

# 溶融アルカリ金属珪酸塩-固体白金界面の直流分極\*

水 渡 英 昭\*\*・大 谷 正 康\*\*\*

## Galvanostatic Polarization Measurements on a Solid Platinum-Alkali Silicate Melts

Hideaki SUITO and Masayasu OHTANI

### Synopsis:

Galvanostatic polarization measurements were made at 1350°C on a solid platinum-molten alkali silicate interface. From the analysis of the initial decay up to 80 μsec of the overpotential-time curves, the exchange current density has been determined as a function of the M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio (M=Li, Na and K) and the oxygen partial pressure. (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1, 0.21 and 0.03 atm) The exchange current density has been found to increase with increasing the M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio and the oxygen partial pressure. Subsequent decay up to 1 msec, 10 msec, 100 msec, 1 sec and 5 sec~ of the overpotential curves has been studied on the assumption that mass-transfer controls the rate of the oxygen discharge reaction. At the constant M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio, the slope in the overpotential-square root of time plots has been shown to be inversely proportional to the square root of an oxygen pressure. It was also found that the product of the solubility of and the square root of the diffusivity of soluble oxygen and oxygen ion increases with the increase of the M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio. The product also increases with changing M<sub>2</sub>O from Li<sub>2</sub>O to Na<sub>2</sub>O to K<sub>2</sub>O in this order at a constant M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio.

### 1. 緒 言

スラグを電解質、メタルを電極と見なせば、スラグ-メタル間反応は電荷移動反応を伴うので、電気化学的に進行しているとみなせる。スラグ-メタル間反応の反応速度および反応機構を明らかにするための、基礎的研究として、アルカリ金属珪酸塩に固体白金電極を浸漬し定電流パルスを与えて、その界面でのアノード分極現象を研究することは重要である。定電法による GHOSH<sup>1)</sup>の研究によると、高電流密度でアノード分極させた場合にリチウム珪酸塩中の白金作用極で、酸素ガスの発生がみとめられたことを報告している。また、KAWAKAMI と Goto<sup>2)</sup> は定電位法により、溶融スラグ-白金界面でアノード分極させた実験を行い、物質移動律速の立場から考察している。その結果、電流値の時間変化は、気相中の酸素分圧によつて変化することから、スラグ中には分子状の形で酸素が溶解していると考えている。EMI<sup>3)4)</sup> は potentiostatic double pulse 法および potential step 法により溶融珪酸塩-白金界面の電気二重層容量、交換電

流密度および電極反応の速度定数をスラグ組成、酸素分圧 (O<sub>2</sub>, Ar) および温度の関数として求めている。

そこで本研究ではアルカリ金属珪酸塩-白金界面で、定電流非定常法により、アノード分極させた時の過電圧-時間曲線を通電時間 (数 10 μ sec から 数 10 sec まで) を変化させて、酸素分圧、スラグ組成の関数として求めた。過電圧に及ぼすそれらの影響を調べることにより、電極反応の速度定数を求めて、定電位法によつて求められている従来の研究結果<sup>2)~4)</sup> と比較検討を行った。

### 2. 実 験

#### 2.1 装置および方法

電解質としてのアルカリ金属珪酸塩スラグ (Li<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比 = 3/2, 1/1, 2/3, 1/2 および K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比 = 1/1, 2/3, 1/2) は、あらかじめ SiO<sub>2</sub>, アルカリ金属炭酸塩 (特級試薬) を所定の比になるように混合して 1300~1350°C で 3~5 h, 完全に CO<sub>2</sub> ガスがなくなるまで溶解した。Ni 板に急冷して粉碎後、デシケータに保存した。所定の組成比のスラ

\* 昭和 51 年 5 月 18 日 受付 (Received May 18, 1976)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

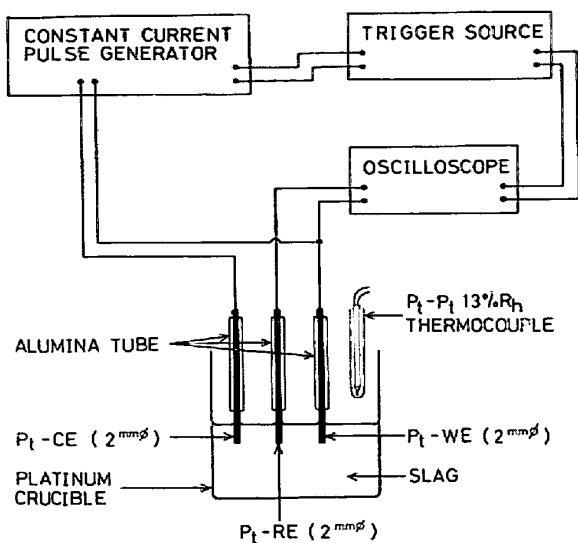


Fig. 1. Schematic diagram of the cell assembly and circuit.

グ(約75 g)を白金るつぼ(40 mm  $\phi$ , 40 mm深さ)に装入して, SiC 抵抗炉を用いて昇温した. 2位置式により  $1350 \pm 2^\circ\text{C}$  に温度制御された炉の均熱帯は約 6 cm の長さが得られた. 温度は Pt-Pt/13% Rh 熱電対(純銅 m.p  $1083^\circ\text{C}$  で補正)で測定した. Fig. 1 に実験装置の概略図を示す. 作用極(WE), 参照極(RE)および対極(CE)の3本の白金電極(直径 1 mm および 2 mm)をるつぼ上部に取りつけた装置(precision screw vernier)で  $\pm 0.5$  mm の精度で3本の白金電極を溶融スラグ表面に接触させた. その位置を電位差計により確認した後, さらに 10 mm の深さに浸漬した. 炉内雰囲気は  $\text{O}_2$ , Air,  $\text{O}_2/\text{Ar}$  3/100) 混合ガスにより全流速 500 cc/min で制御した. 3本の白金電極の内, 1本をスラグ表面に浸漬し, 他の2本の白金電極を 10 mm の深さに浸漬したままで, 各電極間の起電力を測定して, その起電力値が零になるまで気相と平衡させた. すなわち, スラグ相中の酸素濃度の勾配がないことを確認した. スラグ表面と 10 mm 深さの間の起電力値はスラグ組成, スラグの種類により, 平衡到達時間は異なったが 2~5 h でほぼ一定値になった.  $P_{\text{O}_2}=1, 0.21$  atm の場合, 起電力値が 3 mV 以下になるまで, また  $P_{\text{O}_2}=0.03$  atm の場合には, 5 mV 以下になるまで平衡させた. 10 mm 深さの各白金電極間の起電力値が 2~3 mV 以内になつてから実験を行った. 種々の定電流単一パルスを CE-WE 間にアノード分極 ( $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{O} + 2e$ ) させる方向に通電し, RE-WE 間の電位の時間変化を観察した. 通電時間が数  $10 \mu\text{sec}$  から 1 sec までの実験には, 電気回路として定電圧単一パルスを発生させるためのファンクションジェネレータ (0.01 Hz to 1 MHz: 立ち上がり

