

固体電解質 (ZrO₂ · CaO) — 熔融銀界面の直流分極

水渡 英昭* 米谷 章義** 大谷 正康*

Galvanostatic Polarization Measurement of the Molten Silver-Solid Electrolyte (ZrO₂ · CaO) System. By Hideaki SUITO, Akiyoshi KOMETANI and Masayasu OHTANI.

The electrode reaction kinetics in the molten silver-ZrO₂ · CaO system was investigated at 1100°C by the galvanostatic relaxation method. The exchange current density ($O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$) and the double layer capacitance obtained were 55 ± 15 mA/cm² and 18 ± 5 μF/cm², respectively. Diffusivity of oxygen in molten silver was also determined by changing the bulk concentration of oxygen and the experimental time on the assumption that the mass-transfer process is the rate controlling step. It is concluded the diffusivity of oxygen in molten silver over the measurement time range more than 10 sec is in agreement with the previously reported data, but over the range of less than 10 sec it varies with the bulk concentration of oxygen.

(Received June 6, 1977)

1. 緒 言

安定化ジルコニアをはじめとする各種固体電解質を用いた起電力法によって、高温冶金系の熱力学的諸量を測定した研究結果が多数発表されている。さらに固体あるいは液体金属中の酸素の拡散現象の動力的研究にもそれらは利用されている。固体電解質—熔融金属界面に直流電流を流した場合に生じる分極現象の研究は固体電解質を用いた動力的研究の基礎的情報を与える点で重要であると思われる。

熔融金属中の酸素の拡散係数を電気化学的に測定する方法として、金属中の酸素濃度を外部の雰囲気によって変化させて、金属中の酸素の拡散によって決まる起電力の時間変化を固体電解質により測定する方法¹⁻³⁾と、 O_2 (in Metal) | ZrO₂ · CaO | O₂ のような酸素濃淡電池に定電位あるいは定電流の条件下で直流を流し、その間の電流あるいは電位の時間変化から拡散係数を求める方法⁴⁻⁷⁾がある。ところが、定電流非定常法によって求められた酸素の拡散係数は定電位非定常法と比べるとある実験条件下（温度、初期酸素濃度等）でのみ再現性の良好な結果が得られると報告されている⁴⁻⁶⁾⁸⁾。定電流非定常法による従来の研究者⁴⁻⁸⁾の通電時間は数 10 秒から数 10 分である。通電時間が長くなるにつれて、対流の影響および半無限線形拡散の条件も考慮する必要があるので通電時間は短い方が望ましい。ところが、短時間の測定の場合には、物質移動過程のみならず、ZrO₂ · CaO—熔融金属界面で生じる電荷移動過程 ($O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$) およびそれに先行または後続する電荷移動を伴わない化学反応過程（吸着、脱着）を考慮して、得られた電位（過電位）の時間変化より速度パラメータを求めなければならない。

著者らは前報⁹⁾で熔融銅—固体電解質界面の直流分極現象について報告した。そして上記の問題

選鉱製錬研究所報告 第732号 第79回日本金属学会 (昭和51年9月) にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学工学研究科 現在 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

1) C.R. Masson, & S.G. White way: Can. Met. Quart., **6** (1967), 199.

2) N. Sano, S. Honma, & Y. Matsushita: Met. Trans., **1** (1970), 301.

3) S. Honma, N. Sano, & Y. Matsushita: Met. Trans., **2** (1971), 1495.

4) H. Rickert, & A.A. El Miligy: Z. Metallk., **59** (1968), 635.

5) R.L. Pastorek, & R.A. Rapp: Met. Trans., **245** (1969), 1711.

6) K.E. Oberg, L.M. Friedman, W.M. Boorsten, & R.A. Rapp: Met. Trans., **4** (1973), 61.

7) 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **59** (1973), 196.

8) 川上正博, 永田和宏, 笹部 実, 後藤和弘: 鉄と鋼, **62** (1976), 1159.

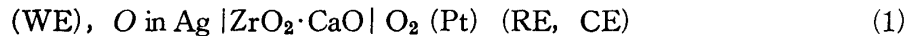
9) 水渡英昭, 米谷章義, 南雲 博, 大谷正康: 選研彙, **31** (1975), 91.

