定か、あるいは、面の荒れがパラメーター α であらわせるとすることのいずれかに不満足な点があるためであろうという批判も提出されている。

さて、Jackson の理論をフッ素金雲母の場合に適用するために、フッ素金雲母の L_f/RT_M と α を計算すると、 $L_f=33000\text{cal/mol}^{17)}$ 、 $T_M=1648^\circ\text{K}^{18)}$ であるから、 $L_f/RT_M=33000/2\times 1648=10$ と算定される。また、フッ素金雲母の最密充填面についても、ほぼ同様に $1>\alpha\geq 0.5$ が成立するとすれば、 $10>\alpha\geq 5$ となる。

17) 大門信利, 堀部利泰, 椋本和夫, 野田稲吉, 工化, 55, 762 (1952).

18) 中 重治, 野田稲吉, 工化, 63, 232 (1960).

前述のように Jackson の基準によると、 $L_f/RT_M>4$ 、 $\alpha>2$ の物質は融液相から結晶が成長するとき、液-固境界面は singular surface となる可能性があり、これらの場合に、層成長あるいは渦巻成長が期待される。したがって、フッ素金雲母の場合には、これらの値からみて、層成長あるいは渦巻成長が行なわれることが推定される。ゆえに、 $3\cdot 2\cdot 1\sim 3\cdot 2\cdot 2$ で述べた as grown の境界面の観察結果は Jackson の基準からも支持される。

(3・1 の一部分は、昭和 41 年 4 月 1 日、日本化学会第 19 年会において、3・2 の一部分は、昭和 43 年 11 月 4 日、第 13 回人工鉱物討論会において講演した。後者の観察を御援助下さった地質調査所技官、遠藤祐二氏に深く感謝の意を表する)

鉄 錯 体 の 酸 化 還 元 反 応 を 利 用 し た 電 池

(昭和 44 年 1 月 21 日 受理)

高橋 不二雄・水 口 純・鈴木 周一^{*1}

エチレンジアミンテトラ酢酸またはその同族体を用いたカソード液について定電流放電、電流-電圧特性などの電池特性を検討した。定電流放電の結果から、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸の鉄錯体はともにカソードで容易に鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ)の還元を受け、また空気酸化によって容易に鉄(Ⅱ)→鉄(Ⅲ)になり、酸化還元反応はきわめて容易に反復することを認めた。電流-電圧特性において、カソード電位は銅-1,10-フェナントロリン系をカソード反応に用いるより約 0.1 V も貴であった。

1 緒 言

ジピリジル、フェナントロリンなどの異項環化合物をリガンドとして用いた銅錯体は酸化還元触媒的作用を呈することが知られている。著者らはこれら錯体を電池のカソードにおける活物質として用いたところ良好な電池特性を示すことを認め、その結果をすでに報告した^{1,2)}。この報告は前報に引きつづき金属錯体を用いたカソード反応に関する一連の研究の一つであり、前報の銅錯体の場合と同様な構想と方法をもって鉄錯体を用いたカソード反応について検討したものである。

一般にカソード電位をより貴にするため鉄錯体の酸化還元電位はより貴であることが望ましい。鉄-ジピリジル系、鉄-フェナントロリン系などの場合の酸化還元電位はともに +1.0 V 以上を示すが³⁾、カソードにおける還元反応は遅く、その上空気酸化されがたい。フェリシアン-フェロシアン系 (+0.36 V) の場合、カソード反応は速いが⁴⁾、空気酸化されがたい。鉄-シュウ酸系はカソード反応、空気酸化ともに速いが⁴⁾、酸化還元電位は卑である。

Martell らはエチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) およびその同族体などの鉄錯体がアスコルビン酸の空気酸化の触媒になることを報告している⁵⁾。鉄-EDTA系の酸化還元電位は +0.12 V⁶⁾

であって、銅-ジピリジル系 (+0.12 V)⁶⁾ の場合と同じである。ちなみに予備実験の結果、銅-EDTA 系の電極反応は遅いことがわかった。以上のことから EDTA またはその同族体の鉄錯体が銅錯体の場合と同様に次式に示すように触媒としてカソード反応を促進することが期待された。

そこで EDTA またはその同族体の鉄錯体を用いたカソード液について定電流放電、電流-電圧特性など電池特性を前報²⁾と同様に検討することとした。

2 実 験

2・1 試薬および電解液

EDTA、ニトリロトリ酢酸 (NTA)、イミノジ酢酸 (IDA)、硫酸第二鉄アンモニウムなどは市販品をそのまま使用した。

アノード液は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (1.0 mol/l) を 20 ml、カソード液は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (1.0 mol/l) 20 ml に硫酸第二鉄アンモニウム ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ として) 0.2 mmol と上記のリガンド 0.2 mmol を添加溶解したもの。

2・2 装置および操作法

電槽はプラスチック製の容器を素焼隔膜で仕切ったもの (アノード室、カソード室ともに $5 \times 6 \times 1 \text{ cm}$)。アノードは亜鉛板、カソードは白金板、いずれも浸液部分 $4 \times 4 \text{ cm}$ とした。

*1 Fujio TAKAHASHI, Jun MIZUGUCHI, Shuichi SUZUKI
東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) 水口 純, 鈴木周一, 柏谷堅太郎, 高橋不二雄, 工化, 71, 640 (1968).

