

ボロンの電解採取に関する二、三の実験 (III)

Some Investigation of the Electrolytic Bath for Boron Reduction (III)

—KF-KBF₄, KCl-KBF₄ 系の過電圧——The Overvoltages of KF-KBF₄, KCl-KBF₄ Electrolytes—

黄 仁 基*・小倉 正夫*・降旗 節夫*・明石 和夫*

Jen-chi HUANG, Masao OGURA, Setsuo FURIHATA and Kazuo AKASHI

1. 緒 言

過電圧の測定については多くの方法が提案されているが、そのうちもっともすぐれた方法と思われるのは電流遮断法による測定である¹⁾。水溶液における電極反応では適当な照合電極を選定すれば、ルジアン管を用いて正確に過電圧を測定することができる。溶融塩の場合も塩化物系については Ag-AgCl₂ 照合電極、塩素照合電極などがあり、水溶液での測定にくらべて種々困難な点はあるが可能である。しかし、フッ化物系では現在のところ適当な照合電極がなく、正確な測定が困難である。

本実験は陰・陽極以外に第三極(中性極)を浴に入れ仮の照合極として実験を行なった。このような極が測定時に分極しないという保証はないが、一応分極しないとして電解中この仮の照合極に対して陰・陽極の電位を分離して測定することができる²⁾。

電流遮断法は矩形波電流を電解槽に与えた後の、すなわち定電流を一定時間流した後の電位の経時変化を観測する方法である。矩形波電流に対応する電圧の波形は一

般に図1のようなになる。電流の急激な変化と同時に急激に変化する AB および DE の部分と、それに続き緩慢に変化する BC および EF の部分が存在する。これを二つの過電圧に分離し、AB と DE 部分に含まれる過電圧を急性過電圧、BC と EF に含まれる過電圧を緩慢過電圧とよぶ³⁾。ある一定電流密度 i に対する電解電圧はつぎの諸成分から成ると考えられる。

$$E_i^i = E^0 + \eta_{ai} + \eta_{ki} + \eta'_{ai} + \eta'_{ki} + Ri$$

ここで、 E_i^i : 電解電圧 E^0 : 理論分解電圧 η_{ai} : 急性陽極過電圧 η_{ki} : 急性陰極過電圧 η'_{ai} : 緩慢陽極過電圧 η'_{ki} : 緩慢陰極過電圧 Ri : 液抵抗、電極表面などによるオーム損

定電流遮断法は、このような過電圧の内容を分離して観測できる方法である。

ボロン電解採取浴の代表的なものについては、すでに報告した⁴⁾⁵⁾。本報では前報に続いて、これらの浴の電解により陰極にボロンが析出する過程における過電圧を定電流遮断法によって測定して比較検討を行なった結果について簡単に述べる。

2. 実験方法

電解装置(電解槽)は前報⁵⁾に述べたものほとんど同じである。比較的表面积の大きい黒鉛ルツボ(45mmφ)を仮の照合電極とし、陰極に1mmφ Mo 線、陽極に6mmφ の分光分析用高純度黒鉛棒を用いた。測定装置の主体は北斗電工(株)製の定電流電解装置と電流遮断装置である。矩形波パルスの周波数は500Hz、パルス幅は500μsec とし種々に電流密度を変えて測定を行なった。陰・陽極電圧の経時変化は岩崎通信機(株)のシンクロスコープ SS-5003 で追跡し、電圧の上昇時と下降時の変化にもとづいて過電圧を求めた。

電解浴は KBF₄ を支持塩の KF と KCl にそれぞれ 10 w/o ならびに 20 w/o に添加したもので、測定温度は KF-KBF₄ 系については 890°C、KCl-KBF₄ 系については 800°C である。

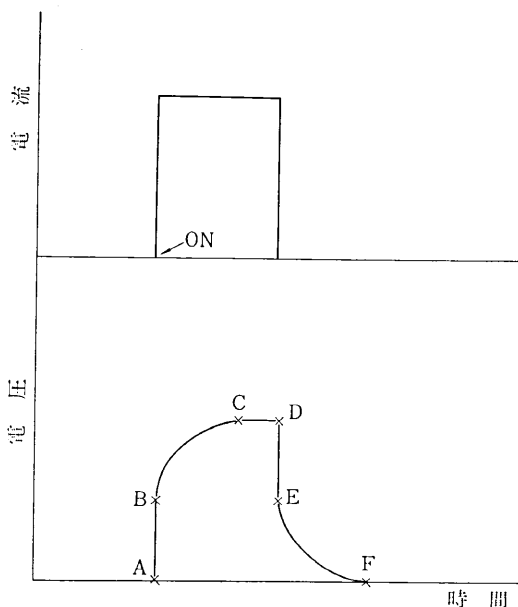


図1 矩形波電流に対応する電圧の波形

* 東京大学生産技術研究所 第4部

3. 実験結果と考察

KF-KBF₄ 系の過電圧測定の一例を写真1に示す。このような波形から得られた EF 部分の過電圧値と電流値(対数値)との関係を図2に示した。この結果からは明らかのように陽極過電圧は陰極過電圧よりはるかに大きい。すなわち全過電圧に対して陽極過電圧が支配的である。また陰極過電圧は濃度に無関係とみなせる。それに対し陽極過電圧は濃度が高いと過電圧が低くなる⁶⁾。同じ現象は KCl-KBF₄ 系でもみられる。陰極過電圧と陽極過電圧が直線的に変化するとみなせる部分を外挿して交差する点の電位を平衡電位(ε₀)とする、KF-KBF₄ の濃度による ε₀ の差は 10 mV 以下となっている。こういう現象も KCl-KBF₄ 系と同様である。陽極過電圧を高電流密度と低電流密度の二部分に分け、それぞれ直線