点について指摘したが本研究では、溶融銀—固体電解質 ($ZrO_2 \cdot CaO$) 系について、数 $10 \mu sec$ の短時間の通電から次第に通電時間を増して数分までを各段階に分けて分極現象を調べた。また溶融金属中の酸素濃度を数 ppm から数百 ppm まで変化させて分極現象を検討した。従来の他の研究者ら^{1,2,4,6,7)}によって得られている溶融銀中の酸素の拡散係数と本研究結果とを比較することによって、定電流非定常法による拡散係数測定上の考慮すべき諸点を明らかにした。

2. 実験方法

実験装置は SiC 抵抗炉、固体電解質を用いた酸素濃淡電池、定電流発生装置および電位測定装置よりなる。実験装置および実験方法については前報⁹⁾と同じであるので省略する。

酸素濃淡電池はつぎのような構成である。



参照極 (RE) と対極 (CE) のリード線は Pt 線 ($0.5 \text{ mm } \phi$) を用い、作用極 (WE) のリード線には Mo 棒 ($3 \text{ mm } \phi$), Fe 棒 ($3 \text{ mm } \phi$) および Ir 線 ($1 \text{ mm } \phi$) の3種類を使用した。試料は純度 99.98 wt% の純銀約 130 g をアルミナるつぼに入れて溶解した。溶融銀中のバルク酸素濃度は Ar と Ar-5% H_2 混合ガス流量比を流量計を用いて変化させて調節した。種々の電流値の定電流単一パルスで CE-WE 間に通電し、RE-WE 間の電位の時間変化を測定した。通電時間が $10 \mu sec$ から 1 sec までの実験には前報と同じ電気回路の装置を用いた。また通電時間が 1 sec 以上の実験には $1 \text{ k}\Omega$ の標準抵抗と $0.1 \sim 100 \text{ k}\Omega$ の可変抵抗を直流安定電源 ($0 \sim 35 \text{ V}$) に直列に接続して定電流を得る装置からなっている。この場合の電位—時間曲線の記録にはオシロスコープまたは電位差記録計 (内部抵抗 $1 \text{ M}\Omega$) を使用した。電位の測定には RE-WE および RE-CE 間の平衡起電力が一定であることを確かめた後、 $ZrO_2 \cdot CaO$ —溶融銀界面でアノード分極 ($O^{2-} \rightarrow O + 2e$) を起す方向およびカソード分極 ($O + 2e \rightarrow O^{2-}$) を起す方向に定電流の単一パルスで CE-WE 間に通電する。通電後、RE-WE 間、RE-CE 間の平衡起電力がそれぞれ通電前の値に戻ることを確認した後、実験を繰り返した。予備実験において、前報の方法^{9,10)}により、RE 極では分極がないことを確かめた。このことは $ZrO_2 \cdot CaO$ —溶融銀界面の WE 極での分極の過電圧の時間変化から度々パラメータを求めるので重要な点である。

溶融銀中の初期バルク酸素濃度 Co (g-atom/cm^3) は Pt-Mo, Pt-Fe, Pt-Ir 間の熱起電力を補正した (1) 式の電池の起電力値より Oberg ら⁶⁾ が求めた溶融銀中への酸素の溶解の標準自由エネルギー変化 ($\Delta G^\circ = -4,100 + 5.7T \text{ cal/mol}$) および溶融銀の 1100°C における密度 9.18 g/cm^3 ¹¹⁾ より求めた。

実験精度：アノード分極とカソード分極による過電圧—時間曲線はかならずしも良く一致した結果が得られなかったが、 $ZrO_2 \cdot CaO$ タブレット間の違いによる過電圧—時間曲線の再現性 (約 $\pm 10\%$) よりも良かった。従って、本実験ではアノード分極のみによる過電圧—時間曲線の解析を行った。同じ $ZrO_2 \cdot CaO$ タブレットの過電圧—時間曲線の再現性は実験通じて非常によく、過電圧—時間曲線の写真による読み取り誤差範囲 ($\pm 2\%$) であった。実験終了後に炉内雰囲気を変えて電池 (1) の起電力を測定したところ $\pm 1 \text{ mV}$ 以内で Pt-Ir (Mo, Fe) 間の熱起電力値を示した。通電後の平衡起電力値は長時間の測定の場合でも $\pm 1 \text{ mV}$ 以内の精度で元の値に戻ることが確認された。 $ZrO_2 \cdot CaO$ タブレット間の違いによる同一混合ガス流量比の平衡起電力値は $\pm 5 \text{ mV}$ の精度であった。電流密度についての誤差は 1 sec 以下の測定でとくに電流密度が小さい場合 (2 mA/cm^2) には $\pm 5\%$ で、その他の測定では $2 \sim 3\%$ 以下で設定することができた。また $ZrO_2 \cdot CaO$ タブレットの幾何学的表面積の誤差は $\pm 2 \sim 3\%$ 以下である。