2) 高橋不二雄, 水口 純, 鈴木周一, 工化, 72, 864 (1969).

3) W. M. Clark, Oxidation Reduction Potential of Organic Systems (1960) Williams & Wilkins.

4) 藤永太郎, 伊豆津公佑, 化学の領域増刊, 69, 79 (1965).

5) M. M. T. Khan, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7104 (1967).

6) B. R. James, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2007.

定電流放電における空気吹込み速度 440 ml/min, 測定温度 18 °C, そのほかの測定法はすべて前報と同じである。

3 結果

3.1 電流-電圧曲線

鉄錯体の白金極上における鉄(Ⅲ)から鉄(Ⅱ)への電極反応の生起を確かめるため電流-電圧曲線を測定した。試験液には定電流放電測定の場合に用いるカソード液を使用した。その結果を図 1 に示す。

図 1 電流-電圧曲線

1: IDA, 2: NTA, 3: EDTA, 4: Acetate, 5: ブランク

いずれの電流-電圧曲線も二つの還元波を示す。第 1 波は鉄(Ⅲ)から鉄(Ⅱ)への還元波, 第 2 波は水素放電波と考えられる。また鉄(Ⅱ)から金属鉄への還元波が見られないので, カソード反応として鉄(Ⅲ)-鉄(Ⅱ)酸化還元反応のみが行なわれる。

pH 4.6, 5.6 のいずれの場合でも還元波は EDTA, NTA, IDA の順になり, IDA が最も貴に現われる。その電位は EDTA の場合 pH によらずほぼ同じ値を示しているが, NTA, IDA では pH 4.6 の場合がより貴である。還元電位とは逆に IDA の場合, 電流値が小さく電極反応が他のリガンドに比べて遅いことを示している。なお水素放電電位は -0.5 V より卑であるから, 定電流放電の場合カソード電位が -0.5 V より貴であれば, 放電は鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ)の還元反応のみ起こることになる。鉄-酢酸系の場合, pH 4.6 では還元波がはっきり認められるが, pH 5.6 では必ずしもはっきり見られない。このときは鉄-酢酸錯体の加水分解による濃度低下のためと考える。

3.2 定電流放電

カソードにおける鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ)への還元反応と, 空気中酸素による鉄(Ⅱ)→鉄(Ⅲ)への酸化反応とが等しい速度で行なわれれば, 定電流放電においてカソード電位は一定に保たれるはずである。放電中の空気吹込み速度を一定にして, 電位一定のまま定電流放電の可能な最大電流密度を見出すため種々の電流密度で放電試験を行なった。その結果を図 2~5 に示す。

鉄-EDTA 系と鉄-NTA 系の場合, 電流密度 1.75 mA/cm^2 までの範囲においてカソード電位は放電時間の経過とともにわずかに卑になるが, 次第に定常状態に達し, 安定した定電流放電が続く。この場合鉄錯体 0.2 mmol に対し $(0.2 \times 26.8) = 5.36 \text{ mA} \cdot \text{hr}$ が鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ)還元に必要な理論電気量であるが, 各曲線

ともに理論量の 3 倍以上の放電を続けた結果である。理論電気量の放電に相当する時間を各曲線の上に矢印で示した。この結果から空気酸化の速度はカソードにおける還元速度にほぼ等しく, これら錯体は酸化還元反応を反復していることがわかった。さらに電流密度が 2 mA/cm^2 以上になると, 空気酸化の速度よりもカソードにおける還元反応が大きくなり, したがって理論電気量に相当する放電 10 分間の間にカソード電位は急速に卑になり -0.6 V 以下になる。図 1 において電位が -0.5 V より卑になると水素イオンの放電が起こる。したがって図 2, 3 においても -0.5 V より卑では同様に考えられる。すなわち電流密度 2 mA/cm^2

図 2 定電流放電 (EDTA)

電流密度 (mA/cm^2) A: 1.0, B: 1.5, C: 1.75, D: 2.0

図 3 定電流放電 (NTA)

