

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属電解析出反応の基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	春山志郎
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:不明, 授与年月日:1962年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:水野 滋
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:不明, Conferred date:1962/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

金属電基 反応の研究

春山志郎

東京工業
大学

160136

金属電解析出反応の基礎的研究

目次

第1章	緒論	2
第2章	金属析出反応の素過程	6
第3章	結晶化過程の動力学 (金属原子の吸着熱および 表面拡散の活性化エネルギーの推算)	10
第4章	金属析出反応と金属物性の関係	22
第5章	金属電解析出反応の測定法	26
第6章	銅の電解析出反応 (平衡電位における測定)	36
第7章	銅の電解析出反応 (直流を重ねた交流分極法によ る測定)	42
第8章	銅単結晶による電解析出反応	58
第9章	銀の電解析出反応	67
第10章	鉛の電解析出反応	73
第11章	カドミウムの電解析出反応	81
第12章	結語	85

第1章 緒論

金属の析出反応を含む電解工業は、メッキ、冶金、電鍍など多くを数えるが、その技術的改良は、まったく経験的に進められてきた。すなわちそれぞれの操作における電解液、添加物、温度、電流密度（あるいは電位）は、多くの経験と、多くの実験データに依り選ばれたものである。これらの操作の理論づけが、おくらせている一つの理由は、金属の電解析出反応自体が、ほとんど解明されていないことによる。すなわち金属の電解析出反応は、比較的簡単な条件（たとえば本研究において主として液、という単純溶液からの低電流密度における析出）においても、非常に複雑な素反応の組合せから成立っている。それ故にその速度論的取扱いは、実験的困難と、それらとつづいて理論的弱味の故に、はなまりの形式にとめられている。

現在まで金属の電解析出反応の研究は主として次の三つの観点から独立におこなわれてきた。すなわち a) 電解析出物の構造に関する研究、b) 定常法を用いた電流電圧曲線による解析、c) 非定常法による析出反応の速度論的解析、がそれである。

a) 電解析出物の構造と電解条件の関係は金属の電解析出現象のなかで、もっとも研究されている分野で、研究報告も多い¹⁻¹¹⁻¹²⁾。特に結晶生長に関する Kossel - Stranski 説（第3章参照）の導入により、定性的にはある程度電着面の構造について説明できるようになった。しかし定量的な取扱いは、結晶成長現象が非常に複雑であり、またその速度の測定が困難なので殆んど行なわれていない。

b) 電流電圧曲線による金属の電解析出反応の解析は古くから多くの研究者によってなされてきた。¹⁻¹²⁾ この方法では、ある一定の陰分極電流に対する電圧（あるいは電位）の定常値の関係（たとえば Tafel 定数）を電極反応を特徴づける因子として取扱うものである。しかし水素電極反応では、ある程度有効である¹⁻²⁾ この方法も、金属析出反応を解析するには次のような難点がある。

ある。すなわち γ_1 は各電流密度の定常値に対して、電極の表面状態（たとえば表面積）が異なることである。すなわち金属析出反応では真の定常値は得られない。 γ_2 は金属によらず水素との同時析出とする。 γ_3 は金属の電解析出反応は一般にその放電過程の速度は非常に早く、定常法では測定できない。本研究において明らかにするようには、定常法で測定される交換電流密度は、主として結晶化過程に關係する量で、

多くの場合、拡散分極も完全に除かれていない。これらの理由により過電圧と電流の対数關係すなわち $\eta - \log i$ 図は一般に複雑な曲線となり、理論的にこの關係を解析することは、非常に難しく困難である。これらの理由で金属電解析出反応の解析に対しては、この種の方法が不適当であることが分る。

c) このような場合にも正確に電極反応が解析できる方法として、最近十数年間にいくつかの非定常的方法が発達した。そのうち定電流法、定電位法は、それぞれ電流、電位を階段状に変化させて、その初期（ 10^{-5} 乃至 10^{-6} sec 位）における電位、電流の変化を解析するものであり、交流法は正弦波交流で分極し、その電極界面のインピーダンスの周波数変化をもとめ、それを解析して電極反応のパラメータを求めるのである。

とくに交流法は、1) 装置の構成が比較的容易である、2) ブリッジが使えるので測定精度が高い。3) 結果として各素反応（放電、拡散、表面反応など）について特徴的な図が得られるなどの利点をもっているが、結晶化過程のようにその機構が、より複雑な素過程と、放電過程のような早い過程を同時に含んでいる金属電解析出反応の解析には便利である。

最近までの分野の研究が主として定常法による測定に基づいていたため、素反応速度の分離測定は勿論、律速段階の決定すら困難である。その理由は、前に述べたように定常法で測定できる量は、全過程のうちで、もっとも大いなる過程に關するものであることによる。また、そればかりでなく電極反応の特性値でないような過程（たとえば拡散）を電極反応の特性値として測定してしまう危険がある。事実として述べるように定常法によって測定された特性値は、（特に電極反応が早い場合は）真の速度より相対的に

(換言すれば過電圧が大い)。それ故に、実際に過電圧の大きい過程(本研究で明らかにするよう放電速度は一般に早いか、過電圧が大きいというのは結晶化過程が早いことを意味する。たとえば銅の電解析出反応)の場合は、あまり危険はないが、過電圧の小さい反応(結晶化過程が早い反応、たとえばカドミウムの電解析出)の場合は、燕の速度より、はるかに早い速度が提出されている。そのため金属の電解析出の速度は、すべておそい結晶化過程によつて律連されていると考えられている。これらの考え方はすべて定常法による誤、測定値の差が起きている。

本研究においては、各種金属の電解析出の各素反応の特性値を交流法によつて測定し、律連段階を決定すると同時に、それら特性値を、理論的に求められる結晶化過程の特性値とを比較検討をおこなった。

そのために本稿の次の2章よりなる。

第2章において金属析出反応の機構について考察し、現在考えられているモデルについて述べ、かつ本研究で採用した考え方について述べた。

第3章においては、結晶化過程が *Kossel-Stranski* の機構に従うとして、金属厚さの金属表面への吸着熱および表面張力の活性化エネルギーと推算した。

第4章において、第3章で求めた計算値を用いて金属析出反応に対する考察をおこなった。

第5章において、本研究に用いた交流分極による測定法について述べ、それ以後の章において銅、銀、鉛、カドミウムの電解析出反応の測定結果を述べる。

第12章は全章の総括である。

引用文献

- 1-1) H. Fischer, *Electrolytische Abscheidung und Electro-Kristallisation von Metallen*, Springer-Verlag, Berlin (1954)

1-2) J. O'M Bockris, *Modern Aspect of Electrochemistry*, No. 1
Butterworths, London (1954)

1-3) H. Fischer, *Z. Electrochem.* 59, 812 (1955)

第2章 金属析出反応の素過程

金属の電解析出反応の機構については昔から多くの説が提出されている。これらの説は Table 2-1 に示すように 2 つに大別することが出来る。²⁻¹⁾

Table 2-1 の A 説²⁻¹⁾ では金属イオンが物質移動（拡散、対流、泳動など）により電極面に達し放電して金属表面上で吸着原子となる。次にこの吸着原子は表面拡散して結晶成長点に達し、そこで結晶化反応とあって格子原子となる。B 説²⁻²⁾ では、金属イオンは物質移動により Helmholtz 層の外側に達し、次に Helmholtz 層の内側において結晶成長点に向って拡散する。そのために層内の拡散は電極面に垂直でない。結晶成長点へ拡散して来た金属イオンは成長点（有効面）と交差してもよい。この直接放電して格子原子となる。

前章において述べたように、これらの説が理論上正しいかは金属電解析出反応において信頼すべき特性値は得られていない。しかし、一般に金属固体電極に対する析出過電圧はアマルガム電極に対する値よりはるかに大きいことを説明するには、B 説では放電反応に対する有効面が見かけの面積に比べ極めて小さいことを仮定し、その電流密度は見かけの電流密度に比べて非常に大きいと考えなければならぬ。これに対して A 説では、金属析出時の大きな過電圧を結晶化過程にかかっているとして説明するのである。すなわち B 説では電極面上に有効面を仮定し、A 説では、吸着金属原子の存在を仮定する必要がある。

この両説は、それぞれ Kallschütter, Brandes により提出されて以来、多くの研究者により討論された。そして B 説に対する反論としては、次のような事実があげられる。1) 電解時の電極表面に 10^{-4} cm の電場が存在し、イオンが横に動くのはおぼろしい。2) Gerischer²⁻³⁾ の実験によると Ag の電解析出時の分極抵抗は平衡電位近傍で Ag 濃度と無関係で、放電律速とは考えにくい。3) B 説の証明として Volmer²⁻³⁾ は電流—電位曲線が直線になることを示したが、電流—電位曲線は部分的には常に直線になるのである。この事実は

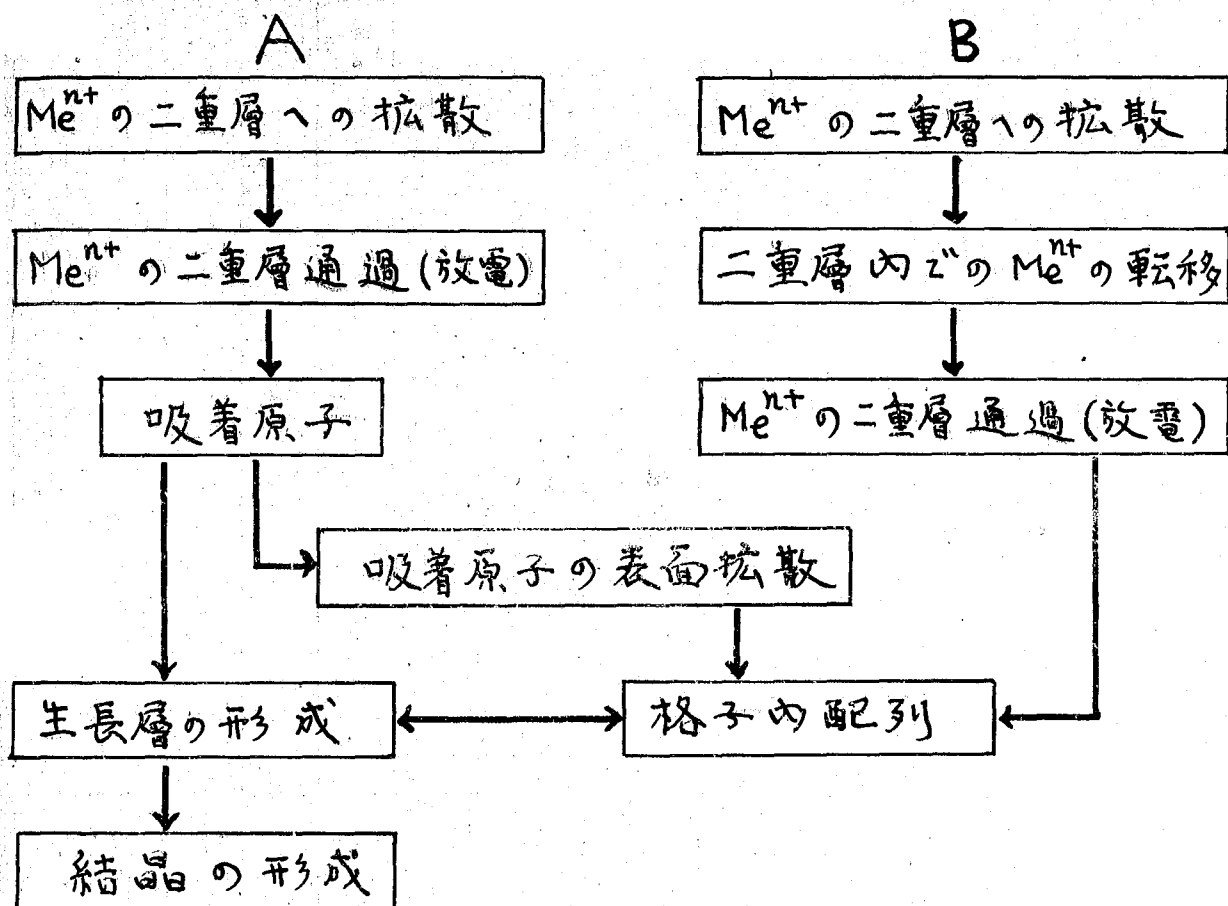


Table. 2-1 金属電着機構 I

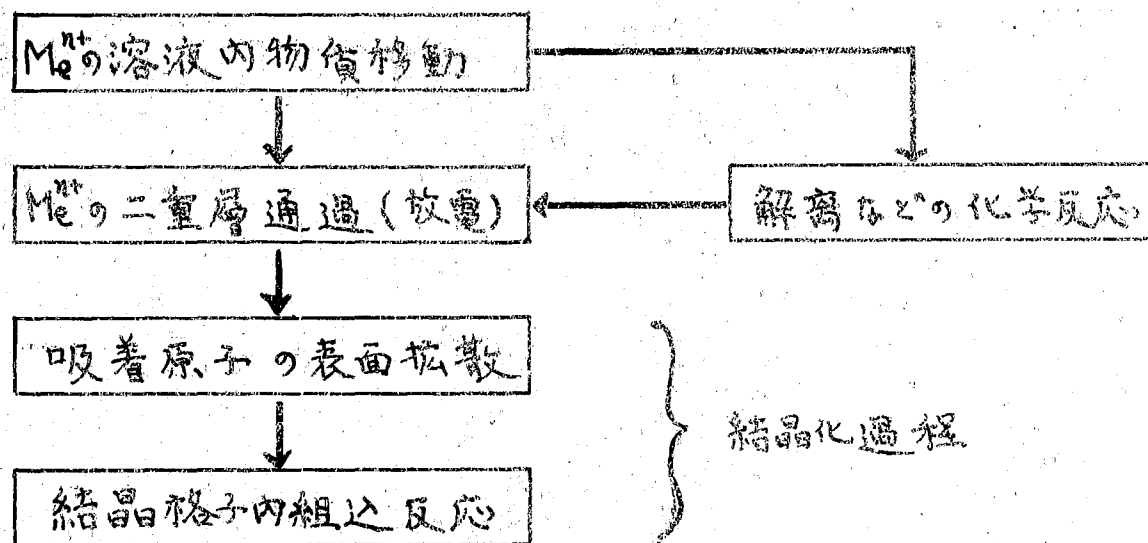


Table 2-2 金属電着機構 II

B説の証明とならない。

またA説に対する反論としては、常温近傍で吸着分子が充分早く動けるとは考えにくいことがあげられている。²⁻⁴⁾

しかしこれらの機構は、全く観念的なものであって、このような細かい機構を直接に証明する実験的根拠も、理論的裏付けもない。そこで Table 2-1 の素過程を、もっと単純化して実験的に分離可能な素過程に整理してしまおうと Table 2-2 のようにする。このように整理すると非定常法（たとえば本研究に用いて用いる交流法）で、いままで分けていた知識によって、各々の素反応速度を分離測定することが出来る。するとA説は、この機構で表面拡散乃至は結晶内組込反応が律速している場合に相当し、B説は放電反応が律速している場合に相当する。

Table 2-2 に示す各素過程のうち結晶化過程に属する部分にはまだ未知の点が多い。しかし結晶成長に関する Kossel-Stranski の説が電解析析出物の構造について与える程度説明でまぬことから、Table 2-2 では、結晶化過程を彼等のモデルに近しいものとし、表面拡散と格子内組込反応は別けておく。しかしこの2つの素反応も交流法により分離しうる。

本研究で目的とするところから、これらの素過程の現象論的分離であるから、これ以上このモデルは不必要であり、又モデルが詳細になると解析が困難になる。

第5章において述べるように交流法で解析する際には、あらかじめ各素反応を考慮した基礎微分方程式を解いておかねばならない。またこれには各素反応速度が定式化されなければならない。本研究で考慮する機構に対して、溶液内拡散、解離反応、通過反応（放電反応）は解析されている²⁻⁵⁾が、結晶化過程についてはあまり取られていない。Lorenz²⁻⁶⁾は表面拡散律速を仮定し、電極面上の平行、等間隔な結晶成長線を考え、その成長線への拡散速度を、いろいろの条件のもとで解いた。しかしこのモデルは、あまりにも細かく、結果として、いくつものパラメータを含む式になってしまう。本研究では、この拡散過程に関しては、簡単に電極内部への線状拡散とした。

これに近いモデルを用いた例としては Gerischer²⁻²⁾ が $Ag-Ag^+$ の電極反応について、放射性同位元素を用いた実験により、固体の表面から数層において拡散を考えると結果がよく説明できるとを示している。ここでは拡散と単純にこのようにはいったが、これは便宜的にこうしておいて、本研究では基本的には Kossel-Stranski のモデルを考えている。(オク章、オホ章において示すようにこの単純化は結果に影響しない。)

また結晶内組込反応については、オク章で述べるのとて、ここではこの反応は一種の表面反応であることを述べるにとどめておく。

引用文献

- 2-1) H. Fischer, Z. Elektrochem. 59, 612 (1955)
- 2-2) a) V. Kokschtter, Trans. electrochem. Soc., 45, 229 (1924)
- b) H. Gerischer, C. I. T. C. E. c.r. Reunion 2 Cambridge (1952)
- c) H. Fischer 文献 1-1)
- 2-3) a) H. Brandes, Z. physik. Chem. A142, 97, 103 (1929)
- b) Th. Endrey-Gratz, M. Volmer, Z. physik. Chem. A157, 165 (1931)
- 2-4) H. Fischer,
- 2-5) a) P. Delahay, New Instrumental Method in Electrochemistry, Interscience Pub. Inc. New York (1954)
- b) D. C. Grahame, J. electrochem. Soc., 99, 370 (1952)
- c) H. Gerischer, Z. physik. chem. 198, 286 (1951)
- 2-6) a) W. Lorenz, Z. physik. Chem. 17, 136 (1958)
- b) W. Lorenz, Z. physik. chem. 19, 377 (1959)
- 2-7) H. Gerischer, W. Vielstich, Z. Elektrochem., 56 380 (1952)

第3章 結晶化過程の動力学 (金属原子の吸着熱 および表面拡散の活性化エネルギーの推算)

金属の電解析出反応において、結晶化過程が重要な意味をもっていることは前章において述べた。しかし実験的に求めた結晶化の速度と、その金属の物性(結晶化速度に關係する物性)との關係を調べるためには、もう少し(結晶化現象)について考える必要がある。けれども実際に測定する固体表面は多少なりとも不均一な表面で理論的に扱うのは困難である。ゆえに理論的に解析するのはどうしても理想化された面についてである。このような面における結晶成長については、Kossel-Stranski³⁻¹⁾によって発展せられた分子論的結晶成長理論がある。彼等の固体表面上に、蒸気相とほぼ平衡にある吸着原子を考えた。この原子は固体表面を拡散し、半結晶点(その原子が附加することにより新しい結晶格子ができ、同時にその横に新しい半結晶点が出来ようような点、すなわち結晶成長点)に達し、格子の組込反応を行って格子内原子となる。勿論この理論は核発生が起らないような、すなわち過飽和度が小さいような条件で適用できる。過飽和度が小さいということは、電解析出反応においては電流密度が小さいということに相當する。(実際には(電流密度)/(交換電流密度)をとる方がよい。)

Fisher³⁻²⁾は Kossel-Stranski の平衡面に關する理論を電解析出反応に適用し、この理論により、低電流密度での電着面の構造と定性的には、ある程度説明できることを示した。しかし(定量的には(あるいは速度論的には))どの程度の理論が適用できるかを正合してはいない。

本章においては、Kossel-Stranski-Müller^{3-3) 3-4) 3-5)}の方法にもとづき、種々の金属単結晶の各特性面上の同種金属原子の吸着熱および表面移動の活性化エネルギー(ともに常温における値)を推算し、金属電解析出反応研究の資料とする。

§ 3.1 計算方法

London³⁻⁶⁾ は、非金属面に対する原子の吸着熱を計算するため、引力ポテンシャルに対して、マイナス六乗則を仮定して、全表面について積分し次式を得た。

$$Q_{ad} = -\frac{C_1}{d^5} + Q_{repulsion} \quad (3-1)$$

(ただし、 d : 吸着原子の表面からの距離、 C_1 : 定数)

しかしこの取扱いは金属面の吸着熱を取った Lennard-Jones³⁻⁷⁾ の式と同様に面の格子構造を考慮していない。面の格子構造を考慮したものとしては de Boer³⁻⁸⁾, Rhodin³⁻⁹⁾ などの研究があるが、特に金属の各特性面に対する同種金属原子の吸着を取ったものとしては、Stranski, Müller^{3-10) 3-11)} のタングステン原子の吸着熱の計算がある。

いま金属表面に吸着している金属原子と考えると、吸着原子は、表面から近傍の格子内金属原子から作用を受ける。いま2個の原子の引力ポテンシャルはマイナス六乗則に従うと仮定すると、吸着原子が n_k 個の近隣隣接原子から受けるエネルギーは、 $C n_k / r_k^6$ で表わされる。吸着面の構造を考慮し、かつ表面拡散の活性化エネルギーを求めるためには、London の行なったように、この式を積分することは許されないので、相対吸着熱 (Q_{ads}) は次の如く和の形で表わされる。

$$Q_{ad} = -C \sum_k \frac{n_k}{r_k^6} \quad (3-2)$$

(ただし r_k : n_k 近隣隣接原子と吸着原子の中心距離、 C : 金属に固有な定数)

この和は n_k が大きくなると急激に収束する。故に、この和をある所 ($q-1$) で打ち切って次式を得る。

$$Q_{ads} = -C \sum_{k=1}^{q-1} \frac{n_k}{r_k^6} + Q_r \quad (3-3)$$

この Q_r は q 以上の隣接原子の寄与するエネルギーの総和を示し、London^{3-6) 3-7)} により報告されているように、 q 番目以降の項について積分することによりよい近似が得られる。

$$Q_r = -C \frac{\pi}{3} \frac{N}{r_g^3} \quad (3-4)$$

(ただし $N = \text{原子数} / \text{cm}^3$ あるいは $N = \text{原子数} / \text{\AA}^3$)

これから結果として次式を得る。

$$Q_{ads} = -C \left(\sum_{k=1}^{g-1} \frac{n_k}{r_k^6} + \frac{\pi}{3} \frac{N}{r_g^3} \right) \quad (3-5)$$

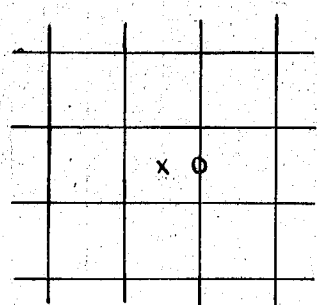
上の式は相対吸着熱に関し、右辺に斥力の項が入っていないのは、斥力が面によって異ならないことを仮定しているのだから、これは近似的には十分成立する²⁻¹⁾。またCの値を経験的の量(蒸発熱、これは当然斥力も入っている。)から求めるので問題はない。また上の導出では、原子は全て剛体球であり、そのポテンシャルは球対称であることを仮定している。

