Na₂O-B₂O₃ 系ガラス融液中における種々のイオン電極 反応のポテンシャルスイープ法による研究

高橋 克明・三浦 嘉也

(岡山大学 工学部 工業化学科)

28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃ 融液中における Cd, Zn, Tl など単一原子価イオン及び Fe, Mn, As などレドックスイオンの白金電極における還元反応を三角波掃引ポテンシャルスイープ法で調べた。単一原子価イオンはほとんどの場合金属状態まで可逆的に還元された。レドックスイオンは高価数のイオン状態から段階的に還元を受けることが分った。Sn⁴⁺/Sn²⁺ 系では吸着による前置ピークが観察された。電極反応が可逆なものについては半波電位を求め、950°~790°C の温度範囲で電気化学列を作成した。Kühl らの結果との比較では、Cr, Mn 及び Ce イオンの間で酸化力はともに Cr⁶⁺/Cr³⁺ > Mn³⁺/Mn²⁺ > Ce⁴⁺/Ce³⁺ の順であったが、As と Sb イオンの順位には逆転が見られた。電気化学列では、酸化力は Sb⁵⁺/Sb³⁺ > As⁵⁺/As³⁺ であり、これは Baak らのこれらの系の自由エネルギーの密閉系における測定結果を支持した。電気化学列より算出した異なるレドックス対間の反応の平衡定数のうち、Cr-Fe, Mn-As 及び Cr-As 系については、Paul らの分光学的手法による結果と反応の進行方向に一致が見られた。Mn-Ce 系の平衡定数は大略一致した。

(1980 年 3 月 14 日受付)

Voltammetric Analysis for Electrochemical Reactions of Various Ions in Molten Sodium Borate

Katsuaki TAKAHASHI and Yoshinari MIURA

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University)
(3-1-1, Tsushima, Okayama-shi 700)

The cathodic reactions of simple ions such as Cd²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ and redox ions such as Fe³⁺/Fe²⁺, Cr⁶⁺/Cr³⁺ and As⁵⁺/As³⁺ in molten sodium borate (28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃) were investigated by potential sweep voltammetry with platinum electrodes. The electrolytic currents were measured when linearly changing potentials were applied to the electrodes. Potential sweep rates were selected between 10 and 0.02 V/s. The electrode reactions and reversible electrode potentials of various ions were determined by analysis of the peak potential and the peak current in the current-potential curve at 950°, 900°, 850° and 790°C.

Cadmium, zinc and nickel ions at lower temperature were reduced reversibly to metallic state with 2-electrons process without deposition on the electrode. On the other hand, lead and thallium ions were reduced reversibly to metallic state and deposited on the electrode. The latter results agree with the fact that these metals are preferentially adsorbed on platinum electrode by Faradaic adsorption process in acidic aqueous solution.

Such redox ions as Fe³⁺/Fe²⁺, Cu²⁺/Cu⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺ and As⁵⁺/As³⁺ were reduced stepwisely. In the cases of former two ions, 1-electron steps were followed by the second reduction steps of 2-electrons or 1-electron, respectively, while in the cases of latter two ions 2-electrons steps were followed by the second 3-electrons steps. Chromium, cerium and manganese which are expected to be reduced stepwisely, showed only one reduction step, respectively, because the second step became obscure by disturbance of the large residual current of the base glass. The reduction of tin ions shows the first step caused by adsorption phenomenon and is followed by the second step caused by the reduction of Sn⁴⁺ to Sn²⁺. On many ions the results obtained by potential sweep method were almost compatible with the previous studies by chronopotentiometry¹⁾. Potential sweep method was found to be more suitable

than chronopotentiometry in terms of detailed study on the electrode reaction.

On the basis of these results, electrochemical series were established. For example, at 950°C the order of increase of oxidizing power was $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} \approx \text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+} > \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ > \text{As}^{5+}/\text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+}/\text{Sb} > \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} > \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} > \text{Tl}^+/\text{Tl} > \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} > \text{Fe}^2+/\text{Fe}$. The order of increase of oxidizing power among Cr, Mn and Ce ions coincided with the result by Kühl et al.¹⁰⁾, but the order between $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ and $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ was reverse. The electrochemical series supports the results of measurement on the free energies of antimony and arsenic oxides in molten glass by Baak and Hornyak.¹²⁾

Some equilibrium constants K between different redox pairs were calculated from the electrochemical series. The K value between iron and cerium ions approximately coincided with the value obtained by chemical analysis¹¹⁾. In comparison with the results on mutual interaction of different redox pairs obtained from optical absorption measurement and chemical analysis¹³⁾, the reactions were shown to proceed toward the same directions in the cases of chromium-iron, manganese-arsenic and chromium-arsenic. In the case of chromium-cerium, however, the reverse direction of reaction was obtained. On manganese-cerium the K values obtained by these two different methods roughly agreed.

[Received March 14, 1980]

Key-words : Molten sodium borate, Electrochemical technique, Potential sweep method, Electrode reaction of metal ions, Electrochemical series, Redox equilibrium

1. 緒 言

ガラス中に含まれるイオン間の酸化還元反応は、ガラスの着色、コロイド生成、フォトクロミックガラスの増感等の現象のみならず溶融・清澄などガラスの製造過程においても重要な因子である。また、珪瑯及びセラミックコーティングにおいては、金属とガラス中に含まれるイオンとの酸化還元反応が釉薬の密着性に大きな影響を及ぼす。更に、ガラスの通電溶融における電極の消耗・ガラスの汚染も電極とガラス中のイオンとの酸化還元反応としては握できる。上記のようなイオン間又は金属-イオン間の反応を予測する最良の方法の一つは単一原子価イオンについては金属/イオンの電極電位を、レドックスイオンについては高価数イオン/低価数イオンの酸化還元電位を測定し、得られる電位を大小の順に並べた、いわゆる電気化学列を作ることである。電気化学列を利用することによって任意の2種のイオン間の反応の進行方向が予測できるとともに反応の平衡定数を算出することが可能となる。

このような観点に立ち著者らは、前報¹⁾で電気化学的手法の一つであるクロノポテンシオメトリーを用いて $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液における Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} イオン等の単一原子価イオン及び $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 等のレドックスイオンの電極反応を決定するとともに得られた電気化学列及び異種のレドックス対間の平衡定数について若干の考察を加えた。しかし、クロノポテンシオメトリーではS字型の電位-時間曲線を解析せねばならず、半波電位がかなり負な物質では残余電流の影響を受けやすくなるため変曲点の決定が困難となる。それゆえ、電極反応を決定できるイオン種は限定される。このような場合、電極反応の決定にはポテンシャルスイープ法が優れていると考えられる。クロノポテンシオメトリーでの

S字型曲線は、この手法ではピークを持つ曲線となり、解析は容易となる。更に、電位走査速度を広範囲に変化させることが可能なため、電極反応について、更に詳しい知見を得ることができる。

本報ではガラスの組成を前報と同じく $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) に固定し、前報で測定対象としたイオン種について再測定を試みるとともに、クロノポテンシオメトリーでは測定困難であったイオンについて、790°~950°Cの温度範囲で、三角波掃引ポテンシャルスイープ法で調べたものである。種々の電位走査速度のもとで電流-電位関係の測定を行い、電極反応形式を決定するとともに、電極反応の可逆なものについては半波電位を求め、種々の温度における白金酸素電極基準の電気化学列を決定した。更に異種イオン間の平衡定数の算出を行い、従来得られた結果及び他の研究者の結果との比較検討を試みた。