電流密度 (mA/cm^2) A: 1.0, B: 1.5, C: 1.75, D: 2.0

図 4 定電流放電 (IDA)

電流密度 (mA/cm^2) A: 0.25, B: 0.5, C: 0.75, D: 1.0

の場合、理論通電量以上に放電すると鉄錯体はほとんど鉄(II)になり水素イオンの放電が起こるといえる。

鉄-EDTA系と鉄-NTA系については両者の放電特性にあまり差異はない。したがって鉄(II)錯体の空気酸化の速度に大きな変化はないといえる。

鉄-IDA系の放電特性は図4に示すように、鉄-EDTA系と鉄-NTA系に比べて一定電位を保ちながら放電できる電流密度が小さい。各曲線は放電経過とともにカソード電位が次第に卑になっていくが、定常状態に達するのは理論通電量以上に放電してからである。pH 5.6では電流密度が 1 mA/cm^2 、pH 4.6では 0.75 と 1 mA/cm^2 の場合に理論通電量以上の放電で電位が -0.5 V より卑になることから、鉄錯体はほとんど鉄(II)となり、水素イオンの放電が起こるといえる。pH 5.6では 1 mA/cm^2 以下、pH 4.6では 0.75 mA/cm^2 以下の電流密度で -0.5 V より貴の電位が維持できることは空気酸化速度がカソードにおける還元反応速度より大きく、そのため鉄(III)錯体の還元反応が続行していることを示している。また電流密度の比較から鉄-EDTA系、鉄-NTA系より鉄-IDA系の空気酸化速度は遅いといえる。

カソード液の色は鉄-EDTA系と鉄-NTA系の場合、放電中に変化はみられなかったが、鉄-IDA系の場合は赤褐色から淡黄色に変化することが認められた。

図5に鉄-酢酸系の定電流放電の結果をも示した。pH 4.6の場合は放電とともにカソード電位は急速に卑になる。理論電量に

図5 定電流放電 (Acetate)

電流密度(mA/cm^2) A: Acetate 0.5, B: Acetate 1.0, C: プラチン 1.0

相当する放電を行なったとき -0.6 V より卑で、その後放電してもカソード電位の変化は極めて小さい。カソード液の色は赤褐色からほとんど無色に近くなるが、放電終了後のカソード液を一昼夜放置すると再び赤褐色に戻る。この結果から鉄-酢酸系の空気酸化速度は鉄-IDA系よりもさらに遅いことがわかった。pH 5.6の場合、放電とともにカソード電位は次第に卑になるが、pH 4.6のときよりゆるやかに変化する。このことは鉄-酢酸系の加水分解によって生じた不安定な鉄酸化物がカソード反応に影響したものと考えられる。

以上の結果から鉄(II)錯体の空気酸化速度は酢酸、IDA、NTA、EDTAの順に大きくなることがわかる。この場合概してリガンドの配位座の数が多くなるほど錯体は空気酸化されやすくなるようである。

3.3 カソード反応における電流-電圧特性

定電流放電で定常状態になったときのカソード電位と電流密度

図6 カソードにおける電流-電圧特性 (pH 4.6)

図7 カソードにおける電流-電圧特性 (pH 5.6)

との関係を図6および7に示す。鉄-EDTA系、鉄-NTA系は電流密度 1.75 mA/cm^2 のあたりまでカソード電位の変化は小さく、電池特性のよいことを示している。pHの高い方がよりよい特性を示す。特にEDTAの場合は高い電流密度、貴なカソード電位で放電することができる。この結果は前報の銅-フェナントロリン系のカソードにおける電流-電圧特性より約 0.1 V も貴である⁷⁾。鉄-IDA系、pH 5.6の場合、電流密度が 0.25 mA/cm^2 以下のときは鉄-EDTA系、鉄-NTA系よりカソード電位が貴になる。しかし電流密度が高くなると急速にカソード電位は卑になり電池特性はよくない。

4 考 察

銅錯体の場合と同様に鉄錯体もカソードの活物質として用いられることがわかった。いままでの結果から一般に金属錯体が、(i) 原子価変化を伴う酸化還元反応を行なう、(ii) 酸化還元電位が貴であり、(iii) カソードで還元されやすい、(iv) 低原子価状態の錯体は酸素酸化されやすい、などの条件を満足するならば、すべてカソードの活物質として用いられることが可能である。

すでに銅(I)錯体、鉄(II)錯体の空気酸化速度は酸素濃度に関し一次反応であることが知られている⁷⁾。したがって定電流放電測定するとき、カソード液中の酸素濃度を高めることによって酸

7) A. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta*, 50, 466 (1967); I. Pecht, M. Anbar, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1902; Y. Kurihara, R. Ochiai, N. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2234 (1968).