§ 3.2. 金属表面の原子配置

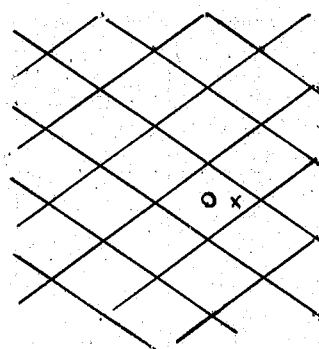
上の(3-5)式から Q_{ads} を得るには吸着原子と隣接原子の距離 r_k を知る必要がある。これは当然被吸着金属の結晶構造、その結晶面の種類および吸着原子の吸着位置により異なる。これらの条件を定めると、あとは幾何学的考察により r_k を求めることが出来る。本研究においては、金属単結晶の各種平衡面のうち特に立方金属については(100)および(011)面、面心立方金属については、(100)、(011)、(111)の各面、六方最密充填金属については、(0001)、(1010)の各面を選び、吸着位置としては球心の最もポテンシャルの最も高い点(S点)と、もっとも低い点(W点)を選んだ。各結晶面におけるS点、W点はFig 3-1に示してある。

§ 3.3. 吸着原子と格子の隣接原子の距離

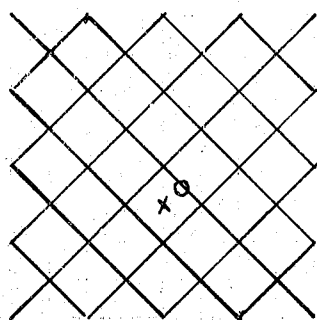
本研究において用いる古典的モデル(剛体球モデル)にもとづく方法では上の種の結晶構造のどの場合においても吸着原子と第一隣接原子の距離は吸着原子の原子半径と被吸着金属の原子半径の和である。すなわち吸着原子と格子原子が等しい本研究の場合には、 r_1 は原子半径の二倍になる。また、第二、第三以上の隣接原子と吸着原子の距離は、幾何学的手段により一般に原子半径の関数として、Table 1のように表わされる。(Table 3-1において六方最密充填金属に対しては、便宜上格子定数 a 、 c をパラメータとして示してある。



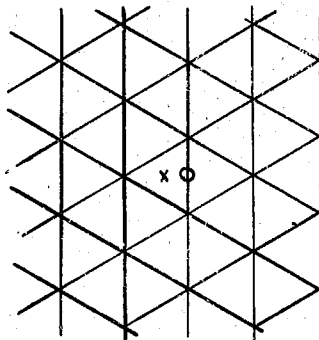
B.C.C.L. (100)



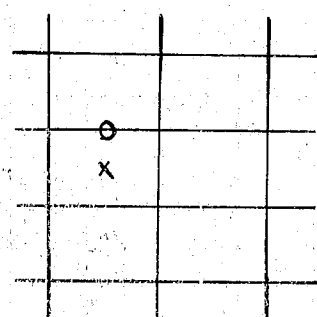
B.C.C.L. (011)



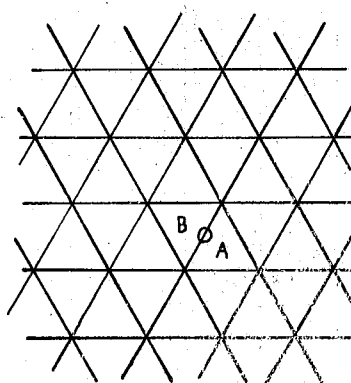
F.C.C.L. (100)



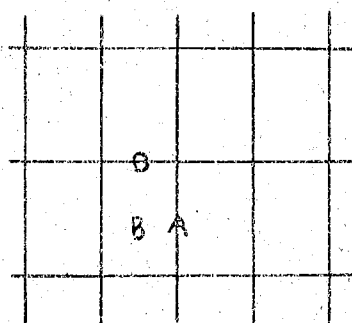
F.C.C.L. (111)



F.C.C.L. (011)



H.C.P.L. (0001)



H.C.P.L. (10\bar{1}0)

○ Saddle
x Well

Fig 3-1 結晶面の格子構造

る。)勿論 n を数えるときには、表面格子原子は必ずしく、二層目の格子原子を考慮に入れなければならない。また六方最密充銀金属のうちで、特にその金属の軸率(c/a)が本当の意味での最密の軸率 1.633 より小さいもの(たとえば Tl)については Table 3-1 の順序がくづれる。

本論文においては、 r_0 を r_1 の 2.1 倍にとった。(特に立方金属については $r_0 = 1.7 r_1$ としている。)

§ 3.4 吸着熱の数値計算

Table 3-1 の r_0 をパラメータとして示した原子間距離は、 r_0 を各金属の原子半径の値を代入することにより、数値的に求むることが出来る。また Q_r/c の値は、 N を各金属について求むれば、計算することが出来る。 N は単位結晶中の有効原子数を単位結晶体積で表わす。種々の金属に対する原子半径、 r_0 、 N 、 Q_r/c の値は Table 3-2 にまとめられている。

上の数値を用いて、Table 3-1 の各項を加えてゆき、 $\sum n_i/r_i^6$ を求めることが出来るが、吸着熱の絶対値を求めるには、 C の値が必要である。 C の値は理論的に求めることが出来るが、^{2-62) 3-10) 3-11)} 実際的には経験的な方法で求めた方が精度がよい。本研究では Müller³⁻⁹⁾ と同様の Volmer²⁻¹²⁾ の式に従って蒸発熱の値 F と C の値を求めた。すなわち Volmer によると半結晶点(結晶成長点)における吸着エネルギーを φ_c とすると、 φ_c は蒸発熱 Λ_T と次の関係がある。

$$N_A \varphi_c = \Lambda_T + \frac{1}{2} RT$$

いま最近接原子と吸着原子の間のエネルギーを φ_1 とすると、 φ_1 は次式で示される。

$$\varphi_1 \equiv C/r^6$$

そして上の行、たと同様の計算を半結晶点における吸着原子にもよると、 φ_c はパラメータとして表わすことが出来る。このようにして特に立方格子に対しては、 $\varphi_c = 5.59 \varphi_1$ 、面心立方格子に対しては $\varphi_c = 6.92 \varphi_1$ 、六方最密充

体心立方金属 (Fe, Tl)

吸着位置	第1隣接原子		第2隣接原子		第3隣接原子		第4隣接原子		第5隣接原子		第6隣接原子	
	n_1	r_1	n_2	r_2	n_3	r_3	n_4	r_4	n_5	r_5	n_6	r_6
(100) W	4	2.00 r_0	1	2.31 r_0	4	3.27 r_0	8	3.41 r_0	4	4.00 r_0		
(100) S	2	2.00 r_0	2	3.02 r_0	4	3.06 r_0	2	3.41 r_0				
(011) W	3	2.00 r_0	1	2.58 r_0	2	3.06 r_0	4					
(011) S	2	2.00 r_0	2	2.58 r_0	2	3.06 r_0						

面心立方金属 (Pb, Ni, Ag, Cu)

(100) W	4	2.00 r_0	1	2.83 r_0	12	3.46 r_0	4	4.00 r_0				
(100) S	2	2.00 r_0	4	2.83 r_0	2	3.30 r_0	4	3.86 r_0				
(011) W	5	2.00 r_0	2	2.83 r_0	6	3.46 r_0	4	4.00 r_0				
(011) S	2	2.00 r_0	2	2.61 r_0	4	2.83 r_0	2	3.85 r_0				
(111) W	3	2.00 r_0	3	2.83 r_0	1	3.27 r_0	6	3.46 r_0	6	3.83 r_0		
(111) S	2	2.00 r_0	2	2.45 r_0	4	3.16 r_0	1	3.42 r_0	2	3.46 r_0	2	3.70 r_0

Table 3-1a 吸着原子と隣接原子との距離

六方最密充填金属 (Cd, Cr, Co, Ni, Zn, Tl)

吸着位置	n_1	r_1	n_2	r_2	n_3	r_3	n_4	r_4
(0001) WA	3	$\sqrt{\frac{1}{4}c^2 + \frac{1}{3}a^2}$	3	$\sqrt{\frac{4}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$	1	c	6	$\sqrt{\frac{7}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$
(0001) WB	3	a	3	$1.41a$	6	$1.73a$	3	$\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + (\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{2}{3}}a)^2}$
(0001) S	2	a	2	$1.19a$	4	$1.55a$	1	$\sqrt{\frac{1}{12}a^2 + (\sqrt{\frac{2}{3}}a + \frac{c}{2})^2}$
(10\bar{1}0) WA	2	a	2	$\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$	4	$\sqrt{\frac{4}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$	3	$1.73a$
(10\bar{1}0) WB	1	a	4	$\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + \frac{1}{4}c^2 + (1 - \frac{1}{2\sqrt{3}})^2 a^2}$	2	$1.41a$		$\sqrt{\frac{1}{4}c^2 + (a - \frac{a}{2\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}}{2}a)^2}$
(10\bar{1}0) S	2	a	2	$\sqrt{\frac{4}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$	3	$1.73a$		$\sqrt{\frac{7}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$

n_5	r_5	n_6	r_6
6	$\sqrt{a^2 + c^2}$	6	$\sqrt{\frac{13}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$
3	$\sqrt{\frac{4}{3}a^2 + (\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{2}{3}}a)^2}$	6	$2.23a$
2	$1.71a$	4	$1.98a$
4	$\sqrt{\frac{7}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2}$	4	$\sqrt{a^2 + c^2}$
4	$\sqrt{\frac{9}{4}a^2 + \frac{1}{4}c^2 + (1 - \frac{1}{2\sqrt{3}})^2 a^2}$	2	$\sqrt{a^2 + c^2}$
4	$\sqrt{a^2 + c^2}$	2	$2 \cdot a$

Table 3-1b 吸着原子と隣接原子の距離

金属の 種類	結晶構造	原子半径 (Å)	格子定数 (Å)	r_2 (Å)	N (atom/Å ³)	Q_r/c (Å ⁻⁶)	蒸発熱 (25°C) (Kcal/mol)	C (Kcal·Å ⁶ /mol)
Fe	B.C.C.L.	1.24	2.861	4.22	8.54×10^{-2}	1.19×10^3	96.68	4.00×10^3
Tl	"	1.67	3.874	5.68	3.44	0.196	43.34	10.8
Cu	F.C.C.L.	1.27	3.608	5.35	8.53	0.583	81.52	3.18
Ag	"	1.44	4.078	6.07	5.88	0.276	69.12	5.73
Ni	"	1.24	3.517	5.21	9.18	0.677	101.61	3.40
Pb	"	1.74	4.940	7.31	3.31	0.09	46.34	10.20
Cd	H.C.P.L.	1.48	a) 2.973 c) 5.607	6.24	4.67	0.201	26.97	2.73
Cr	"	1.35	a) 2.717 c) 4.418	5.71	7.08	0.398	80.5	4.82
Co	"	1.25	a) 2.514 c) 4.105	5.27	8.90	0.637	105.	3.87
Ni	"	1.32	a) 2.65 c) 4.32	5.56	7.61	0.463	101.61	5.18
Zn	"	1.32	a) 2.659 c) 4.937	5.58	6.62	0.399	31.19	1.64
Tl	"	1.70	a) 3.450 c) 5.514	7.24	7.24	0.097	43.34	10.8

Table 3-2 使用した定数

填格子については、 $q_c = 6.769$ を得る。これら α 値と (3-6) (3-7) 式を使って、 c を求めることができる。このようにして得られた c の値は、用いた蒸発熱とともに Table 3-2 に掲げている。

このようにして求めた吸着エネルギーは $\Sigma m_i/n_i$ の値とともに Table 3-3 にまとめられている。

この計算において、吸着位置として Fig 3-1 に示す W 点、S 点を選んでいるが、この点はそれぞれ表面拡散の道におけるポテンシャルの最も低い点と高い点である。それ故にこの二点のエネルギー差から表面拡散の活性化エネルギーが求まる。このようにして得た表面拡散の活性化エネルギーは、Table 3-3 に示している。

§ 3.5 考察

このような計算で問題となるのは、得られた吸着熱および活性化エネルギーの精度であろう。しかしこの種の絶対値計算がモデルにもとづいておこなわれるから、その精度は実験値と比較してみようというわけがない。しかし単結晶金属の表面拡散の活性化エネルギーの測定は、あまり行なわれていないので、詳細な研究が行なわれている唯一の例であるタンゲステンについての Müller²⁻⁴⁾ の報告をあげてみよう。Müller はタンゲステン表面上のタンゲステン原子の拡散の活性化エネルギーの実測値が計算値と数パーセントの偏差を示すのみであったことを報告している。また Drechsler²⁻⁵⁾ はさらに直似の悪い場合、すなわち W 上の Ba 原子の拡散の活性化エネルギーの実験値は、計算値との偏差が数パーセント以下であることを示している。一般に金属原子に対しては、この様な典型的モデルで、相対的に精度で表面拡散の活性化エネルギーが求められるようである。また、この計算は、単結晶面とならぬ面上での結晶成長現象をどの程度表現しているのかわからないが、Nickerson³⁻¹²⁾ は放射線銀を用いて銀の蒸着面上の表面拡散の活性化エネルギーを測定して、 10.3 Kcal/mol を得た。これは上の計算値(最平衡面における値)より多少大きい精度で、均一化されていぬ面についてもある程度使えることが分る。一般に均一化され

種	金 属		$\sum_{k=1}^6 n_k / r_k^6 \times 10^3$		吸 着 熱 (Kcal/mol)		表面拡散の 活性化エネルギー (Kcal/mol)
	結晶構造	特 征 面	W	S	W	S	
Fe	B.C.C.L.	100	22.3	11.1	94.0	49.0	45.0
		011	14.6	11.9	61.5	52.3	9.2
Tl	"	100	3.59	1.85	41.0	22.2	18.8
		011	2.42	1.98	28.4	23.6	4.8
Ag	F.C.C.L.	100	8.07	4.65	47.8	28.2	19.6
		011	9.65	5.12	56.9	30.9	26.0
		111	6.66	5.44	39.8	32.8	7.0
Cu	"	100	17.1	9.99	56.3	33.6	22.7
		011	20.5	10.9	67.2	36.7	30.5
		111	14.1	11.5	46.5	38.2	8.3
Ni	"	100	19.8	11.5	69.6	41.2	28.4
		011	23.7	12.7	83.0	45.4	37.6
		111	16.2	13.2	57.6	47.0	10.6
Pb	"	100	2.61	1.52	27.5	16.8	11.1
		011	3.11	1.66	32.6	17.9	14.7
		111	2.11	1.74	22.5	18.9	3.6

Table 3-3a 結果

金 属			$\sum_{k=1}^{s-1} n_k / r_k^6 \times 10^3 \quad (\text{\AA}^{-6})$			吸着エネルギー (Kcal/mol)			表面拡散の 活性化エネルギー (Kcal/mol)
種	構造	特性面	WA	WB	S	WA	WB	S	
Cd	H.C.P.L.	0001	2.71	5.34	4.65	7.94	15.1	13.2	7.2
		10 $\bar{1}$ 0	5.41	3.02	3.57	15.3	8.78	10.3	1.5
Cr	"	0001	9.32	9.18	8.10	46.8	46.2	40.9	5.9
		10 $\bar{1}$ 0	12.0	7.27	6.47	59.8	36.9	33.1	3.8
Co	"	0001	15.3	15.4	13.2	61.7	61.8	53.7	8.1
		10 $\bar{1}$ 0	19.5	11.8	11.0	78.1	48.2	45.1	3.1
Ni	"	0001	10.9	10.9	9.48	58.9	58.9	51.5	7.4
		10 $\bar{1}$ 0	14.1	8.25	7.59	75.5	45.1	41.7	3.4
Zn	"	0001	6.31	10.5	9.05	11.0	17.8	15.5	6.8
		10 $\bar{1}$ 0	10.7	5.90	6.93	18.3	10.3	12.0	1.7
Tl	"	0001	2.43	2.24	1.95	25.1	23.2	19.5	5.8
		10 $\bar{1}$ 0	3.03	1.81	1.58	30.1	18.9	16.7	2.2

Table 3-3b 計算結果

ていない面でも、最平衡面がもっとも多く表われ、かつこの面（表面拡散の活性化エネルギーのもっとも小さい面）の活性化エネルギーに近いエネルギーを示し、しかもこの値より小さくなることはない筈である。このことは、今迄実験的に得られている表面拡散の活性化エネルギー、或るいはそれに準ずる値と本章の計算値と比べてみることで分る。

引用文献

- 3-1) I. N. Stranski et al. *Ergebniss d. exakt Naturwiss.*, 26, 383 (1950)
- 3-2) I. N. Stranski et al. *Ann. physik.* 6 F.1., 153 (1947)
- 3-3) I. N. Stranski et al. *Z. Metallkunde*, 41, 10 (1950)
- 3-4) 文献 3-1) a), b), c)
- 3-5) F. W. Müller, *Z. physik.*, 126, 642 (1949)
- 3-6) M. Drechsler, *Z. Elektrochem.* 58, 327 (1954)
- 3-7) F. London, *Z. physik. Chem.* B11, 246 (1934)
- 3-8) J. E. Lenard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 28, 333 (1932)
- 3-9) J. H. de Boer et al., *Z. physik. Chem.* B25, 225 (1934)
- 3-10) T. N. Rhodin, *Discuss. Faraday Soc.* 5, 215 (1949)
- 3-11) F. London, M. Polani, *Naturwissenschaften*, 18, 1099 (1936)
- 3-12) M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 28, 216 (1932)
- 3-13) Volmer, *Kinetik der Phasenbildung* (1939)
- 3-14) R. A. Nickerson, E. R. Parker, *Trans. Am. Soc. for Metals*, 42, 276 (1950)

第4章

金属析出反応と金属物性の関係

金属の電解析出の過電圧が、金属の種類あるいは金属の表面構造によって異なることから、結晶化過程が、金属の電解析出現象に重要な関係を持っていることは昔より分っていた。そして析出過電圧、析出物の構造などの特性を、その金属の物理的特性と結びつける研究が多く、研究者によっておこなわれた。⁴⁻¹⁾ しかし第1章でも述べたように、定常法で測定した過電圧は不正確であり、また析出現象と直接結びつくような金属の物理的特性値が知られていなかったため、その研究は定性的なものにとどまっていた。たとえば、Piontelli⁴⁻²⁾ は、金属を次のように三つに分類した。

- (1) *normalen Metalle* ; 低融点金属で、その析出過電圧は小さく、平衡電位は安定である。(たとえば Pb, Sn, Bi, Tl, Cd)
- (2) *tragen Metalle* ; 高融点金属で、その析出過電圧は大きく、平衡電位はあまり安定でない。(たとえば Fe, Co, Ni, Cr, Mn, 白金族)
- (3) *mittleren Metalle* ; 上の兩者の中間に位置するもので、*normalen Metallen* に似た Zn, Ag, *tragen Metalle* に似た Cu, Au などを含む。

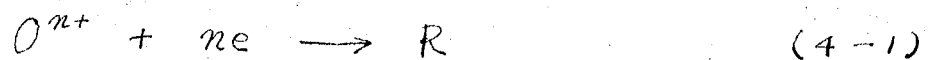
この分類で金属の特性値として表されている融点は、結晶析出現象とは平衡論的にも速度論的にも関連がわいていない。にもかかわらず、この関係から結晶化過程の機構について、知見を得ようとするのは一歩あたりである。しかし第3章においておこなった表面拡散の活性化エネルギーは少なくとも Kossel-Stranski の機構に従う結晶生長速度とは関連がわいていない物性である。

また Stranski⁴⁻³⁾ のとれば、Kossel-Stranski モデルに従うならば、その表面拡散の活性化エネルギーと結晶内組込反応の活性化エネルギーは等しい。従って、その表面拡散の活性化エネルギーと計算値を用いて、結晶内組込反応について考察をおこなうことが出来る。

Kossel-Stranski の結晶平衡面に関する理論が、低電流密度にだけ

る電着面について、ある程度成立するのだから、その理論に基づくこの計算結果が、電着面の結晶形をある程度説明できるのは当然である。そしてもっとも安定な面（面に垂直な方向の成長速度最小の面）すなわち体心立方金属については(011)面、面心立方金属については(111)面、六方最密充填金属については(10 $\bar{1}$ 0)面が実現される筈であるが、Table 3-3に示すように六方最密充填金属については、その表面エネルギーの面による差が小さいので、まれに平衡面を得ることは困難であると思われる。事実、実験的にまれに平衡面が得られるのは、ほとんど体心立方あるいは面心立方金属であることは(1-1)のことが暗示している。それはかりでなく、六方最密充填金属は、表面拡散の活性化エネルギーの値自体が小さいので、結晶化過程が相当早いと考えられ、放電過程が律速段階となる可能性がある。六方最密充填金属以外では、特に表面拡散の活性化エネルギーの小さいTi, Pbなどの低融点金属が放電律速になる可能性がある。

放電の速度乃至は放電の活性化エネルギーに関し、理論的に解析するのは困難である。何故なら、電気化学現象では放電速度の絶対値（理論と直接対応する値）は得られないので、ある電位（その系の平衡電位）における速度定数で満足しなくてはならぬからである。この事は電極反応をとる場合に必ず生じる本質的な問題に根ざしている。すなわちそれは「一般に2相の界面に現われる電位差の絶対値を測定することは本質的に不可能である」⁽⁴⁻¹⁾ということである。いま正方向および逆方向の界面通過反応の化学的活性化エネルギー（Helmholtz層内の電場）が ϕ と ϕ' とあると、その活性化エネルギーを夫々 ΔG_f , ΔG_b とすると、正逆両電極反応の活性化エネルギーは、Helmholtz層内の電位差 $\Delta \phi$ が ϕ と ϕ' とある場合、それぞれ $\alpha n F \Delta \phi$, $(1-\alpha)n F \Delta \phi$ だけ変化する。いま電極反応が次の(4-1)式で示される一次反応であるとする、Arrheniusの式により正逆両反応の速度は(4-2)式のように電流密度の形で表わすことができる。



$$\left. \begin{aligned} i_c &= nFk_f \text{Con}^+ \exp\left[-\frac{\Delta G_f + \alpha nF\Delta\varphi}{RT}\right] \\ i_a &= nFk_b C_R \exp\left[-\frac{\Delta G_b - (1-\alpha)nF\Delta\varphi}{RT}\right] \end{aligned} \right\} \quad (4-2)$$

ここで全電流密度 i は、上式の差すりのち $i = i_c - i_a$ で表わされる。
また上式で α は移動係数 (transfer coefficient) と呼ばれ $0 < \alpha < 1$ の値をもつ反応固有の定数である。

しかし上に述べたように $\Delta\varphi$ は直接測定で2つの電極で、我々が測定でさるものは他の参照電極 (例えば標準水素電極) と組合わせて2つの電極の電位差である。よりの例にばる電極の電位を標準水素電極を基準として測り、正電極電位を E_h とすると、(4-2)式より次式が得られる。

$$i = nF \left\{ k_f \text{Con}^+ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} E_h\right] - k_b^0 C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_h\right] \right\} \quad (4-3)$$