2. ポテンシャルスイープ法の概略

ポテンシャルスイープ法は、電極電位を時間の関数として変化させたとき、電極間に流れる電流を測定する方法である。電位走査の仕方には種々あるが、最も広く用いられているのは、電位を時間に対して直線的に変化させる直線掃引 (linear sweep) 法であり、その理論的解析は既に多くの研究者によって行われている^{2), 3)}。大過剰の支持電解質を含む電解系において、電極反応関与物質 Ox, Red が前報¹⁾で詳しく述べた諸条件 (1) 溶液は静止していること、(2) Ox 及び Red は半無限平面拡散で移動すること) を満足している場合、電位 E_i を E を初期電位として、(1) 式のごとく直線的に負電位方向に走査 (カソード走査) させると、 $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ なる還元反応の進行に伴って、一般にはある電位で電流が

極大を示す電流-電位曲線が得られる。

$$E = E_i - vt \quad (1)$$

ここで、 E_i ：初期電位

v ：電位走査速度（カソード走査で正，アノード走査で負とする）

t ：電解開始からの経過時間

この電流極大現象は定性的には次のように説明できる。電解の初期には Ox の電極表面濃度は、その沖合濃度に等しい。電位を負に走査していくと、ある電位から Ox の還元速度が増加し、還元電流は増加していくことになる。しかし、還元の進行に伴って、電極近傍の Ox は消費され、それは溶液沖合から拡散によって補給されることになるが、電位走査速度が大きな場合、拡散の遅れによって単位時間に電極表面に到達する Ox の量は徐々に減少する。したがって、電流は極大に達した後、減少していくことになる。ピーク電流から定量を、またピーク電位から定性を行うことができる。

ピークの大きさ、ピークの位置及びその v への依存性は、電極での還元反応 $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ の形式に依存している。以下にそれらの特徴的関係のみを記述する^{*)}。

2.1 Ox, Red がともに可溶性 (soluble) 物質で電極反応が可逆^{*)}の場合

ピーク電流 i_p 及びピーク電圧 E_p はそれぞれ (2)、(3) 式で与えられる。

$$i_p = 0.447 n F A C^0 D_0^{1/2} \left(\frac{n F}{R T} v \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$E_p = E_{1/2} - 1.11 \frac{R T}{n F} \quad (3)$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{f_O D_R^{1/2}}{f_R D_O^{1/2}} \quad (4)$$

ここで、 A ：電極表面積、 C^0 ：Ox の沖合濃度、 D_0 、 D_R ：それぞれ Ox, Red の拡散係数、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 $E_{1/2}$ ：半波電位 ($\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ に固有な特異電位)、 E^0 ： $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ の標準電位、 f_O, f_R ：それぞれ Ox, Red の活量係数

またピーク電流 i_p の半分の値 $i_p/2$ を与える電位 $E_{p/2}$ と E_p の間には (5)、(6) 式の関係がある。

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{R T}{n F} \quad (5)$$

$$\Delta E = E_{p/2} - E_p = 2.20 \frac{R T}{n F} \quad (6)$$

2.2 Ox, Red はともに可溶性物質であるが電極反応が非可逆の場合^{*)}

i_p 、 E_p 、 ΔE はそれぞれ (7)～(9) 式で表される。

$$i_p = 0.496 n F A C^0 D_0^{1/2} \left(\frac{\alpha n F}{R T} v \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$E_p = \frac{R T}{\alpha n F} \left(-0.78 + \ln \frac{K_f^0 f_O}{D_0^{1/2}} - \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha n F}{R T} v \right) \quad (8)$$

$$\Delta E = E_{p/2} - E_p = 1.85 \frac{R T}{\alpha n F} \quad (9)$$

電極反応の可逆性・非可逆性は電位走査速度 v によって異なる場合があり、 v が大きい場合に非可逆であったものが、 v を小さくすると可逆系になる場合が多い。また、可逆・非可逆は電極反応の速度と拡散による物質の補給、逸散の速さの相対関係によって決まる要素でもあるため、温度によって変化する可能性もある。

2.3 電解生成物 Red が電極上に活量 1 で可逆的に析出する場合

i_p 、 E_p はそれぞれ (10)、(11) 式で与えられる。

$$i_p = 0.609 n F A C^0 D_0^{1/2} \left(\frac{n F}{R T} v \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$E_p = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln f_O C^0 - 0.854 \frac{R T}{n F} \quad (11)$$

また、

$$E_{p/2} = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln f_O C^0 - 0.0815 \frac{R T}{n F} \quad (12)$$

$$\Delta E = E_{p/2} - E_p = 0.7725 \frac{R T}{n F} \quad (13)$$

2.4 電極反応関与物質が電極に吸着される場合

電極反応関与物質が電極に吸着されると、電極表面濃度は沖合濃度よりも高くなるため、電解電流の増加をもたらす。また、吸着の相互作用エネルギーが関与するため、拡散によるピーク電位と異なった電位でピークが生じることも起こり得る。この問題は Wopschall ら^{*)}によって、定量的に取り扱われている。次のような吸着過程を含む還元反応を考える。

ただし、 $(\text{Ox})_{\text{sol}}$ 及び $(\text{Red})_{\text{sol}}$ はそれぞれ溶液中の Ox, Red を、 $(\text{Ox})_{\text{ads}}$ 及び $(\text{Red})_{\text{ads}}$ はそれぞれ電極に吸着した Ox, Red を示す。

Ox の強い吸着がある場合、Ox は吸着によって安定化されるので Ox の拡散に基づく還元ピークよりも負電位に吸着によるピークが現れる。この場合、ピーク電流は v に比例する。また Ox が弱く吸着している場合には、拡散に基づく還元ピークと分離したピークとしては観察されないが、ピーク電流は大きくなり i_p は $v^{1/2}$ に対して比例関係を示さなくなる。一方、Red の強い吸着があると Red が吸着により安定化するため、Ox がより還元を受けやすくなり、通常の拡散ピークより正電位側にピークが現れる。また Red の弱い吸着の場合は、Ox のそれと同様の現象を示す。

さて、最初カソード走査 $E = E_i - vt$ を行い、時間 t が $t = \lambda$ の時点で走査を折り返し、正側へ向かう走査 (ア

1 前報^{)}でも触れたが、電極反応の素過程のうち、電荷移行反応の速度が大きい系であることを意味し、拡散過程が電極反応の律速段階となっている場合である。

*2 電極反応の素過程のうち電荷移行反応が物質移動過程に比べ遅く、律速段階となっている系を意味する。

ノード走査) $E = E_1 - 2v\lambda + vt$ を行った場合も、還元ピークに対応したアノードピークが現れる。それぞれのピーク電位及びピーク電流の間には種々の定量関係が存在する。しかし、アノードピークは折り返し電位 E_1 の影響を受けやすく、正確な定量関係は E_1 が十分負電位側にある場合に限られる²⁾。本研究で用いた $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス融液では、後述するように残余電流はかなり大きく、 E_1 を大きくすることはガラスの電気分解を促進するなど不都合が生じる。そこで、本実験では還元ピークが得られたならば、すぐに電位走査を逆転させた。それゆえ、アノード走査によるピークは定量関係には利用できず、可逆・非可逆の補助的判定材料としてのみ利用するにとどめた。