時間 150 n sec) と定電流発生器, 電位-時間曲線を記録するためのシンクロスコープ (20 MHz: 立ち上がり時間 17.5 n sec) とこれを同期させるためのトリガー装置ならびに RE-WE 間の平衡起電力を測定する電位差記録計から構成されている. また通電時間が 1 sec 以上の実験には 1 K  $\Omega$  の標準抵抗と 0.1~100 K  $\Omega$  の可変抵抗と直流安定化電源 (0~35 V) に直列に接続して定電流を得る装置から成っている. この場合の電位時間曲線の記録にはシンクロスコープ, または電位差記録計(内部抵抗 1 M  $\Omega$ )を使用した. 電位の測定には, RE-WE 間の起電力値が 2~3 mV 以内(通電開始前の値)になつたことを確かめて実験を繰り返した. 一定のスラグ組成, 酸素分圧下で通電時間 (100  $\mu\text{sec}$ , 1 m sec, 10 m sec, 100 m sec, 1 sec および 6 sec 以上) を変化させて実験を行う度ごとに, 各3本の白金線の先端を 15 mm だけ新しい白金線に溶接して取り替えた. 電流密度の設定は後述する理由によつて過電圧が 30~40 mV 以下になるように3種類の電流値を選んで通電を行った. 本研究では,  $1350^\circ\text{C}$  の一定温度で実験を行った.

## 2.2 予備実験

RE-WE間の電位-時間曲線に及ぼす白金線の浸漬深さ (5, 10, 15 および 20 mm), 白金線の太さ (1 mm  $\phi$ , 2 mm  $\phi$  および 5 mm  $\phi$ ) および電流密度の影響を調べる予備実験を行った. その結果, 電位-時間曲線はスラグ中の白金線の幾何学的表面積から求めた電流密度に対応した変化を示した. また電流密度の影響については過電圧が 50 mV 以下では過電圧は 5% 以内で一致した. 白金線の浸漬深さを増加するほど, スラグ中に浸漬している白金線の幾何学的表面積の精度はあがるが, 浸漬深さを増すとスラグ中の酸素ポテンシャルが一定になるまでの時間が長くなるので, 本実験では 10 mm にした. 白金線の太さについては後述するように拡散方程式を解く場合の半無限線形の条件に関係してくるので, 太い白金線の方が望ましいが, 本実験では 1 mm  $\phi$  と 2 mm  $\phi$  を使用した. 以上の予備実験の結果より, 溶融スラグ-白金-ガス 3相界面での  $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2e$  の反応は無視できることがわかつた.

## 2.3 測定誤差

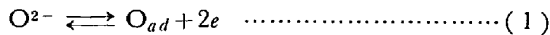
白金電極がスラグ中に浸漬している深さは screw vernier によつて  $\pm 0.5$  mm の精度で制御したが, 実験後, 白金線を取り出して, 浸漬部分の白金線の光沢の変化によつてもこの精度は確認された. RE-WE 間の起電力値が 2~3 mV 以下になつてから測定を繰り返したが, 2~3 mV 以上の起電力値が存在した場合でも, その過電圧への影響はほとんどみとめられなかつた. 電流値の設

定の精度は5%以下である。また、電位の読み取り精度(写真を引きのばして定規で読む)は2~3%であった。IR drop に関しては数10 μsec の測定時間で10, 15, 20 mA の3種類の電流値を用いて IR drop を測定した。その平均値をそれぞれの実験で求めて用いたが、IR drop の値が小さいため、IR drop の過電圧に及ぼす誤差は無視できる。再現性についてつぎに述べる。スラグ組成、酸素分圧を一定にした同一溶解実験で電極径、電極深さを変えて過電圧を求めた場合の再現性は5%以内であった。しかし同一の実験条件(スラグ組成、酸素分圧、電極径および電極深さ)で溶解が異なつた場合の過電圧-時間曲線の再現性は上記した場合の再現性より幾分悪かつた。その原因として、スラグ組成あるいは溶解酸素量のバラツキによるものと考えられる。スラグ中に所定の平衡酸素分圧のガスをバブリングさせることにより平衡到達時間は短縮されるが、気泡の発生による過電圧への影響も考えられ本研究ではこの方法を適用しなかつた。

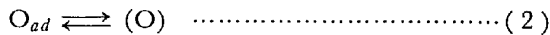
### 3. 結果および考察

#### 3.1 律速過程

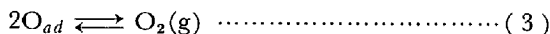
溶融珪酸塩-白金界面にアノード分極させる方向に電流を通電すると、電荷移動反応は(1)式で与えられるとする。



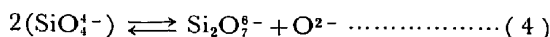
ここで  $O_{ad}$  は白金電極表面の吸着酸素を示す。低電流密度によりアノード分極した場合、酸素は固体白金中に固溶せずに、スラグ中に溶解する。したがつて、次式の化学反応過程によりスラグ中に溶解すると考える。



ここで(O)はスラグ中に溶解した酸素を意味する。(この溶解酸素が原子状か分子状かについての検討は後述する。)スラグ中の  $O^{2-}$  イオンは界面へ、そして溶解酸素(O)はスラグバルクへ物質移動過程により移行する。しかし実験条件によつては、上記の各過程は異なつてくると思われる。すなわち高電流密度の通電により、酸素が白金電極表面に付着してスラグバルク中に拡散するよりも白金電極と反応して酸化物層を形成する。さらに高電流密度の通電の場合(2)式のかわりに



により界面から酸素ガスが発生する<sup>1)</sup>。またスラグ中に  $O^{2-}$  イオン濃度が極めて低い場合には、たとえばつぎの重合反応によつて  $O^{2-}$  イオンが界面で生じることも考えられる。



本研究では酸化物層が形成せず、かつ酸素ガスの発生しない低電流密度の通電条件下で実験を行い、過電圧の時間変化を上記の電荷移動過程、物質移動過程の観点から考察し、得られた速度パラメータについて検討した。また、通電時間が短いところでは、電荷移動反応が律速し、長い測定では物質移動過程が律速すると考えて、過電圧の時間変化の解析を行つた。(3)式の化学反応過程については無視できると仮定した。

