

# 混合熔融塩化物中の酸化物・炭素混合電極の分極挙動 (I)

Polarization Behavior of Mixed Electrode of Oxide and Carbon in Fused Chloride Mixtures (I)

—MgO·C と TiO<sub>2</sub>·C 電極のアノード分極について—

—On Anodic Polarization of MgO·C and TiO<sub>2</sub>·C Electrodes.—

江上一郎\*・明石和夫\*・小倉正夫\*・黄 仁基\*

Ichiro EGAMI, Kazuo AKASHI, Masao OGURA and Jen-chi HUANG

## 1. 緒 言

マグネシウムの熔融塩電解製錬法に黒鉛陽極にかわって金属酸化物と炭素から成る陽極を適用しその特色が明らかになっている<sup>1)</sup>。

熔融塩化物の電解中、混合物極の陽極としての挙動についての研究がいくつか報告されており<sup>2)3)</sup>、電極現象の重要な知見を与えている。

ここでは塩化マグネシウムを含む混合熔融塩化物中における酸化マグネシウムおよび酸化チタンと炭素の混合物のアノード挙動を電流規制法および電位規制法とを利用した電位-電流曲線の測定により、分極特性を求めて考察した。

## 2. 実験方法

MgO·C 混合物極は特級 MgO とピッチコークスを 1:0.5, 1:1, 1:2 にバインダーとして 13 wt% のピッチを混合し加圧成型後に、コークス中で焼成したものである。TiO<sub>2</sub>·C 混合物極も 1:1, 1:2, 1:3 に混合

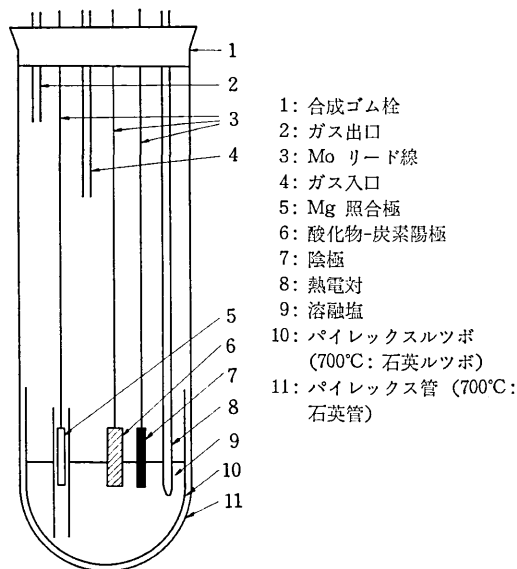


図1 分極測定用セル

し同様に処理した。

実験は図1に示した容器でおこなった。使用した浴はあらかじめ真空加熱脱水した LiCl-KCl および NaCl-KCl の等モル混合塩に 10 wt% の MgCl<sub>2</sub> を加えたもので、電解セル内においてまず融点以下の温度で減圧脱気を行なった後、塩素ガスを浴中に吹き込みながら所定の温度とし、さらにアルゴンガス吹き込みを行ない浴を精製した後に、電極を挿入して測定した。測定温度は 500°C および 700°C である。対極材料としてステンレスを、照合電極にはマグネシウムを使用した。

分極曲線の測定は電流規制法により行ない、陽極の電位はシンクロスコープ (岩崎通信機, SS-5003) を用いて、電流を通じた瞬間より照合電極に対し測定し、電流密度と電位の関係を求め、同時に定常法により同様に分極曲線を測定した。定常法とは電流を通じた 4 sec 後にインピーダンス変換器 (北斗電工, IMC-1) にて電位の定常値を読み取ったものである。

次に電位規制法により、定電位走査速度を 120 sec/V で繰り返し走査した。定電位装置にはポテンショスタット (北斗電工, PS-1000 A), 電位・電流の記録には XY レコーダ (松下通信工業, VR-631) を用いた。