ここで、 k_f^0 および k_b^0 は、夫々標準水素電極の電位における正逆反応の速度定数である。標準水素電極は、規約により電位が0と定められているが、勿論 Helmholtz 層内には電位差が存在するのであり、(4-2)式における $\Delta\varphi$ が0であるわけでは無い。すなわち、われわれが測定する電極反応の活性化エネルギーは、理論的に限らる ΔG_f , ΔG_b とは直接対応しないものである。

よりの故電極反応の身とを論ずる場合、もっとも物理的に意味があると考えられる、その系の標準状態 (0^{th} , R の活量が1, $i=0$) における速度定数 k_s を用いて、次章の (5-1), (5-2) 式のように表わされる。

また理論外にも吸着エネルギーの放電速度 (放電の活性化エネルギー) に対する考察は簡単ではない。しかし、もしその他の条件が全く同一で、電極の表面構造だけ異なるような場合には、吸着熱が最大の面で、放電の活性化エネルギーが最小になることは考えられる。⁴⁻⁴⁾ このような条件は、同一金属の各特性面を電極として測定することにより実現できる。そしてたとえ面に立

方金属に対しては、第3章の結果がわかりように、その吸着熱は $(011) > (100) > (111)$ であるから、放電の活性化エネルギーは $(111) > (100) > (011)$ となる筈である。勿論その吸着熱の差は小さいから、測定精度が問題になるであろう。

結晶化の速度を図しては、第4章において述べるようにやはり問題は複雑である。しかし第3章が示すように、表面拡散の活性化エネルギーによる差が大まかから、単結晶による実験が可能なら、その面による活性化エネルギーの面による差を検出できる。

金属の電解析出に関する：これらの問題を解析するためには、その現象を構成する各素反応速度を分離して測定しなければならぬ。そのため以下の章において、いくつかの金属に対して交流法により各素反応速度を測定した。交流法は平衡電位を得にくいために対しては適用が困難であるため、Piontelli の分類による *normalen Metalle* と *mittleren Metalle* がその対象となる。本研究においては、面心立方金属としては、Ag, Cu, 特にその中で融点の低いものとして Pb, 最密充填金属から Cu を選んだ。

引用文献

- 4-1) H. Fischer 文献 1-1)
- 4-2) R. Piontelli, C. I. T. C. E. n. 2 Réunion, Milas, 185 (1950)
- 4-3) I. N. Stranoki. 文献 3-1)
- 4-4) J. A. V. Butler, "Electrocapillarity", Methuen, London (1940)
- 4-5) R. Parsons, "Modern Aspects of Electrochemistry" Chap. II, (Ed. J. O'M. Bockris) P. 103 (1954) Butterworths, London.
- 4-6) H. Gerischer, Angew. Chem., 68, 20 (1956)

*5章

金属電解析出反応の測定法

§. 5.2 電極反応に関する一般的考察

金属析出の電極反応は次のような素過程からなる連続反応と考えることが出来る。

- (1) 金属イオンの電極面への拡散
- (2) (場合によ、ては) 錯イオンの解離などの先行反応
- (3) 金属イオンの放電(通過反応)
- (4) 放電してできた金属原子の表面拡散
- (5) 吸着金属原子の結晶内へ浸透反応

いま電荷移動過程(通過反応)を $O + ne \rightleftharpoons R$ で表わすと、電解電流は次式で表わされる。⁵⁻¹⁾

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O}{C_O^0} \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \frac{C_R}{C_R^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (5-1)$$

$$i_0 = n F A k_s (C_O^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha$$

n : 電荷移動に伴う電子の数,

A : 電極の表面積(本研究では、すべて 1 cm^2 あたりの値にしてある。)

C_O, C_R : 電極面に近ける酸化体 O および還元体 R の濃度

C_O^0, C_R^0 : 溶液内部における酸化体および還元体の濃度

F : ファラデー定数, R : 気体定数, T : 絶対温度

α : 電荷移動係数 (transfer coefficient, $0 < \alpha < 1$)

η : 過電圧 (電解電位と平衡電位の差, すなわち $E - E_e$)

$$k_s = k_f^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} E_e^0\right) = k_b^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E_e^0\right) \quad (5-3)$$

E_e^0 : 標準電位 (酸化体, 還元体とともに単位濃度のととの電位)

k_f^0, k_b^0 : $E=0$ における還元および酸化反応の速度定数

(5-1) 式は電極反応解析の基礎方程式で、電極反応速度の一般的な表式である。この式から明らかのように、ある電流 i に対応する過電圧 η の値は k_s (あるいは k_{-s}) および反応に参与する物質の電極面と溶液内部における濃度の比 (C_0/C_s , C_R/C_R^0) の二つの項で表される。ここで後者の大きさを支配する C_0 , C_R (電極界面濃度) は、物質移動 (主として拡散)、および先行反応、後続反応によって表される量で、拡散方程式を適当な初期条件、境界条件で解いて求めることができる。前者によってもたらされる過電圧は、活性化分極による部分で活性化過電圧 η_a と呼ばれ、後者によって支配されるのは、濃度分極による部分で、濃度過電圧 η_c と呼ばれる。全過電圧は一般に概念的には η_a と η_c の代数和で表わされると考えられる。

$$\eta = \eta_a + \eta_c \quad (5-4)$$

金属の電解析出反応において求めたいのは、オースワルドの η_a を表める電極反応の速度論的パラメータすなわち k_s (あるいは k_{-s})、 α 、 β の温度勾配である。オースワルドは η_c の一部を構成する結晶化過程に関するパラメータすなわち結晶化の速度定数、 γ の活性化エネルギーなどである。溶液内のイオン拡散による拡散過電圧に着目する電極反応の特性因子ではないから、電極反応の解析を目的とする以上、不必要なものである。もし故測定面から云えば、如何にして η_a と η_c を分離し、又 η_c の中から溶液内拡散の寄与を除くかという問題になる。その一つの方法は古典的方法による η - i 曲線の方法で、実験的には、特殊な Luggin 細管と電極を充分近づけて (5-2) 濃度を上げ、溶液を攪拌したりして濃度過電圧を無視する方法である。しかしこの方法では濃度過電圧は除き切れないし、又測定できるのは全体としての反応速度 (言い換えば平衡速度) である。しかもオースワルド以下に述べるように金属の放電速度は非常に早く、結局この方法で測定できるのは結晶化の過電圧だけでしかも濃度分極を含んでいる。さらに一般に直線による分極によって金属の表面状態が変化してしまうので、 η - $\log i$ 図は、直線にならずに、複雑な曲線になり、してしまう。その曲線の一部を外挿によって求めれば、

はつきりしないものになってしまう。それ故金属電着残積の解明に役立ちうる、すなわち定量的検討に耐えうるデータは、このような定量的方法から得ることは困難である。

このような場合でも、正確なく、 α と β の他の特性値を得ることはできるのである方法として、ここ数十年の間に、いくつかの非定常状態における測定法⁵⁻²⁾ (定電位法、定電流法、交流法など)が発達した。このなかで本研究の目的には次の点から交流法が最も適している。すなわち (1) ブリッジが使えるので測定精度が高い。(2) 結果として各素反応(放電過程、拡散過程、溶液以下及び電極表面における化学反応過程など)の各々について、きわめて特徴的な図が得られる。(このことは結晶化過程のようにはっきりした過程がある場合は特に有利である。)(3) 通常は直流電流を流さなければ、電極の表面状態が変化するようにならない。

それ故本研究では、主として交流法によって解析をおこなう。

§ 5.2 交流分極法⁵⁻⁴⁾

この方法は1940年に *Dalin, Erskler*⁵⁻⁵⁾により電極反応の解析に応用され、それから *Randles*⁵⁻⁶⁾, *Gerischer*⁵⁻⁷⁾, *Grakame*⁵⁻⁸⁾, 市川⁵⁻⁹⁾らにより電極反応の解析に極めて有力であることが実証された。

いま平衡電位にある電極を交流で分極すると放電、拡散、化学反応、表面反応などを含めて電極反応が起り、それぞれ放電の抵抗、拡散による容量成分、化学反応、表面反応による抵抗により電極界面には、周波数により複雑に変化するインピーダンスが現われる。このインピーダンスは電極反応に起因するものであるから *faradaic impedance* と呼ばれている。また全体として電極近傍は、溶液抵抗、電気二重層容量とともに Fig 5-1 で示されるような等価回路で表わすことができる。*faradaic impedance* は、通常、各周波数における直列あるいは並列の抵抗と容量の形で解析されている。

これは以下に述べるように *faradaic impedance* が抵抗と容量の直列あるいは並列結合した等価回路として測定されるからで、電極界面がこれによ

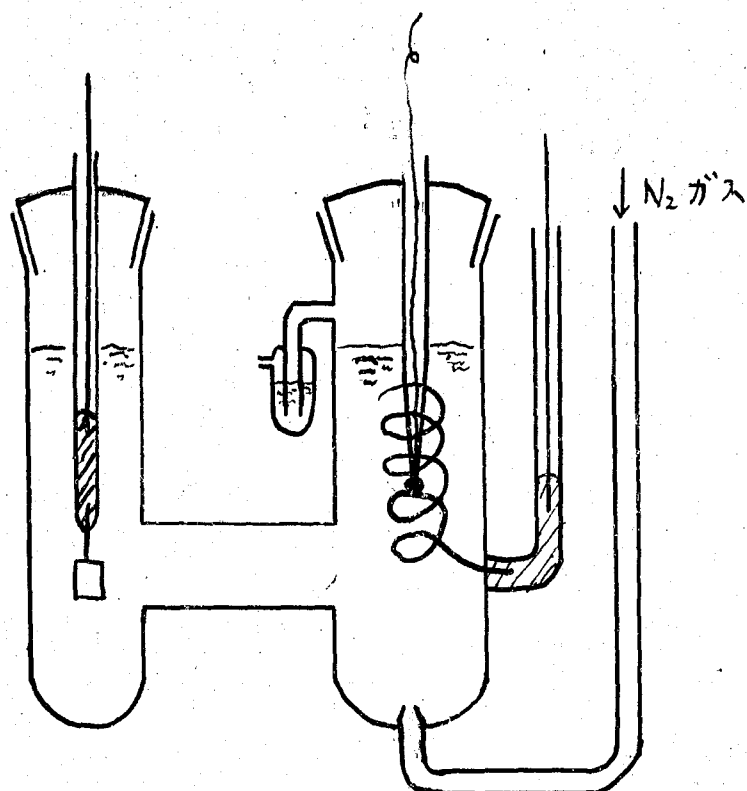


Fig. 5-5 測定槽

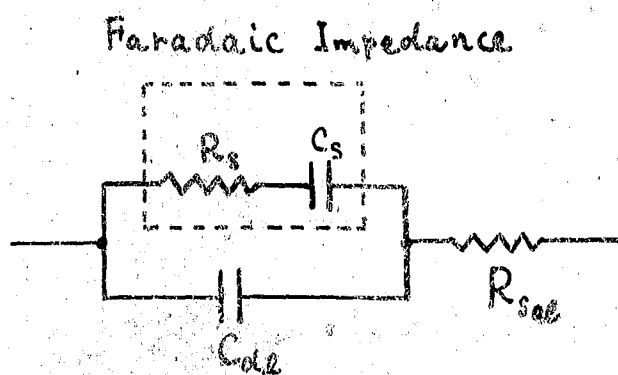


Fig. 5-1 電極界面の電気的等価回路

うなは、まりした構造を持っているわけではない。

交流分極法では、電極反応に附随する凡ての素過程を考慮した基礎方程式（拡散方程式）を正弦波電圧入力に対して解き、その解の、実数部、虚数部の値から電極反応のインピーダンスの成分 R , C を直列あるいは並列の形で周波数 ω , α などの関数として求めておく。これと実験的に求めた R_m , C_m を対応させて電極反応のパラメータ (i_0 , α , 前後の化学反応の速度定数 k_c) を求めるのである。（本研究においては *faradaic impedance* の表現として R と C の直列等価回路を用いている。） この R_s , C_s の解析的表示は、すでにいくつかの素反応の組合せによって発表されておる、^{5-5~9), 5-10)} その典型的な例を Fig 5-2 に示す。

(注) Fig 5-2b で D_0, C_0^* は酸化体の拡散定数および濃度

D_R, C_R^* は還元体の拡散定数および濃度

Fig 5-2c では, $\nu R_{ad} \frac{\bar{k}}{k_e} R_D$ なる表面反応を示す。

C_{Rad}^* は R_{ad} の平衡濃度

$$k \equiv \bar{k} (C_{Rad}^*)^\nu = \bar{k} C_{R_0}^*$$

§ 5.3. 測定装置

faradaic impedance の測定には、いくつかの方法があるが、^{Grahame 5-11)} らによって用いられたインピーダンス・ブリッジによる測定法が、もっとも精度高く本研究の目的には適当である。本研究に用いたブリッジを Fig 5-3 に示す。このブリッジ本体は横河電機万能ブリッジ BV-8-103 B を改造し、適当な遮蔽、接地点の変更、入力トランスの交換などにより、比例辺を適当に選ぶと 40 Kc 以上まで測定できる。低周波発振器 (25 ~ 200000 サイクル) の出力は静電遮蔽したトランスで測定體にかゝる交流電圧が、 $3 \sim 4 \text{ mV} \ll nF/RT$ (基礎式を解くときの仮定で、電極反応式線型化の条件) になるように変圧し、ブリッジに供給される。ブリッジの不平衡電圧は、静電遮蔽したトランスで昇圧したうえで前置増幅器に入る。前置

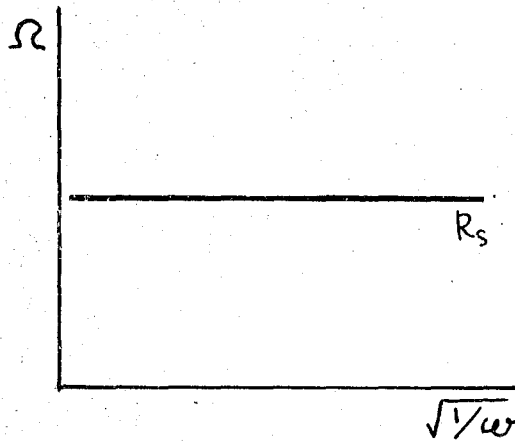


Fig 5-2 a 放電反應

$$R_s = \frac{RT}{i_0 n F}$$

$$1/c_s \omega = 0$$

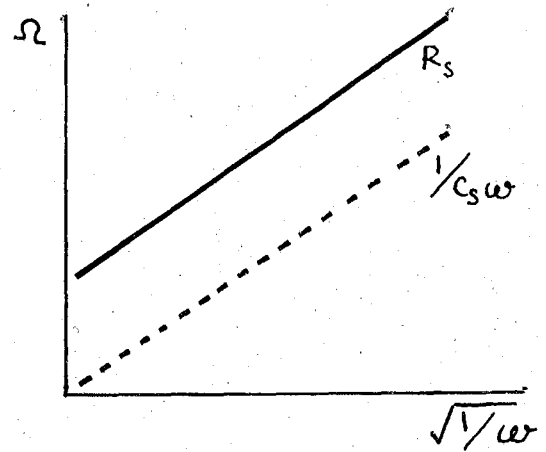


Fig 5-2 b 放電 + 擴散

$$R_s = \frac{RT}{i_0 n F} + \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2} \left(\frac{1}{\sqrt{D_0} C_0^0} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^0} \right) \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

$$\frac{1}{c_s \omega} = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2} \left(\frac{1}{\sqrt{D_0} C_0^0} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^0} \right) \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

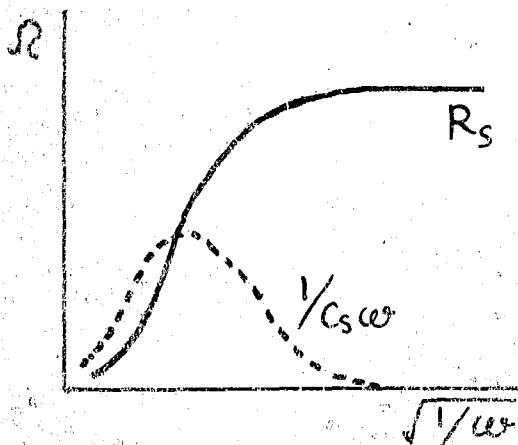


Fig 5-2 c 表面反應

$$R_s = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{\nu k}{C_{Rad}^{0.2} \omega^2 + \nu^2 k^2}$$

$$\frac{1}{c_s \omega} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{\omega C_{Rad}^2}{C_{Rad}^{0.2} \omega^2 + \nu^2 k^2}$$

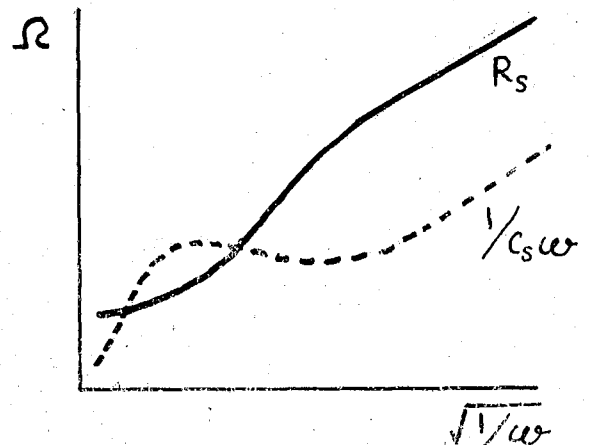


Fig 5-2 d

放電 + 擴散 + 表面反應

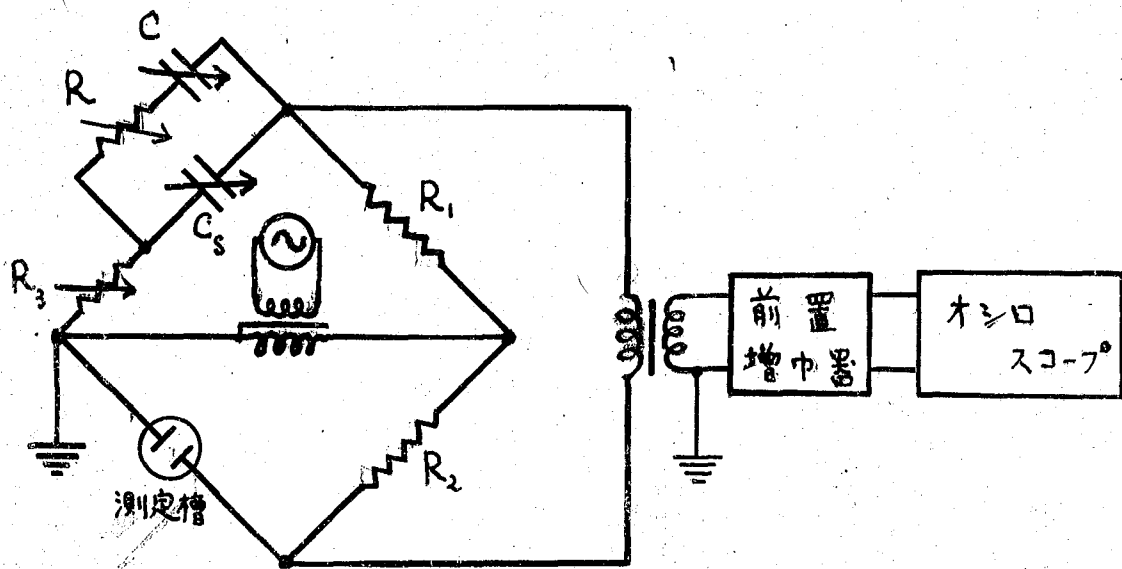


Fig. 5-3 電極インピーダンス測定装置

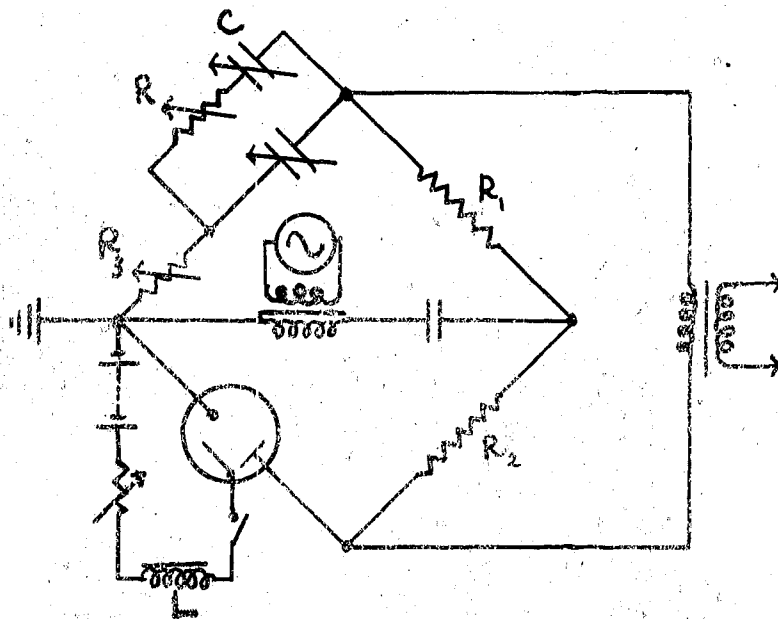


Fig 5-4 電極インピーダンス測定装置

増巾器は五極管二段よりなり、これで増巾された電圧はブラウン管オシロスコープに入る。なお前置増巾器はA, B両電源とも電池を用いる。これで全体として1mV以下の不平衡電圧を検出することが出来る。ブリッジで実測しているインピーダンスは、どこでも電解槽全体のインピーダンスで、これから *faradaic impedance* を求めるには測定値から電気二重層容量 C_{dl} , 溶液抵抗 R_s と差引いてしかなければならぬ。Fig 5-3に示す回路はベクトル計算などにより回路的に、 C_{dl} , R_{sol} が除去できるようにになっている。⁵⁻⁹⁾ すなわちはじめ C , R をはづしていき、反応物質を食ひぬ支持塩のみの溶液で10~50 Kc の範囲で C_s , R_s , R_i を調節して平衡をとり $f \rightarrow \infty$ の時の C_s' , R_s' , R_i' を図上外挿でおき、この値にブリッジを固定する。このとき測定電極の電位は実際の測定液のときの電位と同じにしておく。次に C , R と接続してこれで平衡をとると R_m , C_m は次式で表わされる。

$$R_m = \frac{R_2}{R_1} R$$

$$C_m = \frac{R_1}{R_2} C$$

なお、図の可変容量 C は雲母コンデンサのディケイド・ボックスである。この装置の総合精度は条件によって異なるが一概には言えないが、大体10μFと直列の数Ωの抵抗を、1000サイクルで、各々2%以下の誤差で測定することが出来る。

