘉也, 高橋克明: 電気化学および工業物理化学, 40 (1972), p. 138
- 9) 籠橋亘, 後藤和弘: 鉄と鋼, 39 (1973) 予定
- 10) W. A. FISCHER and G. PATIESKEY: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 661
- 11) M. KAWAKAMI and K. GOTO: Met. Trans., 2 (1971), p. 2965
- 12) 斎藤宏, 後藤和弘, 染野檀: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 539
- 13) N. SANO, S. HONMA, and Y. MATSUSHITA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 404
- 14) E. A. MIZUKAR, R. E. GRACE, and N. A. D. PARLEE: Trans. ASM, 56 (1971), p. 101
- 15) S. HONMA, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Met. Trans., 2 (1971), p. 1494
- 16) 鈴木鼎, 森一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 17) K. J. VETTER: Electrochemical Kinetics, (1967), p. 216, Academic Press
- 18) L. R. VELHO and R. W. BARTLETT: Met. Trans., 3 (1972), p. 65
- 19) A. HOFFMANN and W. A. FISCHER: Z. Phys. Chem., 31 (1958), p. 30, ibid. 35 (1962), p. 95
- 20) 後藤和弘: 第 14 回西山記念技術講座, (1971), p. 49, 日本鉄鋼協会
- 21) H. W. MEYER and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Min. Met., 71 (1961~62), p. 201
- 22) J. GREENBERG and B. SUNDHEIM: J. Chem. Phys., 29 (1958), p. 1029
- 23) D. BARTLAND, K. GRJOTHEIM, C. KROHN, and K. MOTZTELDT: Acta Chem. Scand., 20 (1966), p. 1811
- 24) M. SCHENKE, G. H. J. BROERS, and A. A. KETELAAR: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 404
- 25) J. P. COUGHLIN: U. S. BUREAU of Mines, Bull 542 (1954)
- 26) C. DIAZ, C. R. MASSON, and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Min. Met., Sec. C 75 (1966), p. C 183
- 27) C. B. ALCOCK and T. N. BELFORD: Trans. Faraday Soc., 60 (1964), p. 822
- 28) Thermochemistry for Steelmaking ed. by J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA, 2 (1963), p. 515, Addison-Wesley Pub. Co. InC.
- 29) Metals Reference Book ed. by C. J. SMITHELLS, 3 (1967), p. 688, Butterworths London
- 30) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972), p. 9, 日本鉄鋼協会