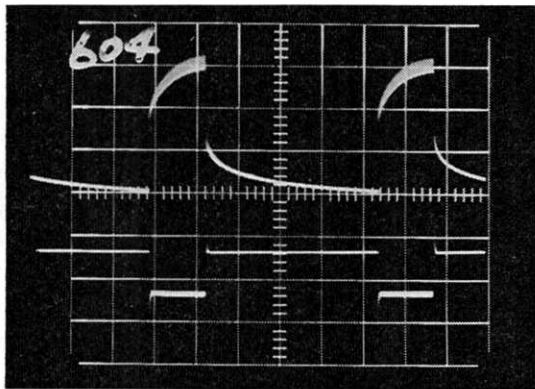


写真1 KF-10 w/o KBF₄ 系の過電圧測定例
(上: 陽極, 下: 陰極)

500 Hz, パルス幅 500 μsec, 縦軸 0.05 V/div., 横軸 0.5 msec/div.

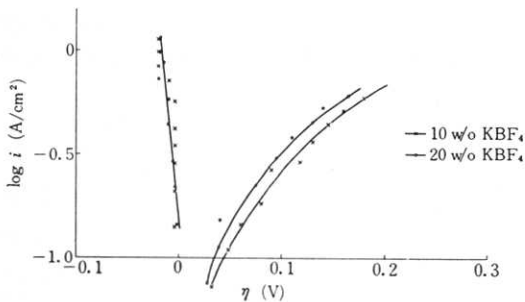


図2 KCl-KBF₄ 系の過電圧・電流曲線(890°C)

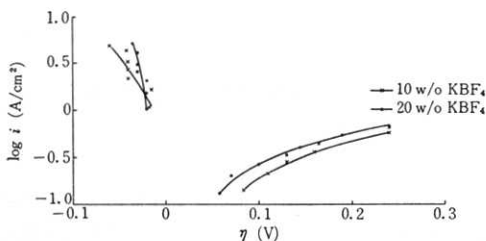
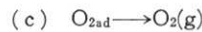
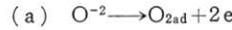


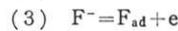
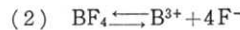
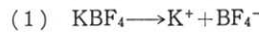
図3 KF-KBF₄ 系の過電圧・電流曲線(800°C)

と思われる部分の勾配を図から算出すると、高電流密度側では 0.185, 低電流密度側では 0.114 となる。図3は KCl-KBF₄ における過電圧と電流値の関係を示すもので、陰極過電圧はほぼ一つの直線上に乗ると見なしてよい。しかし、陽極過電圧・電流曲線の勾配は高、低電流密度ではそれぞれ 0.360 と 0.152 となる。このような勾配の値を、推定されるいくつかの電解機構から若干の仮定を置いて求められる理論的な勾配の値と比較し、一致する場合はあればそれをもっとも可能性の大きい電解機構とみなすことができる。たとえば、J. Thonstad⁷⁾ は Na₃AlF₆+Al₂O₃ の混合溶融塩(アルミニウム電解浴)の電解において、白金陽極の過電圧・電流曲線を求め低電流密度側と高電流密度側と異なる勾配を見出し、陽極における O⁻² の放電に対して



(ad は電極上への吸着を意味する)

の三つの律速段階があるものと考え、Vetter⁶⁾ による電荷移行支配の過電圧理論に従って、もっとも高電流密度では (b) の機構が低電流密度では (c) の機構が律速であることを見出した。本実験の場合



と仮定し、(3)、(4)、あるいは(5)が律速と考えて同様な取扱いができるが、その結果から求められる過電圧・電流曲線の勾配は実験結果とよい一致を示さない。

したがって別の機構、たとえば BF₄⁻ → BF_{3ad} + F_{ad} + e, BF₄⁻ + F_{ad} → BF_{3ad} + F_{2ad} + e, BF_{3ad} → BF₃(g)(浴に溶解), F_{2ad} → F₂(g), F_{ad} + Cl⁻ → Cl_{ad} + F⁻, Cl⁻ + Cl_{ad} → Cl_{2ad} が考えられるが、目下検討中で詳細は次報に譲る。なお陽極側での F⁻ あるいは Cl⁻ の放電による F₂ あるいは Cl₂ の生成実験からの電解機構の推定結果および黒鉛極にかわって白金陽極を用いた場合との比較も行ない、BF₄⁻ の放電機構との差を明らかにしたいと考えている。

(1971年11月11日受理)

文 献

- 1) G. Serravalle and B. Mazza: *Electrochimica Acta*, **8** (1963) 13.
- 2) 河村和孝, 明石和夫: 未発表.
- 3) 渡辺信淳, 吉沢四郎: *電気化学*, **32** (1964) 90.
- 4) 黄仁基, 明石和夫, 江上一郎: *生産研究*, **21** (1969) 71.
- 5) 黄仁基, 明石和夫, 江上一郎: *生産研究*, **22**(1970)442.
- 6) Klaus J. Vetter: *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York (1968), p. 433, p. 533.
- 7) J. Thonstad: *Electrochimica Acta*, **13** (1968) 449.