

回転リング・ディスク電極による $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{++}$ 系の研究

Investigation of $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{++}$ System with a Rotating Ring-Disk Electrode.

藤 嶋 昭*・池谷秀夫*・本多健一*

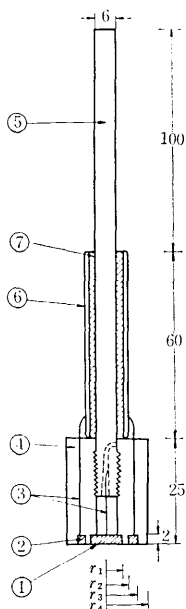
Akira FUJISHIMA, Hideo IKETANI and Kenichi HONDA

1. 緒 言

電解をおこなう時に電極表面で生成する物質を検出定量する方法として、近年回転リング・ディスク電極が重要視されてきている¹⁾。この方法は Frumkin ら²⁾によって始められ、酸素の電極還元機構の研究において中間体として生ずる過酸化水素の挙動をリング電極によって初めて知りえたなど多くの注目すべき結果³⁾を提出してきている。

本報ではディスク電極に銅が電析するとこれが溶液中の Cu^{++} と化学反応をして Cu^+ を生ずるという一種の均一化反応に対して、その反応の挙動を種々の条件のもとで測定し、中性電解液中ではその反応は Cu^{++} の電極表面への mass transfer が律速であることを明らかにした。

2. 実 験



1 白金ディスク, 2 白金リング, 3 白金線, 4 テフロン, 5 半鋼シャフト, 6 真鍮管, 7 アクリル管
 r_1 5.00, r_2 5.50, r_3 6.50, r_4 9.50

図1 電極の構造

電極の形状を図1に示す。旋盤加工したテフロンに、旋盤加工した白金のディスク電極、リング電極をうめ込み、各々の電極からは白金のリード線を出して、シャフト、管に接続した。ディスク電極は半径 5.00 mm, リング電極は内半径 5.50 mm, 外半径 6.50 mm であり、テフロンの半径は 9.50 mm である。シャフトとテフロンとは、ねじ切りによってつけ、シャフト2個所にベアリングを入れて回転させるが、偏心の無いように十分精度よく電極を作製することができた。