3. 実験

3.1 試料の調製

溶媒として用いる基礎ガラスの組成は前報^{1), 4)}と同じく、 $28.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) に固定した。その理由は前回のクロノポテンシオメトリーによる結果と今回のポテンシャルスイープ法での結果との比較検討が可能であることとクロノポテンシオメトリーでの結果を更に、発展に継続できる可能性があることと配慮したことによる。電極反応物質としては、前回測定対象としたもの (CdCO_3 , NiO , PbO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO 及び SnO_2) 以外に ZnO , Ti_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 及び MnO_2 を選んだ。濃度はイオン種によって異なるが、 $0.4 \sim 1.6$ mol% の範囲で適宜選定した。また、Fe, Cr, As などレドックスイオンについてはレドックス平衡を達成させるため、 950°C に約 12 時間保持したものを測定に供した。

3.2 実験方法

電解槽及び電極系は前報⁴⁾と同様であり、電解槽は白金のつば、熔融ガラス及び 3 本の白金電極で構成されている。作用電極及び参照電極には $0.4\text{ mm}\phi$ の白金線を用い、補助電極には白金板を用いた。

ファンクションジェネレーター (北斗電工製 HB 107 A 型) で発生させた $10 \sim 0.02\text{ V/s}$ の範囲の電位走査速度の単一三角波をポテンシオスタット (北斗電工製 HA 101 型) に加え、作用電極の電位を規制する。その際の作用電極と補助電極の間を流れる電解電流と白金参照電極基準の電位の関係を、電位走査速度が 1 V/s 以下の場合には、X-Y レコーダー (理研電子製 F-42 CP) によって、また電位走査速度が 2 V/s 以上の場合には、X-Y オシロスコープ (松下電子工業製 VP 542 A) によって記録した。測定は $950^\circ, 900^\circ, 850^\circ, 790^\circ\text{C}$ の 4 点で行った。

4. 実験結果

4.1 支持電解質 $28.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3\text{B}_2\text{O}_3$ の電流-電位

曲線

まず、溶媒として用いた $28.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3\text{B}_2\text{O}_3$ についてポテンシャルスイープ法による電流-電位関係を調べてみた。図 1 は、 950°C で得られたカソード走査の電流-電位曲線である (カソード電流を負、アノード電流を正で表示する。以下の図においても同様)。カソード走査の初期においては、残余電流は余り大きくなく、 1 mA/cm^2 以内の値であるが、約 -0.7 V より負になると急激に大きくなり始め、例えば 1 V/s の電位走査速度の場合、 -1.0 V で 15 mA/cm^2 、 -1.2 V では 60 mA/cm^2 となり、支持電解質の分解、この場合は前報⁴⁾で述べたように Na^+ イオンの還元析出反応が急速に起こり始めることを示している。一方、 -1.0 V で走査を折り返した復路においては、 $-0.8 \sim -0.9\text{ V}$ 付近に電解生成物の酸化によるブロードなアノードピークが観察される。

この支持電解質に微量の金属イオンを加えた場合金属イオンの還元によるピークが比較的アノード電位寄りに観察される場合には、支持電解質の残余電流が小さい領域に相当するので、明りょうなピークとなることが期待できる。しかし金属イオンの還元が約 -0.7 V より負な領域で起こる場合には残余電流の影響が無視できなくなり、ピークは不明りょうとなる場合が多かった。このような場合には、相応する電位走査速度での残余電流の値を考慮に入れ、電解電流を補正することも適宜試みた。

4.2 クロノポテンシオメトリーで測定対象としたイオン種の電極反応及び両手法の比較

この項では前報¹⁾のクロノポテンシオメトリーで測定対象としたイオンについて、ポテンシャルスイープ法で

Fig. 1. Cathodic current-potential curves of supporting electrolyte, $28.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3\text{B}_2\text{O}_3$ at various potential sweep rates at 950°C .

も測定を行い更に詳しい考察を加えるとともに、両手法で得られた電極反応機構について比較検討した結果を述べる。

4.2.1 カドミウム

28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃ ガラスに CdCO₃ を 0.504 mol% 加えた場合の 850°C における電流-電位曲線を図 2 に示す。-0.82 V 付近に明りような電流ピークをもつ電流-電位曲線が得られる。ピーク電位 E_p は電位走査速度によってほとんど変化しない。このことは 2.1 節から明らかなように、Cd²⁺ イオンの電極反応が可逆であることを示している。また、-1.0 V で走査を折り返し、アノード走査を行った場合にも、-0.65 V 付近に電解生成物の再酸化による明りようなピークが現れており、可逆系であることを裏付ける。表 1 に、各温度における E_p 、半ピーク電位 $E_{p/2}$ 、 $E_{p/2}-E_p$ 及び (6)、(13) 式より算

Fig. 2. Cathodic current-potential curves for Cd²⁺ ions in 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃ at various potential sweep rates at 850°C. Concentration of Cd²⁺ ions : 0.504 mol%

Table 1. Cathodic peak potential E_p , half-peak potential $E_{p/2}$ and number of electrons involved in the electrode process n calculated from Eqs. (6) and (13) for Cd²⁺ ions in 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃ at various potential sweep rates v .

temperature	sweep rate, v (V/sec)	E_p (V)	$E_{p/2}$ (V)	$E_{p/2}-E_p$ (V)	n value from eq. (6)	n value from eq. (13)
950°C	1	-0.817	-0.666	0.151	1.54	0.54
	0.4	-0.805	-0.673	0.132	1.76	0.62
	0.1	-0.793	-0.668	0.125	1.85	0.65
	0.06	-0.793	-0.668	0.125	1.85	0.65
	0.02	-0.793	-0.668	0.125	1.85	0.65
900	1	-0.823	-0.687	0.142	1.57	0.55
	0.4	-0.816	-0.693	0.123	1.81	0.63
	0.1	-0.810	-0.691	0.119	1.87	0.66
	0.06	-0.807	-0.699	0.108	2.06	0.72
	0.02	-0.807	-0.697	0.110	2.02	0.71
850	1	-0.825	-0.699	0.126	1.69	0.59
	0.4	-0.820	-0.708	0.112	1.90	0.67
	0.1	-0.822	-0.707	0.115	1.85	0.65
	0.06	-0.822	-0.706	0.116	1.84	0.64
	0.02	-0.820	-0.705	0.115	1.85	0.65

出した電荷移行数 n の値を示す。950° 及び 900°C では、 v が大きい領域で、 E_p は v の増加とともに負に移行しており、幾分非可逆の因子が混入していることを示すが、0.1 V/s よりも遅い領域では、 E_p は v に依存せずほぼ一定となり、可逆系となる。一方、電極反応関与物質がともに可溶であるとの仮定で得られた (6) 式から算出した n の値は、いずれの温度でも 1.5~2.05 の値が得られ、特に v が遅い場合にはほぼ整数としての 2 と見なし得る 1.85~2.05 が得られた。しかし、電解生成物が可逆的に電極に析出する場合の理論式 (13) では、 n は 0.5~0.7 の値となり、反応式を割り当てることは困難である。以上の結果より、Cd²⁺ イオンは、Cd²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Cd(soluble) なる 2 電子還元電極反応を行うものと思われる。Cd²⁺ イオンは金属状態まで還元されるが、白金電極上には析出しない。これはクロノポテンシヨメトリーによる結果^{*)}とも一致している。

可逆領域での E_p から、(3) 式を用いて算出した半波電位 $E_{1/2}$ は、950°, 900°, 850° 及び 790°C で、それぞれ -0.730, -0.745, -0.760 及び -0.764 V であった。なお半波電位を、電流がピーク電流の半分のときの電位 $E_{p/2}$ を用いる (5) 式より算出した場合も、(3) 式より算出した値と誤差内で一致すると結果を得た。それゆえ、 E_p の決定が困難な電流-電位曲線に対しては、(5) 式より半波電位を算出しても差し支えないと考えられる。