10) H. Suito, K. Serata, & M. Ohtani: *Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*, edited by Z.A. Foroulis & W.W. Smeltzer, (1975), 170 The Electrochem. Soc., Toronto.

11) R.H. Randall, & C. Zener: *Phys. Rev.*, **58**, (1940), 473.

3. 結果および考察

3.1 短時間測定

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、電気二重層容量 C の充電を考慮すると、電荷移動過電圧 η と時間 t との関係は (2) 式で与えられる。

$$\eta = i_T R_f \{1 - \exp(-t/CR_f)\} \quad (2)$$

ここで R_f は電荷移動抵抗で 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 η_i を (2) 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。Fig. 1 に WE 極リード線として Ir 線を用いた初期酸素濃度 0.20 ppm の場合の $i_T R_f$ と時間 t の関係を示す。観測時間が 80 μ sec 以内でも R_f は時間の増加と共に増加し、電流密度の増大と共に R_f は増大していることがわかる。電荷移動抵抗 R_f は時間に依存しないから、 R_f が時間に依存していることは数 10 μ sec 以内でも物質移動過程の影響が無視できないことを意味している。熔融銅-ZrO₂·CaO 系⁹⁾においても同じ結果が得られた。しかし $t \rightarrow 0$ まで曲線を外挿して求めた R_f は電流密度 i_T に依存しない値 5.5 Ω が求められた。電荷移動の交換電流密度 i_0 (A/cm²) は次式で与えられる。

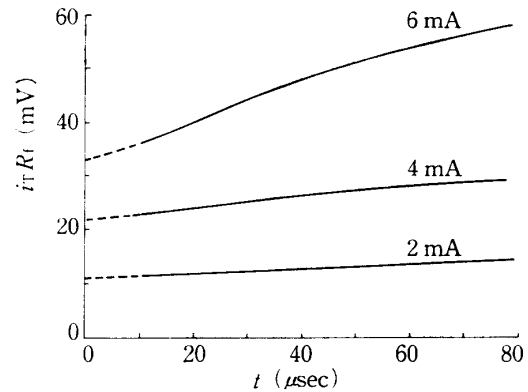


Fig. 1 Relationships between $i_T R_f$ and t for the cell current of 2, 4 and 6 mA.

$$i_0 = \frac{RT}{2F_1} \cdot \frac{1}{R_f} \quad (3)$$

R_f を (3) 式に代入して i_0 を求めさらに (2) 式に代入することにより C を求めた。ここで F_1 はファラデー定数 (23,050 cal v⁻¹ equiv⁻¹) である。その結果、 $i_0 = 55 \pm 15$ mA/cm², $C = 18 \pm 5$ μ F/cm² が得られた。交換電流密度 i_0 の初期酸素濃度および WE 極リード線 (Mo, Fe, Ir) の違いによる変動は実験誤差内に入っていた。

3.2 長時間測定

さらに通電時間をのばして、約 10 m sec までの電位-時間曲線について考える。電気二重層に充電が完了した後は全電流はファラデー電流に等しくなるので過電圧は電荷移動過程および物質移動過程の混合律速と考えると (化学反応過程については後述する.)、過電圧 η と電流密度 i_T の関係は次式で与えられる¹²⁾。

$$i_T = i_0 \left[\frac{C_o^{O^{2-}}}{C_o^{O^{2-}}} \exp\left(\frac{2\alpha F_1 \eta}{RT}\right) - \frac{C_o}{C_o} \exp\left\{\frac{-2(1-\alpha) F_1 \eta}{RT}\right\} \right] \quad (4)$$

