

(71) 起電力減衰曲線による酸素の液体金属相-金属酸化物相間の移動に関する研究

東京工業大学

○後藤和弘

染野 檀

佐野紀洋, 永田 宏

(I)研究目的 金属酸化物相中の O^{2-} イオンが液体金属相中に移動する場合、次の三段階を経る。(1) O^{2-} イオンの酸化物相中の移動(2)Metal-Oxide界面における $O^{2-} = O + 2e$ なる反応(3)液体金属相中における O の移動。本研究の目的は酸素濃淡電池への外部電流を停止後の起電力減衰曲線を用いて、上記三段階のうちの(2)と(3)の遅速を決定する実験的方法を得ることにある。

(II)実験方法 Air: Liquid Ag-Q|ZrO₂-CaO(O^{2-})|Liquid Ag-Q: Air なる電池の起電力は零である。これに外部より一定の電流密度で O^{2-} イオンが右側に流れるように直流を一定時間通電する。左右Metal-Oxide界面近傍に分極現象がおきる。(図1) 通電を止める。回路抵抗によるIR電圧降下は瞬間的に下がる。後分極現象の回復に伴ってEMFは次第に零にもどる。電流密度、通電時間、温度、左右Metal-Oxide界面積比、攪拌速度等の変化によってどのようにEMF減衰曲線が変化するかによって $O^{2-}(\text{in Oxide}) \rightarrow O(\text{in Liq. Metal})$ なる移動の速度論的研究を行う。

(III)実験結果と考察 図2、図3、図4はそれぞれみかけ電流密度、通電時間、液体銀の攪拌による起電力減衰曲線の変化の様子を示している。図2、図3は左右両面における界面積比を約1:100にし、一方の側にのみ分極現象がおきる条件で測定した。図4のC-aはCathode-Anode両極間のEMFを示し、C-RはCathode-Reference Electrode間のEMFを示す。又EMF-Decay CurveのEとtimeの関係式を次の場合に解いた。(1)界面反応律速(1次、2次)(2)液体銀中 O 拡散律速(一定厚さ拡散層、および $t=c$ で $[O]=f(x)$ の場合等々)。

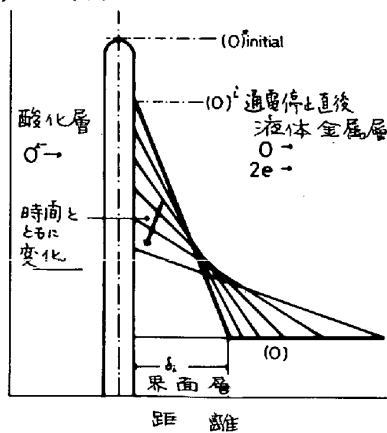


図1. 酸素密度プロファイルの図

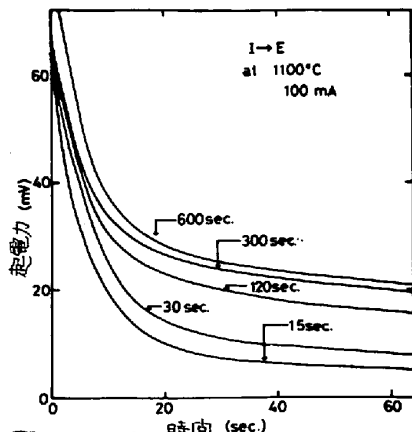


図3. 通電時間と減衰曲線

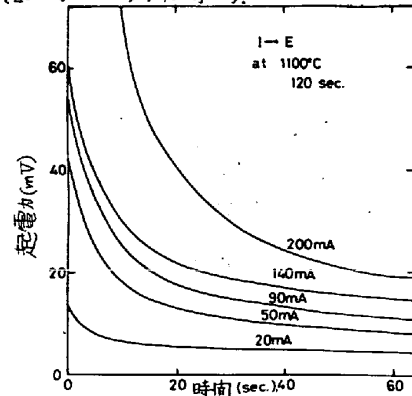


図2. 電流密度と減衰曲線

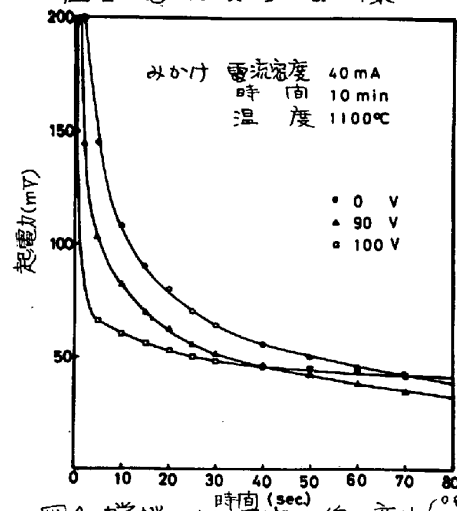


図4. 攪拌による減衰曲線の変化(○印は攪拌をせす)