一方、クロノポテンシヨメトリーで得られた四分波電位 $E_{7/4}$ (ポテンシャルスイープ法での半波電位と理論的に等しい) は、950° 及び 790°C で、それぞれ -0.74 及び -0.76 V であり^{*)}、ポテンシャルスイープ法の相応する温度での値とほとんど等しく、両手法には互換性があることが分った。また、ピーク電流密度の電位走査速度の平方根に対するプロットは、(2) 式から予想されるように、良好な直線性を示した。このことは、Cd²⁺ イオンの電極への拡散過程が全電極反応の律速段階であることを意味している。

4.2.2 銅

銅イオンを 0.943 mol% 含むガラスについて得られた電流-電位曲線の一例を図 3 に示す。2 段階の還元波が得られ、-0.2 V から -0.35 V にかけてのプラトー気味な段波は -0.6 V 付近でのピークへとつながっていく。初段波は電位走査速度が大きい場合でもピークとはならないので解

3 可溶(soluble)という言葉は、本来、電極反応生成物もイオン状態であり溶液に溶解するか、又は金属状態まで還元されても例えば、水銀電極を用いた場合のようにアマルガムを作り水銀中に溶解することを意味する。固体電極を用いた本実験で、2.1 節の取り扱いが可能であることは、生成した金属カドミウムが金属霧^{)}又はコロイドとしてガラス融液中に溶解しているものと考えられる。

Fig. 3. Cathodic current-potential curves for copper ions in 28.7 Na₂O-71.3 B₂O₃ at 950°C. Concentration of copper ions : 0.943 mol%

析に困難を伴うがプラトーの midpoint をピーク電位とみなし解析を行った場合、可逆性が見いだされるとともに、(6)式から n として 1.04~1.12 程度のほぼ 1 とみなせる値が得られた。

一方、2段目のピークは図3から明らかなように、電位走査速度が遅くなるにしたがって正電位側に移る。また走査を折り返した場合には、プラトーに対応するピークのみが現れており、2段目の還元ピークに相当するアノードピークは観察されていないので、この反応は非可逆系である。

次に、反応をより明確にするために定電位電解を試みた。図3において、プラトーを示す電位のほぼ中間の電

位、-0.3 V 及び大略ピーク電位に相当する -0.62 V にそれぞれ電位を保持し、いずれの場合にも約 1 C の電気量を通電した場合^{*4}、-0.3 V 保持では、白金電極表面は通電前後で何ら変化が認められなかった。しかし -0.62 V 保持では、通電後の白金電極表面は金属光沢を失っており、析出物の存在が認められた。原子吸光分析の結果、析出物は銅と確認された。

この定電位電解の結果を援用すれば、銅イオンの電流-電位曲線の最初のプラトーは Cu^{2+} イオンの Cu^+ への還元反応、 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ を割り付けることが妥当である。一方、ホウ酸塩ガラス中では銅イオンの不均化反応、 $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$ は起こらない⁶⁾こと、更に Cu^{2+} 及び Cu^+ イオンの還元反応の内、 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の電極電位が一番正電位であることを考慮に入れ、反応の自由エネルギー変化 (ΔF) と電極電位 (E) の相関関係 ($\Delta F = -nFE$) を利用した簡単な計算を行うことにより、 $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ の順で電極電位はより負な値になるとの結果が得られる。図3におけるプラトーより負な電位では Cu^{2+} イオンは $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ 反応で消費されてしまっているのので第2ピークは Cu^{2+} イオンの Cu への還元反応ではなく、 Cu^+ イオンの還元反応、 $\text{Cu}^+ + e \xrightarrow{\text{irreversible}} \text{Cu (deposit)}$ に相当しているものと考えられる。

4.2.3 スズ

スズイオンを 0.436 mol% 含むガラスの 790°C における電流-電位曲線の一例を図4に示す。図(a)は 1 V/s で電位走査を行ったものである。-0.3 V 付近にブロー

Fig. 4. Cathodic current-potential curves for tin ions in 28.7 Na₂O-71.3 B₂O₃ at 790°C. Concentration of tin ions : 0.436 mol%
(a) : Current-potential curve at 1 V/s
(b) : Peak 1 at -0.3 V
(c) : Peak 2 at -0.6 V

*4 ファラデーの法則が 100% の効率で成立するとした場合 1 C の通電により 1 電子反応及び 2 電子反応でそれぞれ 0.66 mg 及び 0.33 mg の金属銅が析出すると試算できる。電極表面積が 0.165 cm² の場合、それぞれ約 5 及び 2.5 μm の厚さで白金電極上に析出したことになる。

ドな還元ピーク（ピーク 1 と呼ぶ）が観察されるとともに、 -0.6 V 付近に明りょうな第 2 ピーク（ピーク 2 と呼ぶ）が現れる。ピーク 1 は図 (b) に拡大して示すように、そのピーク電位は v に依存せず一定値を示すが、ピーク電流値は v によって大きく変化している。ピーク電流密度の v 及び $\sqrt{v}$ に対するプロットを試みたところ、 $\sqrt{v}$ に対しては曲線となったが、 v に対してはかなりよい直線性を示した。このことはこのピークが 2.4 節で述べたように、吸着過程を含む電極反応に対応していることを示している。しかも、主ピークよりも正電位側に位置しているため、電解生成物の強い吸着によるピークであることが分る。また、この吸着現象は温度が上昇するほど減少した。

一方、 -0.6 V 付近のピーク 2 については、(c) に拡大して示すように、10 から 0.4 V/s までの電位走査速度では波形はほぼ相似したものとなり、またその E_p は v に無関係に一定であり、可逆な系であることを示す結果が得られた。(6) 式より得られる n の値はこの電位走査速度範囲では 2 とみなし得る $1.8\sim 2.1$ の間の値が得られた。これは Sn^{4+} の可逆的 2 電子還元によるピークと思われる。しかしながら、 v が 0.4 V/s 以下では、このピークは正電位側に移っていくとともにピークの形状がより急峻になり、更に -0.67 V 付近に新たにブロードなピークが現れ始める。この現象は以下に述べるように、速い電位走査速度では電極反応速度が遅いためほとんど追従できなかった異なった電極反応が、走査速度の低速度化に従って顕在化し、電流値に寄与してくるためと説明することができる。ピークの形状の急峻化から電荷移行数が多い電極反応、 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}$ が想定され、 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ と競合しているものと考えられる。また、低速度電位走査で現れる -0.67 V 付近のブロードなピークは、 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}$ なる非可逆電極反応によるものと思われる。以上の結果の内、吸着現象に関してはクロノポテンシオメトリーでの結果⁹⁾とほぼ一致している。ピークに関してはポテンシャルスイープ法によってより詳しい考察が可能となった。

4.2.4 ニッケル、鉛、鉄、クロム、セリウム

上記のイオン種についてはクロノポテンシオメトリーによる結果との互換性が認められる場合が多かったので、ここでは結果の要約と主な相違点についてのみ記述する。

Ni^{2+} イオンの白金電極上での還元反応は、ほぼ 850°C を境にして、それ以上では、 $\text{Ni}^{2+} + 2e \xrightarrow[\text{(irreversible)}]{d \approx 0.6} \text{Ni}$ (soluble)、 850°C 以下では、 $\text{Ni}^{2+} + 2e \xrightarrow[\text{(reversible)}]{} \text{Ni}$ (soluble) と決定された。この結果は大部分の点でクロノポテンシオメトリーによる結果と一致しているが、以前の研究では 950°C でも電極反応は可逆であった。しかし今回の 950°C での挙動は非可逆の因子が混入している。