## 3. 結果と考察

図2には定電流を流した瞬間からの電位の経時変化の

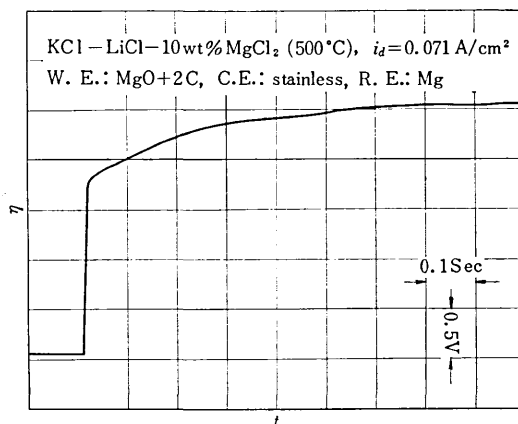


図2 電流規制法による過電圧-時間曲線

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

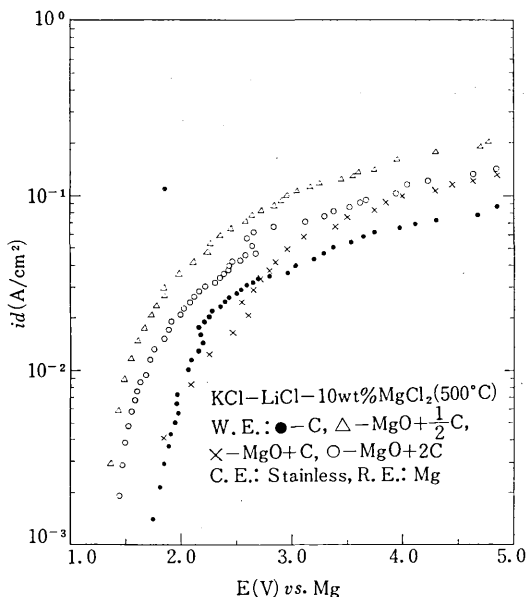


図 3 MgO·C 電極の電流規制によるアノード分極曲線 (1)

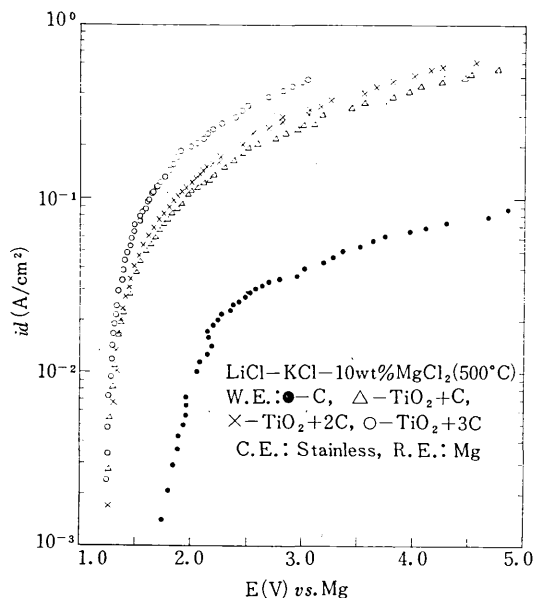


図 4 TiO₂·C 電極の電流規制法によるアノード分極曲線

一例を示したが、電位は急激に立上りやがて定常となる。図 3 および図 4 に 500°C で電流規制法にて測定した MgO·C 電極と TiO₂·C 電極の図 2 における波形の立上りに相当する変化を横軸に、電流密度を縦軸にとって示した<sup>4)</sup>。図 3 において曲線をいくつかの領域に分けることができるが、小電流密度側 (0.001-0.01 A/cm<sup>2</sup>) の垂直部分では浴への金属溶出が生起しており、この化学反応は一般に次式で示される。

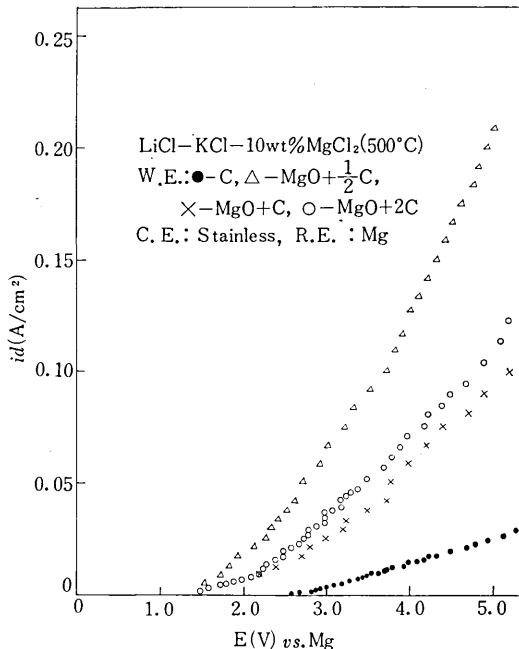
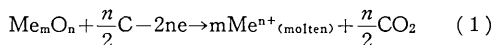


図 5 MgO·C 電極の定常法によるアノード分極曲線



あるいは



次の彎曲部より水平部にてはガスの発生が考えられ、また、塩素はさらに高電流密度側 (1 A/cm<sup>2</sup><) で発生すると推察できる。陽極としてピッチの 13 wt % 入った焼結 C 電極の分極曲線も示したが、電極面が溶解度の小さい物質ここでは塩素ガスで飽和し、これが固着して抵抗性の被膜を生じて、抵抗分極となっていると思われる。このことより酸化物を含む電極はより陽極反応が起こりやすいことがわかる。図 4 についても同様だが、過電圧の幅の狭いことから、TiO₂·C 電極の方が MgO·C 電極よりガス脱着あるいは化学反応が進行しやすいといえる。

