

(721) 鉄 (白金) / 熔融スラグ電極の平衡電位と電流-電位曲線および酸素分圧との関係

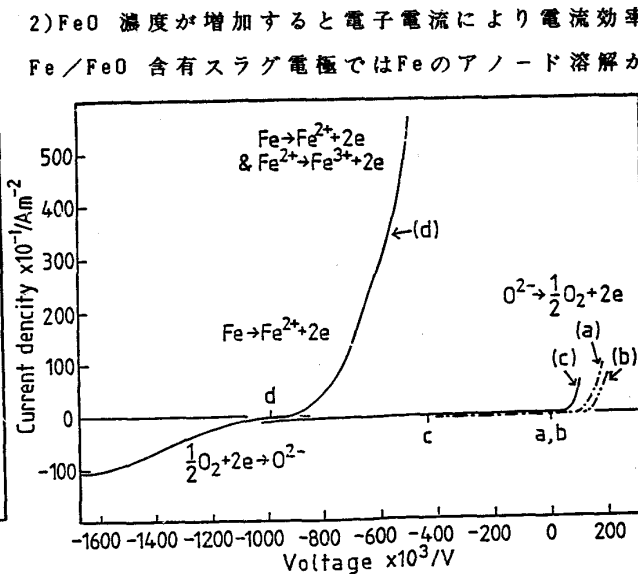
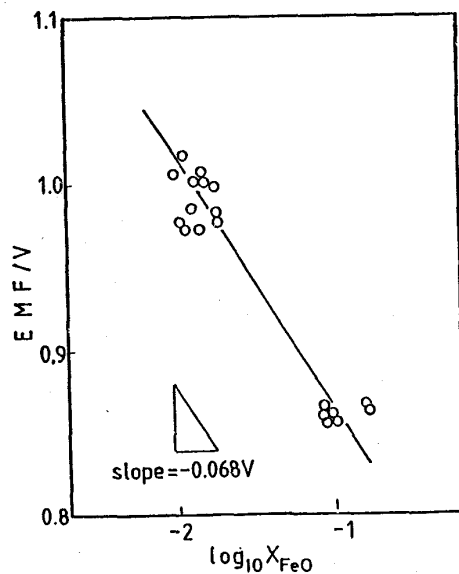
東京工業大学工学部 * 永田和宏、川島 健*、後藤和弘
 (* 現東京ガス (株))

1、緒言：著者らは前回の講演大会で(1) 鉄/熔融スラグ界面の電流効率について報告した。この実験では空気(Pt)/ZrO₂-9mol%MgO 固体電解質電極を参照極にして平衡電位からの過電圧に対して電流効率を測定した。本研究では平衡電位がネルンストの式に従うかを検討した。また、上記系と白金/熔融スラグ電極の電流-電位曲線を様々な酸素分圧下で測定した。さらにこれらを従来の研究と比較した。

2、実験方法：前回(1)と同様。

3、実験結果：1) Fig. 1 に平衡電位(E) と FeO 濃度(X_{FeO}) の関係を示した。この平衡電位はネルンストの式： $E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln(\gamma_{FeO} \cdot X_{FeO})$ で表わされる。E^o は標準電位で温度(T) と参照極の酸素分圧の関数である。γ_{FeO} は活量係数である。1573 Kでの傾き(RT/2F) は0.068 VでFig. 1の傾きはこれに一致している。一方、この電位はln(X_{FeO}/X_{FeO,1.5}) とも直線関係にありその傾きは(RT/F)と一致し、0.136 Vである。2) Fig. 2 に電流-電位曲線を示した。a, b, c いずれの場合もアノード電流、カソード電流共にほとんど流れなかったが、酸素分圧1atmに対応する電位でO₂の発生があり、-1V以下の電位ではカソード電流が流れた。3) dの電流-電位曲線を解析し、カソード分極曲線に対し拡散限界電流を用いてα·n=1.0を得た。1電子反応では移動係数αは1以上にならないので酸素の還元反応とするとα=0.5となる。交換電流密度は60A/m²で従来の結果と同じ程度であった。アノード分極曲線には拡散限界電流が現われていないので200mV以内でターフェルプロットをとるとn=2としてα=0.34、交換電流密度6.4A/m²でFe/CaF₂-FeOスラグ電極での値(2)より4桁小さい値が得られた。

4、考察：鉄/熔融スラグ電極では平衡電位でFe=Fe(2+)+2e、Fe(2+) =Fe(3+)+e、(1/2)O₂+2e=O²⁻の反応が可逆になっており、アノード電流では鉄の溶解、カソード電流では酸素の還元が起こっていることが分かった。これを従来の研究と比較する。1) 黒鉛が存在する低酸素分圧下ではカソード電流によりスラグ中の比較的高濃度の成分金属酸化物の内、標準生成自由エネルギーの最も大きい成分が還元される。



はいずれも参照極を用いておらず平衡電位と過電圧は不明であるが、界面のP_{O2}が電極反応に影響していることが分かる。

文献：1) 川島ら、鉄と鋼、71 (1985)、S1590

Fig. 1 Nernst's relationship of Fe/40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃-FeO molten slag

Fig. 2 Current-overvoltage relations at the electrodes of Pt/40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ molten slag(a,b), Pt(c) or Fe(d)/the slag with 1%FeO B,15B(1984),261