可逆性は電荷移動過程と拡散など他の過程との相対的速度に依存したものである⁷⁾。それゆえ、注目している電極反応に固有な性質ではなく、実験条件によって異なる場合が多いが、 Ni^{2+} イオンの場合、電極反応機構の詳細な研究に対して、より適しているポテンシャルスイープ法による結果の方が信頼できるものと考えられる。なお、高温では非可逆であるが、低温になるほど可逆系に移っているが、これはイオンの拡散係数の温度依存性が電極反応速度のそれより大きいいため、高温では電荷移動過程が律速段階になったとも考えられる。

鉛イオンの場合、 $1\sim 0.1\text{ V/s}$ の範囲の比較的速い電位走査速度では非可逆系の挙動を示し、 0.1 V/s 以下の電位走査速度では電極反応は可逆系へと移るとの結果を得た。可逆な領域で(6)式からは n として $4.8\sim 5.3$ と 5 に近い値が、一方、(13)式からは $1.7\sim 1.9$ とほぼ 2 に近い値が得られた。鉛イオンに対し 5 電子反応は不自然なので電解生成物が析出する反応式、 $\text{Pb}^{2+} + 2e \xrightleftharpoons[\text{(reversible)}]{} \text{Pb}$ (deposit) を割り当てるのが妥当であろう。非可逆域 ($v > 0.1\text{ V/s}$) での電極反応としては、可逆域での類推から Pb の非可逆的析出反応、 $\text{Pb}^{2+} + 2e \xrightarrow[\text{(irreversible)}]{} \text{Pb}$ (deposit) を割り当てた。鉛の析出反応に対する結果は、クロノポテンシオメトリーの結果とほぼ一致しているが、前報では低温域で可逆領域を見いだすことができなかった¹⁾。ポテンシャルスイープ法でそれが可能となったのは、電位走査速度を広範に変化させることが可能ためであろう。さて、他の金属に比べ鉛が析出しやすいのは、水溶液系で Pb^{2+} イオンが Pd 及び Pt 電極に対し著しい吸着能を示し、Faraday 吸着により Pb 金属被膜として析出しやすいという事実⁸⁾と一致しており、白金と析出した鉛との親和力が大きいことを意味している。

鉄イオンは 2 段階の還元反応を示し、第 1 段階還元反応は $\text{Fe}^{3+} + e \xrightleftharpoons[\text{(reversible)}]{} \text{Fe}^{2+}$ なる可逆反応に相当すること、及び第 2 段階は初段階で生成した Fe^{2+} イオンが Fe まで還元される反応に相当することが分った。

クロムイオンの場合クロノポテンシオメトリーでは不明りょうながら 2 段階の波が観察されたが、ポテンシャルスイープ法では正電位に近い領域で一つの還元ピークが現れた。しかし、スパン電圧を 1.8 V まで広げた場合でも、解析対象となるような明りょうな別のピークは現れなかった。このピークは $\text{Cr}^{6+} + 3e \xrightleftharpoons[\text{(reversible)}]{} \text{Cr}^{3+}$ なる 3 電子可逆反応に対応しているとの結果を得た。

セリウムイオンの場合もかなり正電位に近い領域で一つの還元ピークのみが観察され、 $\text{Ce}^{4+} + e \xrightleftharpoons[\text{(reversible)}]{} \text{Ce}^{3+}$ なる可逆 1 電子反応を割り当てることが可能であった。鉄及びセリウムイオンの解析結果はクロノポテンシオメトリーの結果とほぼ一致した。

なお、それぞれのイオンの半波電位の値は後述の表3に一括して示した。

4.3 新たに測定対象としたイオンの電極反応

この項では新たに測定を行った亜鉛、タリウム、アンチモン、ヒ素及びマンガンイオンの電流-電位曲線の解析結果について述べる。

4.3.1 亜鉛

図5に950°Cでの亜鉛イオン(濃度:0.804 mol%)の電流-電位曲線の一例を示す。-1.0 V付近にショルダー状の電流の停滞が観察される。これは母体ガラスのみの電流-電位曲線には現れないものであり、亜鉛イオンの関与したものと思わせるが、かなり負電位領域での反応であるため、残余電流の影響を顕著に受けているものと思われる。各電位での残余電流の値を考慮に入れ、亜鉛イオンのみの電解電流を求めると、ショルダーは微小ながらピークとなった。そのピーク電位は v に無関係であり、反応は可逆系と見なせた。この関係は950°C以外の他の温度でも見いだされた。また、反応の電子数は(6)式より、 $n=1.9\sim 2.1$ の値が得られた。それゆえ、亜鉛イオンの電極反応は $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ (soluble) と考えられる。

4.3.2 タリウム

図6に示す電流-電位曲線のようにタリウムイオン(濃度:0.733 mol%)の電極反応は Zn^{2+} イオンより更に負電位領域(-1.1~-1.2 V)で起こるため Zn^{2+} イオン同様、ショルダーになった。残余電流を考慮に入れ、タリウムイオンの真の電解電流を求め解析を行ったところ、 E_p は表2に示すように、 v が0.1 V/s以下では走査速度に無関係に一定値を示し、可逆系と見なせた。一方、反応の電子数 n は表2に示すように、(6)式の析出物が可逆の式では $n=2.4\sim 2.7$ と不合理な値が得られるが、可逆析出の(13)式を用いると、 v が0.1 V/s以下ではほぼ1に近い値が得られた。それゆえ、電極反

応として、 $v > 0.1 \text{ V/s}$ で $\text{Tl}^+ + e \xrightarrow{\text{(irreversible)}} \text{Tl (deposit)}$ 、 $v \leq 0.1 \text{ V/s}$ のとき、 $\text{Tl}^+ + e \xrightleftharpoons{\text{(reversible)}} \text{Tl (deposit)}$ を割り当てた。Tlが白金電極上に他の金属より析出しやすいのは鉛と同様、Tlが水溶液系でPd及びPt電極に対し吸着能が大きく、被膜として析出しやすいという事実⁹⁾と一致している。

4.3.3 アンチモン

アンチモンはガラス中で Sb^{5+} 及び Sb^{3+} イオンとして存在している。アンチモンイオン(濃度:0.750 mol%)に対して得られた電流-電位曲線には図7に示すようにカソード及びアノード走査とも二つのピークが現れ、2段の反応が起こることを示している。-0.2 V付近の還元ピークは電位走査速度が0.4 V/s以下では可逆であり、(6)式から得られる n は1.8~2.0であった。それゆえ、初段波は次の反応に対応している。 $v \leq 0.4 \text{ V/s}$ で、

Fig. 6. Cathodic current-potential curves for Tl^+ ions in $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ at 900°C . Concentration of Tl^+ ions: 0.733 mol%

Fig. 5. Cathodic current-potential curves for Zn^{2+} ions in $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ at 950°C . Concentration of Zn^{2+} ions: 0.804 mol%

Table 2. Cathodic peak potential E_p and number of electrons involved in the electrode process n calculated from Eqs. (6) and (13) for Tl^+ ions in $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ at various potential sweep rates v .

temperature (°C)	sweep rate, v (V/sec)	E_p (V)	n value from eq. (6)	n value from eq. (13)
950	1	1.16	1.8	0.63
	0.4	1.13	2.3	0.82
	0.1	1.12	2.4	0.83
	0.06	1.11	2.7	0.95
	0.02	1.11	2.8	0.97
900	1	1.17	1.6	0.55
	0.4	1.14	1.9	0.67
	0.1	1.11	2.3	0.80
	0.06	1.10	2.5	0.87
	0.02	1.10	2.5	0.87
790	1	1.11	1.7	0.59
	0.4	1.11	1.7	0.59
	0.1	1.05	2.7	1.0
	0.06	1.05	2.7	1.0
	0.02	1.05	2.7	1.0