#### 3.1.1 電荷移動過程律速

通電開始直後の短時間では、物質移動過程の影響が無視できると仮定し、界面の電気二重層Cの充電を考慮すると電荷移動過電圧  $\eta$  と時間  $t$  との関係は(5)式で与えられる。

$$\eta = i_T R_f \{1 - \exp(-t/CR_f)\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで  $R_f$  は電荷移動抵抗である。 $i_T$  は電流密度である。観測された時間  $t_i$  における過電圧  $\eta_i$  を(5)式に代入して連立方程式を解くことにより  $R_f$  を求めることができる。本実験では約80 μsec の通電時間内で電極径1 mm, 電流値5, 10, 15 mA の条件下で  $R_f$  を求めた。この  $R_f$  の導出については別報で詳しく述べてある<sup>5)</sup>。電荷移動反応が(1)式で与えられると考えると、交換電流密度  $i_0$  を(6)式より求めた。

$$i_0 = \frac{RT}{2F_1} \cdot \frac{1}{R_f} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $R$  は気体定数、 $F_1$  はファラデー定数(23060 cal·mol<sup>-1</sup>·equiv<sup>-1</sup>)である。Table 1 に  $i_0$  の結果を示す。Table 1 から、 $i_0$  の値は酸素分圧、 $M_2O/SiO_2$  モ

Table 1. Exchange current density  $i_0$  (mA/cm<sup>2</sup>).

$Li_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	185	180	160	135
0.21	150	150	120	130
0.03	130	120	105	110
$Na_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	505	240	170	135
0.21	310	200	140	155
0.03	230	145	135	125
$K_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	—	290	240	230
0.21	—	290	225	230
0.03	—	155	140	150

ル比 ( $M=Li, Na, K$ ) が増加するほど増大していることが明らかである. 同一スラグ組成, 酸素分圧の時には  $i_0$  の値はカリウム, ナトリウム, リチウム珪酸塩の順序で小さくなっている. この陽イオンの種類による  $i_0$  の変化については, (1)式の標準状態の速度定数, 酸素イオン濃度, あるいは溶解酸素濃度のいずれの変化に対応しているのかは, 本研究より明らかではない. EMi ら<sup>4)</sup> は potential step 法により, 熔融珪酸塩-白金界面の  $i_0$  を求めている. 本研究の  $Na_2O-SiO_2$  系の  $i_0$  の値は, 彼らの求めた  $i_0$  値とよく一致している.

3.1.2 電荷移動過程および物質移動過程の混合律速

(3.1.1) 項で求めた  $R_f$  は約  $80 \mu sec$  以内では, ほとんど通電時間に依存せず一定であった. しかし, 通電時間をさらに長くすると,  $R_f$  は時間により変化して, 物質移動過程の影響がみとめられた. 電荷移動過程および物質移動過程の混合律速を仮定すれば過電圧と電流密度の関係式は<sup>16)</sup>

$$i_T = i_0 \left\{ \frac{C_{O_2^-}}{C_0} \exp\left(\frac{2\alpha F_1 \eta}{RT}\right) - \frac{C_0}{C_0} \exp\left(\frac{-2(1-\alpha) F_1 \eta}{RT}\right) \right\} \dots\dots\dots (7)$$

ここで,  $C_{O_2^-}$ ,  $C_0$  はスラグ中の  $O^{2-}$ , (O) 濃度 ( $g-ion \cdot cm^{-3}$ ,  $g-atom \cdot cm^{-3}$ ).  ${}^\circ C_{O_2^-}$ ,  ${}^\circ C_0$  は界面の  $O^{2-}$ , (O) 濃度 ( $g-ion \cdot cm^{-3}$ ,  $g-atom \cdot cm^{-3}$ )  $\alpha$  は移動係数である. また式(7)は  $O^{2-}$ , (O) 濃度が希薄な場合, すなわち  $O^{2-}$ , (O) の活量がそれらの濃度に等しいという仮定のもとで導出された式である.

アルカリ金属珪酸塩では, 陽イオンの輸率を 1 とみなせるので,  $O^{2-}$  イオン (珪酸塩陰イオン) の電気泳動による移動の影響は無視することができる. 熔融スラグ-白金界面での  $O^{2-}$ , (O) 濃度はスラグ中での  $O^{2-}$ , (O) の拡散が半無限線形であると考えれば, Fick の第 2 方程式を解くことにより求まる. その結果,  ${}^\circ C_{O_2^-}$ ,  ${}^\circ C_0$  は付録 (A) に示した近似条件のもとで求まる. (付録 A 参照)

$${}^\circ C_{O_2^-} = C_{O_2^-} - \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi} \sqrt{D_{O_2^-}}} \dots\dots\dots (8)$$

$${}^\circ C_0 = C_0 + \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi} \sqrt{D_0}} \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $F_2$  はファラデー定数 ( $96487 \text{ クーロン} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) である.  $D_0$  および  $D_{O_2^-}$  は (O),  $O^{2-}$  の拡散係数であるが, これらは相互拡散係数を意味している. しかし, (O),  $O^{2-}$  濃度が希薄な場合は相互係数は自己拡散係数に等しくなる.

(7)式に(8), (9)式を代入することにより,

$$\eta = \frac{RT}{2F_1} \left\{ \frac{i}{i_0} + \frac{i m \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi}} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$$m = 1/C_0 \sqrt{D_0} + 1/C_{O_2^-} \sqrt{D_{O_2^-}}$$

ただし近似条件として,

$$2\alpha F_1 \eta / RT \ll 1$$

$$i \sqrt{t} / F_2 \sqrt{\pi} C_{O_2^-} \sqrt{D_{O_2^-}} \ll 1,$$

$$i \sqrt{t} / F_2 \sqrt{\pi} C_0 \sqrt{D_0} \ll 1$$

(10)式の近似条件および付録(A)の(A-7), (A-8)式を満足する実験条件のもとでは,  $\eta$  と  $\sqrt{t}$  のプロットの直線の勾配から  $m$  およびその切片より  $i_0$  を求めることができる. しかし, 本研究の通電時間  $1m sec$  以下では  $\eta - \sqrt{t}$  曲線は下に凸の曲線を示した. また  $10m sec$  以下の通電時間の測定では  $\eta - \sqrt{t}$  プロットは直線性を示したが, 直線部分を外挿して求めた  $i_0$  の値は負の値をとる場合もあつた. この理由は  $10m sec$  以内では, まだ電気二重層の充電電流が完全に無視することができないためと思われる. EMi ら<sup>4)</sup> の potential step 法による研究では, 物質移動過程律速が支配的になる時間帯として  $10m sec$  以上であることを報告している. この時間帯は本研究で得られた結果と非常によく一致している.