図 5 は定常法による分極曲線の一例であるが、炭素極と酸化物・炭素混合物極の差が明瞭に出ている。

図 6 には MgO+2C 電極の分極曲線を 500°C と 700°C で測定した結果を示した。

MgO+2C 電極と TiO₂+3C 電極の電位規制法による電位と電流密度の関係を図 7 と図 8 にそれぞれ示した。図 7 において約 +2.0 V (vs. Mg) 付近からの電流の立上りは塩素の発生に至る段階で、その前の +1.6~1.9 V の限界電流 (電流密度約 0.03 A/cm<sup>2</sup>) では塩素はまだ発生しておらず、式 (1) あるいは (2) の金属の溶解反応が生起していると考えられ、Mg の溶出が生ずる

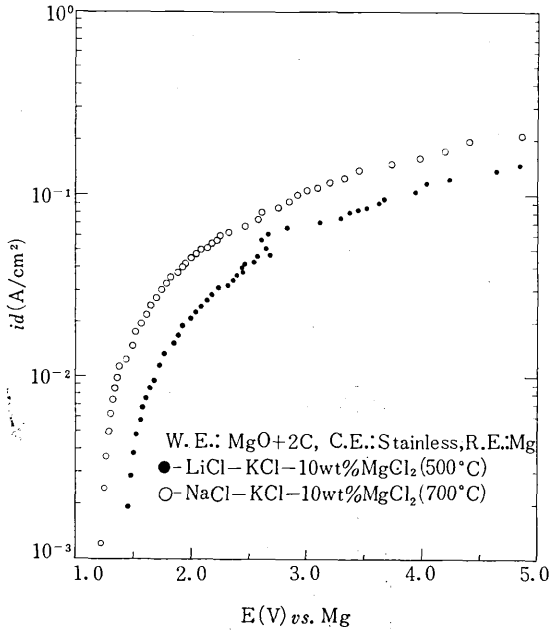


図6 MgO·C 電極の電流規制法によるアノード分極曲線(2)

段階であろう。TiO<sub>2</sub>·C 電極についても同様なことがい  
え、限界電流密度と炭素の混合量の関係は電流規制法と  
同じ傾向を示した。

以上酸化物・炭素混合物極の小電流密度におけるアノ  
ード挙動についていくらかの知見を得たが、金属の溶出  
と逐次的に発生するガスが CO<sub>2</sub> あるいは CO であるか  
現在実験中で有り、この考察は次報に譲ることとする。

(1971年1月18日受理)

文 献

1) 江上, 明石, 東京大学生産技術研究所報告, 19(6)(1970)  
2) M. V. Smirnov, S. F. Paluev, Transaction of the  
Institute of Electrochemistry No. 1 (Translated

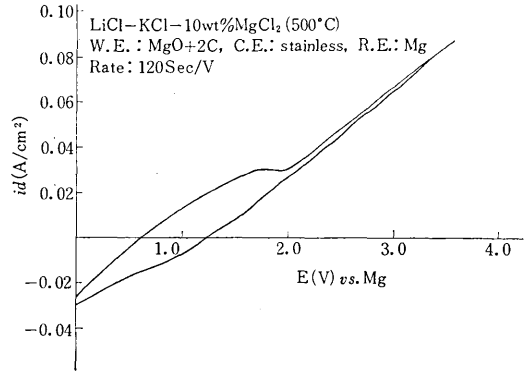


図7 MgO·C 電極の電位規制法によるアノード分極曲線

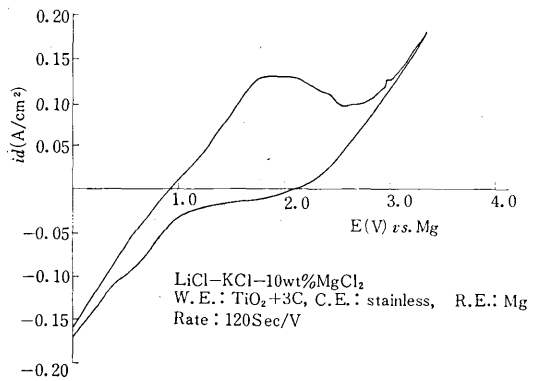


図8 TiO<sub>2</sub>·C 電極の電位規制法によるアノード分極曲線

from Russian), Consultant Bureau (1961) p. 27  
3) M. V. Smirnov, Yu. N. Krasnov, *ibid*, p. 31  
4) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, p. 413, Aca-  
demic Press, New York (1967)

