

白金メッキチタン陽極による食塩水の電解

横 山 辰 雄 西 部 慶 一
鈴 木 隆 西 出 紀 子

Electrolysis of Sodium Chloride Solution with Pt-Plated Titanium Anode

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE
Takashi SUZUKI Noriko NISHIDE

Titanium plates were electroplated with platinum, and sodium chloride solution was electrolyzed using these plates as anodes.

Four kinds of plating baths were tried, and good results were obtained with bath containing 4g of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 20g of $(NH_4)_2HPO_4$, and 100g of $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ per litre.

Using the best anode obtained, sodium chloride solution was electrolyzed without diaphragm at room temperature for about 13 months, the solution being renewed at intervals of 7 or 8 days.

Current was about 1 A and the volume of the solution was about 250ml.

The surface of the anode looked unchanged after 13 months.

緒 言

不溶性陽極の重要性は今更喋々するまでもないがその理想的なものは得難い。古くより知られたものとして白金、黒鉛、磁性酸化鉄があり更に過酸化鉛極が登場している。これらの中、白金は性状は理想に近いが甚だ高価である。他のものは白金のように高価ではないが性状にいずれも何らかの欠点がある。然るに近時新しい電極としてチタン上に白金をメッキした電極が現われた。この電極は主として電解ソーダ用電極としての意義が目ざされているが、その作用は次の如くである。チタンは食塩水中で耐食性大であり、陽分極させると酸化皮膜を生じ抵抗が大になるが、その時その表面に白金が接触（例えば白金メッキ）していると電流は大部分白金附着部を通り、チタンの一部が露出されていた場合その部分は保護膜のため電流は僅しか通らぬが極全体としての総電流は必要な大きになると

いうのである。メタンは白金より勿論遥に安価だからこの様な極を用いれば例えば食塩水電解において白金に似て白金より安価な極を得た事になる。食塩水電解において黒鉛に比すると両極間隔を一定に保ち易く崩壊によるトラブルなく得られる製品の純度も高い等の利益があると云われる。（食塩水電解以外の用途も勿論ある）。この種の電極は I.C.I と Engelhard 社の共同研究以来（1959）各社の注目するところとなり、隔膜槽、水銀槽に用いての試験、或いはクロレート槽での試験も行われるに至っている。

白金——チタン極は必しも白金メッキに限らず線状またはリボン状の白金をチタンに接着したものも含まれるというが、やはりメッキをしたものの方が経済的であろう。メッキ層は密着している必要があるだろうが薄くて事足りるならそれに越した事はない。このメッキ方法がまず第一に重要な問題であろう。本電極については記載は¹⁾いくつもあるが多く総説的な紹介記事

で具体的詳細の発表は殆どないと言ってよいであろう。筆者らは手始めにまず従来知られているありふれた電鍍浴を用いてチタン板に白金メッキを行い、その極を用いて食塩水電解を行ったのでその結果を報告する。

実験の部

白金メッキチタン極の作成

チタンは日本曹達株式会社より恵送を受けた圧延板厚さ約1mmのものから巾2.5cm, 長さ10cmの板を切り取って用いた。この板の表面はかなり平滑で光沢を有していた。(この板の上部を導線に接続し下部を浴中に浸して後記の如き電解研磨やメッキを行ったのである)。白金メッキをする前にこれに次の如き予備処理を施した。(1)中性洗剤による入念な洗浄, (2)電解研磨。(1)と(2)を併用したものと(1)または(2)のみのものとある。

電解研磨浴の組成は過塩素酸60容, ブチルアルコール350容, メチルアルコール590容で, まずメチルアルコールとブチルアルコールを混合しこれに過塩素酸を加えた。300mlビーカーを電解槽としチタン板を陽極, ステンレス板を陰極として研磨した。チタン板の液中に浸る部分は約8cmで巾が2.5cm故面積は両面で約40cm²となる。ステンレス極は巾2.5cm 長さ5cmの板に柄を附したの1枚で, 陽極は途中で裏返えて電解した。(対極を1枚用い目的極を途中で裏返えず事はメッキの際もこうした。このようにせず対極は2枚用いた方がよいのだが設備の関係上こうした)。電源は交流を整流器で整流して用いたが整流器の最高電圧の關係上文献²⁾にある値に比すれば遙に低い電流密度しか与えられなかった。