(10)式の近似条件および (A-7) 式を満す測定時間を見出すためには,  $C_{O_2^-} \sqrt{D_{O_2^-}}$  項および  $C_0 \sqrt{D_0}$  項が既知でなければならない. しかし, 前述したように  $10m sec$  以下の測定では, その切片の値は負になる場合もあつたが, Fig. 2 に示すように,  $100m sec$  の測定では

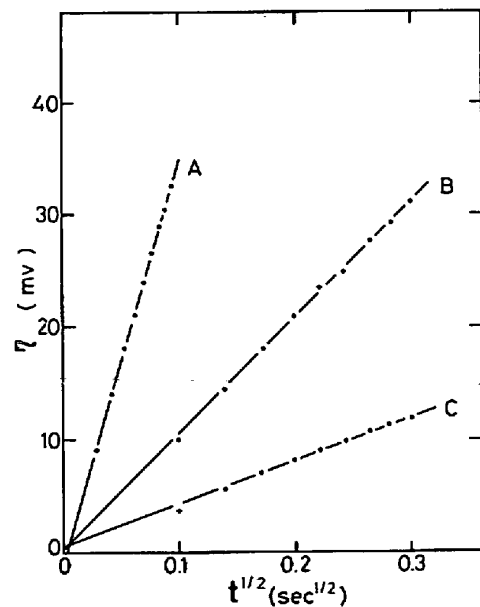


Fig. 2. Overpotential-square root of time relations for the platinum anode (2 mm  $\phi$ ): (A)  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $6.07 \text{ mA/cm}^2$  (B)  $3Li_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $P_{O_2} = 0.03 \text{ atm}$ ,  $1.52 \text{ mA/cm}^2$  (C)  $3Na_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ ,  $4.55 \text{ mA/cm}^2$ .

負の値にならず、(3-1)節の(6)式から求めた  $i_0$  の値とこの切片より求めた  $i_0$  の値とは一致した。したがって、100m sec の測定ではこれらの近似条件を満足しているものと思われる。しかし、Fig. 2 に示したように切片の値は小さいので求められた  $i_0$  の精度はよくなかった。

3.1.3 物質移動過程律速

物質移動過程のみが律速すると考えると、過電圧と時間の関係は次式で与えられる。(付録B参照)

$$\eta = \frac{RT i m \sqrt{t}}{2F_1 F_2 \sqrt{\pi}} \dots\dots\dots (11)$$

ただし(11)式は  $2\alpha F_1 \eta / RT \ll 1$  および TEMKIN モデルが成立し、 $O^{2-}$ 、(O) の濃度勾配による半無限線形拡散の仮定のもとで導出された。(11)式によつて、 $\eta - \sqrt{t}$  プロットした時の勾配と(10)式の勾配とは同一であることがわかる。 $\eta - \sqrt{t}$  プロットより  $m$  を求める場合、通電時間が長くなるにつれて半無限線形拡散の仮定が成立しなくなる。本研究では 1 mm  $\phi$ 、2 mm  $\phi$  の白金電極を使用しているので、この仮定を満足する通電時間は約 1 sec 以下でなければならない。(付録C参照)。この通電時間の範囲内 (10m sec ~ 1 sec) で、過電圧が 30~40 mV 以下になるように電流密度を 3 種類選んで過電圧の時間変化を求めた。Fig. 3 に通電時間が 1 sec またはそれ以上の  $\eta - \sqrt{t}$  プロットの結果の一例を図示する。Fig. 4 に通電時間を変化させて求めた  $\eta - \sqrt{t}$  プロットの勾配から求めた値  $\eta / \sqrt{t} i$  と通電時間の対数との関係を示す。Fig. 4 に示すように、測定時間が 1 sec 以上

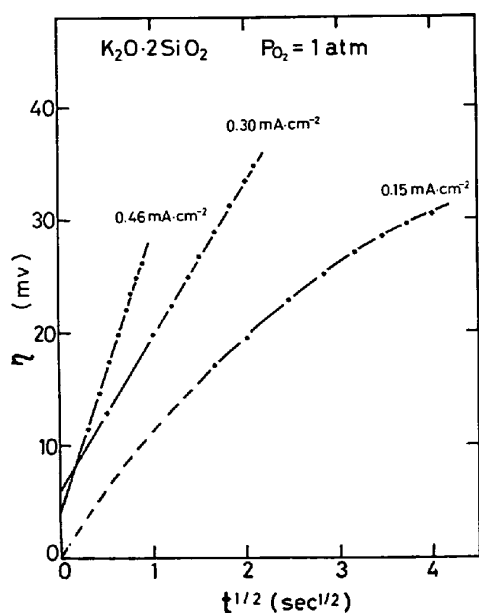


Fig. 3. Overpotential-square root of time relations for the platinum anode (2 mm  $\phi$ ) in  $K_2O \cdot 2SiO_2$  composition at  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ..... 0.46mA/cm<sup>2</sup>, 0.30mA/cm<sup>2</sup> and 0.15mA/cm<sup>2</sup>.

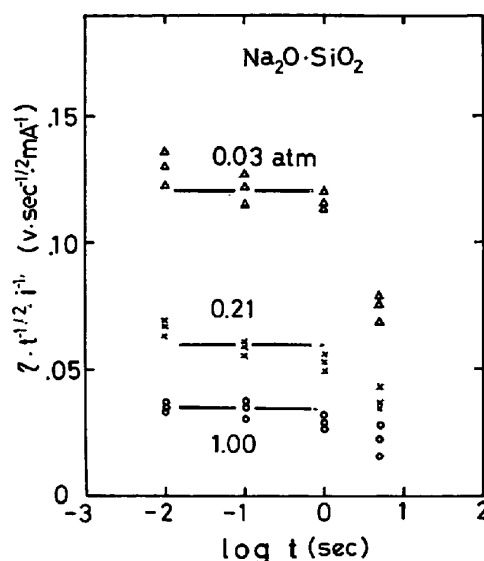


Fig. 4. Plot of  $\eta / \sqrt{t} i$  against logarithm of the experimental time range for  $Na_2O \cdot SiO_2$  composition.