回転装置は試作のもので、最大 10,000 rpm まで出すことができる。回転数は渦電流式回転計によって常時読むことができる。

電解セルは中心部に飽和カロメル電極からのキャピラリーがあり、下方にはリング状の白金線の対極が二つあるものである。

ディスク電極、リング電極に対し、2台のポテンシostat (北斗電工製) によって各々独立の電位設定をおこなった。

電極の前処理としては、エメリーペーパーで電極表面

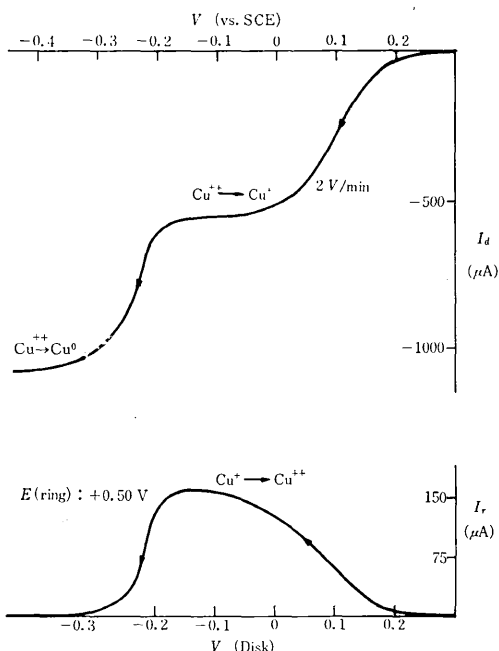


図2 10^{-3} M/l CuCl_2 in 0.5 M/l KCl における挙動, 2000rpm

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

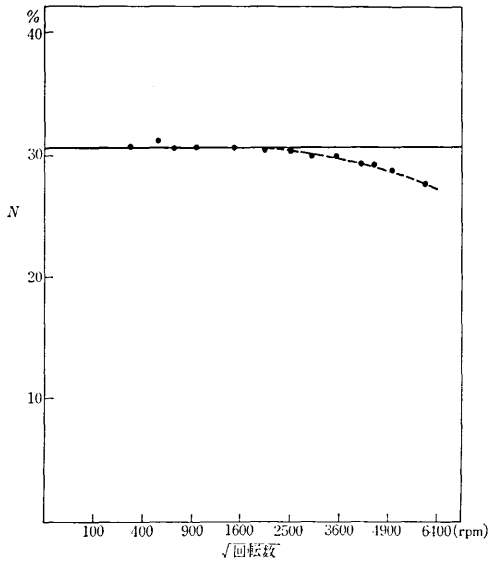


図3 種々の回転数における捕捉率 N .
実線は理論値 30.9%

が平らになるように研磨したのち、アルミナによってみがき、水洗いの後濃硝酸に数分間つけ、その後十分に水洗いして測定に用いた。電解液は 10^{-3} mol/l の CuCl_2 と 0.5 mol/l KCl からなる水溶液を主に用い、その他の場合には CuCl_2 濃度を変えたものを用いた。測定前に、電解液の除酸素を精製した窒素ガスによっておこなった。測定中空気中からの酸素を防ぐために回転装置を含めた全体をアクリル板からなる箱の中に入れ、窒素雰囲気にした。

3. 結果と考察

リング電極の電位を Cu^+ の酸化反応



の限界電流となる $+0.50$ V (vs. SCE) に設定しておき、 $2,000$ rpm の回転速度において、ディスク電極電位を $+0.30$ V からカソード方向に 2.0 V/min. でスイープした時のディスク電位—ディスク電流曲線およびディスク電位—リング電流曲線を図3に示す。ディスク電極ではまず



さらに -0.2 V 付近より第2 段階の2 電子還元反応



がおこる。リング電極ではディスク電極で Cu^+ が生ずると回転による対流によって運ばれてきて(1)の電極反応をおこすために電流が流れる。ディスクで(2)の反応がおこればリング電極には残余電流しか流れなくなる。

ディスク電流とリング電流との比は捕捉率 N として、Albery ら⁴⁾によって理論的に算出されている。

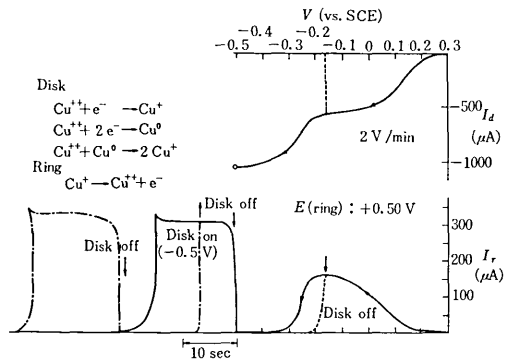


図4 Disk 電位設定を中止したのちの Ring 電流の挙動
 10^{-3} M/l CuCl_2 in 0.5 M/l KCl , $2,000$ rpm

$$N = -I_r / I_d \quad (4)$$

N はディスク電極とリング電極の相対的大きさの比によってのみ決まるもので、本研究で用いている電極では、 r_1 (ディスク半径) 5.00 , r_2 (リング内半径) 5.50 , r_3 (リング外半径) 6.50 (mm) であるから、これから $N = 0.309$ が求められる。一方実際にディスク電極が反応(2)の限界拡散電流となっている -0.15 V における電流とその時のリング電流との比を種々の回転速度でプロットしてみたところ図3が得られた。 $2,000$ rpm までは理論値と非常に良く一致している。 $2,500$ rpm 以上で理論値からずれることについては、主に2つの原因が考えられる。1つは高速になるといわれる mixing effect とよばれる電極表面での流れ方が、変化するためと考えられ、電極の外側に同じ面をもつカバーをつけることによって電極表面での流れを一樣にしようという mixing effect を防ぐ方法が回転ディスク電極⁵⁾において研究されているがここでも mixing effect が原因しているのかもしれない。もう1つの原因としてはレイノルズ数が $10^4 \sim 10^5$ になると電極表面近くが層流から乱流に変化する

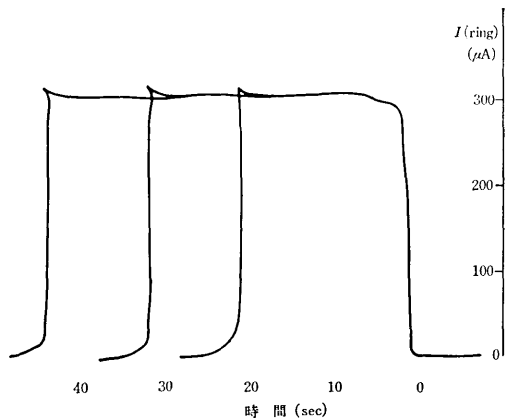


図5 Disk 電極に電析する Cu^0 の量を変えたのちの、Ring 電極における電流の挙動
 10^{-3} M/l CuCl_2 in 0.5 M/l KCl , $2,000$ rpm, $E(\text{ring}) 0.50$ V