ここで α は移動係数 (transfer coefficient) である。 $^{\circ}C_o^{O^{2-}}$, $C_o^{O^{2-}}$ は電極界面およびバルク中での O²⁻ の濃度 (g-ion/cm³)、 $^{\circ}C_o$, C_o は電極界面およびバルク中の O の濃度 (g-atom/cm³)。ところで ZrO₂·CaO 内では O²⁻ イオンの輸率が 1 であるから、全電流は電気泳動による電流に等しくなり、拡散による電流が無視されて、ZrO₂·CaO 内部では O²⁻ イオンの濃度勾配は存在しない。(i.e., $^{\circ}C_o^{O^{2-}} = C_o^{O^{2-}}$)

熔融金属-ZrO₂·CaO 界面での酸素濃度 $^{\circ}C_o$ は拡散が半無限線形であるとして Fick の第 2 方程式を解くことにより求まる。その結果、 $^{\circ}C_o$ は $\lambda \sqrt{t} \ll 1$ の時 (補注 [A])

12) A.D. Graves, G.J. Hills, & D. Inman: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. Delahay, (1966), 117. Interscience, New York.

$${}^{\circ}C_o = C_o + \frac{i\sqrt{t}}{F_2\sqrt{\pi}C_o\sqrt{D_o}} \quad (5)$$

(4) 式に (5) 式を代入すると, ここで F_2 は 96,487 クーロン/mol

$$\eta = \frac{RT}{2F_1} \left(\frac{i}{i_0} + \frac{i\sqrt{t}}{F_2\sqrt{\pi}C_o\sqrt{D_o}} \right) \quad (6)$$

ただし

$$2aF_1\eta/RT \ll 1 \quad (7)$$

$$\frac{2i\sqrt{t}(1-a)F_1}{C_o\sqrt{D_o}\sqrt{\pi}RTF_2} \ll 1 \quad (8)$$

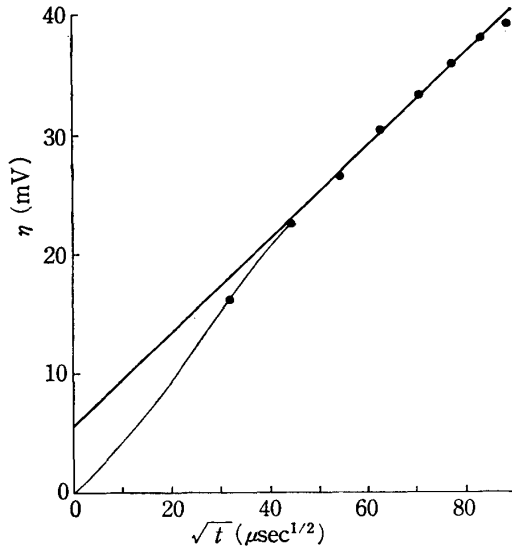


Fig. 2 Overpotential against square root of time plot for the cell current density 5.1 mA/cm² and the bulk oxygen concentration 1.0×10^{-5} g-atom/cm³.

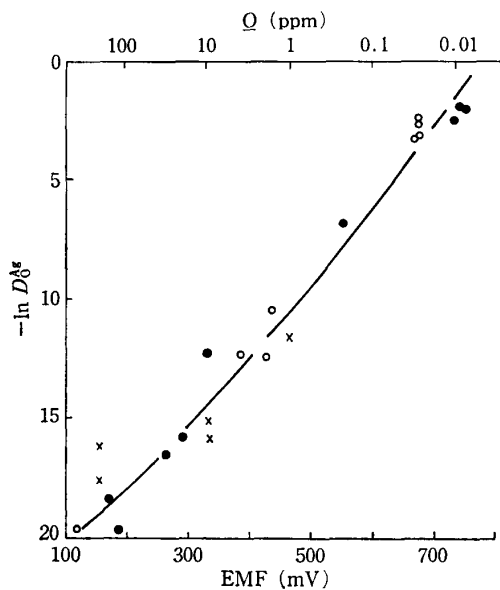


Fig. 3 Relationships between diffusivities of oxygen in molten silver and the bulk oxygen concentration for the different lead wires of Mo (●), Fe (○) and Ir (×).