予備処理の条件を一括して示すと表1の如くである。

表 1

試料番号	中性洗剤による洗浄	電 流 (A)	電 圧 (V)	温 度 (°C)	時 間 (sec)
1	—	1.70	15.0	24	90
2	—	2.18~2.32	15.5~16.0	24	90
3	—	1.97~2.20	15.4~15.6	24	90
4	—	1.72~1.82	15.2	24	90
5	—	1.64~1.80	15.0~15.2	24	90
6	—	1.80~2.10	15.4	24	90
7	—	1.60~1.80	15.2~15.3	24	90
8	—	1.75~2.20	15.5	24	90
9	—	1.80~1.90	15.2~15.4	24	90
10	—	1.60~1.70	15.4~15.5	24	90

11	—	1.60~1.80	15.0~15.2	24	90
12	—	1.60~1.75	15.2	24	90
13	—	1.58~1.60	14.5	24	90
14	—	1.55~1.70	14.5	24	90
15	—	1.85~2.45	14.5~14.8	24	90
16	—	2.00~2.13	14.8~15.0	24	90
17	—	1.65~1.85	14.3	24	90
18	—	1.80~2.04	14.0~14.3	24	90
19	—	1.48~1.84	14.5~14.8	24	90
20	—	1.60~1.67	14.6~14.8	24	90
21	使 用	—	—	—	—
22	使 用	—	—	—	—
23	使 用	1.70~1.80	14.5~14.7	24	30
24	使 用	1.55~1.75	14.5~14.7	24	60
25	使 用	1.70~1.74	14.5	24	90
26	—	1.78~1.92	15.0	24	30
27	—	1.75~2.10	15.2	24	60
28	使 用	—	—	—	—
29	使 用	—	—	—	—
30	使 用	1.52~1.68	15.0~15.4	24	30
31	使 用	1.52~1.58	15.0~15.4	24	60
32	使 用	1.55~1.62	15.2~15.4	24	90
33	—	1.50~1.55	14.8~15.0	24	30
34	—	1.45~1.55	14.7~15.0	24	60
35	—	1.55~1.63	14.0~14.2	24	90

白金メッキ浴は次の4種類のものを用いてその結果を比較した。

白金メッキ液Ⅰ。組成³⁾

H₂PtCl₆·6H₂O (特級) 4g/l

(NH₄)₂HPO₄ (特級) 20g/l

Na₂HPO₄·12H₂O (1級) 100g/l

薬品は別々に水に溶解した後 (NH₄)₂HPO₄ 溶液を H₂PtCl₆·6H₂O 溶液に加え, 次に Na₂HPO₄ 溶液を加える。この混合溶液を青黄色になるまで加熱し冷却後試薬びんに保存する。

白金メッキ液Ⅱ。組成⁴⁾

H₂PtCl₆·6H₂O (特級) 10.5g/l

(NH₄)₂HPO₄ (特級) 45g/l

H₃BO₃ (1級) 15g/l

別々に水に溶解した後 (NH₄)₂HPO₄ 溶液を H₂PtCl₆·6H₂O 溶液に加え, 次に H₃BO₃ 溶液を加える。この混合溶液を青黄色になるまで加熱し冷却後試薬びんに保存する。

白金メッキ液Ⅲ。組成⁴⁾

Na₂Pt(OH)₆·2H₂O (自製) 18.5g/l

NaOH (1級) 5g/l

Na₂C₂O₄ (1級) 5g/l

Na₂SO₄ (1級) 30g/l

$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は温水に液解し、他は別々に水に溶解する。これらを混合し試薬びんに保存する。

上記 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より次の如くして製した。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に 1g 対 10ml の割合で溶解しこれにやや過剰の NaOH を加え液が橙黄色になるまで加熱し冷却後エチルアルコールを加え生じた沈殿をグラスフィルターを用いて吸引濾過しデシケーター中で乾燥すれば得られる。しかしこのものはアルコールの濃度が低い時はゴム糊状、高い時はガラス器壁に粘着するのでビーカー中で沈殿操作を行うことは不便である。またアルコール溶液中では白金黒になりやすいから一度の沈殿濾過操作で済ますのがよい。この実験では次の如く行った。即ちグラスフィルターの八分目くらいまでエチルアルコールを入れ、これに十分の一量程度の冷却した $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加え攪拌するとこの白金塩は殆ど完全に沈殿するからこれを吸引濾過しデシケーターで乾燥する。この操作を繰り返せばエチルアルコールを多量に要するが白金塩の損失は少ない。

白金メッキ液Ⅳ。組成。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (特級)	4g/ℓ
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特級)	20g/ℓ
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1級)	100g/ℓ
Sucrose	0.05g/ℓ