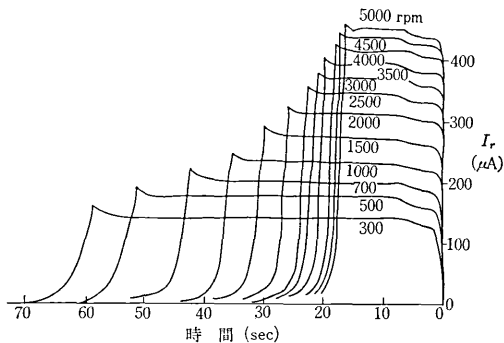


図6 Disk 電極に一定量の Cu⁰ を電析させたのちの Ring 電極における Cu⁺ の捕捉電流を種々の回転速度で測定 10⁻³ M/l CuCl₂ in 0.5 M/l KCl. E(ring) 0.50 V.

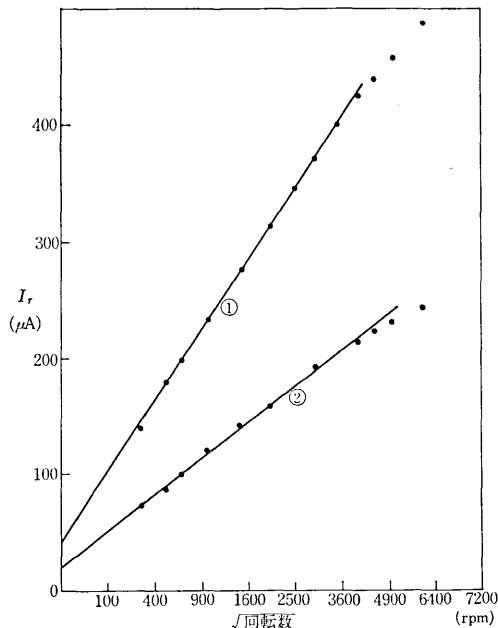


図7 ①: E(disk) - 0.15 V におけるリング電流と②: chemical stripping によるリング電流の比較 10⁻³ M/l CuCl₂ in 0.5 M/l KCl. E(ring): 0.50 V.

ためであると考えられる⁶⁾. レイノルズ数は

$$N_{Re} = \frac{r^2 \omega}{\nu} \quad (5)$$

ここで r は電極系全体の半径 (cm), ω は角速度 ($2\pi \times \text{rpm}$), ν は動粘性係数 (ポイズ) である. 本研究の電極では 2,500 rpm のとき $N_{Re} \approx 2 \times 10^4$ であり, 高速回転のときには乱流になっていることが十分考えられる. 以上 2 つの原因が考えられるがこのことに対する詳しい研究は現在進行中であるので後に報告したい.

ディスク電極が -0.50 V の時に, ディスク電位の設定を中止にすると, リング電流が急激に流れ出し, 一定の電流値をしばらく保ったのち, また急激に減少する現象がみられた(図4). 一点破線で示すように, リング電

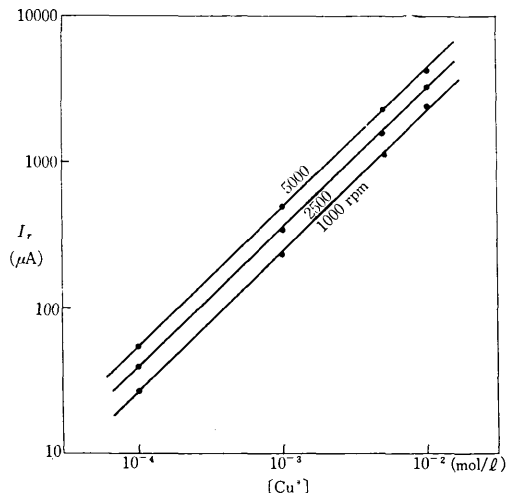


図8 Cu⁺⁺ 濃度とリング電流の関係

流が流れている時に, ディスク電極を -0.50 V に再び電位設定するとリング電流は急激に減少し, さらにしばらく後にディスク電位設定を中止するとリング電流が流れ, しばらく後に減少した. しかし点線で示すようにディスク電位設定を -0.15 V 付近で中止しても, リング電流は減少するのみであった.

このディスク電極の電位設定を中止にした後に生ずるリング電流の原因として, ディスク電極に Cu⁰ が電析していると溶液中の Cu⁺⁺ と一種の均一化反応



をおこして Cu⁺ が生ずるためと考えられる. なおディスク電位中止後のリング電流が流れている状態の時に再びディスク電位設定するとリング電流がほとんど流れなくなることは, (3)の電極反応速度が(6)の化学反応速度よりも非常に早いことを示している. 以後(6)による Cu⁺ のためのリング電流を chemical stripping 電流と呼ぶことにし, この電流についてさらに詳しく調べた.