上記の (7) 式, (8) 式および補注 [A] の (A-3) 式の近似条件を満足する実験条件内では $\eta - \sqrt{t}$ の直線の勾配から D_o を求め, 切片より i_0 を求めることができる. その結果の一例を Fig. 2 に示す. Fig. 2 より明らかなごとく, 約 $1500 \mu \text{sec}$ までは直線性からずれている. これはこの時間範囲内では二重層の充電が終了していないことに起因していると思われる. 従って, 充電が完了した後の直線の勾配から (6) 式により, D_o , i_0 を求めなければならない. 酸素濃度が低くなるにつれて, $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ および (8) 式の近似条件を満足しなくなる. たとえば $C_o = 10^{-6}$ g-atom/cm³ の濃度の時には, $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ の条件を満す時間 t の値は $30 \mu \text{sec}$ 以下となる. このような時間内では電気二重層の充電電流が流れているため, $\eta - \sqrt{t}$ の関係は (6) 式に示す直線性を示さなくなる.

3.3 物質移動過程律速

物質移動のみが律速すると仮定した時の過電圧と時間の関係は次式で与えられる (補注 [B])

$$\exp\left(\frac{2F_1\eta}{RT}\right) = 1 + \frac{2i\sqrt{t}}{C_o\sqrt{D_o}} \quad (9)$$

(9) 式で $2F_1\eta/RT \ll 1$ の条件が成り立つならば \exp 項が展開でき η と \sqrt{t} は直線関係になる. その勾配は (6) 式の勾配と同じである. 換言すると, 拡散律速と仮定した (9) 式による $\exp(2F_1\eta/RT) - \sqrt{t}$ のプロットから求めた D_o と (9) 式において $2F_1\eta/RT \ll 1$ の時に $\eta - \sqrt{t}$ のプロットから求めた D_o , 即ち混合律速と仮定して (6) 式によって求めた D_o は同一である. Fe, Mo WE 極リード線を使用して通電時間 10 msec 以内の場合に各酸素濃度について $2F\eta/RT \ll 1$ の条件を満足する時の $\eta - \sqrt{t}$ のプロットの直線の勾配から D_o を求めた結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3 に示すごとく, バルク中の

酸素濃度が増加するにつれて D_0 は減少する結果が得られた。他の研究者ら^{1,2,4,6,7}の結果に近い D_0 になる時の酸素濃度は数 ppm の時である。実験上, ZrO₂·CaO タブレットの位置を電極リード線の位置より深く浸漬したにもかかわらず, バルク中の酸素濃度が高くなるにつれて電極リード線の Fe, Mo が酸化され, ZrO₂·CaO の表面が変化していた。そこで熔融銀に対して溶解度を持たない Ir 線を用いて同様に D_0 の酸素濃度依存性を調べる実験を行った。その結果を Fig. 3 に示す。Ir 線を用いた場合でも D_0 の酸素濃度依存性は Fe, Mo 線を用いた結果と同じであった。通電時間をさらに延長して D_0 の通電時間依存性について Ir 線を用いて調べた。Fig. 4 および Fig. 5 に長時間の結果を示す。従来の研究者らによる定電流非定常法による熔融金属中の D_0 の測定時間は数 10 sec 以上である。本研究でも長時間の測定を行い初期酸素濃度を変化させて拡散係数 D_0 を求めた。Fig. 6 にその結果を示す。Fig. 6 からわかるように, 10 sec 以上の長時間の測定結果によると, 数 ppm から 300 ppm の酸素濃度範囲では, 従来求められている値と等しい値が得られた。また, ZrO₂·CaO—熔融銅系についても D_0 の酸素濃度依存性が認められたことを前報⁹⁾ですでに報告した。

3.4 D_0 のバルク酸素濃度依存性

つぎに得られた D_0 がバルク酸素濃度に依存する原因について考察する。

Oberg ら⁶⁾は熔融銅, 銀中の酸素の拡散係数を定電位法により測定し, それぞれバルク酸素濃度が 1~100 ppm, 0.1~300 ppm の範囲でのみ拡散係数が再現性の良い結果が得られたと報告している。さらに Pastorek と Rapp⁵⁾は固体銅中の酸素の拡散係数を定電位法, 定電流法により測定して再現性の良い結果を得るためには定電流法の場合には, 温度, 電流密度に制限があり, 定電位法にくらべて定電流法による D_0 の決定は良い方法でないと指摘している。川上ら⁸⁾は溶鉄中の酸素の拡散係数を定電流法により測定して, 酸素濃度依存性を見出している。彼らの説明によると初期酸素濃度が低過ぎると電解質に電子伝導性が現われて, D_0 が大き目に算出される。また, 初期酸素濃度が高過ぎるとかなりの多量の FeO が吸収され, それが酸素の移動に対し buffer として働くので D_0 が大き