平衡電位の条件が得られないような系あるいは特におそく反応に着目する場合には直流分極下で *faradaic impedance* を測定しなければならぬ。

この場合、当然測定槽に並列に直流電源回路が入ることになるが、この回路と交流的に遮断してしまわなければならない。よって Fig 5-4に示すような回路を用いる。直流回路に入っているインダクタは交流阻止用のもので、低周波まで測定できるように100 H 値の大まめのものが入れられている。

また発振器、検出器回路に直流が流れるのを防ぐために直流阻止コンデンサ

か入れてある。

§ 5.4 測定槽および電極

測定槽はガラス製で Fig 5-5 に示すものである。測定電極は、白金線の先端を熔融して球状にし、エタリー No.6 で仕上げた後、沙紙で充分磨き、洗浄したものに測定すべき金属を、それぞれ適当な条件でメッキして用いた。この白金球の表面積は、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$ 位のものである。対照電極は、測定電極を取巻くコイル状の白金線に白金黒をつけ、これに測定電極と同じ金属をメッキしたものである。対照極の表面積は大体測定電極の数千倍であると思われる。測定溶液には、測定中を除いて、常にヒドロロール溶液で酸素を除去した窒素ガスを通じ、溶存酸素の影響を除いた。測定槽全体は 20.2°C の恒温槽に浸けてある。また直流を重ねて実験するとこの直流分極用陽極は測定電極と同じ材質の金属を用いる。

引用文献

- 5-1) a) P. Delahay, 文献 2-5a.
 b) H. Gerischer, *Angew. Chem.*, **68**, 20, (1956)
 c) G. Kortüm, *Lehrbuch der Electrochem.* Kap XII
 Verlag, Chemie GmbH, Weinheim (1957)
- 5-2) a) R. Piontelli, et al., *Z. Electrochem.* **58**, 86 (1954)
 b) R. Piontelli, et al. *ibid* **56**, 86 (1952)
- 5-3) a) P. Delahay, *J. Ch. phys.*, **54**, 28 (1957)
 b) P. Delahay, *Annual Review of physical chemistry*,
 P. 229 (1958)
 c) 玉虫 俊太, *電化*, **27**, 60, (1959)
 d) H. Gerischer, *Z. Electrochem.*, **59**, 604 (1955)
- 5-4) 春山, *電化*, (総説) 投稿中

- 5-5) P. Dolin, B. Erschler, *Acta Physicochim, U.R.S.S.* 13
747 (1940)
- 5-6) J. E. B. Randless, *Discuss. Faraday Soc.* 1, 11, (1947)
b) J. E. B. Randless, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, 48 937, 951 (1952)
- 5-7) H. Gerischer, *Z. physik. Chem.*, 202, 302 (1953)
H. Gerischer, *Z. Electrochem.*, 58, 9 (1954)
- 5-8) D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 99 370c (1952)
- 5-9) A. Ichikawa, *Bull. of the Tokyo Institute of Technology* B1, 45, (1958)
- 5-10) a) H. Gerischer, *Z. physik. chem.*, 198, 286 (1951)
b) H. Gerischer, *ibid*, 201, 55 (1952)
c) W. Lorenz, *ibid*, N.F. 19, 377 (1959)

第6章 銅の電解析出反応(平衡電位における測定)

銅の電解析出反応は単純溶液中で直流分極中と表面状態が変化すること少なく、比較的実験がしやすいので、本章および次章において、多面的な実験を試みる。

§ 6.1. 実験方法 (6-1)

実験装置および測定槽は、Fig. 5-3, Fig. 5-5 に示したものを使用した。測定極は白金球に銅を電着したもので、電着液は、 $1N H_2SO_4$, $1N CuSO_4$ で、電流密度 $5 \times 10^{-2} A/cm^2$ で電着を行った。電着終了後の表面酸化を防ぐために電着液は N_2 で飽和した。

対照極は白金黒をつけほうせん状白金線のように電着液で銅メッキしたものである。

測定溶液は再蒸留水で調製し、充分前電解した $1N H_2SO_4$ と反対電解質として、 $CuSO_4$ を溶解したものである。

測定は $0.75 \times 10^{-2} \sim 10^{-2} mol/l$ の濃度範囲で行った。溶液は測定前の O_2 をピロガロール溶液で除き、 N_2 ガスを通じ、溶存酸素を取り除いた。測定温度は $15^\circ C \sim 46^\circ C$ の範囲で変え活性化エネルギーを求めた。

§ 6.2. 測定結果 (6-1)

銅の析出の電着について $R_s, 1/c_{sw} \sim 1/\sqrt{\omega}$ の一例を Fig. 6-1 に示す。(以下本報告を通じて $R_s, 1/c_{sw} \sim 1/\sqrt{\omega}$ の図には測定値を書き入れてすが、測定は $8^\circ C \sim 25^\circ C$ の範囲で15点逐次で測定している。)

Fig. 6-1 に示す曲線は、低周波領域における $1/c_{sw}$ の弯曲を除けば、Fig. 5-2b に示す拡散と放電が関与する反応のようと思われる。2.2で R_s の $\omega \rightarrow \infty$ の極限値を求めると、Fig. 5-2b に示すように、次式が成立する。

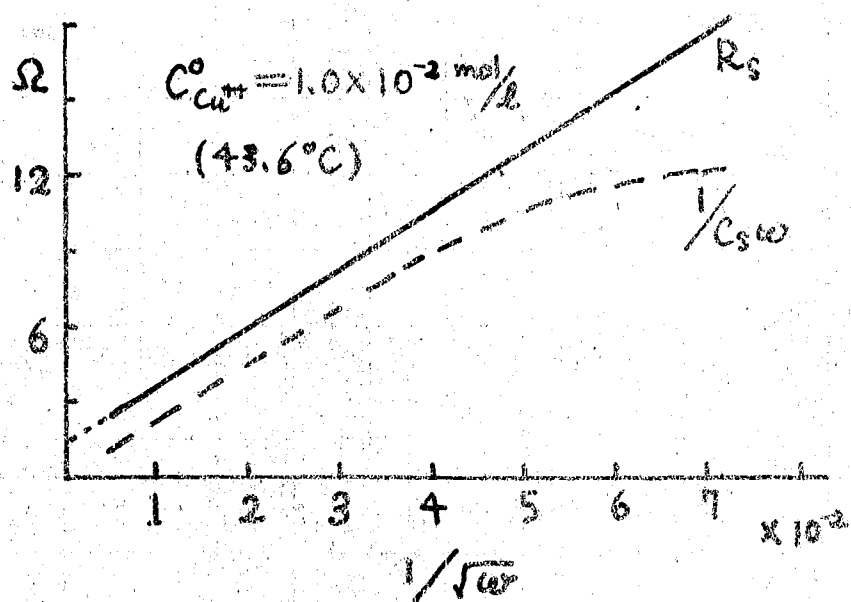
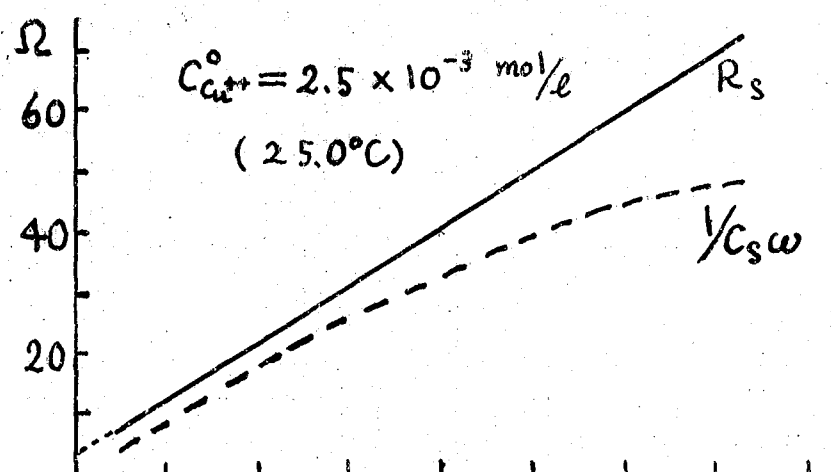
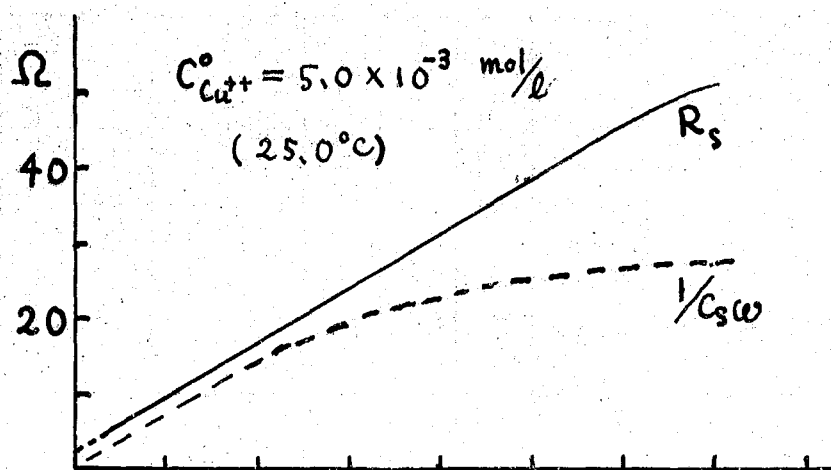


Fig. 6-1 銅の電極反応のインピーダンス特性

$$i_0 = \frac{RT}{R_3^{\infty} nF}$$

(6-1)

この式を用いて放電の交換電流密度が求められるが、拡散過程に因しては、少し問題があるため § 6.4 に述べる。

§ 6.2. 放電の速度

Fig. 5-2b, (6-1)式に従って求めた交換電流密度を (5-2)式に従って $\log i_0 \sim \log C_{Cu^{2+}}$ 図を作ると Fig. 6-2 に示すように良好な直線になり、その勾配から通過係数 α が求まる。また Fig. 6-2 図を単位濃度へ外挿することにより標準交換電流密度 i_0^0 が求まる。

また $i_0 \sim 1/\eta$ 図を画くと Fig. 6-3 に示すように良好な直線関係を示し、その勾配から i_0 の活性化エネルギーが求まる。結果を次に示す。

$$i_0^0 = 0.55 \text{ A/cm}^2$$

$$\alpha = 0.12$$

$$E_{i_0}^* = 6 \text{ Kcal/mol}$$

この i_0^0 の値は Philbert⁶⁻²⁾ の Tafel 線の方法, および Strickland⁶⁻³⁾ のおおよそ定電流ボルタメトリより求めたみかけの交換電流密度 i_0 の値に比して極めて大きく, Randles⁶⁻⁴⁾ による銅アモルガム電極上での値とよく一致する。このように放電の i_0 が大きく、他の方法で求めた見かけの i_0 が小さいことは、 Cu^{2+} から Cu^0 の放電過程に極めて早く、放電反応以外の過程、しかも固相電極に特有な過程が全反応を律していることを示している。つまりこの点を吟味する。

§ 6.4. 結晶化過程

Fig. 6-1 に示すように銅の電解析析出の $R_s, 1/C_s \omega \sim 1/\omega$ 図は低周波領域の弯曲を除いては、拡散と放電が関与する反応 (5-2b) のように思われるが、この R_s である $1/C_s \omega$ の勾配は溶液中拡散から期待されるものよりかなり大きい。Helson⁶⁻⁵⁾, Bockris⁶⁻⁶⁾ は、ほぼ同様の実験を二

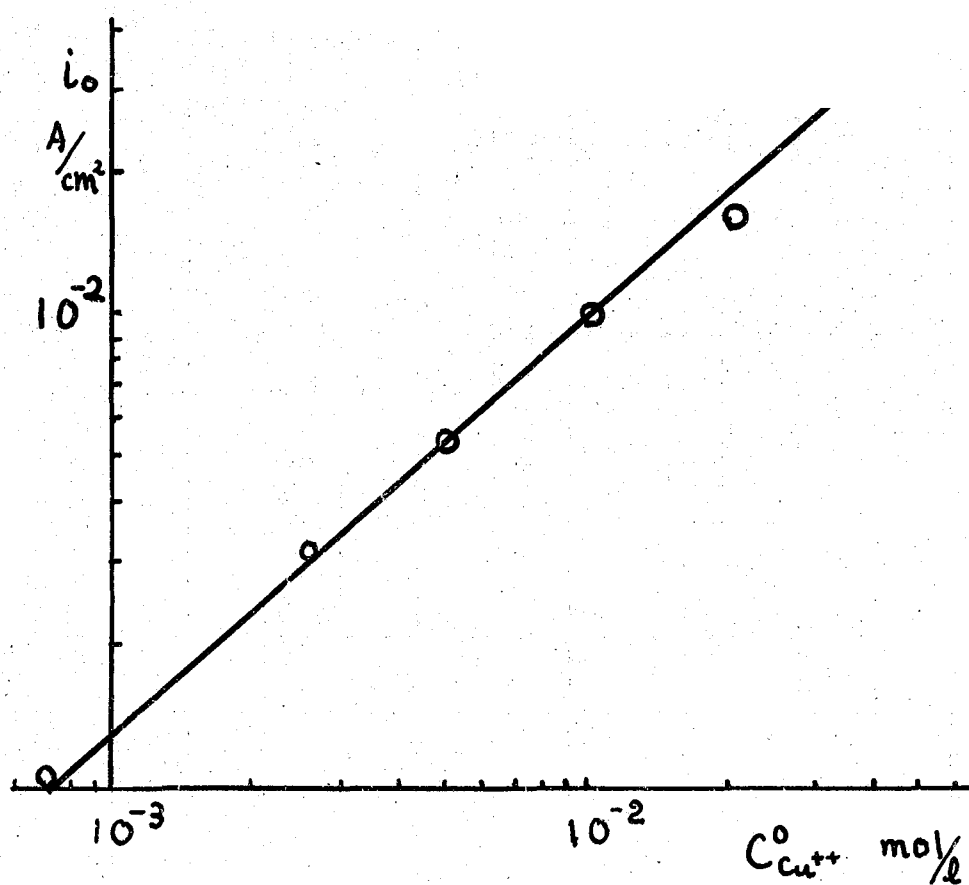


Fig. 6-2 $\log i_0 \sim \log C_{Cu^{++}}^0$

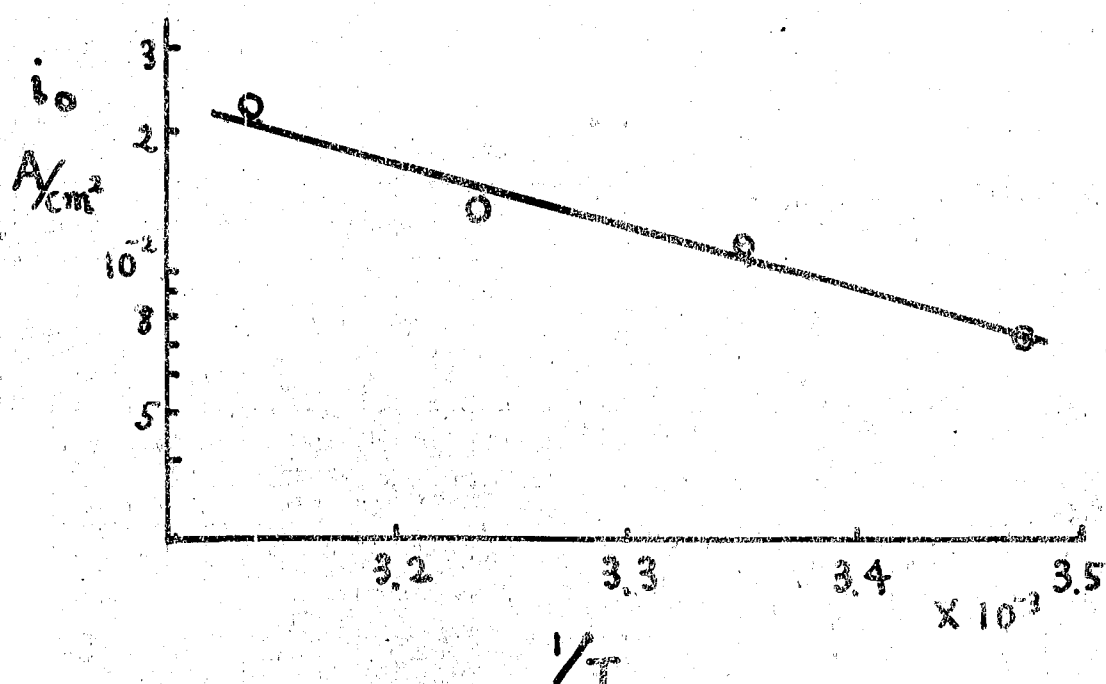


Fig. 6.-3 $\log i_0 \sim 1/T$

ない，ほぼ同様の結果を得ている。彼等は α の R_s , $1/C_s w$ の $1/\sqrt{w}$ に対する勾配が大きいことを説明するため電極の一部分のみ（有効表面積）が放電に有効であるとして，その有効率を， α の勾配から求めた。このようにして有効率を求めてみると， $1/2 \sim 1/3$ 位の値をとる。また著者のデータから α の有効率を求めてみると $1/1000 \sim 1/100$ 位の値になる。しかしこの有効率なる概念は，これを裏付ける直接の証拠は何もないし，また具体的にどのような電極の性質なのかは分らない。しかも α の有効率は温度上昇とともに極端に上昇し，その温度勾配は， $\sim 20 \text{ kcal/mol}$ にも達する。この温度勾配の大きいことから考えると，何か固体電極に本質的なもののように思えるが，有効率に関してはっきりした性質がわかっていないし，またそのモデルを作ることも困難である。それ故有効率を考えて厳密に解析をすると， R_s , $1/C_s w \sim 1/\sqrt{w}$ 図で Fig. 6-1 に示すような平行二直線を示すかどうかは分っていない。すなわち有効率なる概念は現在のみ所，全く便宜的なものに過ぎない。この R_s , $1/C_s w \sim 1/\sqrt{w}$ 図の異常勾配を説明するもう一つの考え方は，放電してできた Cu 原子の表面拡散を考える方法である。⁶⁻¹²⁾ この二つの打立てた考え方はオーストラリアにおいて既に述べたように金属の電解析出反応の研究者によって昔から論じられていた問題である。

後者の方法では，前者において考えている溶液側の Cu^{2+} の拡散のほかは電極側（生成系）に拡散現象を考えるわけである。いま簡単のために固体内降状拡散を考えると， R_s , $1/C_s w$ の $1/\sqrt{w}$ に対する勾配は Fig. 5-2b に示す次式で表わされる。

$$\frac{\Delta(R_s)}{\Delta(1/\sqrt{w})} = \frac{\Delta(1/C_s w)}{\Delta(1/\sqrt{w})} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{Cu}^{2+}}^0}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^0}} \right) \quad (6-2)$$

ただし $D_{\text{Cu}^{2+}}$, $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$ は溶液中の銅イオンの拡散定数および平衡濃度

D_{Cu} , C_{Cu}^0 は電極上の Cu 活性原子の固体内拡散定数および平衡濃度

このようにして実験結果を解析して，この勾配は関して一定の説明をする

ことができる。(本研究の結果を, この考え方で説明すると(6-2)式で, カッセルの項の Cu^{++} の拡散の項は無視できる程度であり, 完全に表面拡散律則となる。)

しかしこれらの説明は, おべて Fig 6-1 を平行二直線と見做して, 銅の電析析出反応を放電と拡散のみからなる現象で取るとしてよいためである。だからこの考え方は低周波領域での $1/\omega$ の弯曲を説明することはできない。一般に平衡時における交流分極法で, 完全に電極現象を説明するためには測定周波数範囲が充分に広い必要がある。Fig. 6-1 の低周波領域における $1/\omega$ の弯曲は, 更によき疎密段階(恐らく表面反応のよう)があり, その解析のためにはさらに低周波まで測定する必要があることを暗示している。しかし測定周波数を本研究において用いている $25 \sim$ 以下に下げることは本装置ではむづかしいので, おと第に従ったことには従って, 銅の電析析出反応に直流と変えた交流分極を試みる。

引用文献

- 6-1) a) A. Ichikawa, 文献 5-9)
- b) 市川, 春山, 水野, 投稿中
- 6-2) G. Philbert, J. chim. phys., 20, 157 (1943)
- 6-3) T. Pavlopoulos, J. D. H. Strickland, J. Electrochem. Soc., 104, 568 (1957)
- 6-4) J. E. B. Randles, K. W. Sommerton, Trans. Faraday Soc. 48, 951 (1952)
- 6-5) P. J. Hilson, Trans. Faraday Soc., 50, 385 (1954)
- 6-6) a) J. O'M. Bockris, B. E. Conway, J. Chem. Phys., 28, 707 (1958)
- b) B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Plating 46, 371 (1951)

第7章 銅の電解析出反応（直流と交わり交流分極法による測定）

第5章に述べたように金属の電解析出反応を直流分極による普通の電流電圧曲線の方法で測定すると電極の表面状態、特に表面の粗さなどが変化し、正確な解析が不可能になる。このことは直流と交わり交流分極法の場合も同様で、このため交流分極法を金属の電解析出反応に応用する一つの特徴ともいうことになる。（しかし銅の電解析出反応は例外である。すなわち銅は単純溶液から電着可能で、しかも測定する直流電流範囲を適当に選んでやると、表面の物理的構造はあまり変化しない。このことは交流分極による測定の前には二重層容量の測定により、測定した直流電流範囲で二重層容量が数%位しか変わらないことから結論できる。そして測定溶液の Cu^{2+} の濃度を充分あげておくと、測定可能な直流電流範囲を更に大きくすることが出来る。しかも今着目している結晶化過程は比較的小さい濃度をあげることは、その測定精度をあげるという点から云っても便利である。

§ 7.1 実験方法

測定装置および測定槽は、Fig. 5-4, Fig. 5-5 に示すものを使用した。測定極、対照電極、電着液、電着条件は § 6.1 に述べた通りである。直流分極のための陽極は棒状銅を使用した。測定した直流電流の範囲は $0.5 \sim 9 \text{ mA/cm}^2$ の範囲である。測定濃度範囲は $0.3 \sim 0.7 \text{ mol/l}$ であり、測定温度は $20 \sim 35^\circ\text{C}$ の範囲で変え、結晶化過程の活性化エネルギーを求めた。また支持電解質の H_2SO_4 は $1/10 \text{ N}$ と 1 N の二種について実験をおこなった。

§ 7.2 測定結果

直流と交わった時の銅の電着反応の R_s , $1/\omega \sim 1/\omega$ の一例を Fig. 7-1, 7-2, 7-3, 7-4 に示す。これらの図は明らかに銅の電着反応が、放電と表面化学反応の関与した反応であり、その表面化学反応段階が、全反応

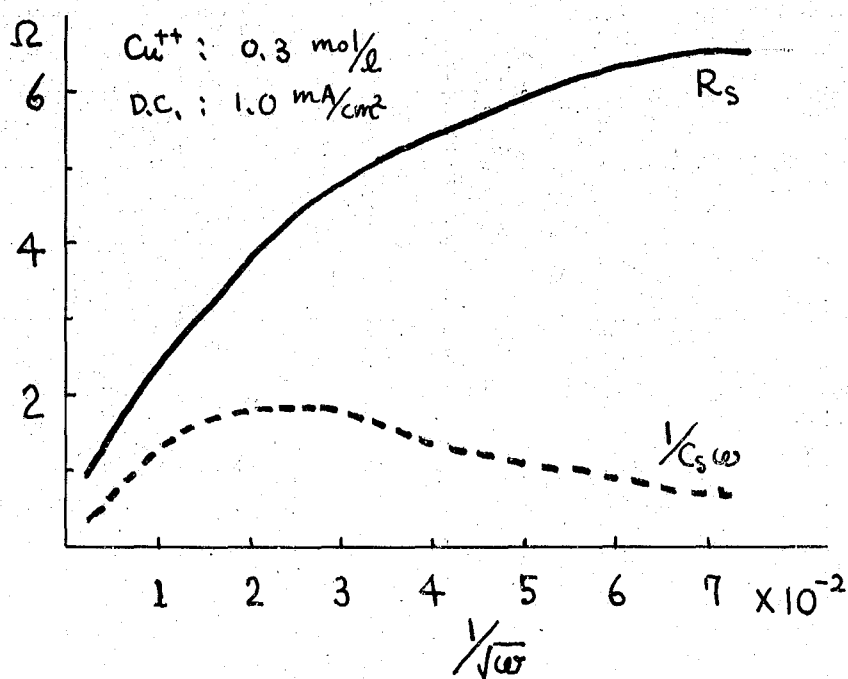


Fig 7-1 銅の電極反応のインピーダンス特性 (D.C.)