Fig. 7. Cathodic current-potential curves for antimony ions in 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃ at 790°C. Concentration of antimony ions : 0.750 mol%

$\text{Sb}^{5+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$, -0.52 V 付近の第2ピークも $v \leq 0.4 \text{ V/s}$ では可逆であり、同様の解析より n として $2.7 \sim 2.9$ が得られ、このピークは Sb^{3+} イオンの金属までの還元反応、 $\text{Sb}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Sb (soluble)}$ に対応していると結論した。他の温度でも上記の2段階反応が起こることを確かめた。

4.3.4 ヒ素

ヒ素もアンチモンと同じくガラス中で As^{5+} 及び As^{3+} イオンとして存在する。しかし、得られた電流-電位曲線は図8に示すように、アンチモンのそれとはかなり異なっている。還元方向の電位走査で -0.5 V 付近にプラトーが現れ、次いで、第1段波にピークを持つ第2波へとつながっていく。アンチモンでは二つのピークは 0.3 V 程度分離していたため、各々明りょうなピークとして分離できたが、ヒ素の場合には 80 mV 程度しか離れておらず、そのため第1段波はピークとならず、つぶれてプラトー状となるのであろう。プラトーの midpoint をピーク電位とみなして波形解析を行ったところ、 n の値として $1.9 \sim 2.1$ が得られるとともに、 E_p は v に無関係であり、可逆系とみなせた。それゆえ、初段波は次の反

Fig. 8. Cathodic current-potential curves for arsenic ions in 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃ at 900°C. Concentration of arsenic ions : 1.00 mol%

応に対応しているものと思われる。

なお、この反応の半波電位は、ピーク電位の決定にあいまいさがあるため、ピーク電流の半分のときの電位 $E_{p/2}$ を用いた (5) 式により決定した。結果は後述の表3に示す。

一方、第2ピークに関しては、その E_p は v が小さくなるにしたがって正方向に移り、非可逆系の挙動となるが、 0.1 V/s より低速度の電位走査では E_p は一定値となり、可逆系となった。また、第2波の可逆領域に対して得られる n の値は (6) 式では $4.8 \sim 5.1$ の範囲の値となったが、第2の反応に5電子反応を割り付けることは不合理である。一方、(13) 式より得られる n の値は $1.7 \sim 1.8$ となり、予想される $\text{As}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{As}$ なる3電子反応よりかなり小さい。ヒ素は白金と合金を作りやすく、合金中のヒ素の活量は1よりかなり小さくなるものと思われる。そのため、電解生成物が活量1で析出するとして得た (13) 式から大きくずれるものと考えられる。

4.3.5 マンガン

マンガンイオンはガラス中では2価と3価の状態で共存している。Paul ら⁹⁾はアルカリホウ酸塩ガラス中での $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$ の平衡関係を調べている。彼らの結果を援用すると $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ における、例えば 900°C での $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 比は 0.16 となり、 Mn^{2+} の比率が大きい。 MnO_2 を $1.63 \text{ mol}\%$ 含む $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ ガラスを 950°C に約 12 時間保持し、レドックス平衡を達成させた試料について、得られた電流-電位曲線の一例を図9に示す。カソード走査の場合 -0.15 V 付近にブロードなピークが観察されるとともに、更に -0.85 V 付近に微弱ながらショルダー状波形が現れており、マ

Fig. 9. Cathodic current-potential curves for manganese ions in 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃ at 850°C. Concentration of manganese ions : 1.63 mol%

ンガンイオンが段階的に還元反応を受けることを示唆している。いずれのピークも可逆的挙動を示しており、(6)式から算出した第2ピークの電荷移行数はほぼ2であった。それゆえ第2ピークには Mn^{2+} イオンの可逆2電子還元反応、 $\text{Mn}^{2+} + 2e \xrightleftharpoons{\text{(reversible)}} \text{Mn (soluble)}$ を割り当てることができる。一方、第1ピークについて(6)式から算出した n の値は1.4~1.5となり、予想される1電子反応とは一致しない。第1ピークの形状は、本来は例えば図2の Cd^{2+} イオンの還元ピークのごとく、徐々に電流の増加を伴いながらピークに至る曲線となるはずである。しかし、ピークの位置が白金の電位 (0 V) に近いので、正電位側に現れるはずである裾野部分が測定不能となり、0 V で急激な立ち上がりとなり、曲線がひずむ結果、 n の値が予想値とずれるものと考えられる。このことは前述の銅イオンの第1ピーク (図3) にも当てはまる現象であろう。以上のことを考慮に入ると第1ピークには Mn^{3+} イオンの可逆1電子還元反応、 $\text{Mn}^{3+} + e \xrightleftharpoons{\text{(reversible)}} \text{Mn}^{2+}$ を割り当てても差し支えないものと考えられる。

5. $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ 融液中での電気化学列及びレドックス対間の平衡定数に関する考察

単一原子価イオン及びレドックスイオンの $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ 融液中での電極反応のうち、反応形式が明確でしかも可逆なものについて、 950°C 、 900°C 、 850°C 及び 790°C で算出された半波電位 $E_{1/2}$ を負の値の大きい順に並べた、いわゆる電気化学列を表3に示す。ここで、電極に析出する反応式を示すものについては(11)式において $f_0=1$ 、 C^0 : イオンの沖合濃度、を代入して算出した値である。電極電位が負で大きな値ほど、還元作用

Table 3. Half wave potentials $E_{1/2}$ of the reductions of various metal ions in $28.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{ B}_2\text{O}_3$ at 950°C , 900°C , 850°C and 790°C .

electrode reaction	half wave potential $E_{1/2}$ (V) (vs. Pt electrode)			
	950°C	900°C	850°C	790°C
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	—	—	—	—
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-1.23	-1.22	-1.25	-1.25
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.94	-0.93	-0.93	-0.93
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.86	-0.86	-0.88	-0.84
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	—	—	-0.82	-0.80
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.74	-0.75	-0.77	-0.76
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	—	—	-0.72	-0.73
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.63	-0.64	-0.65	-0.66
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0.52	-0.52	-0.54	-0.56
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0.51	-0.52	-0.54	-0.56
$\text{Sb}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Sb}$	-0.48	-0.48	-0.49	-0.50
$\text{As}^{5+} + 2e \rightleftharpoons \text{As}^{3+}$	-0.35	-0.38	-0.41	-0.46
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	-0.17	-0.17	-0.18	-0.19
$\text{Co}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$	-0.14	-0.14	-0.14	-0.15
$\text{Sb}^{5+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$	-0.12	-0.16	-0.20	-0.24
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	-0.12	-0.13	-0.14	-0.15
$\text{Cr}^{6+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	-0.08	-0.09	-0.10	-0.10

が大きいことを意味している。 Na^+ イオンの還元反応は溶媒としてのものであるため、その電位を正確に定めることはできないが、最も後放電物質であるので最上段に書いた。 950°C での電気化学列の順序は他の温度でもほぼ保たれているが、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の電位が 850° 及び 790°C では $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ の電位より正側に移っている。電極電位は温度上昇にしたがって正電位側に移るものが多いが、現状では参照電極として用いた白金電極の電位の温度依存性が不明であるので、この傾向を説明することは困難であり、また異なった温度で電位を比較することは意味を持たない。なお、クロノポテンシオメトリーで得られた 790°C における電気化学列¹⁾との比較においては、ほとんどのイオンについて電極電位は 50 mV の誤差内で大略一致した。しかし、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ については今回の測定値が 80 mV 正電位の値となり、不一致は大きいがポテンシャルスイープ法による測定値の方がより信頼できる値であると考えている。