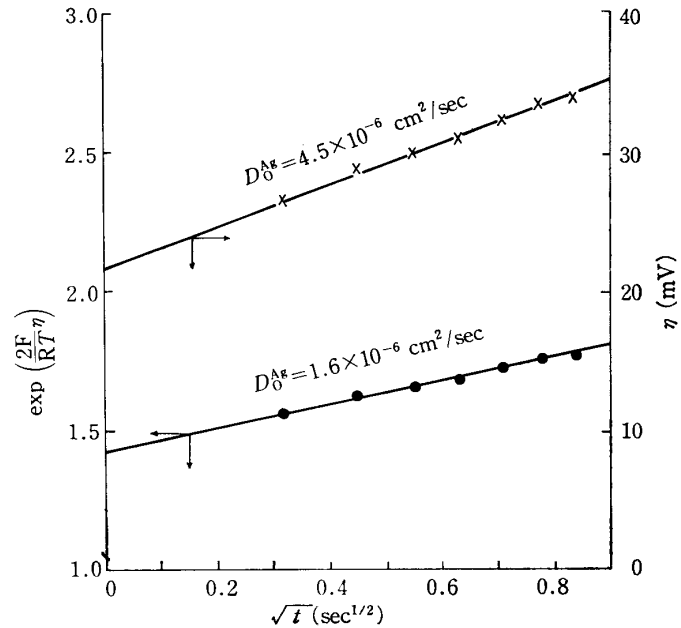


Fig. 4 Overpotential against square root of time plot for the cell current density 10.2 mA/cm² and the bulk oxygen concentration 1.1 × 10⁻⁴ g-atom/cm³.

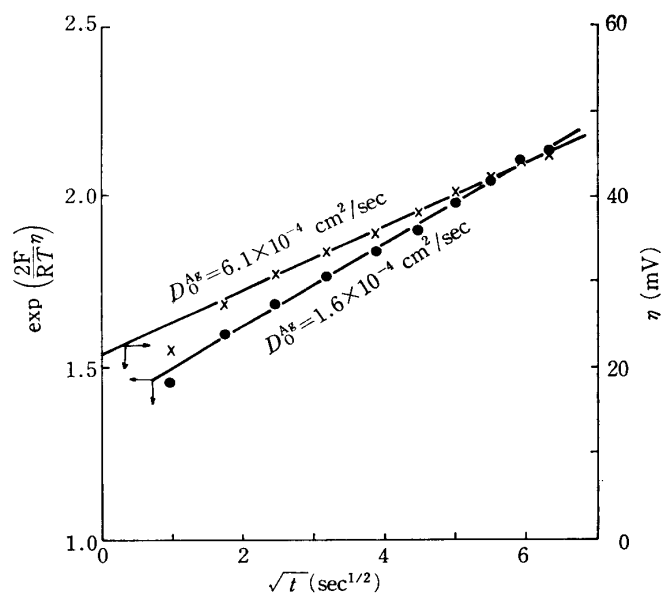


Fig. 5 Overpotential against square root of time plot for the cell current density 0.15 mA/cm² and the bulk oxygen concentration 5.7 × 10⁻⁷ g-atom/cm³.

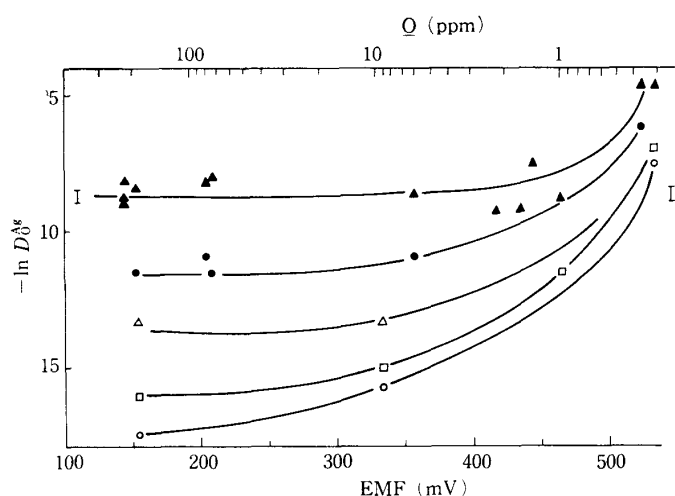


Fig. 6 Relationships between diffusivities of oxygen in molten silver and the bulk oxygen concentration for different electrolysis times: 1~9 msec (○), 10~90 msec (□), .1~.9 sec (△), 1~10 sec (●) and 10 sec ~ (▲). (I) represents the range of D_0^A by other investigators.