白金メッキ液Ⅰに Sucrose を溶解し試薬びんに保存する。

上記液を用いて次の如く行った。即ち温度を適当に調節したウォーターバス中にメッキ槽 (100ml ビーカー) を浸しチタン板 (メッキ液中にある部分巾 2.5cm 長さ 5cm) を陰極、白金板 (巾 2.5cm 長さ 5cm の板に柄を附したものを) を陽極としてメッキした。電極間隔約 45mm である。攪拌棒を手動で攪拌した。メッキ表面に多少白金黒が附着したが、これを柔い布で拭きとった。条件及び結果を一括して表示すると表 2 の如くである。

表 2

試料番号	電 流 (A)	電 圧 (V)	温 度 (°C)	時間 (sec)	鍍金の種類	鍍金状態
1	1.0	4.0~4.5	82~87	³⁰ / ₉₀	I	良好
2	1.1	4.5	80~82	30	I	やや良
3	0.9	4.6	80~81	20	I	良好
4	0.8	4.5	86~87	20	I	やや良
5	0.7	4.2	86	20	I	やや良
6	0.95	4.3	80	10	I	やや良
7	0.2	2.3	79	20	I	不良

8	0.2	3.0	71	30	II	不良
9	0.2	2.8	71	30	II	不良
10	0.2	2.8	71	20	II	不良
11	0.2	2.8	72.5	¹⁰ / ₁₅	II	不良
12	0.4	3.5	72.5	¹⁰ / ₁₅	II	やや良
13	0.15~0.17	2.0~2.5	69.5	10	III	不良
14	0.18~0.20	2.0~2.1	69.5	15	III	不良
15	0.20~0.22	2.2~2.3	68	15	III	不良
16	0.23	2.5	68	¹⁵ / ₂₀	III	不良
17	0.16	2.0	68	²⁰ / ₄₀	III	不良
18	0.68	3.6	68	¹⁰ / ₅	III	やや良
19	0.72	4.2	69.5	5	III	やや良
20	0.82	4.5	69.5	5	III	良好
21	0.95	4.2	86	20	I	良好
22	0.82	4.2	85.5	30	I	良好
23	0.90~0.97	4.2~4.4	85.5	20	I	良好
24	0.95~0.98	4.2	85.5	20	I	良好
25	0.90~0.98	4.2~4.4	85.5	20	I	良好
26	0.98	4.2	86.5	20	I	良好
27	0.95~0.98	4.2~4.3	86	20	I	良好
28	0.95~1.1	3.8~4.0	85	20	IV	良好
29	0.95~1.0	3.8~4.2	85	30	IV	良好
30	0.95~1.0	3.8~4.0	86	20	IV	良好
31	0.96~0.98	3.8~4.1	85	20	IV	良好
32	0.95~0.98	4.1~4.2	85	20	IV	良好
33	0.94~0.97	4.0~4.2	86	20	IV	良好
34	0.95~0.96	3.8	86	20	IV	良好
35	0.95~1.0	4.0~4.2	85.5	20	IV	良好

メッキ時間は片面のメッキ時間である。同一欄に時間数が二つあるのは面により時間の異なるものである。メッキ状態の判定は肉眼によるものである。

白金メッキチタン極の試験

(A) 定電流電解による電圧等の変化

作成した白金メッキチタン電極の中でメッキ状態が肉眼で見て良好なものについてのみ試験した。250ml 広口びんを電解槽とし 35°C でほぼ飽和した食塩 (1級) 水の無隔膜電解を行った。陰極としては白金板 1 枚を用いた。陽極としては被試験白金メッキチタン板を用いたのだが比較のため白金板及びメッキをしないチタン板をも用いた。電解中 15分ごとに電圧を測った。白金メッキチタン電極のメッキのない部分はパラフィンで保護した。電解液の温度が通電により上昇するので電解槽外部から水で冷却して大体 35°C に保った。陽極 (液に接する部分) 寸法 2.5cm × 4cm, 陰極寸法 2.5cm × 5cm, 電極間隔約 27mm, 電流 1 A (電源は整流器で、その電圧及び摺動抵抗の調節で電流を一

定に保つ), 電解時間2h. 結果を表3に示す。(Tiにおいては電流を1Aに保ち得なかった).