になるにつれて、 $\eta / \sqrt{t} i$  の値は減少している。この原因として、自然対流によることも考えられるが、先述した半無限線形拡散の条件を満足していないためと考えられる。その結果、Fig. 3 から明らかなおとおり、通電時間が 1 sec、4 sec の  $\eta - \sqrt{t}$  プロットは見掛け上直線性を示しているが、それらの切片から求めた  $i_0$  の値は(6)式から求めた  $i_0$  の値と異なっている。また、通電時間を 5 sec 以上になると  $\eta - \sqrt{t}$  プロットは上に凸の曲線を示した。本研究ではスラグ組成、酸素分圧、スラグの種類に関係なく、10m sec から 1 sec の間では  $\eta - \sqrt{t}$  プロットの勾配は Fig. 4 に示すように測定時間により減少する傾向にあるが、ほぼ一定とみなすことができる。

EMT ら<sup>4)</sup>は potential step 法 (電極径 2 mm) による実験を行い、半無限線形拡散の仮定を用いて、 $i$  と  $1/\sqrt{t}$  プロットを行つている。彼らの結果では約 4 sec 以上で直線性からずれている。その原因につれて、自然対流によると説明している。一方、KAWAKAMI と Goto<sup>2)</sup> は定電位法 (電極径 1 mm) による実験を行い、(11)式を用いて  $i$  と  $1/\sqrt{t}$  のプロットより約 20 sec から 200 sec まで直線性を示す結果を得ている。

3.2 速度パラメータの検討

通電時間、電流密度、酸素分圧およびスラグ組成を変化させて求めた  $\eta - \sqrt{t}$  プロットの勾配から、(11)式により  $m$  を求めた。Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系および K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系について、 $m$  と  $1/\sqrt{P_{O_2}}$  との関係を図 5, 6, 7 にそれぞれ図示する。 $m$  は  $1/\sqrt{P_{O_2}}$  に対してよい直線関係を示していることがわかる。一定 M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比では、 $1/C_{O^{2-}} - \sqrt{D_{O^{2-}}}$  項は一定であるので

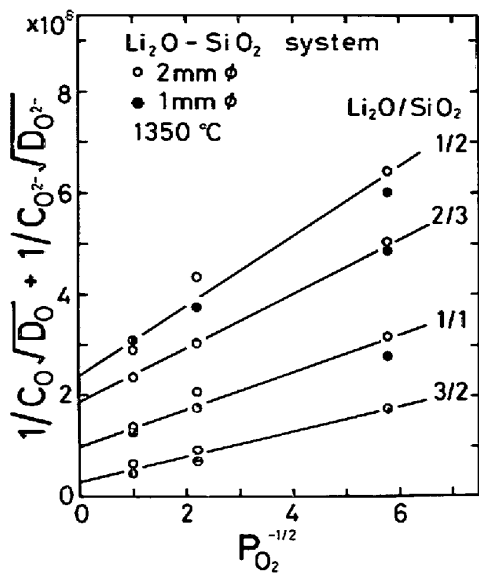


Fig. 5. Plot of  $1/C_0\sqrt{D_0} + 1/C_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-}$  ( $=m$ ) against  $P_{O_2}^{-1/2}$  for  $Li_2O-SiO_2$  system.

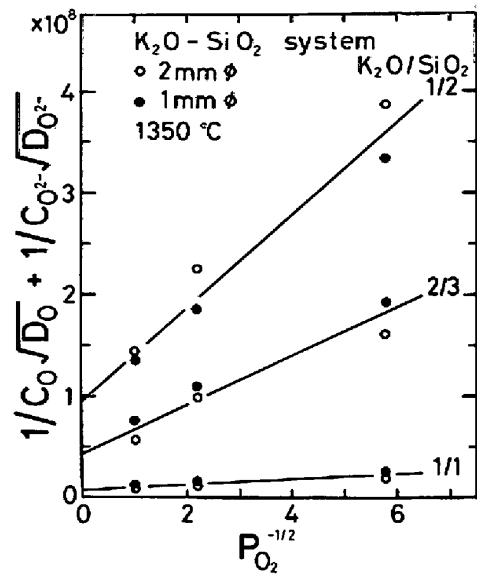


Fig. 7. Plot of  $1/C_0\sqrt{D_0} + 1/C_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-}$  ( $=m$ ) against  $P_{O_2}^{-1/2}$  for  $K_2O-SiO_2$  system.

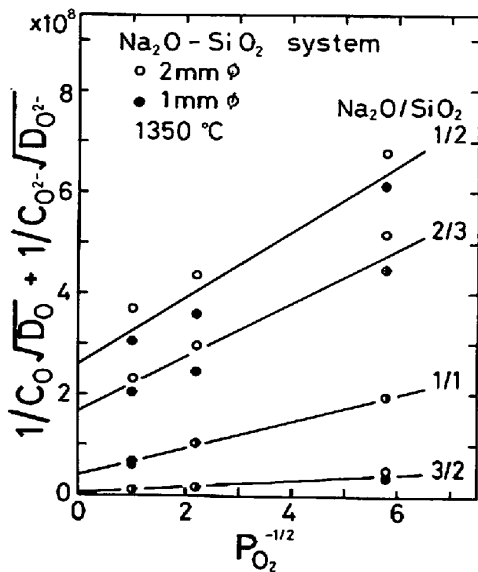


Fig. 6. Plot of  $1/C_0\sqrt{D_0} + 1/C_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-}$  ( $=m$ ) against  $P_{O_2}^{-1/2}$  for  $Na_2O-SiO_2$  system.

$m$  が  $1/\sqrt{P_{O_2}}$  に対して直線関係にあるということは、原子状酸素の形で溶解していることになるがこの結果は、分子状で溶解していると考えている KAWAKAMI と Goto<sup>2)</sup>の見解と一致していない。しかし、溶解酸素の形状として分子状を考えるよりも原子状でスラグ中に溶解していると考えた方が彼らの結果(文献2のFig. 6)はよく説明される。Emi<sup>7)</sup>もこの点を指摘している。

一定スラグ組成比の各直線を  $1/\sqrt{P_{O_2}} = 0$  まで外挿して求めた各切片の値は、各スラグ組成に対応する  $1/C_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-}$  項を与えることになる。Table 2 にその結果を示す。

Table 2. Solubility and square root of the diffusivity of  $O^{2-}$  product:  $C_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-} \times 10^8$ .

$M_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$Li_2O/SiO_2$	4.0	1.0	0.54	0.42
$Na_2O/SiO_2$	20	2.0	0.61	0.38
$K_2O/SiO_2$	—	13	2.3	1.1

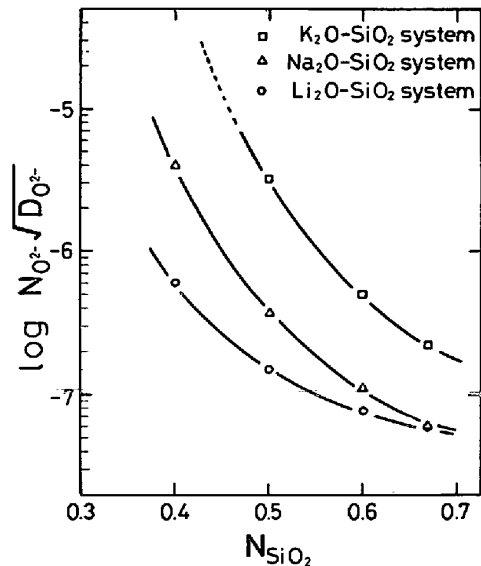


Fig. 8. Dependence of  $\log N_{O_2} - \sqrt{D_{O_2}^-}$  on the slag composition  $N_{SiO_2}$  for  $Li_2O-SiO_2$ ,  $Na_2O-SiO_2$  and  $K_2O-SiO_2$  systems.