permiability による原因とは考えられない。ZrO₂·CaO 界面の幾何学的面積を用いて電流密度を求めたので、ZrO₂·CaO タブレットと熔融銀界面のぬれ性(界面張力)によって界面積が変化して、 D_0 に変化を与えると考えられる。しかし、バルク酸素濃度が増加するにつれて、界面張力が下り表面積は増加する傾向にあるので電流密度が減少してその結果(6), (9)式からわかるように D_0 が増加する傾向になるが、実際バルク酸素濃度の減少により D_0 は小さくなることが認められた。従って、 Q の増加により界面張力が下り界面積が増加して電流密度が減少することの D_0 への影響は無視できると思われる。

3.5 D_0 の通電時間依存性

つぎにバルク酸素濃度が大きくなるにつれて D_0 が通電時間に依存する原因について考察する。

ZrO₂·CaO タブレット表面の性状は焼結体であるので、凸凹のある表面である。熔融銀との接触により界面の性状は熔融銀中の酸素濃度によって変化することは先に述べた。その結果、電流密度の変化する割合よりも通電時間が短い場合には、この界面性状の変化が拡散形式に大きな影響を及ぼすものと思われる。本研究では拡散形式が半無限線形拡散として D_0 を求めているが、時間の短い、酸素濃度の高い場合には凸凹の影響がより明瞭に現われて、この条件に適合しなくなることも考えられる。Fig. 6 に示すように、10 sec 以上の長時間の測定の場合、ZrO₂·CaO 表面の凸凹の拡散形式に対する影響は無視されるものと思われる。本研究では、電流密度を増加させて、長時間測定を行うほど、拡散は定常拡散になることが認められた。

3.6 化学反応過程律速

最後に短時間測定になるほど、またバルク酸素濃度が大きくなるほど、 D_0 が小さくなった原因について化学反応律速の立場から考えてみる。化学反応過程として次式を与える。

$$O_{ad} = Q \quad (10)$$

上記の化学反応が律速すると考えた時の化学反応の過電圧 η_{ch} は次式で与えられる。

目に見積られ 500~1000 ppm で良い値が得られたと説明している。しかし、本実験条件のバルク酸素濃度 0.1 ppm 以上では電子伝導の可能はない¹³⁾。また Ir 線を用いたので ZrO₂·CaO タブレット表面の酸化物層の影響も無視することができる。Osterwald ら¹⁴⁾は熔融銅、また Rickert ら⁴⁾は熔融銅、銀中の酸素の拡散係数を定電流非定常法により求めているが、彼らの測定時間は長時間(数分)であり、初期酸素濃度の D_0 への影響については何もふれていない。本研究では参照極に O₂ (1 atm) を用いているので、バルク酸素濃度との濃度差が大きいため permability による影響を考える必要がある。Fig. 6 に示すように通電時間が短時間の場合、バルク中の酸素濃度が大きくなるにつれて Q の D_0 への依存性が大きくなっていることはこの per-

13) J.W. Patterson: J. Electrochem. Soc., 7 (1971), 1033.

14) J. Osterwald, & G. Schwarzlose: Z. Phys. Chem. N.F 62 (1968), 119.

$$\eta_{ch} = \frac{RT}{4F_1} \ln \frac{[O_{ad}]}{[O]} \quad (11)$$

$$\frac{i}{2F_2} = k_1 [O_{ad}] - k_2 [O] \quad (12)$$

ここで k_1 , k_2 は (10) 式の反応の速度定数である.