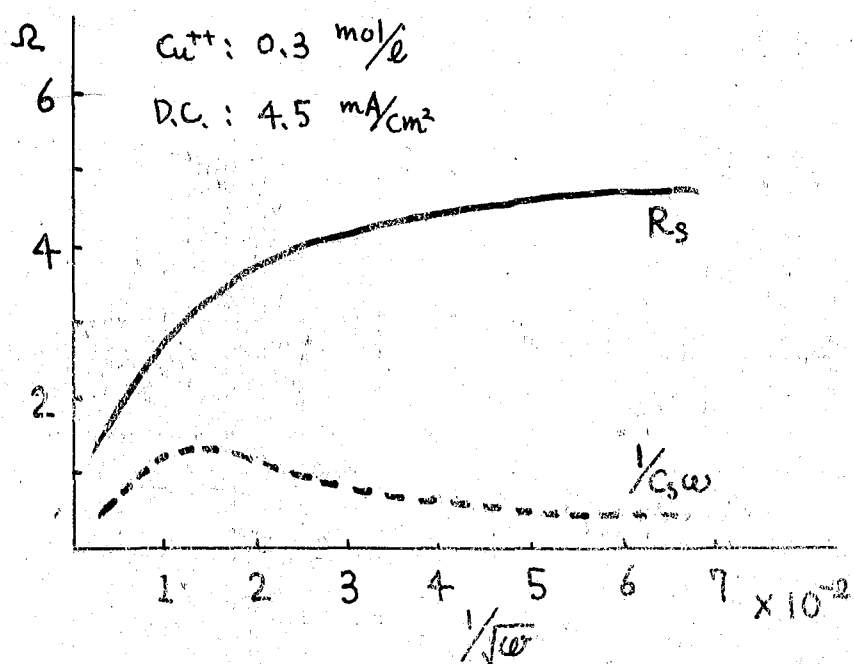


Fig 7-2. 同上

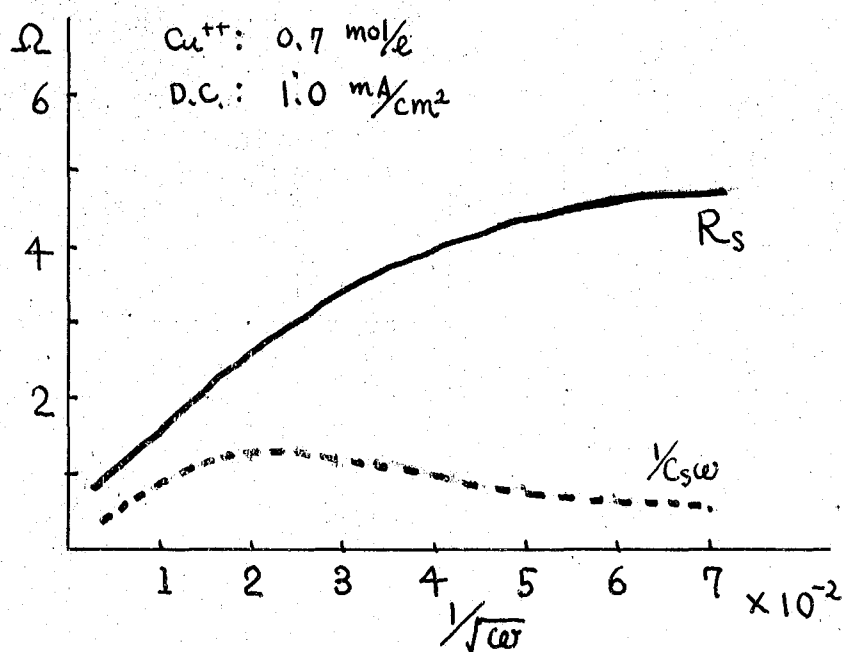


Fig. 7-3 銅の電極反応のインピーダンス特性 (D.C.)

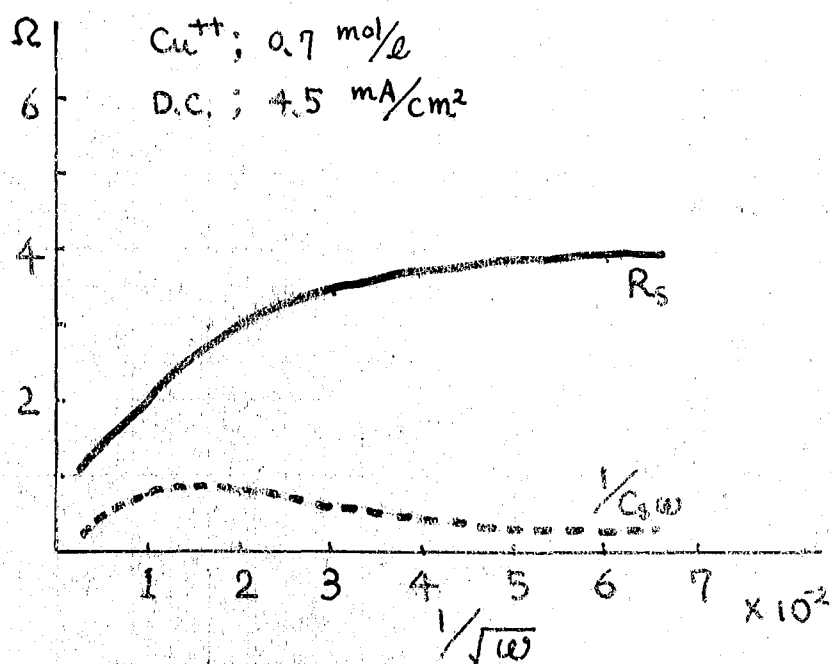
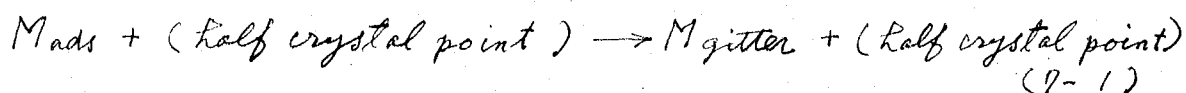


Fig. 7-4 同上

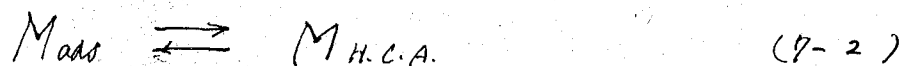
の律速過程となっていることを示している。(Fig. 5-2C 参照)。勿論、ここで表面化学反応というのは、第5章に示したように、位周波数 R が周波数と無関係に一定値をとり、 $1/c_{sw}$ が 0 になる過程は、表面化学反応で表わされるという意味で、普通の化学反応模型がはたまりしているわけではない。(普通の界面触媒反応の場合は、拡散と表面反応の区別が分離することが困難なのだから、その場合よりは、はたまりしていると考えよう。) 勿論、この表面反応過程は、このかきモデルと作って解析しておけば、その更さらに基づく反応のパラメータを求めることができる。しかし複雑なモデルを用いると一般にパラメータの数が多くなり、かえって正確さを失うことになる。本研究では次節で述べるような比較的簡単なモデルを用いて解析をおこなう。

§ 7.3. 結晶化反応

結晶化反応を現象論的に取り扱う易い形で解析する場合には、結晶化反応を放電によって生じた吸着金属原子の格子内原子への一次転位反応と考える。すなわち



この(7-1)式は、吸着原子が半結晶点に入り、結晶格子内原子となると同時に半結晶点を一つ作ることを示している。このような形の結晶成長については、第3章、第4章においても触れた。このモデルでは結晶化が進んでも半結晶点の数(容量)は変化しない。言い換えると、この反応は、吸着原子が半結晶点原子(H.C.A.)に転化する反応であると云える。このように考えると(7-1)式は次のように簡単に書ける。



すると結晶化の速度は次式のように書ける。

$$v = \bar{k} \bar{c}_{M_{ads}} - \bar{k} \bar{c}_{H.C.A.} \quad (7-3)$$

平衡では

$$k = \bar{k} C^{\circ}_{Mads} = \bar{k} C^{\circ}_{MH.C.A.} \quad (7-4)$$

ここで $\bar{k}$, $\bar{k}$ はそれぞれ正および逆向き方向の速度定数

$\bar{C}_{Mads}$, C°_{Mads} はそれぞれ直流分極時および平衡時の吸着金属原子の濃度(活量)(単位面積あたりの)

$C^{\circ}_{MH.C.A.}$, $\bar{C}_{MH.C.A.}$ はそれぞれ平衡時および直流分極時の結晶点の活量(単位面積あたりの)

k : 平衡時の結晶化反応の交換速度

(7-4)式を使って(7-3)式を書き直すと

$$\frac{i}{nF} = v = k \left(\frac{\bar{C}_{Mads}}{C^{\circ}_{Mads}} - \frac{\bar{C}_{MH.C.A.}}{C^{\circ}_{MH.C.A.}} \right) \quad (7-5)$$

上に述べたようなモデルを使うと, $MH.C.A.$ の濃度は反応が起きている時にも変化しない。(もちろんこの電位で直流も核発生が起らない程度に小さいことを仮定している。) すると

$$C^{\circ}_{MH.C.A.} \approx \bar{C}_{MH.C.A.} \quad (7-6)$$

(7-6)式を(7-5)式に代入して次式を得る。

$$k \frac{\bar{C}_{Mads}}{C^{\circ}_{Mads}} = \frac{1}{nF} i + k \quad (7-7)$$

ここで直流を電位で交流分極法によって測定可能な量について考えてみる。

Fig. 5-2C で附記した式は直流分極を伴わない時の式であって, 直流分極のある場合は少し異なった式になる。この場合の解析は *Grahame*⁹⁻¹⁾,

*Gerischer*⁹⁻²⁾, 松田⁹⁻³⁾, 市川⁹⁻⁴⁾ によっておこなわれ, 表面反応を伴う場合には次のようなことが分っている。すなわち, 測定した R_s , $1/C_{sw} \sim 1/\omega$ 図から $R_s^{\omega \rightarrow \infty}$, および $(R_s^{\omega \rightarrow 0} - R_s^{\omega \rightarrow \infty})$ を求めると, 次式が成立する。

$$R_s^{\omega \rightarrow \infty} = RT / i_{av} nF \quad (7-8)$$

$$(R_s^{\omega \rightarrow 0} - R_s^{\omega \rightarrow \infty}) = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{i^-}{i_{av}} \frac{1}{k \left(\frac{\bar{C}_{Mads}}{C_{Mads}^0} \right)} \quad (7-9)$$

$$\text{また} \quad i = i^- - i^+ \quad (7-10)$$

$$i_{av} = \alpha i^- + (1-\alpha) i^+ \quad (7-11)$$

$$\text{故に} \quad i^- = i_{av} + i_c (1-\alpha) \quad (7-12)$$

故に $R_s^{\omega \rightarrow \infty}$ が求まると (7-8) 式から i_{av} が求まり、これと重ねた直流電流の値 i 、および求めて求めた α の値を (7-12) 式に代入して i^- を求め、次にこの i^- 、 i_{av} を (7-9) 式に代入して、 $(R_s^{\omega \rightarrow 0} - R_s^{\omega \rightarrow \infty})$ の値を入れると、 $k(\bar{C}_{Mads}/C_{Mads}^0)$ を求めることができる。この量は、また (7-7) 式の左辺であるから、もし上に述べた結晶化反応のモデルが妥当のものであれば、この量 $k(\bar{C}_{Mads}/C_{Mads}^0)$ は陰分極電流 i に比例してその勾配は $1/nF$ となる筈である。そこで $R_s \sim 1/\omega$ 図から求めた $(k\bar{C}_{Mads}/C_{Mads}^0)$ を i に対して画くと Fig. 7-5a), 7-6b) に示すように良好な直線となり、その勾配は理論値 $1/nF (= 0.5 \times 10^5)$ によく一致する。このことは、上の結晶化機構、特に (7-6) 式の仮定が正しいことを意味している。Fig. 7-5. の $i=0$ の外挿値から、結晶化反応の交換速度 k がもたらさる。 k は (7-4) 式からわかるように、Mads の平衡値 (C_{Mads}^0) とおける速度であるが、この C_{Mads}^0 については、われわれは何等の知見ももっていない。しかし $\bar{k}$, k は温度のみで変化する定数である、また k は測定値からわかるように、溶液の銅イオン濃度 $C_{Cu^{++}}$ の関数であるから、 $k (= \bar{k} C_{Mads}^0)$ と $C_{Cu^{++}}$ の関係をもとめると、 C_{Mads}^0 と $C_{Cu^{++}}$ の関係を知る事ができる。そのために Fig. 7-6 に示すように $\log k \sim \log C_{Cu^{++}}$ 図をつくると良好な直線関係を示し、 C_{Mads}^0 は次式で表わすことができる。