さて、2種又はそれ以上のイオンが混在し、原子価変化を起こす酸化還元平衡は着色ガラスの製造において重要であるので従来よりよく研究されている。Kühl ら¹⁰⁾ は2種のレドックス対を含む急冷ガラスの分光学的研究より、酸化物の酸化力の大きさを表4(a)のごとく内部酸素圧 (inner oxygen pressure) で表示した。内部酸素圧の大きな酸化物ほど、酸化力が大きいことを意味する。一方、 $T_{\text{ress}}^{11)}$ は純粋な酸化物の標準自由エネルギー ΔG° を用い、比較的低温で酸化物の ΔG° の温度変化 ($\Delta G^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2}$, ここで p_{O_2} は酸化物の酸素解離圧) を求め、表4(b)の結果を得ている。表4(a)及び(b)において、マンガンを除けば順位は一致している。マンガンの順位の不一致に対して T_{ress} は Mn_2O_3 より高位の酸化物 Mn_2O_7 の存在の可能性を示唆しているが、常温での純粋な酸化物の ΔG° を高温でのガラス系にも適用している点、その結論には疑問が残る⁹⁾。表3より、クロム、マンガン及びセリウムにおける酸化力の差異は

Table 4. Redox oxides in order of their oxidation potential. (a): From Kühl et al.¹⁰⁾, (b): From Tress¹¹⁾

わずかであるが $\text{Cr}^{6+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$ の順で小さくなっており, Kühl らの観察結果と一致している. さて, 表 3 の電気化学列と表 4 との結果における不一致はヒ素とアンチモンの順位について見いだされる. 電気化学列では Sb^{5+} は As^{5+} より酸化力が大きい. しかし, Kühl ら及び Tress の結果ではいずれも As^{5+} の酸化力が Sb^{5+} より大きくなっている. この不一致の説明に対し, Baak らの結果¹²⁾ を引用してみる. Baak らはケイ酸塩ガラス中での $\text{SbO}_{1.5}(\text{gl}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbO}_{2.5}(\text{gl})$ 及び $\text{AsO}_{1.5}(\text{gl}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AsO}_{2.5}(\text{gl})$ (ここで (gl) はガラス中を意味する) の自由エネルギーを密閉系で実測し, ヒ素の方がアンチモン系より酸素解離圧-温度ダイアグラムの下方に位置する結果を得ている. その理由として, 彼らは As_2O_3 の沸点 (457°C) が Sb_2O_3 のそれ (1425°C) と比較して著しく低いから, Kühl らの開放系での観察では As^{3+} の逸散により, $\text{Sb}^{5+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + \text{As}^{5+}$ は見掛け上, 左方に進むのであろうと説明している. Tress のダイアグラムとの相異は現時点では不明であるが, 純物質とガラス中ではヒ素又はアンチモンは存在状態が変化している可能性も否定できない.

さて, 標準電極電位がそれぞれ E°_1 及び E°_2 である 2 種のレドックス対, $R_1^{(m+n)+}/R_1^{m+}$ 及び $R_2^{(x+y)+}/R_2^{x+}$ が共存している場合, 平衡反応, $yR_1^{(m+n)+} + nR_2^{x+} \rightleftharpoons yR_1^{m+} + nR_2^{(x+y)+}$ の平衡定数 K は (17) 式で関係付けることができる¹⁾.

$$\ln K = \frac{nyF}{RT} \Delta E \quad (17)$$

(ただし, $y=n$ のとき $\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta E$)

ここで, F : ファラデー定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, $\Delta E = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2$

半波電位 $E_{1/2}$ は (4) 式から明らかなように, $f_o \approx f_R$ 及び $D_o \approx D_R$ の場合, E° にほぼ等しい. レドックスイオンの場合この条件が満足される可能性は大きく, $E_{1/2} \approx E^{\circ}$ と仮定できると思われる. また, Pb^{2+} , Tl^{+} のように還元析出するイオンについての表 3 の電極電位は (11) 式から E° を用いて算出した E_p のものであるから表 3 の電極電位を用いてガラス中における種々の組み合わせのレドックス対間の平衡定数を算出することができる. 表 5 に 950° , 900° , 850° 及び 790°C での平衡定数の計算結果の一例を示す. このうち Ce-Fe 系 790°C での値 93 は急冷試料の化学分析法で得られた値¹⁾, 86~105 とよく一致していると言え, 平衡定数の電気化学的決定法の有効性の一つの傍証となろう.

さて, Paul ら¹³⁾ はアルカリケイ酸塩, ホウ酸塩 2 成分ガラス中で, Cr-Fe, Mn-As, Cr-As, Mn-Ce 等 2 種のレドックス対を反応させた場合の平衡関係を調べている. 化学分析及び比色分析により各イオンの濃度を求め, レドックス対の組み合わせによっては平衡定数を算

Table 5. Some examples of equilibrium constants K in mutual interactions of different redox pairs in molten $28.7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{B}_2\text{O}_3$ at 950° , 900° , 850° and 790°C .

reaction	equilibrium constant, K			
	950°C	900°C	850°C	790°C
$2\text{Ce}^{4+} + \text{Sb}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{Sb}^{5+}$	0.62	1.3	2.9	7.8
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$	1.0	0.92	0.94	1.0
$\text{Mn}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$	1.3	1.2	1.1	1.0
$\text{Sb}^{5+} + 2\text{Cu}^{+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 2\text{Cu}^{2+}$	2.8	1.5	0.73	0.32
$\text{Cr}^{6+} + 3\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Ce}^{4+}$	4.9	4.3	4.3	4.0
$2\text{Cr}^{6+} + 3\text{Sb}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Sb}^{5+}$	5.8	42	9.5×10^2	7.4×10^3
$\text{As}^{5+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$	24	17	17	9.5
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Fe}^{3+}$	26	31	41	59
$2\text{Cu}^{2+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{+} + \text{As}^{5+}$	28	61	1.0×10^2	3.6×10^2
$\text{As}^{5+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+}$	34	15	16	9.7
$\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	35	43	60	93
$2\text{Ce}^{4+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{As}^{5+}$	49	1.2×10^2	2.2×10^2	8.9×10^2
$2\text{Mn}^{3+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + \text{As}^{5+}$	77	1.6×10^2	2.5×10^2	8.9×10^2
$\text{Sb}^{5+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + \text{As}^{5+}$	79	89	75	1.1×10^2
$2\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{+} + \text{Sn}^{4+}$	6.6×10^2	1.0×10^3	1.8×10^3	3.4×10^3
$\text{Sb}^{5+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$	1.9×10^3	1.5×10^3	1.3×10^3	1.1×10^3
$\text{Sb}^{5+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+}$	2.0×10^3	1.4×10^3	1.2×10^3	1.1×10^3
$\text{Cr}^{6+} + 3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+}$	2.1×10^5	3.3×10^5	9.2×10^5	3.2×10^6
$2\text{Cr}^{6+} + 3\text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{As}^{5+}$	2.8×10^6	3.0×10^7	2.0×10^8	1.1×10^{10}
$2\text{Cr}^{6+} + 3\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Sn}^{4+}$	3.8×10^{10}	1.3×10^{11}	1.0×10^{12}	9.4×10^{12}

出している. 以下に表 5 の該当する組み合わせとの比較検討を試みる.