(12) 式を (11) 式に代入することにより

$$\eta_{ch} = \frac{RT}{4F_1} \ln \left(\frac{i}{2F_2 k_1 [O]} + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (13)$$

もし化学反応 (10) 式のみが律速するとすれば, バルク酸素濃度 $[O]$ が大きい方が (13) 式より明らかなように化学反応過電圧が小さくなる. しかし一方, 本研究結果 (Fig. 6) によるとバルク酸素濃度 $[O]$ が大きいほど D_0 が小さくなっている. 即ち過電圧 η が拡散過電圧と考えた時よりも大きな過電圧を示している. 従って通電時間が短く且つバルク酸素濃度が高い場合の D_0 が小さい値をとっていることは, この化学反応過程律速から説明することができない.

4. ま と め

固体電解質-溶融銀界面に電流単一パルスを与えて, 直流分極現象を温度 1100°C で研究した. 通電直後 (~数 10 μ sec) の過電圧の時間変化より交換電流密度 ($O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$) および界面の電気二重層容量を求めた. それらの値はそれぞれ $55 \pm 15 \text{ mA/cm}^2$ および $18 \pm 5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ となった. 物質移動過程が律速すると考えて, 通電時間を数分まで各段階に分けて通電し溶融銀中の酸素の拡散係数 D_{Ag}^0 を求めた. その結果, 10 sec 以上の通電電間から求めた D_{Ag}^0 の値は, 従来他の研究者らによって求められている値と一致したが, 10 sec 以下の通電時間ではバルク酸素濃度によって変化する結果が得られた. その原因について, 界面張力の変化による界面積の変化, 界面性状の変化による拡張形式 (半無限線形) の妥当性および化学反応過程律速の観点から考察した.

本研究を遂行するにあたり種々有益な議論をいただいた, 徳田昌則助教授および世良田勝彦氏に深く感謝致します. 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.

補 注

[A] つぎの初期, 境界条件のもとで拡散が半無限線形であるとして Fick の第2方程式を解く.

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \quad (A-1)$$

$$\text{I. C } t = 0, x \geq 0 \\ {}^\circ C_0 = C_0, {}^\circ C_{O^{2-}} = C_{O^{2-}}$$

$$\text{B. C } t > 0, x = 0$$

$$-D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} = k_1 {}^\circ C_{O^{2-}} - k_2 {}^\circ C_0 = \frac{i}{2F_2}$$

ここで k_1 , k_2 は $O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$ の電極反応の右向き, 左向きの速度定数である. その結果,

$$\frac{{}^\circ C_0}{C_0} = 1 + \frac{k_1 {}^\circ C_{O^{2-}} - k_2 C_0}{\lambda \sqrt{D_0} C_0} \left\{ 1 - \exp(-\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \right\} \quad (A-2)$$

ここで

$$\lambda = k_2 / \sqrt{D_0}$$

$$k_2 = \frac{i_0}{2F_2 \circ C_0} \exp \{-2(1-\alpha) F_1 \eta / RT\}$$

$$\text{もし } \lambda \sqrt{t} \ll 1, \text{ および } k_1 \circ C_0^{2-} - k_2 C_0 \approx k_1 \circ C_0^{2-} - k_2 \circ C_0 = \frac{i}{2F_2} \quad (\text{A-3})$$

が成立するならば,

$$\frac{\circ C_0}{C_0} = 1 + \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi} C_0 \sqrt{D_0}} \quad (\text{A-4})$$

[B] つぎの初期, 境界条件のもとで拡散が半無限線形であるとして Fick の第2方程式を解く¹⁵⁾.

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \quad (\text{B-1})$$

$$\text{I. C } t=0, x \geq 0$$

$$\circ C_0 = C_0$$

$$\text{B. C } t > 0, x = 0$$

$$\frac{i}{2F_2} = -D_0 \left. \frac{\partial C_0}{\partial x} \right|_{x=0}$$

その結果,

$$\circ C_0 = C_0 + \frac{i}{2F_2 \sqrt{\pi} \sqrt{D_0}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right) dt = C_0 + \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi} \sqrt{D_0}} \quad (\text{B-2})$$

拡散過電圧 η_d は

$$\eta_d = \frac{RT}{2F_1} \ln \frac{\circ C_0}{C_0} \quad (\text{B-3})$$

(B-2) 式を (B-3) 式に代入すると,

$$\exp\left(\frac{2F_1 \eta_d}{RT}\right) = 1 + \frac{i \sqrt{t}}{F_2 \sqrt{\pi} C_0 \sqrt{D_0}} \quad (\text{B-4})$$

15) H.J.S. Sand: Phil. Mag., 1 (1900), 45.