BOCKRIS ら<sup>8)</sup>の求めたアルカリ金属珪酸塩の密度測定の結果を用いて  $C_{O_2}$ -(g-ion/cm<sup>3</sup>) をスラグ中の全酸素に対する free な  $O^{2-}$  イオンの割合を示すモル分率

Table 3. Solubility and square root of the soluble oxygen product:  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}} \times 10^3$ .

$Li_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	3.8	2.9	1.8	1.5
0.21	1.8	1.3	0.83	0.67
0.03	0.68	0.48	0.32	0.25
$Na_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	17	5.9	1.8	1.5
0.21	7.1	1.7	0.83	0.69
0.03	2.6	0.69	0.32	0.27
$K_2O/SiO_2$	3/2	1/1	2/3	1/2
$P_{O_2}=1$ (atm)	—	33	4.2	2.2
0.21	—	17	1.9	1.0
0.03	—	6.7	0.72	0.38

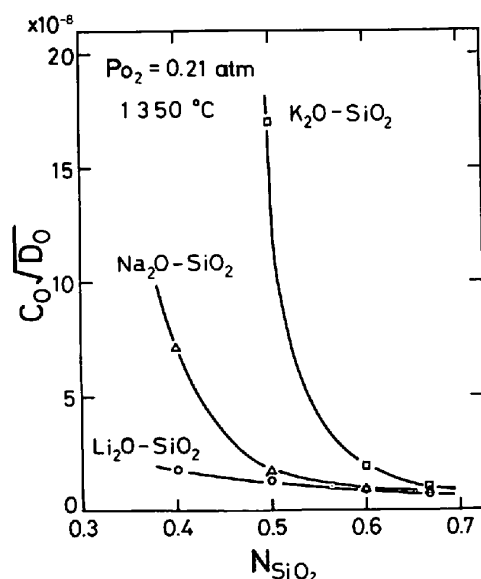


Fig. 9. Dependence of  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  on the slag composition  $N_{SiO_2}$  at  $P_{O_2}=0.21$  atm for  $Li_2O-SiO_2$ ,  $Na_2O-SiO_2$  and  $K_2O-SiO_2$  systems.

$N_{O^{2-}}$  を用いて,  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  項を  $N_{O^{2-}}\sqrt{D_{O_2}}$  に直して図示したのが Fig. 8 である. また, Fig. 5, 6, 7 に示した  $m$  と  $1/\sqrt{P_{O_2}}$  との関係より  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  項を図より求めた値を酸素分圧, スラグ組成の関数として, Table 3 に示す. Fig. 9 に  $P_{O_2}=0.21$  気圧の場合の  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  項とスラグ組成との関係を図示する.

GHOSH と KING<sup>11)</sup> は 1350°C でリチウム珪酸塩-白金界面のアノード分極現象について, 定電流法により研究を行っている. 約 1 sec の通電時間で過電圧は定常状態に達したとみなして, 過電圧と電流密度の対数との関係を求めている. しかし本研究では約 1 sec の通電時間では非定常拡散による物質移動過程によつて, 過電圧の時

間変化を説明した. この相違の原因は彼らの用いた電流密度は著しく大きく, 従つて得られた過電圧も本研究の過電圧 (40 mV) 以上である. 本研究においても, 電流密度を GHOSH と KING が用いた高電流密度を使用した予備実験の結果では過電圧は時間に依存しなくなる傾向を通電時間に関係なく示した. 彼らの結果では一定電流密度の場合,  $Li_2O/SiO_2$  モル比, 酸素分圧の減少により, 過電圧が増加しているのは本研究結果と一致している.

Fig. 8 で示した  $N_{O^{2-}}\sqrt{D_{O_2}}$  とスラグ組成の関係より明らかごとく,  $N_{O^{2-}}\sqrt{D_{O_2}}$  は  $M_2O/SiO_2$  モル比が減少するにつれて減少している. その減少の程度はリチウム, ナトリウム, カリウム珪酸塩の順序である. 本研究の相互拡散係数  $D_{O_2}$  と KOROS と KING<sup>9)</sup> によつて求められた  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系スラグ中の酸素の自己拡散係数とどのような関係があるかということは, 珪酸塩陰イオンの構造と関係があり, スラグ中の酸素の拡散機構を明らかにする上で興味深いことである.  $D_{O_2}$  がスラグ組成, 陽イオンの種類によつて Fig. 8 に示すように大きく変化すると考えるよりも  $N_{O^{2-}}$  がそれらに対して変化すると考える方が妥当であると思われる.  $M_2O/SiO_2$  モル比が減少するにつれて,  $N_{O^{2-}}$  が急激に減少することは, 2 元系珪酸塩の  $M_2O$  の熱力学的活量値の変化から予想される. 一方, Fig. 8 において, スラグ組成が一定なら, 陽イオンの種類によらず,  $D_{O_2}$  が一定であると仮定すれば,  $N_{O^{2-}}$  はリチウム, ナトリウム, カリウム珪酸塩の順序で大きくなつていく. しかし  $N_{O^{2-}}$  が  $a_{M_2O}$  と対応するならば, 陽イオン半径が大きい酸化物ほど 2 元系珪酸塩の酸化物の活量が小さくなることと一致していない. その理由として考えられることは本研究では  $N_{O^{2-}}\sqrt{D_{O_2}}$  項をつぎの仮定から求められた. すなわち, 界面での  $M_2O$  の活量がバルク中の  $M_2O$  の活量と異なるのは,  $O^{2-}$  イオンの非定常線形拡散によると考えた. (付録 B) さらに  $M_2O$  の活量は Temkin モデルが成立すると考えて,  $O^{2-}$  陰イオン分率で与えられると仮定した.