表 3

試料 番号	経 過 時 間 (min)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	120
1	2.9 v	3.0 v	3.0 v	3.1 v	3.3 v	3.3 v	3.3 v	3.35 v	3.4 v
3	4.1	4.8	6.2	6.6	6.8	7.05	7.3	7.85	8.3
12	4.25	6.4	6.95	7.2	7.65	7.8	8.0	8.35	8.8
20	2.95	3.5	3.6	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65
21	3.45	3.6	3.6	3.65	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
22	3.0	3.5	3.55	3.55	3.55	3.55	3.5	3.5	3.45
23	3.5	3.65	3.7	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
24	3.3	3.55	3.55	3.6	3.6	3.55	3.55	3.55	3.55
25	3.35	3.67	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
26	3.35	3.6	3.6	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6
27	3.75	4.4	5.4	5.8	6.2	6.35	6.65	7.3	7.9
28	3.35	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6	3.55	3.55
29	3.15	3.5	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6	3.55
30	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
31	3.6	3.85	3.85	3.8	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85
32	3.5	3.8	3.8	3.75	3.7	3.7	3.7	3.65	3.65
33	3.6	3.8	3.85	3.9	3.9	3.9	3.95	4.0	4.0
34	3.6	3.75	3.75	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
35	3.7	3.85	4.0	4.35	5.9	6.0	6.2	6.45	6.6
Ti	8		17.5 (0.16A)		18.0 (0.13A)		16.7 (0.18A)		19.4 (0.03A)
Pt	2.9	3.0	3.15	3.25	3.3	3.3	3.35	3.35	3.35

番号3, 12, 27, 35は金色に変色。チタンは灰色に変色。その他は外観上変化がなかった。

(B) 長期に渡る食塩水电解結果

番号1の白金メッキチタン板電極を用いて長期間食塩水电解を試みた。(A)と同様の装置で, 局法の食塩をほぼ飽和した食塩水の無隔膜電解を約1年1ヶ月に渡って行った。

電流1A程度, 温度は低い時は12°C, 高い時は40°Cの程度, 7~8日毎に液を新しい食塩水(液量は約250ml)と交換しつつ昼夜連続で電解した。約1年1ヶ月の後も少くとも著しい変化は認められなかった。

総 括

チタン板に白金メッキをし, これを陽極として食塩水の電解を行ったがその大要は次の如くである。

メッキ浴は従来知られているありふれたもの4種類を試みた。そしてメッキの結果が肉眼で見ても良好なものを取り上げて, これらを陽極として食塩水を定電流で2h電解して電圧及び外観の変化を観察した。

良好な結果は
 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

4g/ℓ

$(NH_4)_2HPO_4$ 20g/ℓ
 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 100g/ℓ

なる組成の浴で, 電流密度 $4A/dm^2$ 弱の程度, 温度 $82 \sim 86^\circ C$ 程度, メッキ時間 20~30sec 程度で得られた。(上記浴に僅かのSucroseを加えた浴もほぼ同様な条件で比較的良好な結果を与えたが, Sucroseにより別段改善されるところなく, むしろ加えない方がいくらかよいように見えるくらいであった。)

2hの試験を行った極板の中, 最良の結果の得られたものを用いて約1年1ヶ月にわたって連続して室温附近で食塩水の無隔膜電解を行った(時々電解液を新しい飽和食塩水と交換しながら電解を継続する)が少くとも著しい変化は認められなかった。

終りにのぞみチタン板を下さった日本曹達株式会社
 に厚く感謝する。

(本研究の実験の大部分は鈴木隆の卒業研究として昭和37年度に行われたものである。なお本稿執筆中塩化ジニトロ白金酸塩浴を用いるTi板の白金メッキに関する詳細の発表があった。)

文 献

1) European Edition of Machinery Lloyd, March 7, NO. 5 A, P.51 (1959); ソーダと塩素, 11, 114 (1960); 小川, ソーダと塩素, 12, 394 (1961); 渡辺, ソーダと塩素, 13, 465 (1962); 宇都宮, 電化, 30, 459 (1962); J. E. Currey その他, Electrochem. Technology, 1, 56 (1963).

2) 鍍金技術便覧編集委員会編鍍金技術便覧 2版 P.365 (1961)

日刊工業新聞社

3) K. Schumpelt, Trans. Electrochem. Soc., 80, 489 (1941); 鍍金技術便覧 P.198等

4) W. Blum & G. B. Hogboom, Principles of Electroplating P.384 (1949) McGraw Hill.

5) 松野及び尾上, 電化, 32, 747 (1964)

(昭和39.10.30受付)