$$C_{Mads}^0 = A C_{Cu^{++}}^{0.76} \quad (7-13)$$

A: 比例定数

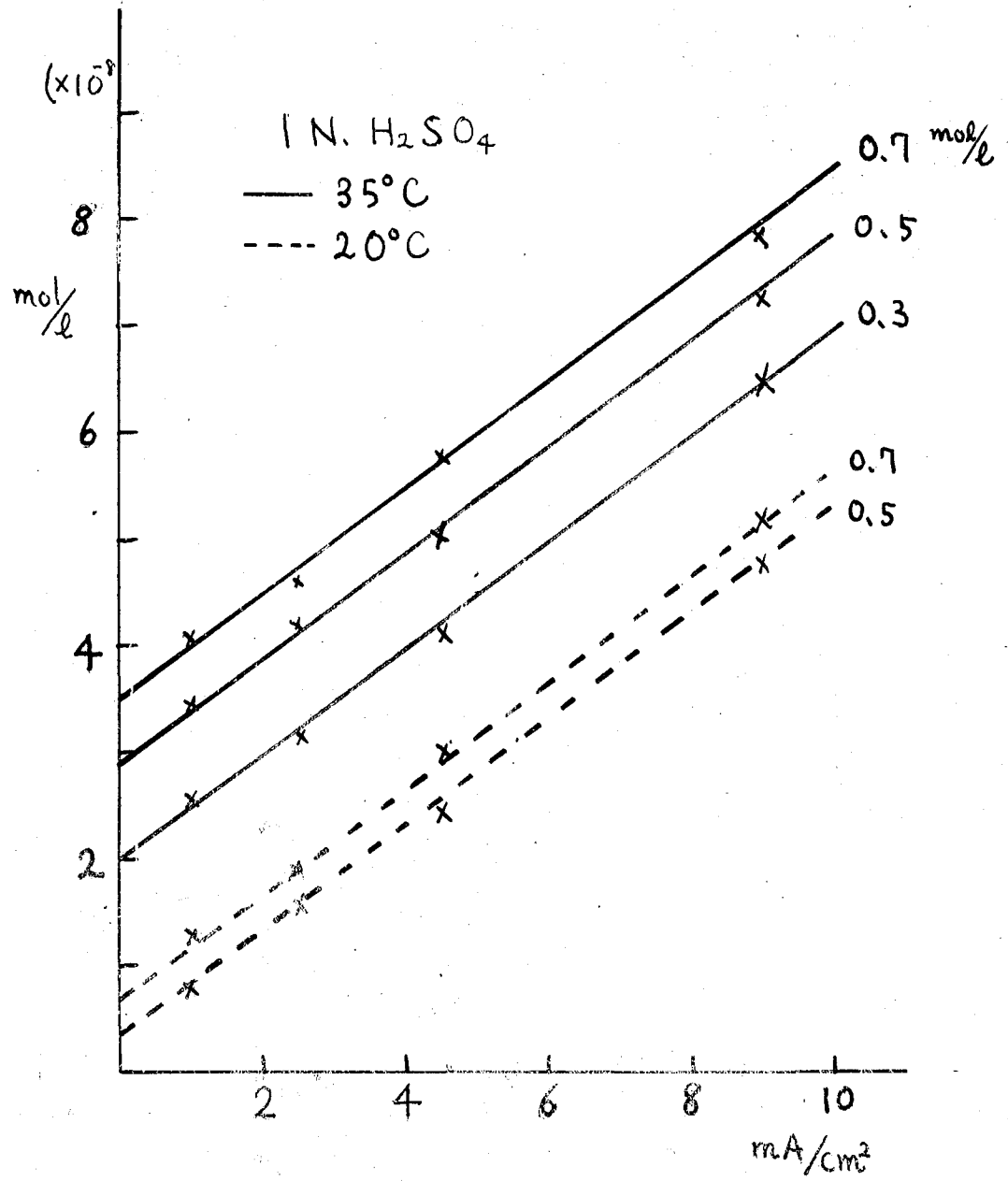


Fig. 7-5a. $k \frac{\bar{C}_{H_2SO_4}}{C_{H_2SO_4}^0} \sim i$

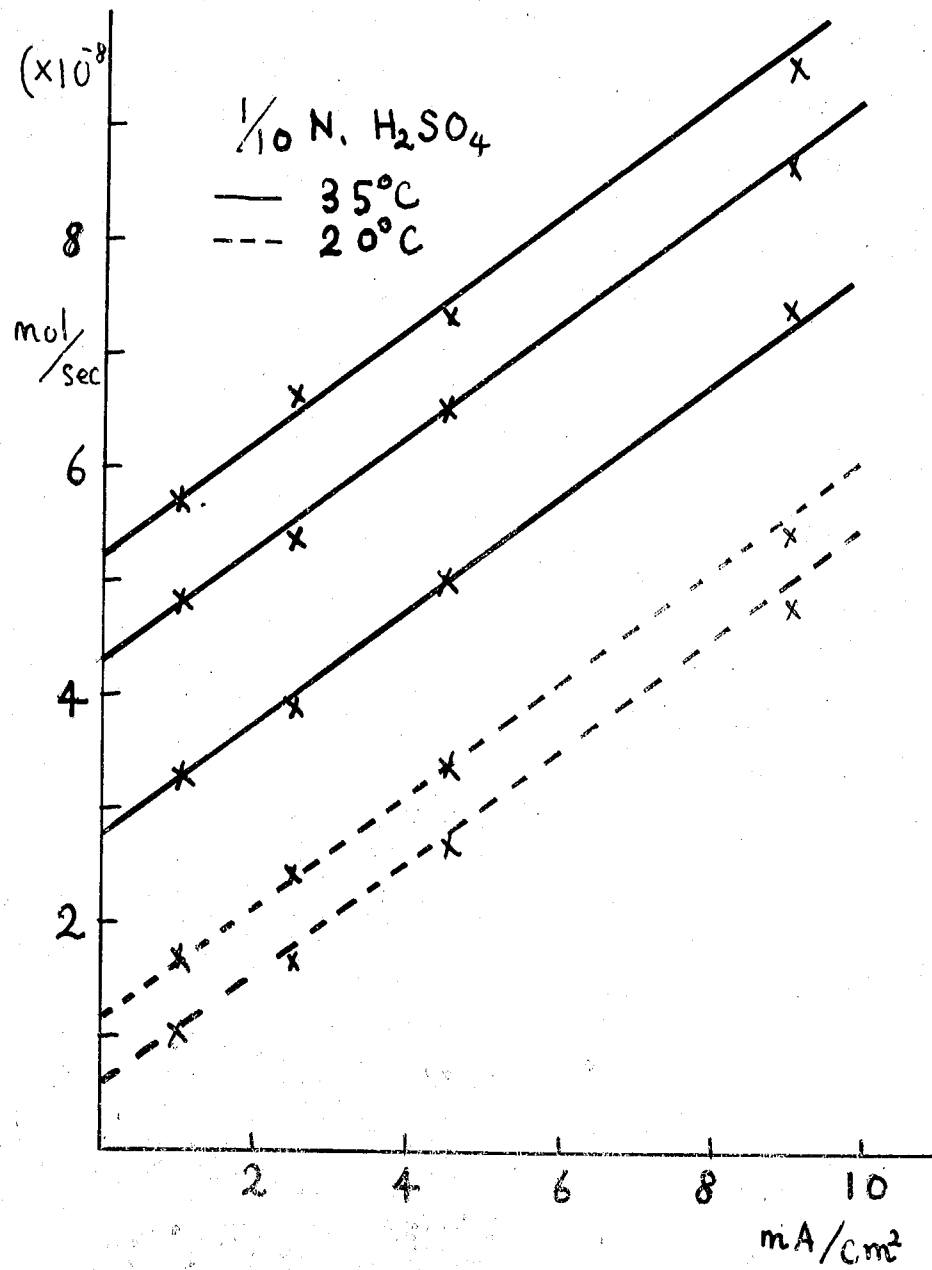


Fig. 7-5 b $k \frac{\bar{C}_{\text{Hads}}}{C_{\text{Hads}}} \sim i$

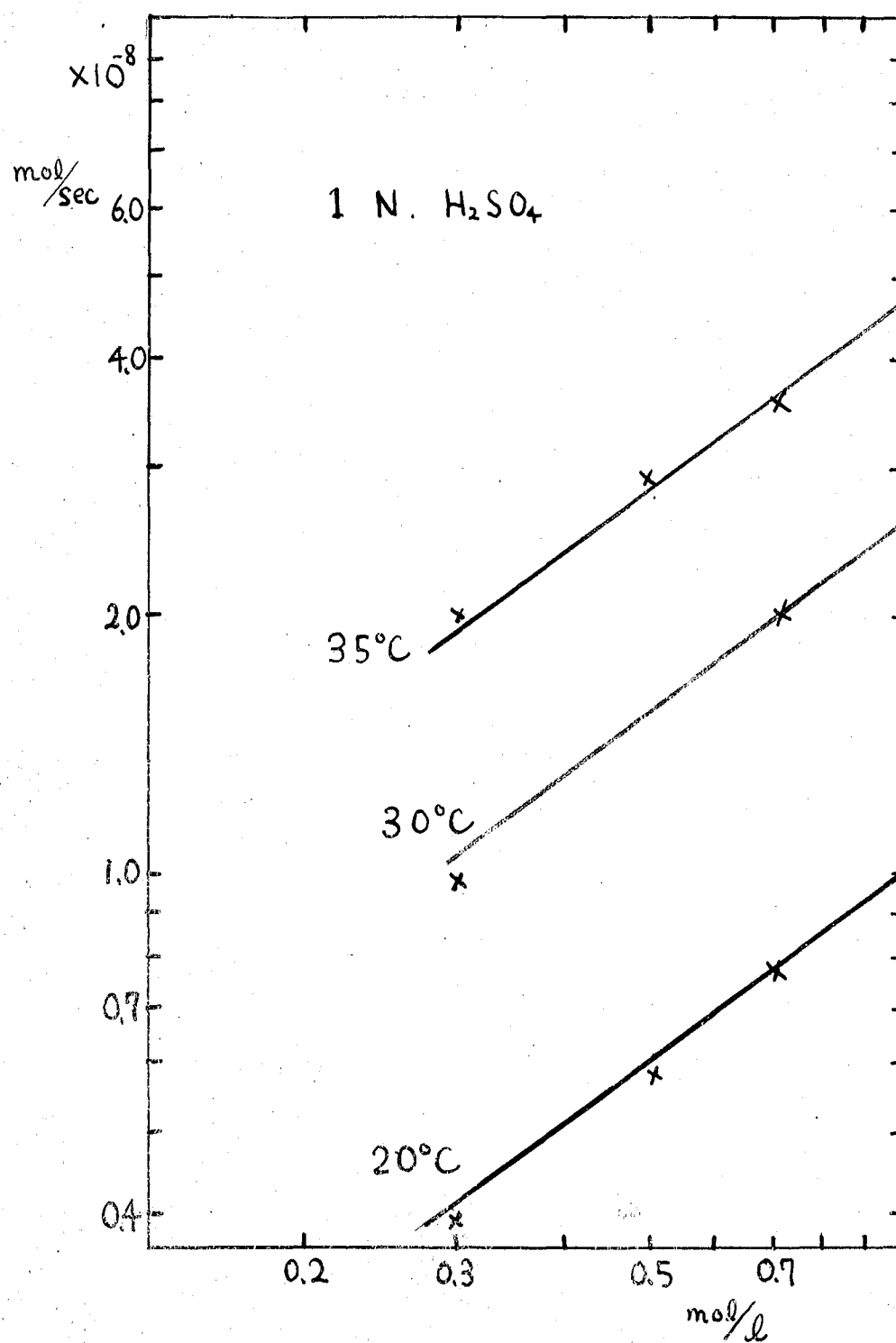


Fig. 7-6 d $\log k \sim \log C_{Cu^{++}}$

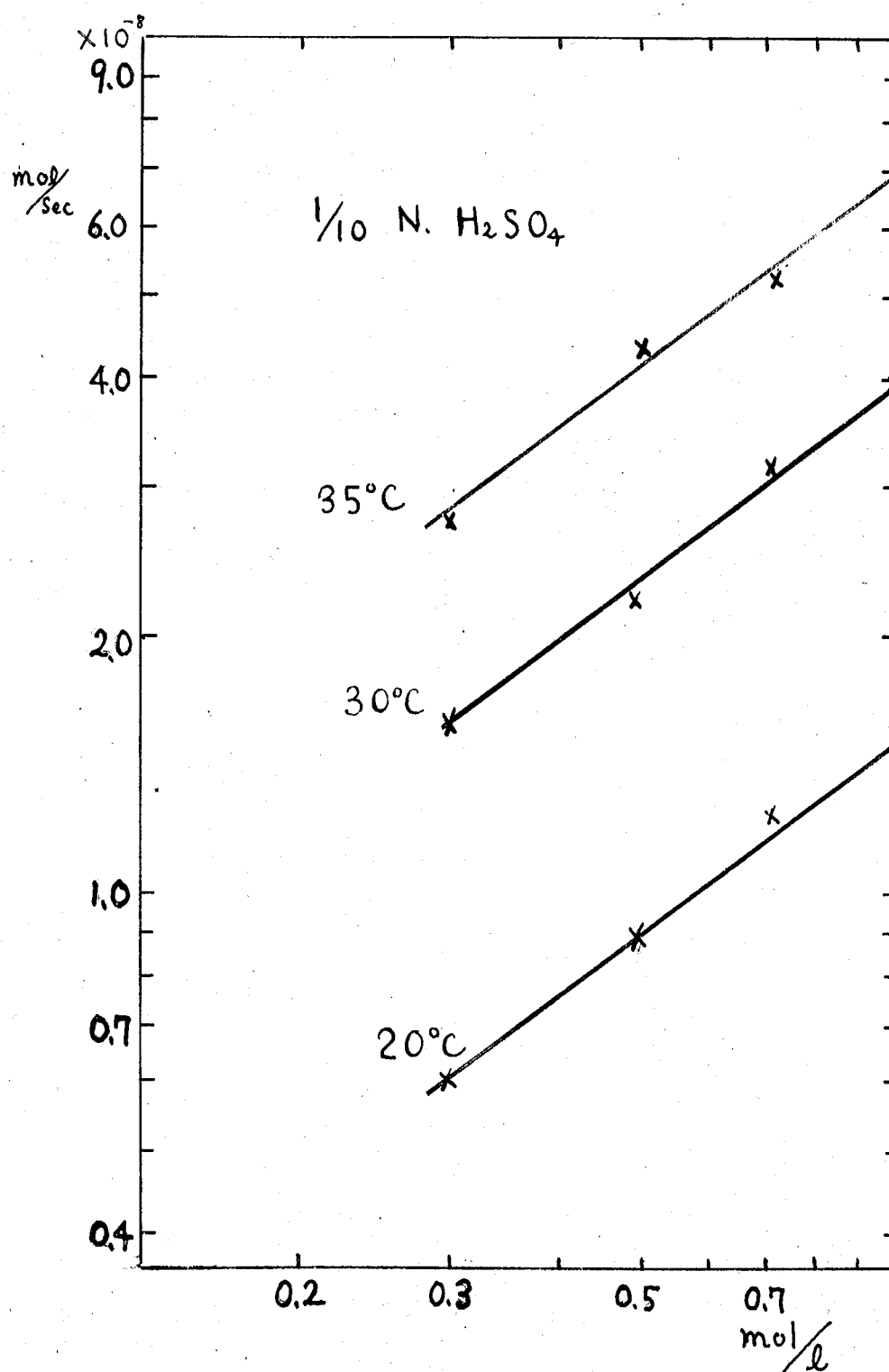


Fig. 7-6 b $\log k \sim \log C_{Cu^{++}}$

また Cu^{++} の活量が 1 のときの k を標準交換速度 (あるいは速度定数) と呼び k^0 と書くと, この値は Fig. 7-6 の $Cu^{++} \rightarrow 1$ への外挿値からとれる。

この k^0 の対数と絶対温度の逆数の関係は, Fig. 7-7 に示すように良好な直線になり, その勾配から結晶化反応の活性化エネルギーを得る。求めた活性化エネルギーは 18 kcal/mol である。Fig. 7-6a, Fig. 7-6b と比べてみると, 支持塩濃度 (H_2SO_4) が変わると, k^0 の値は変化する。しかし Fig. 7-7 に示すように, 活性化エネルギーの値は支持塩濃度により変化しないことは注意すべきことである。この事実は重要な意味をもっている。すなわち, 溶液側の条件 (支持塩濃度) によって, 律速過程の速度である結晶化過程の速度は何故に変化するかという問題である。支持塩濃度によって, 結晶化過程 (反応) の活性化エネルギーは変化しないことから, 結晶反応の機構そのものに変化はないと考えられる。すると変化する可能性は, C_{Mads} の活量か, 半結晶点の活量である。この場合結晶本体の性質である半結晶点の活量よりも, 溶液中の銅濃度に関係している (7-13) 式 C_{Mads} が変化すると考える方が妥当である。しかし, これを単に Cu^{++} の活量の変化のみに起因すると考えるには, 明らかに支持塩濃度による k^0 の変化が大きすぎる。むしろ Gerischer も云っているように表面吸着原子は水和していて, 溶液側の影響を直接受けると思われる方が妥当であろう。

§ 7.4 考察

放電の通過係数 α : 金属の電着反応の放電過程の通過係数 α の値は, 多くの金属について, 理論的にもっとも自然な値 0.5 とは相当はなれず値をとっている。銅については前章で述べたように α は 0.12 なる値をとる。

交流法で α を求めるのは, 他の非定常流と同様に (5-1) 式を使う。⁷⁻⁵⁾ すなわち

$$i_0 = nF k_s (C_o^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha \quad (7-14)$$

金属電着の場合は生成物 C_R は固体であるから, 活量を 1 とおいて

$$i_0 = nF k_s (C_o^0)^{1-\alpha} \quad (7-15)$$

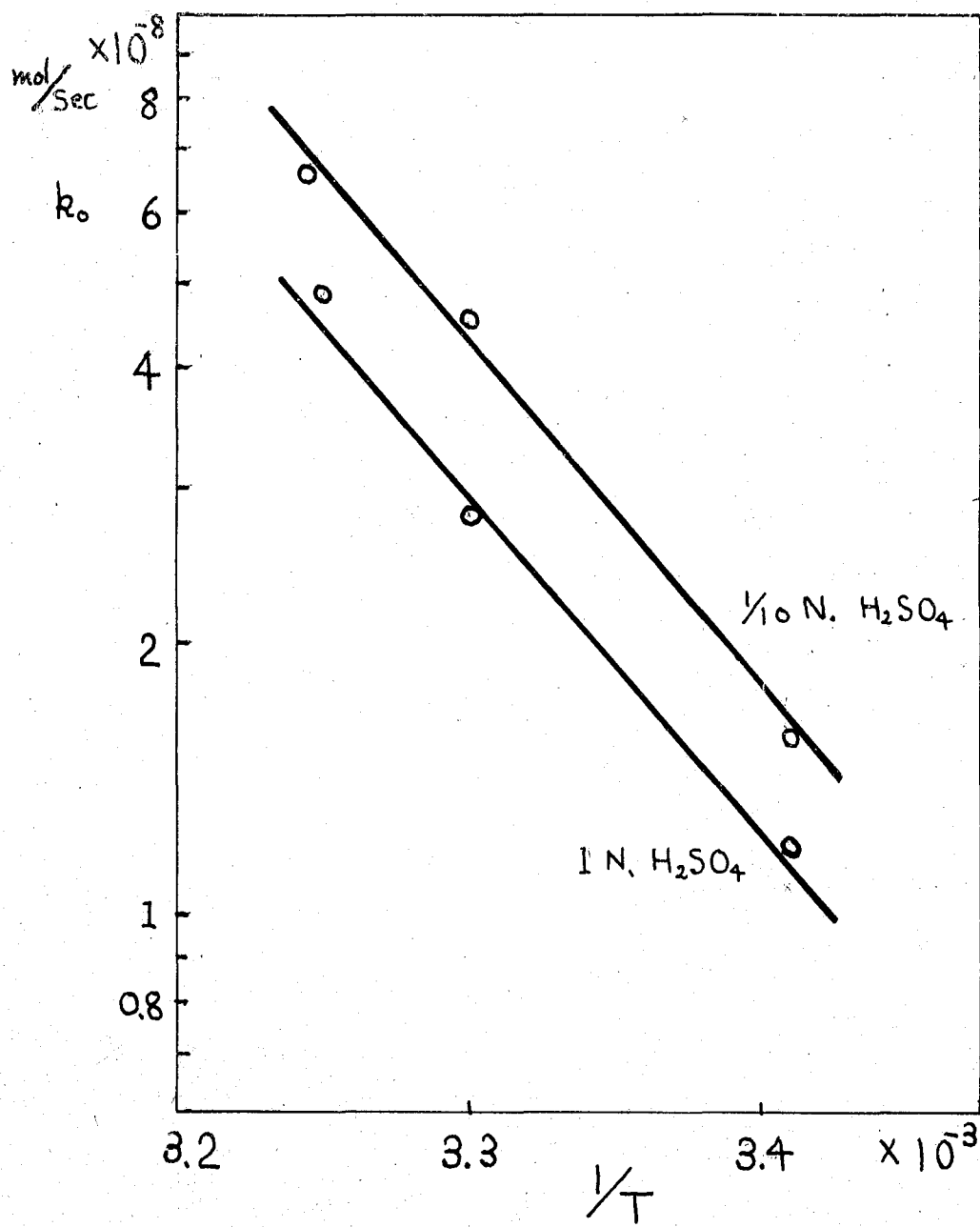


Fig. 7-7 $\log k_0 \sim 1/T$

として交流法で種々の濃度における i_0 を求め、 $\log i_0 \sim \log C_0$ 図を
 画き、その勾配が $-(1-\alpha)$ しかつて α を求める。しかし金属電解析出
 反応は結晶化反応が律速となることが多い。そのため金属固体を放電過程の
 生成系 C_R ととることはできず、吸着原子濃度を C_R として扱わなければな
 らない筈である。しかも吸着原子濃度 C_{Mads} は (7-13) 式に示すように、 $C_{Cu^{2+}}$
 の関数になっている。故に $C_R=1$ とおくことはできず、しかつて (7-15)
 を使って α を求めるのは間違っている。すなわち銅の場合、(7-14) 式は
 (7-13) 式を使って次のように書き改めればよい。

$$i_0 = nFk_s (C_{Cu^{2+}}^0)^{1-\alpha} (C_{Cu^{2+}}^0)^{0.76\alpha} \quad (7-16)$$

よれ故 $\log i_0 \sim \log C_{Cu^{2+}}^0$ 図の勾配の実測値は (7-15) 式から得られる
 $-(1-\alpha)$ でなく、(7-16) 式から期待されるように $1-\alpha+0.76\alpha = 1-0.24\alpha$
 である。これを第6章の実測値 0.88 と等置すると、 α の値とし
 て 0.50 を得る。このように放電素反応の生成系を、結晶化反応からの結
 論によって選び直すことはよつて、 α の値として、もっとも妥当な値 0.50
 が得られることも、上の機構の妥当性を支持するところである。

結晶化の速度：

上に述べたように、まづ R_s , $1/\omega \sim 1/\nu$ 図の形状から銅の電着過程が、放
 電と表面化学反応が関係してくることがわかる。この放電過程については、
 すでに第6章において、平衡状態における交流法によってその特性値 (R_s, α, E)
 が求められている。また本章で求めた結晶化反応の交換速度を電流密度
 に換算し、放電の交換電流とともに、銅イオン濃度に対して $\log - \log$ 図を
 画いたのが、Fig. 7-8 である。この図から分るようは、あらゆる温度、濃
 度において、結晶化反応は放電速度より小さい。すなわち、常に結晶化反応
 が律速であると考えられる。

第5章で述べたように定常法で測定した値は、濃度分極を完全に除去でき
 るとしても、全反応のうちもっとも小さい素反応に関係する量である。故に
 り定常法よりもむしろ非定常法で測定した交換電流密度は、ここでも求めた

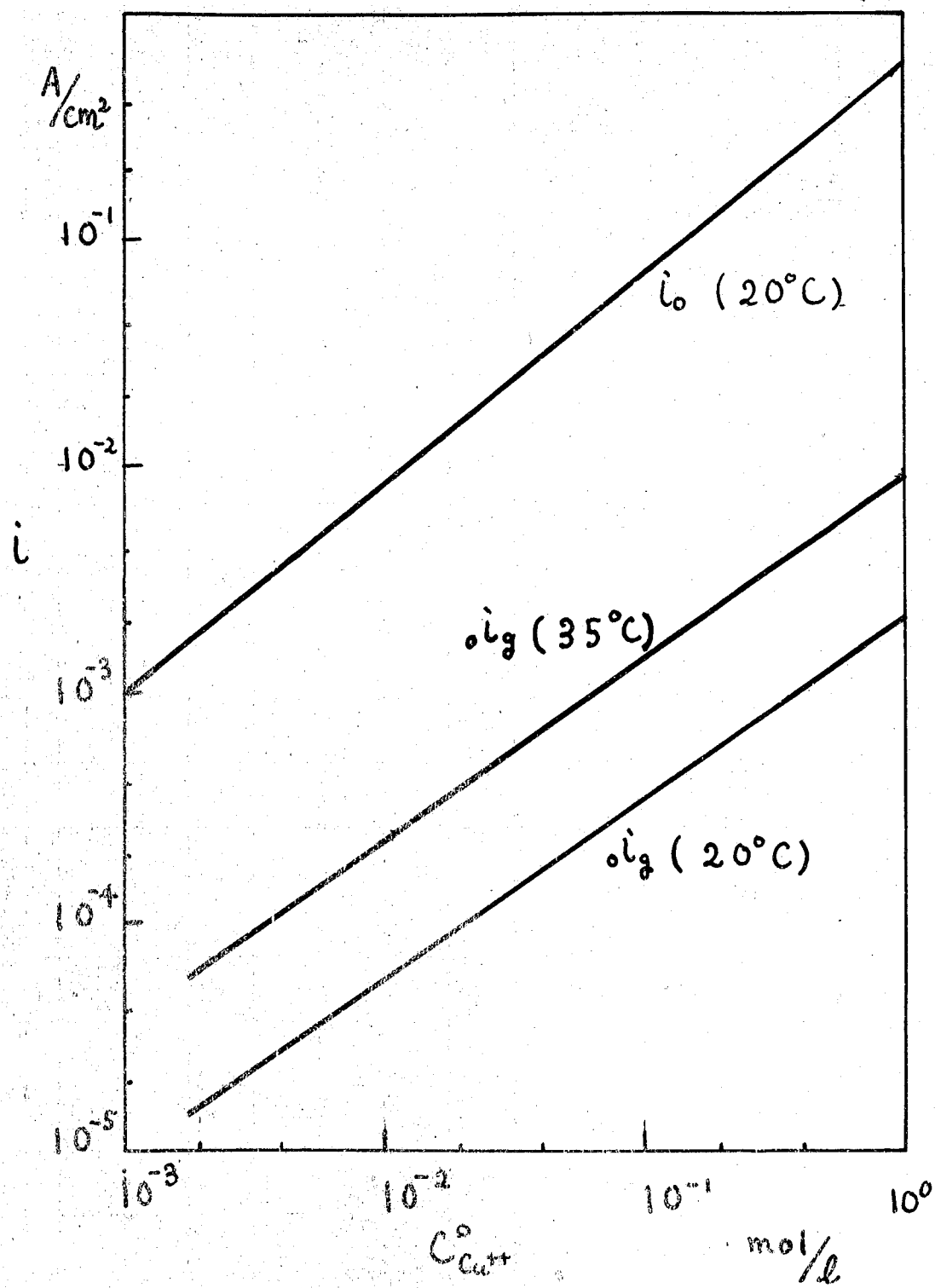


Fig. 7-8 $i_0, i_g \sim \log C_{Cu^+}$

測定者	i_0 A/cm^2	測定溶液	測定法
Philbert ⁷⁻⁵⁾	10^{-10}	1 M $Cu(NO_3)_2$	定常法 ($7 \sim \log i$)
Mattson ⁷⁻⁶⁾	$2.9 \sim 4.3 \times 10^{-3}$	0.5 M $CuSO_4$ 0.5 M H_2SO_4	"
Fischer ⁷⁻⁷⁾	1.6×10^{-3}	1 N. $CuSO_4$ 1 N H_2SO_4	"
Strickland ⁷⁻⁸⁾	$1 \sim 3 \times 10^{-3}$		おそい 定電流法

Table. 7-1 銅電極反応速度の過去のデータ

支持電解質	温度 ($^{\circ}C$)	銅の結晶化反応の k^0 ($\frac{mol}{sec}$)
1 N. H_2SO_4	35	4.6×10^{-8}
"	30	2.5×10^{-8}
"	20	1.0×10^{-8}
$\frac{1}{10}$ N. H_2SO_4	35	7.0×10^{-8}
	30	4.0×10^{-8}
	20	1.5×10^{-8}

Table 7-2

k^0 の活性化エネルギー 18 $Kcal/mol$

銅の結晶化反応速度

結晶化の速度であると思われる。

現在まで定常法またはよい定電流ポルタメトリで測定された交換電流の値を Table 7-1 に示す。これらの測定値が本研究において測定した結晶化反応の交換速度と非常によく一致することは、上の述べた事情を示している。

Fig. 7-5 から求めた k^0 および Fig. 7-7 から求めた k^0 の温度勾配は、ともに Table 7-2 にまとめられている。

ここで求めた結晶化反応の活性化エネルギーは 18 kcal/mol で相当地大い。しかしこの値は k^0 の温度勾配であり、(7-7)式によれば k^0 は $\bar{R}C_{\text{Mads}}$ あるいは $\bar{R}C_{\text{Mn-Cu}}$ である。しかも一般に C_{Mads} は温度の関数であるから、本章で活性化エネルギーとして求めた量は、実は $\bar{R}$ の温度勾配と C_{Mads} の温度勾配の和になっている。 C_{Mads} の温度勾配は(溶液と平衡にある状態での)まだ未知の点が多く、解析も全然おこなわれていない。しかし、しばらくは Stranski の所説に従って、次の章で求めた表面拡散の活性化エネルギー(ただし銅の場合平衡面での値 8.3 kcal/mol を用いる。)と $\bar{R}$ の活性化エネルギーとすると、 C_{Mads} の温度勾配は 10 kcal/mol となる。

引用文献

- 7-1) D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 99, 370 C (1952)
- 7-2) a) H. Gerischer, Z. physik. Chem., 198, 286 (1951)
 b) H. Gerischer, Z. physik. Chem., N.F. 1, 278 (1954)
- 7-3) H. Matsuda, Z. Electrochem., 62, 997 (1958)
- 7-4) a) A. Ichikawa, 文献 5-9)
 b) 市川, 水野, 腐化,
- 7-5) G. Philbert, J. Chim. phys., 40, 157 (1953)
- 7-6) E. Mattson, et. al., C.I.T.C.E. P263 (1955)
- 7-7) H. Leiter, H. Fischer, et. al., Z. Electrochem., 63, 249 (1959)
- 7-8) 文献 6-3)

※8章 銅単結晶による電解析出反応

金属の電解析出の速度、機構と基体金属の表面エネルギーとの関係とは、より正確なためには、※6章、※7章で求められた各素反応とくに結晶化の活性化エネルギーと※3章に計算した活性化エネルギーが定量的に一致するか、あるいは、種々の金属について平行関係（理論上の）を示さねばならない。しかし※7章に述べたように、平衡時の吸着原子濃度は溶液中のイオン濃度および温度の関数となり、測定される量は結晶化速度定数と吸着原子濃度の積であるから、温度勾配を測定したとすると、この両者の寄与を分離することは現状のところ不可能であった。