BELTON, CHOUDARY と GASKELL<sup>11)</sup> は  $xNa_2O \cdot (1-x)SiO_2 - xK_2O \cdot (1-x)SiO_2$  凝 2 元系の熱力学的研究により, 陽イオンに関して Temkin の理想溶体モデルが成立しない実験結果を報告している. このことから, C. WAGNER<sup>11)</sup> は  $M_2O-SiO_2$  系で Temkin モデルが成立し陽イオンの活量が一定であるという仮定は正しくないと指摘しているけれども, 本研究では  $O^{2-}$  イオンの活量が  $O^{2-}$  陰イオン分率に等しいという Temkin モデルの仮定が第 1 近似として成立するとみなした. また, 界面

での  $M_2O$  の活量の時間変化を  $O^{2-}$  イオンの拡散によると考えたが、実際アルカリ金属珪酸塩では  $M_2O/SiO_2$  モル比が減少するにつれて  $O^{2-}$  イオン濃度は非常に小さくなる。したがって、たとえば(4)式で与えられる重合反応の結果、 $O^{2-}$  イオンが界面で生じることも考えられる。

KAWAKAMI と GOTO<sup>2)</sup> は定電位法によつて溶融スラグ ( $PbO-SiO_2$ ,  $Na_2O-SiO_2$ ,  $Na_2O-GeO_2$  系)-白金界面のアノード分極を研究しているが、本研究で考えた  $O^{2-}$  イオンの拡散による影響を無視している。その理由として、彼らは通電量より求めた  $M_2O$  のモル量はバルク中に存在する  $M_2O$  のモル量と比べて非常に小さいことを計算から求めているが、2元系アルカリ金属珪酸塩では  $SiO_2$  濃度が高くなるにつれて、 $M_2O$  の活量は非常に小さくなるので Raoult 基準の  $M_2O$  の活量が  $M_2O$  のモル分率には等しくはない。したがって  $C_{O^{2-}}\sqrt{D_{O^{2-}}}$  項を全組成域にわたつて、無視することは正しくない。

最後に Fig. 9 に示した  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  項とスラグ組成の関係について考察する。 $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  は  $M_2O/SiO_2$  モル比が減少するにつれて減少し、カリウム、ナトリウム、リチウム珪酸塩の順序で小さくなっている。しかし、 $M_2O/SiO_2$  モル比=2/3 よりも小さくなるにつれてアルカリ金属陽イオンの違いによる影響はなくなっている。さらに Table 3 より明らかなごとく、酸素分圧が減少するにつれて  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  は減少している。SASABE と GOTO<sup>12)</sup> は酸素濃淡電池を用いてスラグ中の溶解酸素の permeability を測定し、さらに電気化学的方法 (ガルバニ電池)によりスラグ中の溶解酸素の拡散係数を求め、この両者の値よりスラグ中に溶解している酸素濃度  $C_{O_2}$  (mol/cm<sup>3</sup>) を計算より求めている。その結果、 $PbO-SiO_2$  系で  $PbO/SiO_2$  モル比が減少するほど、 $D_{O_2}$  および  $C_{O_2}$  の値は減少することを見出ししている。彼らの求めた  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  のスラグ組成比との関係は本研究の  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  のスラグ組成比との関係と一致しているが、彼らは  $PbO$  濃度の高い領域の結果しか求めている。70 mol%  $PbO$  の時の彼らの求めた  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  の値は 1250 °C で  $10^{-6.2}$  となつている。

EMI ら<sup>3)</sup> は KAWAKAMI と GOTO<sup>2)</sup> と同様に potential step 法により、 $C_{O^{2-}}\sqrt{D_{O^{2-}}}$  項を無視して、 $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  項を求めている。 $Na_2O-SiO_2$  系に関する本研究結果と彼らの求めた  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  の値は比較的よく一致しているが、スラグ組成に対する  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  の依存性は彼らの結果からはいえない。

#### 4. 結 言

(1) 定電流非定常法による約 80  $\mu$  sec 以内の短時間測定から、アノード分極(電極反応として  $O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$  を考える)させた時の交換電流密度  $i_0$  を求めた。その結果、 $i_0$  は酸素分圧、スラグ組成比  $M_2O/SiO_2$  の増加とともに増加し、一定  $M_2O/SiO_2$  モル比の時、 $i_0$  はリチウム、ナトリウム、カリウム珪酸塩の順序で増加した。

(2) スラグ組成を一定にして、酸素分圧を変化させた時の過電圧の時間変化を物質移動過程律速の立場から解析を行なつた。その結果、 $\eta-\sqrt{t}$  プロットの勾配は酸素分圧の平方根に逆比例した。

(3) 溶融スラグ中の(O)および  $O^{2-}$  イオンの拡散とみなして、 $\eta-\sqrt{t}$  曲線の勾配より  $C_{O^{2-}}\sqrt{D_{O^{2-}}}$  および  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  を求めた。 $C_{O^{2-}}\sqrt{D_{O^{2-}}}$  および  $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$  はともに  $M_2O/SiO_2$  モル比が増加するほど増加し、一定  $M_2O/SiO_2$  モル比では、リチウム、ナトリウム、カリウム珪酸塩の順序で大きくなつていくことが明らかにされた。

本研究の遂行にあたり有意義な討論をいただいた東北金属工業(株)の世良田勝彦氏に深く感謝します。本研究は昭和 50 年度文部省試験研究費の援助により行なわれたものであることを付記する。

#### 付 録

[A] つぎの初期、境界条件のもとで Fick の第 2 方程式を解く。

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_{O^{2-}}}{\partial t} = D_{O^{2-}} \frac{\partial^2 C_{O^{2-}}}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (A-1)$$

$$\text{初期条件 } t=0, x \geq 0 \\ {}^\circ C_{O_2} = C_{O_2}, \quad {}^\circ C_{O^{2-}} = C_{O^{2-}} \quad \dots \dots \dots (A-2)$$

$$\text{境界条件 } t=0, x=0 \\ D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = k_1 {}^\circ C_{O_2} - k_2 {}^\circ C_{O_2} = -D_{O^{2-}} \frac{\partial C_{O^{2-}}}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (A-3)$$

ここで  $k_1, k_2$  は(1)式の右向き左向きの速度定数である。その結果、界面での  $O^{2-}, (O)$  の濃度は<sup>13)</sup>

$${}^\circ C_{O^{2-}} = C_{O^{2-}} - \frac{k_1 C_{O_2} - k_2 C_{O_2}}{\lambda \sqrt{D_{O^{2-}}}} \left\{ 1 - \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \right\} \quad \dots \dots \dots (A-4)$$

$${}^\circ C_{O_2} = C_{O_2} + \frac{k_1 C_{O^{2-}} - k_2 C_{O^{2-}}}{\lambda \sqrt{D_{O_2}}} \left\{ 1 - \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erf}(\lambda \sqrt{t}) \right\} \quad \dots \dots \dots (A-5)$$

$$\text{ここで } \lambda = k_1 / \sqrt{D_{O^{2-}}} + k_2 / \sqrt{D_{O_2}} \\ = \frac{i_0}{2F_2} \left[ \frac{\exp(2\alpha F_1 \eta / RT)}{{}^\circ C_{O^{2-}} \sqrt{D_{O^{2-}}}} + \frac{\exp\{-2(1-\alpha) F_1 \eta / RT\}}{{}^\circ C_{O_2} \sqrt{D_{O_2}}} \right] \quad \dots \dots \dots (A-6)$$

つぎの近似条件のもとで(A-4), (A-5)式は(8), (9)式になる。

$$\lambda \sqrt{t} \ll 1 \quad \dots \dots \dots (A-7)$$



$$k_1 C_{O^{2-}} - k_2 C_O = k_1 {}^{\circ}C_{O^{2-}} - k_2 {}^{\circ}C_O = i/2F_2 \dots\dots (A-8)$$

従来の研究では(A-6)式の右辺第1項, 第2項の分母の ${}^{\circ}C_{O^{2-}}$ ,  ${}^{\circ}C_O$ をバルク濃度 $C_{O^{2-}}$ ,  $C_O$ に等しいと置くことおよび(A-8)式の近似条件について何もふれずに解析に使用している.