ディスク電極の Cu⁰ 電析量を変えて, その後の chemical stripping 電流-時間曲線を測定すると図5に示すように, 電析 Cu⁰ 量が多いほど, リング電極での Cu⁺ の酸化に用する電気量は増大した.

ディスク電極に一定量の Cu⁰ を電析したのちの chemical stripping 電流-時間曲線を回転数を変えて測定したのが図6である. 電気量はほぼ等しいが, 回転速度が大きいくほど, リング電流は大きい. このことは回転速度が大きいくほどディスク電極表面への Cu⁺⁺ の輸送量は増大し, 境界層は薄くなり見かけ上 Cu⁺⁺ の濃度が増大するからであるが, 反応(6)の律速は Cu⁺ の mass transfer であることを示している.

反応(2)と反応(6)によって生ずる Cu⁺ 量は,

研 究 速 報

反応 (6) の反応速度が大きければ、同じ回転数において、後者は前者の 2 倍でなければならない。事実図 4 で $E(d) - 0.15V$ のときのリング電流と chemical stripping 電流とを比較するとこのことは証明されているが、さらに種々の回転数で調べたところ、図 7 に示すような関係を得た。②はどの回転数でも①の 2 倍である。

回転ディスク電極における限界電流に対する理論式が Levich⁷⁾によって提出されている。

$$I_L = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad (7)$$

ここでは①は $N \times I_d$ 、②では $N \times 2I_d$ であるので回転数の平方根に対し直線関係が見られるわけである。なお回転数の大きいときに直線からずれるのは図 3 で考察した N が変化するためであると考えられる。

電解液中の Cu^{++} 濃度を変えて、chemical stripping 電流を種々の回転速度で測定した。図 8 に $\log [Cu^{++}]$ 対 $\log i_{c.s.}$ を示す。良い直線性が各回転数で認められる。

以上の事実から、ディスク電極に Cu^0 が電析すると反応 (6) による溶解反応がおこって Cu^+ を生じ、中性電解液中ではこの反応は (2) の電極反応よりは遅いが

Cu^{++} の電極への補給速度よりも非常に早く、しかも平衡定数はかなり大きいことがわかった。だから反応 (6) の律速は Cu^{++} の mass transfer であると考えられる。
(第 15 回ポーラログラフ討論会 (1969 年 10 月仙台), で発表)

(1970 年 2 月 24 日受理)

文 献

- 1) 藤永太郎, 化学 23, 259 (1968).
- 2) A.N. Frumkin, L.N. Nekrasov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 126, 115 (1959).
- 3) A.N. Frumkin, L.N. Lekrasov, B. Levich, Ju. Ivanov, J. Electroanal. Chem., 1, 84 (1959), L.N. Nekrasov, L. Müller, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 149, 1107 (1963) など.
- 4) W. J. Albery, S. Bruckenstein, Trans. Faraday Soc., 62, 1920 (1966).
- 5) K. F. Blurton, A. C. Riddiford, J. Electroanal. Chem. 10, 457 (1965).
- 6) R.N. Adams, Electrochemistry at solid electrodes, Marcel Dekker Inc. (1969) p. 91.
- 7) V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Printice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.

次 号 予 告 (6 月 号)

研 究 解 説

耐震工学 30 年の歩み	岡 本 舜 三
リプログラフィーと理論	野 崎 弘
トポロジカル イメージ サイエンス	飯 田 武 揚
最近の感光材料	本 多 健 一

研 究 速 報

高真空中における二硫化モリブデンの摩擦の研究	松永 正久, 内山 吉隆
—第 7 報 試料脱ガスの効果—	
混合イオン交換セルローズ薄層クロマトグラフィによる無機イオンの分離	山辺 武郎, 石井 進吾, 高井 信治
FLUCTUATIONS OF RESPONSE SPECTRA —PART 4—	Nobuyuki SHIMIZU
放射線リレーに関する研究 I	斉藤 秀雄, 佐藤 乙丸, 加藤 正夫
—移動する放射線源検出について—	
気相成長した鉄双結晶の走査電顕観察	石 田 洋 一
超音波線引きに関する基礎的研究 I	藤森 聰雄, 山本 昌考, 山田 嘉昭, 鳥飼 安生

研 究 室 紹 介

中村研究室	中 村 亦 夫
-------------	---------