そこで、この電解析出の機構を、さらに密に、正観点から研究するために、銅の単結晶の各特性面（111）、（011）、（100）について※6章※7章に述べたと同様の測定を行なった。

銅単結晶の特性面についての電解析出反応の測定は、電流電圧曲線の方法でかつて Fischer⁸⁻¹⁾ によっておこなわれ、（100）より（111）面の方が見かけの活性化エネルギーが小さいという結論を得ている。しかしこの定常法による測定では、素反応の分離ができていないということ以外に、定常電流が、正しい特性面を荒らしてしまい、特性面をつかう意味がはたまりなくなってしまう。最安定面である（111）面については、この定常電流（それも小さければ）によって、それほど荒れなさと入れられているが、他の面ではその保証はない。この点について、平衡時にかける交流分極法は非常に有利である。

§ 8.1. 測定方法

銅単結晶電極^{* 8-2)} 使用した単結晶電極は緩徐冷却法により作られた棒状単結晶の結晶軸の方向を複田測角器を用いるいわゆる光像法により決

* この銅単結晶は新潟大中田和夫教授の潤好意により借用したもので、製作、精度などの詳細は文献（8-2）を参照されたい。

定し切り出したものである。その電極の NO.1 NO.2 の外観を Fig. 8-1 に示す。その結晶面精度は $\pm 2^\circ \sim 3^\circ$ である。電極表面(特性面)は 04 のエメリー紙で研磨した後沖紙で磨いた。そのようにしてできた電極と、更にリン酸溶液中(1:1)で電解研磨した電極のついで測定をおこなってみると、この両者について殆んど差はみとめられない。本研究ではそれ故に後者の方法による電極を用いた。交流法で測定をおこなうには、測定極面積を、 0.1 cm^2 位にする必要があるので、この単結晶電極の大部分をパラフィンで覆い、その特性面について約 0.1 cm^2 が露出するようにして測定をおこなった。その電極表面積は写真により、拡大して正確に決定した。

測定槽：単結晶特性面電極は球状に作ることは困難であり、また電極全体の大きさも大きいので、6章、7章で用いた測定槽とは少し異なる槽を製作した。Fig. 8-2 は、その測定槽を示す。対照電極は、電極近傍に平行におかれた白金網の銅メッキしたものである。

8. 8. 2. 平衡時における交流法による測定

測定は $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ CuSO_4 と $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ に溶解した溶液のついでおこなわれた。測定値より求めた R_s , $1/C_s\omega \sim 1/\omega$ の一部を Fig. 8-3 に示す。曲線は電着面における測定とは異なる傾向を示しているが、右の電極の特性面の種類によって傾斜が少し異なる。この図から $\omega \rightarrow \infty$ の R_s を外挿により求め、 i_0 を得る。本章では標準交換電流 i_0 を求めることとして直接 i_0 を $1/\omega$ に対して画き Fig. 8-4 を得る。7章の測定は同じ白金球に同じ条件でメッキして作られた電極なので表面積は各測定について殆んど変わらないが、本章では3つの異なる電極すなわち (111), (011), (100) 面について測定するので、電極表面積を異にし、又その測定精度も異なる。それ故に i_0 自体の値は必ずしも比較に耐える精度で測定されている可能性もある。しかし i_0 の活性化エネルギーは、それらの誤差には無関係である。(表面積は速度式の指数項には入らない。) それ故に、各電極の比較は活性化エネルギーでおこなうとよい。Fig. 8-4 から活性化エネルギーを求める

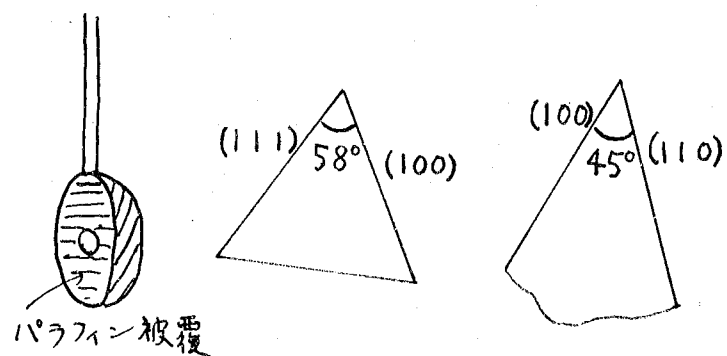


Fig. 8-1 単結晶電極の外観

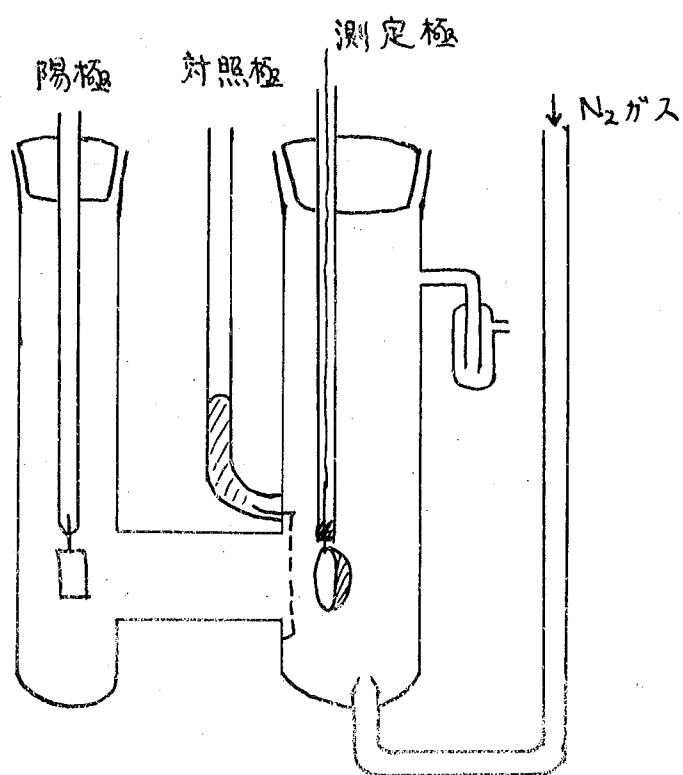


Fig. 8-2 測定槽

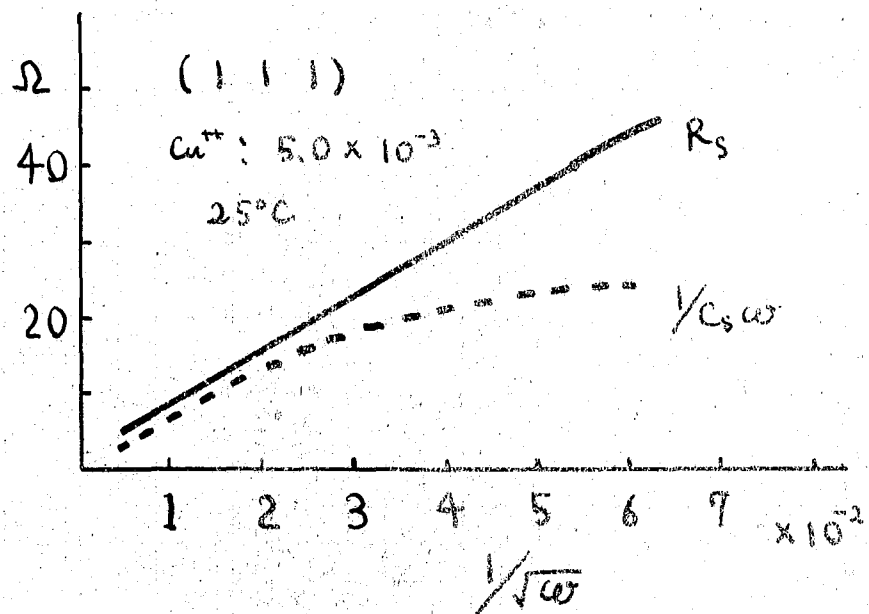
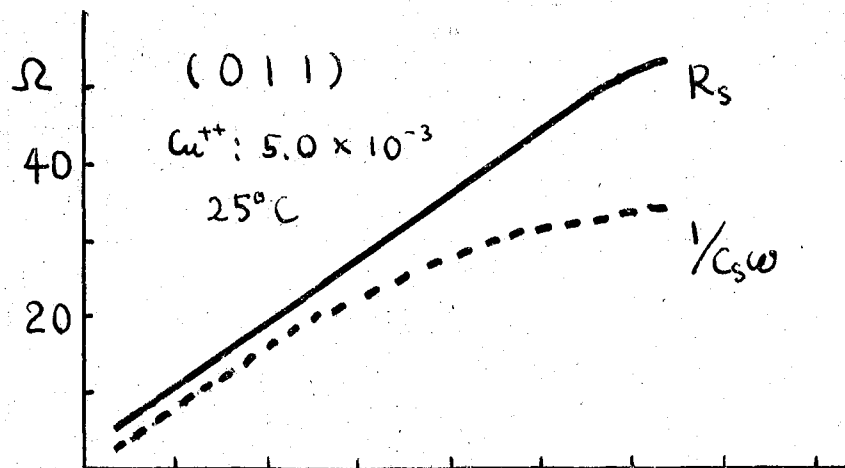
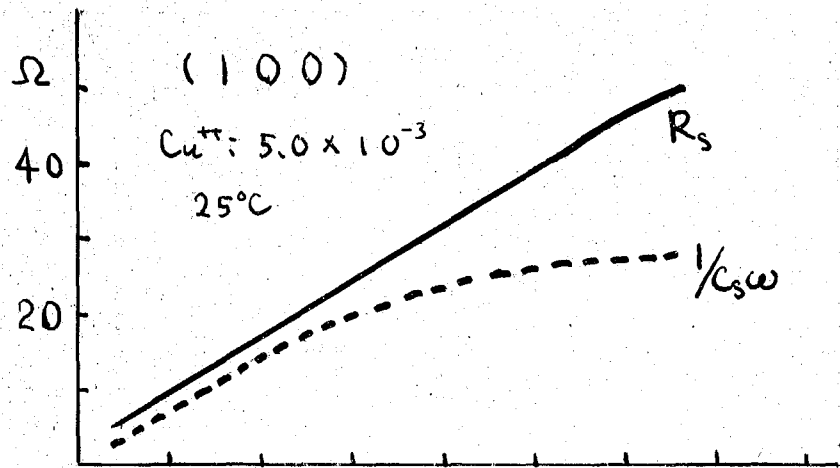


Fig. 8-3 銅単結晶電極におけるインピーダンス

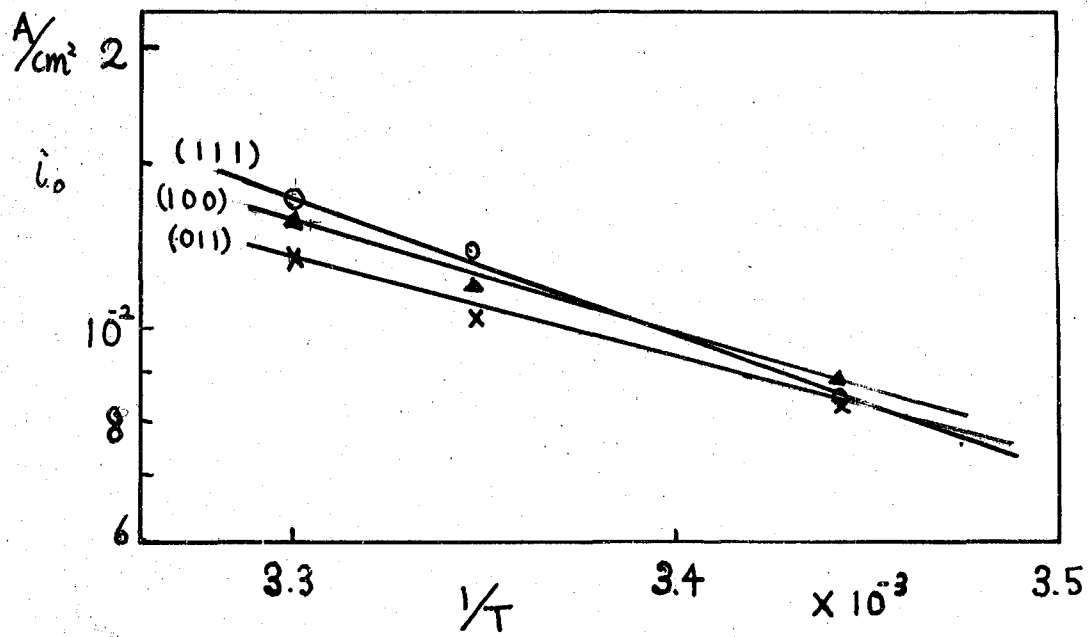


Fig. 8-4 $\log i_0 \sim 1/T$

と、 (111) 、 (100) 、 (011) 面について各々 6.7 kcal/mol 、 5.8 kcal/mol 、 5.0 kcal/mol となる。勿論活性化エネルギーの測定精度は、特にこのように小さい時は、あまりよくないから、この値をどの程度信用疑問であるが、少なくとも、この活性化エネルギーが、この3つの面について、 $(111) > (100) > (011)$ となっていることがわかる。このことは第4章において予想した結論である。本章の始めに述べた Fischer の実験では定常法を用いているので放電速度が求められていない。それ故彼の結果は本研究の結果と丁度逆になっている。つぎに単結晶の各特性面における結晶化反応の速度を求めるために直流を兼ねた交流分極法をおこなった。

§. 8. 4 直流を兼ねた交流分極法による測定

金属単結晶の特性面上での電極反応の測定に直流を流すことは、前に述べたように、面の性質を乱してしまい、交流分極法の特徴の一つを失ってしまう。そのため本節に示す測定では R_s 、 $1/\omega \sim 1/\sqrt{\omega}$ 図も全周波数範囲について正確に画くことはしないで、高周部分および低周波部分をそれぞれ数点ずつ測定して、 $R_{\omega \rightarrow 0}$ 、 $R_{\omega \rightarrow \infty}$ を求め、一つの測定を数分以内で終了するようにして、表面の荒れをのぞき出さず防いで測定した。

測定方法； 測定槽は、Fig. 8-2 に示すものを用いた。その他測定装置解析法は、第5章、第7章に述べたと同じである。第5章の結果で、 $\ln k \sim \ln C_0$ 図は直線になりその勾配は温度により大きく変化するに気が分っている。それ故本節では、銅イオン濃度は一定 (Cu^{++} : $0.7 \text{ mol\%}$) で温度を変えて測定をおこなった。

測定結果； 測定した $R_{\omega \rightarrow \infty}$ 、 $R_{\omega \rightarrow 0}$ の値から第7章に述べたと全く同じ方法により結晶化反応の交換速度 k を求め、これを $1/T$ に対して画いたのが Fig. 8-5 である。交換速度 k および Fig. 8-5 から求めた活性化エネルギーは Table 8-1 にまとめてある。

考察； 得られた結晶化反応の活性化エネルギーは、放電の α の活性化エネルギーと異なり面による差が相当大きい。しかもその大きさの順序は、

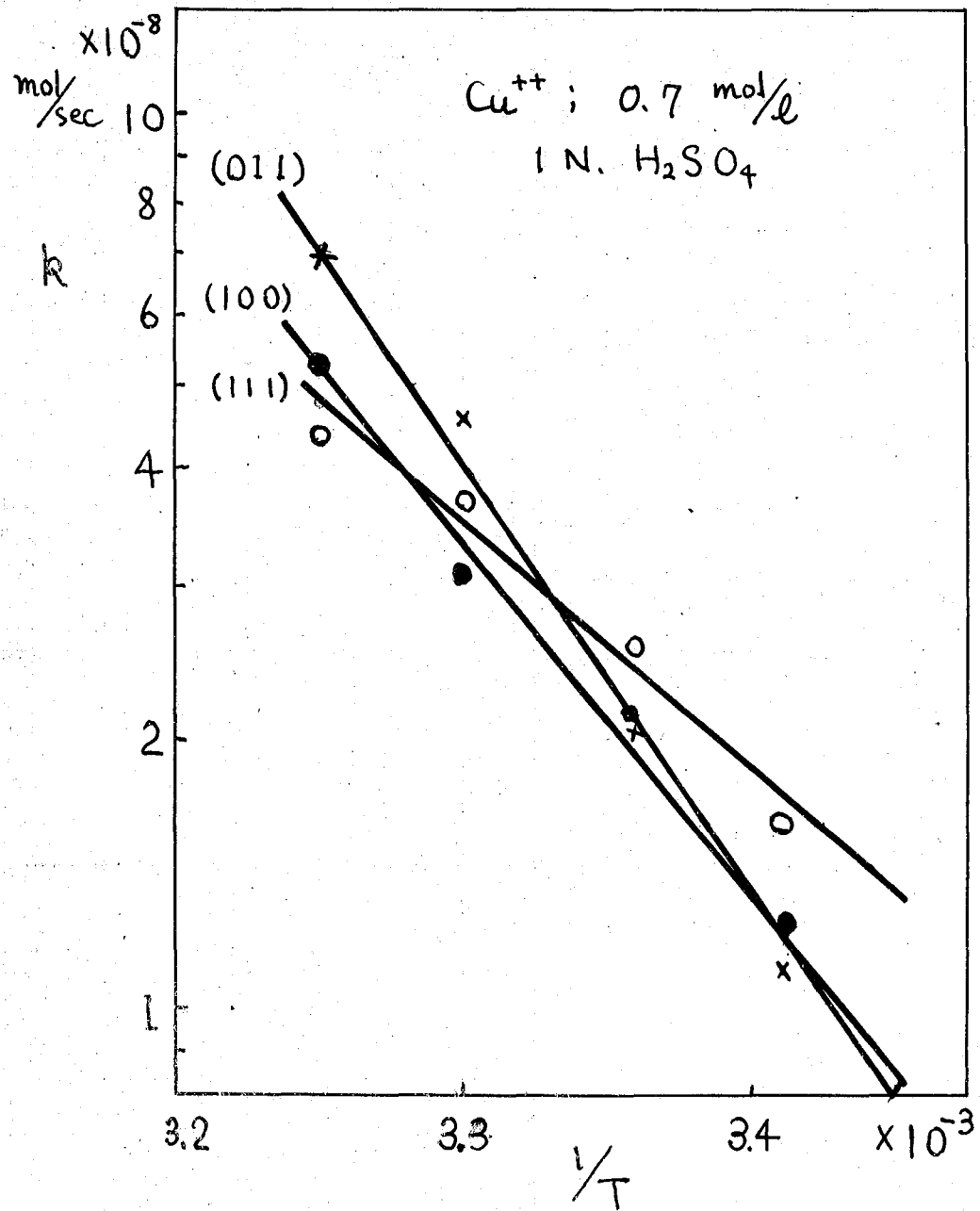


Fig. 8-5 $\log k \sim 1/T$

特性面 結晶化反応	(011)	(100)	(111)
$k (35^\circ\text{C}) \frac{\text{mol}}{\text{sec}}$	6.9×10^{-8}	5.2×10^{-8}	4.3×10^{-8}
$k (30^\circ\text{C})$	4.4×10^{-8}	3.0×10^{-8}	3.7×10^{-8}
$k (20^\circ\text{C})$	1.1×10^{-8}	1.2×10^{-8}	1.6×10^{-8}
活性化エネルギー kcal/mol	23	19	13

Table 8-1 各結晶面における結晶化反応速度

(011) > (100) > (111) である。これは本章の始めに述べた、Fischer の結果と一致している。すなわち定常法で測定したものは、結晶化反応に関係する量で、放電の量ではないことが、この実験からわかる。

しかもこの順序は、第4章において予見した結晶化反応の順序と一致している。しかし前章において述べたように、測定した活性化エネルギーが結晶化反応の真の活性化エネルギーでなく、 C_{Mads} の温度勾配を含んでいるので、定量的な一致は不可能である。このことは、結晶化反応の速度測定の際、 $Mads$ の濃度を、温度は無関係に一定することが不可能であることから生じる。現在の段階では $Mads$ の濃度を測定することは困難なので、真の結晶化速度定数は求められない。

引用文献

- 8-1) H. Fischer et al., *J. Electrochem.*, 60, 109 (1956)
- 8-2) 佐藤, 中田, 志田, *日化誌*, 76, 1313, 昭30

第9章 銀の電解析出反応

銀の電解析出反応は比較的最近になって Gerischer⁹⁻¹⁾, Lorenz⁹⁻²⁾, Stickland⁹⁻³⁾, Bockris⁹⁻⁴⁾ により非定常法(定として定電流法)により研究された。銀はこの定常法による測定があまりない一つの理由は、その単純性を使って平滑な電着をおこなうことが不可能だったからである。それ故銀の電解析出反応は非定常法を使って測定しなければならぬ。しかし、上にあげた研究は殆んどが、濃度、温度は同一一点しか測定していないので、その測定値が正しいかどうか分らない。(放電の交換電流 i_0 は、その濃度 C に対して両対数グラフ紙に目盛ると直線になる筈である。) また一点測定では、他の金属電解析出反応と比較するにも不充分である。その故に本研究においては、まず i_0 , 標準交換電流 i_0^0 , 通過係数 α , i_0 の濃度勾配などの特性値を求めた後、平衡状態における交流分極法を適用した。

§ 9.1 実験方法

測定槽、測定装置は、第5章に述べたものを用いた。測定極は白金球に銀めっきし、それをエタノールで磨き、1N HClO₄ 中で陰分極したものをを用いた。

析出銀めっき液は、硝酸浴を用いた。測定溶液は 1N HClO₄ 溶液に、AgNO₃ を溶解したもので、その濃度は、 $0.912 \times 10^{-4} \sim 0.912 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の範囲で実験をおこなった。また温度は、15°C ~ 30°C の範囲で変え、 i_0 の活性化エネルギー E_a を求めた。

§ 9.2 実験結果

測定した R_s , C_s から求めた $R_s / \sqrt{C_s \omega} \sim 1/\omega$ 図を Fig. 9-1 に示す。これがやはり表面反応を伴う現象であることは R_s 線と $1/\sqrt{C_s \omega}$ が交わっているところからわかる。Fig. 9-1 の $R_s^{\omega \rightarrow \infty}$ の値から Fig. 5-2b の式を使って i_0 を求めると Table 9-1 に示すようになる。この値を使って $\log i_0 \sim$