[B] アルカリ珪酸塩の陽イオンの輸率はほぼ1に等しいから, RE-WE間の過電圧は次式で与えられる<sup>14)</sup>.

$$\eta = \frac{RT}{2F_1} \ln \left( \frac{P_{O_2}^{WE}}{P_{O_2}^{RE}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2F_1} \left( \mu_{M_2O}^{WE} - \mu_{M_2O}^{RE} \right) \dots\dots (B-1)$$

酸素が原子状で溶解するとすれば, (B-1)式は,

$$\eta = \frac{RT}{2F_1} \ln \frac{{}^{\circ}C_O}{C_O} - \frac{RT}{2F_1} \ln \frac{{}^{\circ}a_{M_2O}}{a_{M_2O}} \dots\dots (B-2)$$

ここで ${}^{\circ}a_{M_2O}$ ,  $a_{M_2O}$ は $M_2O$ の界面およびバルクでの $M_2O$ の活量である. 低電流密度の通電の本実験下(陰イオンの総数が等しく, 界面およびバルクの密度が等しいと仮定する)でTemkinモデルが成り立つとすれば, (B-2)式はさらにつぎのように変形できる.

$$\eta = \frac{RT}{2F_1} \left( \ln \frac{{}^{\circ}C_O}{C_O} - \ln \frac{{}^{\circ}C_{O^{2-}}}{C_{O^{2-}}} \right) \dots\dots (B-3)$$

$O^{2-}$ , (O)の界面濃度は(A-2)式で与えた初期条件と(B-4)式で与えられた境界条件のもとで, スラグ中の $O^{2-}$ , (O)の濃度勾配による半無限線形拡散として(A-1)式のFick第2方程式を解く. 境界条件

$$D_O \partial C_O / \partial x = -D_{O^{2-}} \partial C_{O^{2-}} / \partial x (= i/2F_2) \dots (B-4)$$

その解として<sup>14)</sup>, (8)式, (9)式が求まる. それらを(B-3)式に代入すると

$$\exp \left( \frac{2F_1 \eta}{RT} \right) - 1 = \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_{O^{2-}} \sqrt{D_{O^{2-}}}} \right) \dots\dots (B-5)$$

$2F_1 \eta / RT \ll 1$ の時

$$\eta = \frac{i RT \sqrt{t}}{2F_1 F_2 \sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_{O^{2-}} \sqrt{D_{O^{2-}}}} \right) \dots (B-6)$$

[C] 半径 $a$ の円柱状拡散の場合,  $O^{2-}$ , (O)の界面濃度は(A-2), (B-4)式の初期, 境界条件のもとで次式で与えられる<sup>15)</sup>.

$Dt/a^2 \ll 1$ の時

$${}^{\circ}C_O = C_O + \frac{i}{2F_2} \left( \frac{t}{D_O} \right)^{1/2} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \left( \frac{D_O t}{a^2} \right)^{1/2} \dots \right] \dots\dots (C-1)$$

$${}^{\circ}C_{O^{2-}} = C_{O^{2-}} - \frac{i}{2F_2} \left( \frac{t}{D_{O^{2-}}} \right)^{1/2} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \left( \frac{D_{O^{2-}} t}{a^2} \right)^{1/2} \dots \right] \dots\dots (C-2)$$

(C-1), (C-2)式の右辺第1項, 第2項は半無限線形拡散の(8), (9)式と同一であるから, (C-3)式を満足する時間 $t$ を選べば半無限線形拡散が成立する.

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \gg \frac{\sqrt{D_O t}}{2a}, \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \gg \frac{\sqrt{D_{O^{2-}} t}}{2a} \dots\dots (C-3)$$

アルカリ金属珪酸塩での $D_O$ ,  $D_{O^{2-}}$ の値は求められていないが, 本研究では $D_O$ の値としてPbO-SiO<sub>2</sub>系スラグ中の溶解酸素の拡散係数<sup>12)</sup>を用い, また相互拡散係数 $D_{O^{2-}}$ についてはKOROSとKING<sup>9)</sup>がCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグで測定した酸素の自己拡散係数の値に等しいと仮定して計算した結果, 1mm, 2mmの電極径の場合, 約1sec以内であれば半無限線形拡散の条件を満足することがわかった.

文 献

- 1) A. GHOSH and T. B. KING: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 145
- 2) M. KAWAKAMI and K. S. GOTO: Met. Trans., 4 (1973), p. 1097, 鉄と鋼, 59(1973), p. 196
- 3) T. EMI, T. SAKURAYA, and K. SANBONGI: 4th Japan-USSR Joint Symposium Physical Chemistry of Metallurgical Processes, May (1973) Tokyo
- 4) T. EMI, T. SAKURAYA, and K. SANBONGI: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, ed by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER (1975), p. 87 [The Electro-chem. Soc.]
- 5) H. SUITO, K. SERATA, and M. OHTANI: ibid., p. 170
- 6) A. D. GRAVES, G. J. HILLS, and D. INMAN: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed. by P. DELAHAY, 4(1966) [Interscience] New York
- 7) T. EMI: Slag-metal Reaction from the Electrochemical View-point in Electro-chemistry (Phys. Chem. Series 2 vol 6) ed. by J. O'M. BOCKRIS, Chapt 6 (1976) p. 277 (Butterworths, London)
- 8) J. O'M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON, and J. L. WHITE: Trans. Faraday Soc., 54(1958), p. 299
- 9) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 299
- 10) G. R. BELTON, U. V. CHOUDARY, and D. R. GASKELL: Physical Chemistry of Process Metallurgy. The Richardson Conference(1974), p. 247 [The Institution of Mining and Metallurgy] London
- 11) C. WAGNER: Met. Trans, 6B(1975), p. 405
- 12) M. SASABE and K. S. GOTO: Met. Trans., 5 (1974), p. 2225
- 13) T. KAMBARA and T. TACHI: Bull. Chem. Soc. Japan, 25(1952), p. 135
- 14) C. WAGNER: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering ed. by P. DELAHAY and C. W. TOBIAS, 4(1966), p. 1 [Interscience Pub.]
- 15) H. J. S. SAND: Phil. Mag, 1(1900), p. 45
- 16) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solid (1959) p.338 Oxford University Press