(1) Cr-Fe 系: Paul らは $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{SiO}_2$ ガラスでは Fe^{2+} イオンと Cr^{6+} イオンは共存しておらず, Fe^{2+} イオン又は Cr^{6+} イオンのいずれかが検出されたと報告している. これは $\text{Cr}^{6+} + 3 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Fe}^{3+}$ の反応は右方向に偏っていることを意味している. 本実験におけるこの反応の平衡定数は 950°C で 2.1×10^6 であり, 平衡はほとんど右方向に偏っており, Paul らの傾向と一致している.

(2) Mn-As 系: Paul らは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$, 1000°C で平衡関係を調べ, ヒ素イオンを含まない場合の $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ の平衡値が 0.11 であったものが, ヒ素イオンとの共存後は $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} = 0.02$ に減少したと報告している. これは $2 \text{Mn}^{3+} + \text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + \text{As}^{5+}$ は右に偏っていることを意味しており, 本実験における傾向と一致している.

(3) Cr-As 系: Paul らは $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{SiO}_2$, 1400°C で $2 \text{Cr}^{6+} + 3 \text{As}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{As}^{5+}$ の平衡定数として $1.1 \times 10^4 \sim 10.7 \times 10^4$ を得ている. 本実験の $28.7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 71.3 \text{B}_2\text{O}_3$, 950°C での平衡定数は 2.8×10^6 であり, ガラスの組成は異なるが, 反応は大きく右偏している.

(4) Mn-Ce 系: Paul らは $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$ での $\text{Mn}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$ の平衡を調べた. 例えば $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$, 1000°C で平衡定数として $2.05 \sim 2.13$ という小さな値を得ている. 本実験での値も 1 よりわずかに大きい程度であり, 反応は右偏傾向にあるものの, 4 種のイオンが共存し得る系であり, Paul らの結果と大略一致しているといえる.

(5) Cr-Ce 系: Khl らの表 4 (a) では, Cr^{6+} イオンは Ce^{3+} イオンを酸化する. しかし, Paul らはアルカリケイ酸塩とアルカリホウ酸塩では逆の平衡関係を得ている. まず $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{SiO}_2$ 中, 1400°C において, $\text{Cr}^{6+} + 3\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Ce}^{4+}$ の平衡定数として $2.7 \times 10^2 \sim 9.1 \times 10^2$ を得ている. 一方, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 中, 1000°C で平衡定数として, $1.4 \times 10^{-4} \sim 9.1 \times 10^{-5}$ を得, 上記反応が左方すなわちセリウムが酸化剤として作用する方向に進行するという結果を得ている. 本研究では, 平衡定数として, 950°C で 4.9 とわずかながら反応は右方向に偏っているとの結果を得た. これは Paul らの結果と全く逆である. この不一致の原因については今後更に検討を加える必要があるが, Paul らの結果は急冷試料についての値であり, 冷却中に存在比率が変化する可能性も否定できない.

以上, 本研究で得られた電気化学列及びそれに基づいて算出された平衡定数について, 従来の研究結果との主として定性的な比較を試みた. 酸化還元平衡に関する定量的知見を得る最良の方法は, 本研究のごとく “in situ” の状態でイオンの標準電位を決定し, 種々のレドックス対の平衡定数を算出する方法であると考えられるが, 工業的応用を考えるに当たっては, 実用組成のガラス系を含む種々のガラス融液について測定を行う必要がある.

6. 総 括

アルカリホウ酸塩ガラスの一例として $28.7\text{Na}_2\text{O}\cdot 71.3\text{B}_2\text{O}_3$ 融液における, Cd, Ni, Zn など単一原子価イオン及び Fe, Cr, As などレドックスイオンの白金電極における電極反応を三角波掃引ポテンシャルスイープ法で調べた. 種々の電位走査速度のもとで電流-電位曲線の測定を行い, 電極反応を決定した. Cd^{2+} , Zn^{2+} 及び低温度での Ni^{2+} イオンは可逆的 2 電子還元反応を受け, 金属状態まで還元されるが白金電極には析出しない. 一方, Pb^{2+} 及び Tl^+ は電位走査速度が小さい範囲で可逆的に還元を受け, 白金電極上に析出した. この現象はこれらの金属が水溶液中で白金上にファラデー吸着しやすいことに対応している. レドックスイオンのうち, Fe, Cu, Sb 及び As イオンは二つの還元ピークを持ち, 高価数のイオン状態から段階的に還元を受けることが分った. Cr, Ce 及び Mn イオンも段階的に還元を受けるはずであるが, 一つのピークのみが観察された. 第 2 ピークは負電位側に位置しているため残余電流の妨害で観察されないものと考えた. Sn イオンの還元波には反応生成物の吸着による前置ピークが観察された. また, 低電位走査速度で主ピークは分裂した. クロノポテ

ンシヨメトリーで得た結果との比較より, 多くのイオンについて両手法の互換性が見いだされたとともに, ポテンシャルスイープ法では電極反応機構を更に詳しく調べることができることが分った.

電極反応が可逆なものについては半波電位を求め, 950° , 900° , 850° 及び 790°C における電気化学列を作成した. これを Khl らの内部酸素圧による酸化力の評価法と比較した場合, Cr, Mn 及び Ce イオンの間での酸化力は, とともに $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} > \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の順であったが, As と Sb イオンの順位には逆転が見られた. 電気化学列では, 酸化力は $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+} > \text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$ の順であり, Baak らのこれらの系の自由エネルギーの密閉系における測定結果を支持した.

次に, 種々のイオンの電極電位より任意の 2 種のレドックス対間の反応の平衡定数を算出した. Fe-Ce 系の平衡定数は急冷試料の化学分析による値と大略一致した. また, Paul らの分光学的手法によるケイ酸塩及びホウ酸塩ガラスにおけるレドックス対間の反応の研究結果との比較では, Cr-Fe, Mn-As 及び Cr-As 系については反応の進行方向は一致した. Mn-Ce 系については平衡定数は大略一致したが, Cr-Ce 系では逆の傾向となり, 再検討の必要性が認められた.

謝 辞 本研究の実施に当たって測定実験に協力された古林行雄, 柳俊徳の各氏に深謝する.

文 献

- 1) 三浦嘉也, 高橋克明, 窯協, **87**, 189-97 (1979).
- 2) P. Delahay, “New Instrumental Methods in Electrochemistry” Interscience Pub., N.Y. (1954) p. 115-45.
- 3) T. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Electrochem.*, **59**, 494-502 (1955).
- 4) 高橋克明, 三浦嘉也, 窯協, **87**, 94-105 (1979).
- 5) R.H. Wopschall and I. Schain, *Anal. Chem.*, **39**, 1514-27 (1967).
- 6) S. Banerjee and A. Paul, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 286-90 (1974).
- 7) H.H. Bauer, “Electrodeics”, G. Thieme Verlag (1972); 玉虫伶太・佐藤弦詠, 「電極反応」, 東京化学同人(1976) p. 13-32.
- 8) 三国房子, 高村 勉, 電気化学, **37**, 852-56 (1969); *ibid.*, **38**, 113-18 (1970).
- 9) A. Paul and D. Lahiri, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 565-68 (1966).
- 10) C. Khl, H. Rudow and W.A. Weyl, *Sprechsaal*, **71**, 91-3, 104-06, 117-18 (1938).
- 11) H.J. Tress, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 196-97 (1960).
- 12) T. Baak and E.J. Hornyak, *Glass Ind.*, 374-77, 418-58 (1966).
- 13) A. Paul and R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 1-13 (1966).