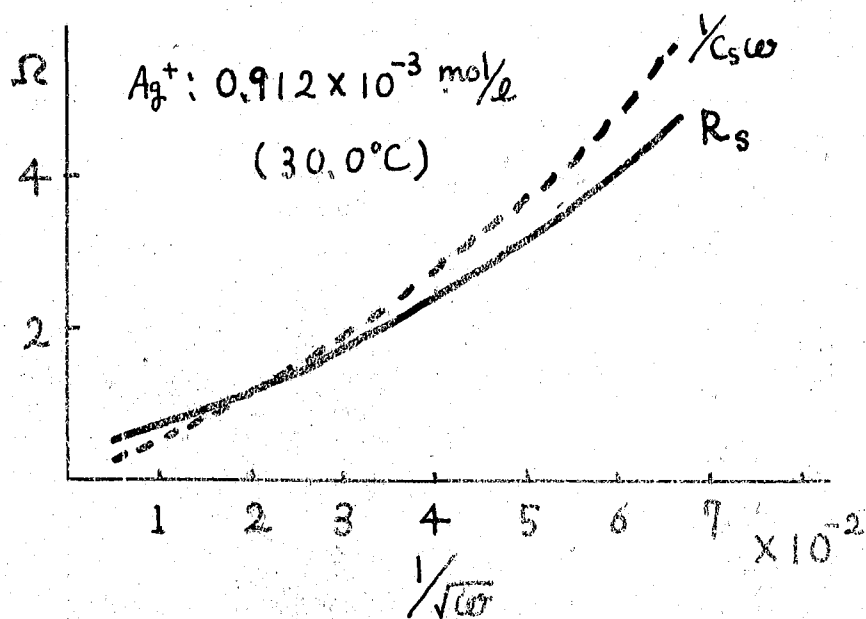
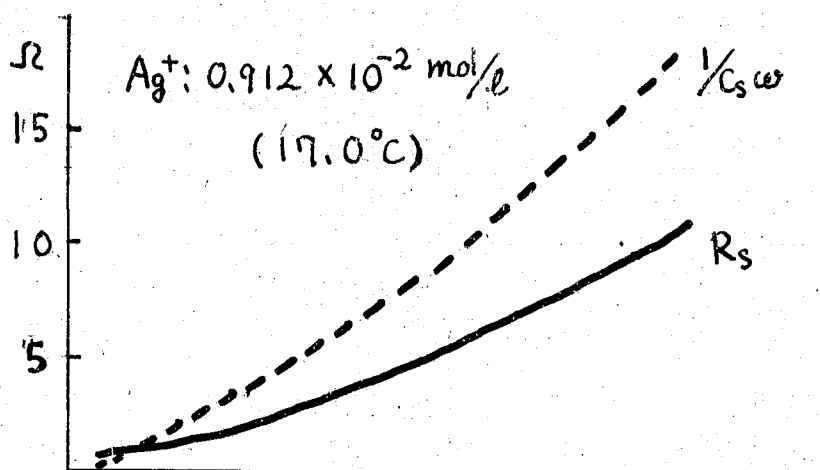
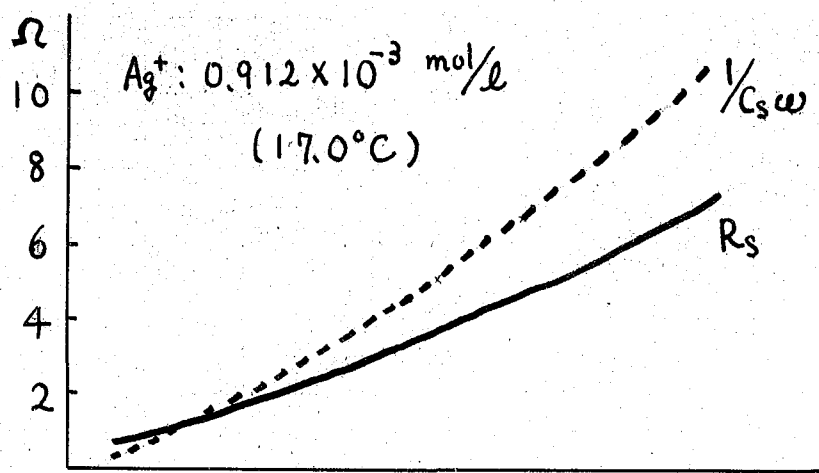


Fig. 9-1 銀の電極反応インピーダンス特性

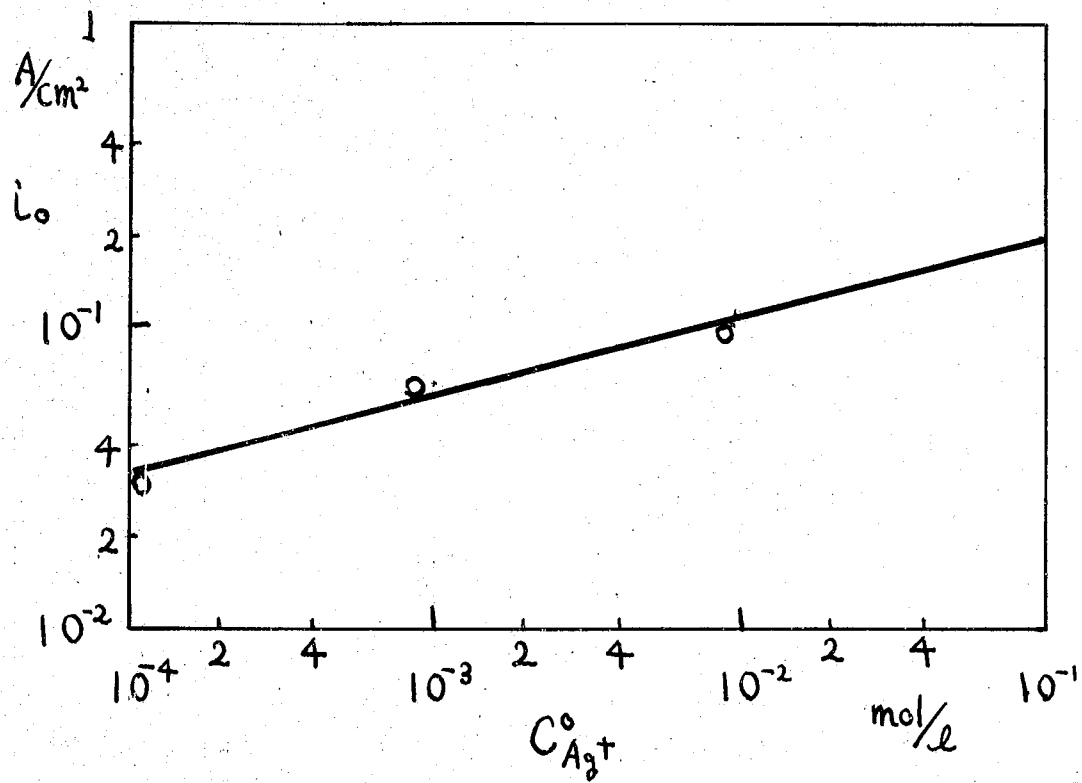


Fig. 9-2 $\log i_0 \sim \log C_{Ag^+}^0$

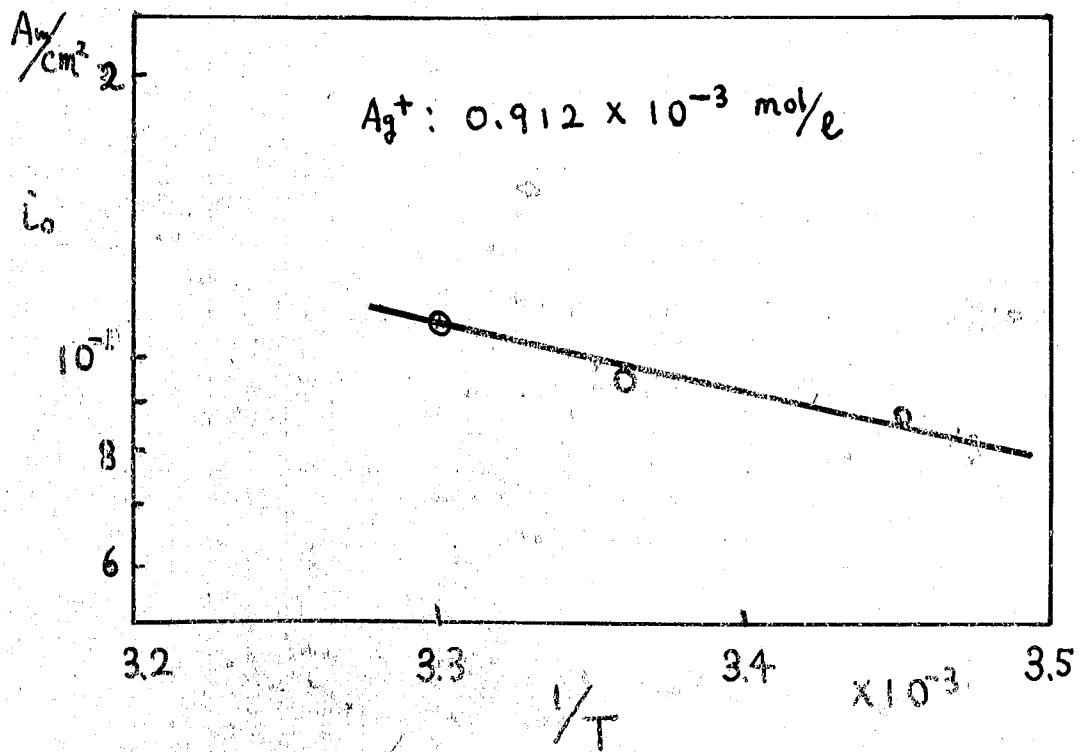


Fig. 9-3 $\log i_0 \sim 1/T$

A^{++} 濃度 mol/l	温度 $^{\circ}\text{C}$	i_0 A/cm^2
0.912×10^{-4}	25	3.0×10^{-2}
0.912×10^{-3}	"	5.5×10^{-2}
0.912×10^{-2}	"	9.5×10^{-2}
"	15	8.5×10^{-2}
"	30	11×10^{-2}
標準交換電流密度 $i_0^{\circ} : 0.325 \text{ A/cm}^2$		
i_0 の活性化エネルギー : 3.2 Kcal/mol		
Table 9-1		通過係数 $\alpha : 0.75$

銀の電極反応のパラメータ

$\log C_0$ 図を書いてみると Fig. 9-2 に示すように直線となり、単位濃度 (1 mol/l) への外挿から i_0 , 直線の勾配から α が求まる。また $\log i_0 \sim 1/T$ 図を作ると Fig. 9-3 に示すように直線となり、その勾配から i_0 の活性化エネルギーが求まる。 i_0 , α , i_0 の活性化エネルギーの値は Table 9-1 にまとめてある。

§ 9.3. 考察

Fig. 9-2 図 ($\log i_0 \sim \log C_0$) が直線になることは、この測定で放電の i_0 が正しく測定されたことを示している。先に述べた Gerischer, Loreng の測定値は、一点測定なので、測定値の正当性を裏付けるものがないが、本測定値より多少(数倍)大きい。しかしこの程度、相違は金属の物理的状态によって、出てくる可能性もある。このようにして放電過程のパラメータは完全に分ったわけではあるが、結晶化速度もこの平衡電位のデータから求めるのは、一丁困難である。また直流を兼ねた交流法は、銅の場合と異なり、銀では相当短い測定時間の間に電極の状態が変、てしまう。(これは電極容量と極端に表れる。) ので使えない。だから銀の結晶化の速度を求めるには、相当早い定電流法、あるいは定電位法(数ミリ秒以下)で測定をおこなわなければならない。このような測定は Gerischer⁹⁻¹⁾ によりおこなわれ、結晶化反応速度と電流に換算したもので $1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$, またその活性化エネルギーは 13.5 kcal/mol であった。この結果と本研究の結果を比べてみると銀の場合もやはり結晶化反応が関連していることが分る。またこの結晶化速度を銅の結晶化速度と比べてみると、銀の方が速度大で又その活性化エネルギーが、銀の方が小さいことと定性的な一致を示している。

引用文献

- 9-1) a) H. Gerischer, R. P. Tischer, Z. Electrochem., 61, 1159 (1957)
 b) H. Gerischer, Z. Electrochem., 62, 256 (1958)

- 9-1) C. H. Gerischer, M. Krause, *Z. phys. Chem.*, 14, 184
(1961)
- 9-2) W. Lorenz, *Z. phys. Chem.*, 19, 377 (1959)
- 9-3) 文献 6-3)
- 9-4) W. Mott, J. O'M Bockris, *Can. J. Chem.*, 37, 190 (1959)

第10章 鉛の電解析出反応

今迄実験をおこなった銅、銀はいずれも第3章に示したように比較的大きな吸着エネルギー、表面拡散の活性化エネルギー(すなわち結晶化反応の活性化エネルギー)を持つ面心立方金属である。本章では面心立方金属のなかで、比較的小さい吸着エネルギーを持つものとして、鉛について測定を行う。鉛は結晶化反応が早く、定常法では結晶化速度ですらも正確に求められない。ゆえに鉛については程度信用できるデータとしては、交流法による Lorentz¹⁰⁻¹⁾ の報告があるだけである。しかも彼の研究は、濃度、温度が一定の条件で一つの値が報告されているのみで、結晶化速度は求められていない。彼がまた別の報告において、鉛については放電が速くて、結晶化速度は相対的に早いといっている。本研究では、これまでに章にかかっていると同様に温度、濃度を変え、電極反応の特性値のすべてを測定し、かつ律速段階についての考察をおこなう。

§ 10.1 実験方法

測定槽、測定装置は、第5章 (Fig. 5-5, Fig. 5-3) に示したものをを用いる。測定極は白金球に鉛メッキしたものとして紙で磨き、1N HClO₄ 中で陰極極ししたものを用いる。鉛メッキ液には過硫酸酸浴を用いる。測定溶液は1N HClO₄ 溶液に Pb(NO₃)₂ を溶解したものとし、その濃度は、 $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/l の範囲で測定をおこなった。測定温度は、16 $^{\circ}$ C ~ 30 $^{\circ}$ C の範囲で変え交換電流密度、結晶化反応速度、活性化エネルギーを求めた。

§ 10.2 実験結果

測定した R_s , C_s より求めた R_s , $1/\omega \sim 1/\omega$ 図は Fig. 9-1 に示す。この反応は表面反応、放電、拡散を含む現象であることは、Fig. 5-2a と比較してみればわかる。しかも低周波部分の勾配は溶液内拡散の理論勾配と

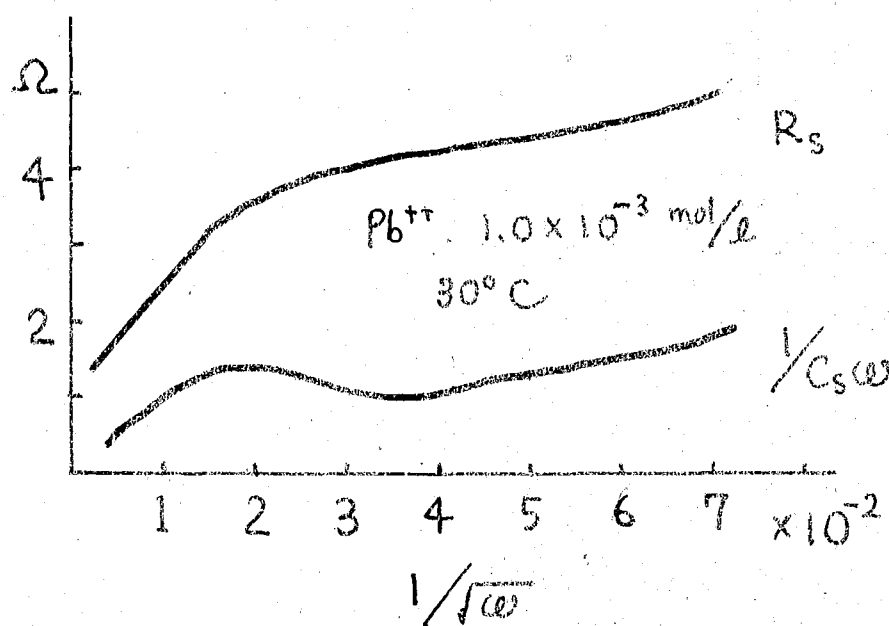
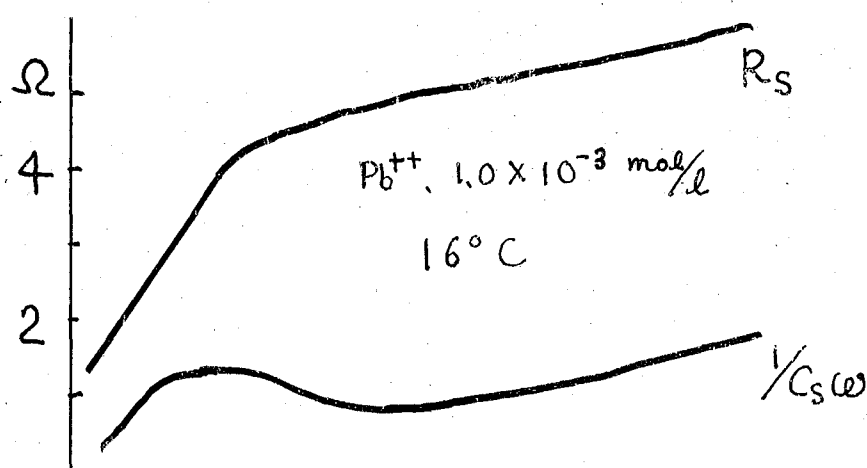
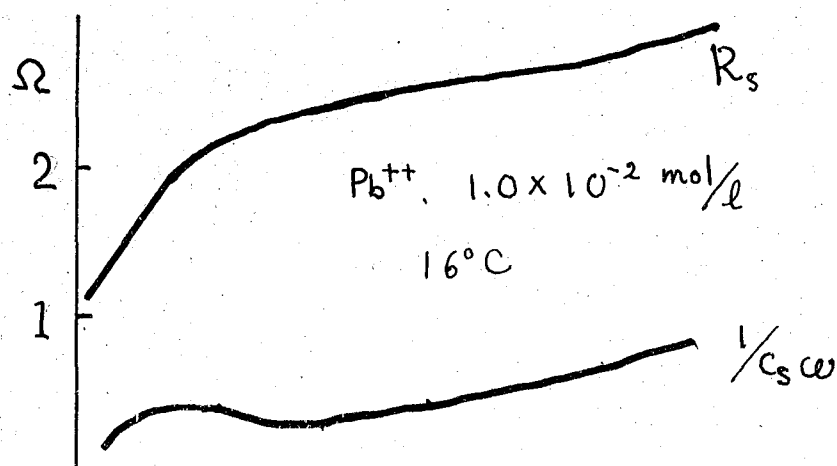


Fig. 10-1 鉛の電極反応インピーダンス特性

大体一致するところから、電圧度、結晶化速度がともに早く、拡散の寄与が無視できないことを示している。例によつて Fig. 10-1 図の $R_s^{10 \rightarrow \infty}$ の値から i_0 を求めると Table 10-1 に示すように i_0 を得る。この値を使って $\log i_0 \sim \log C_0^\circ$ 図を画くと Fig. 10-2 に示すように直線になり、その勾配は極めて小さい。言い換へれば、 α は極めて大である。この図を単位濃度へ外挿することにより、標準交換電流密度 i_0° を得る。次に $\log i_0$ を $1/T$ に対して画くと Fig. 10-3 に示すように直線になり、その勾配から i_0 の活性化エネルギーが求められる。

次に $R_s^{10 \rightarrow 0} - R_s^{10 \rightarrow \infty}$ を求め、これから Fig. 5-2 c の式を使って k_g (結晶化反応速度) を求め、 $k_g \sim \log C_0^\circ$ 図を画くと、Fig. 10-4 に示すように直線になり、その単位濃度 (1 mol/l) への外挿から標準結晶化反応速度 k_g° が求まる。また $\log k_g \sim 1/T$ 図を作ると Fig. 10-5 に示すように直線となり、その勾配から活性化エネルギーが求まる。これらの値は Table 10-2 にまとめられている。

§ 10.3. 考察

結晶化反応 : 本章において結晶化反応については、やり章で用いたモデル (7-2) 式を用いた。すると上は求めた k_g は (7-4) 式で表わされる。 k_g は濃度の関数でなければやり章におけると同様に $\log k_g \sim \log C_0^\circ$ 図の勾配から、平衡時の金属吸着原子濃度 C_{Mads}° を濃度依存濃度の関数として表わすことができる。すなわち

$$C_{Mads}^\circ = A C_{pb}^{0.47} \quad (10-1)$$

放電反応の通過係数 : § 7.4 で金属の電解析出反応において (7-15) 式を用いて、 $\log i_0 \sim \log C_0^\circ$ 図の勾配から α を求めるのは間違っていることを示した。(7-15) 式を用いて α を求めると金属析出反応の場合は、一般に理論的に α はとも自然な値 0.5 から相当離れた数値になることを述べ

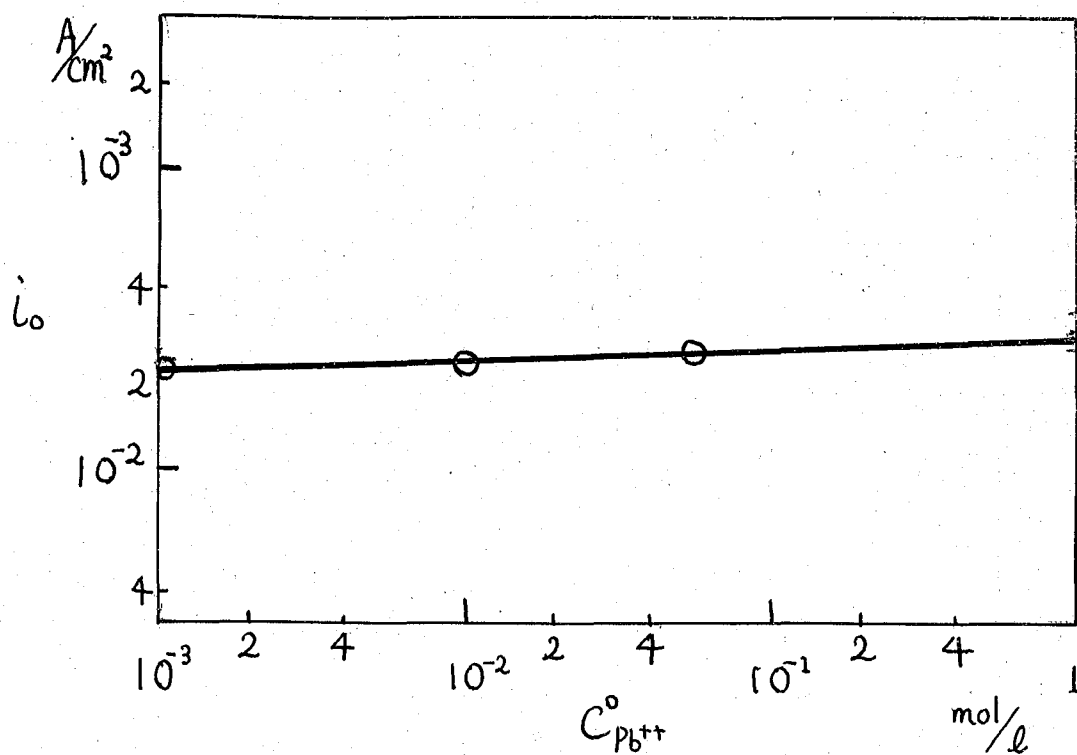


Fig. 10-2 $\log i_0 \sim \log C_{Pb^{++}}^0$

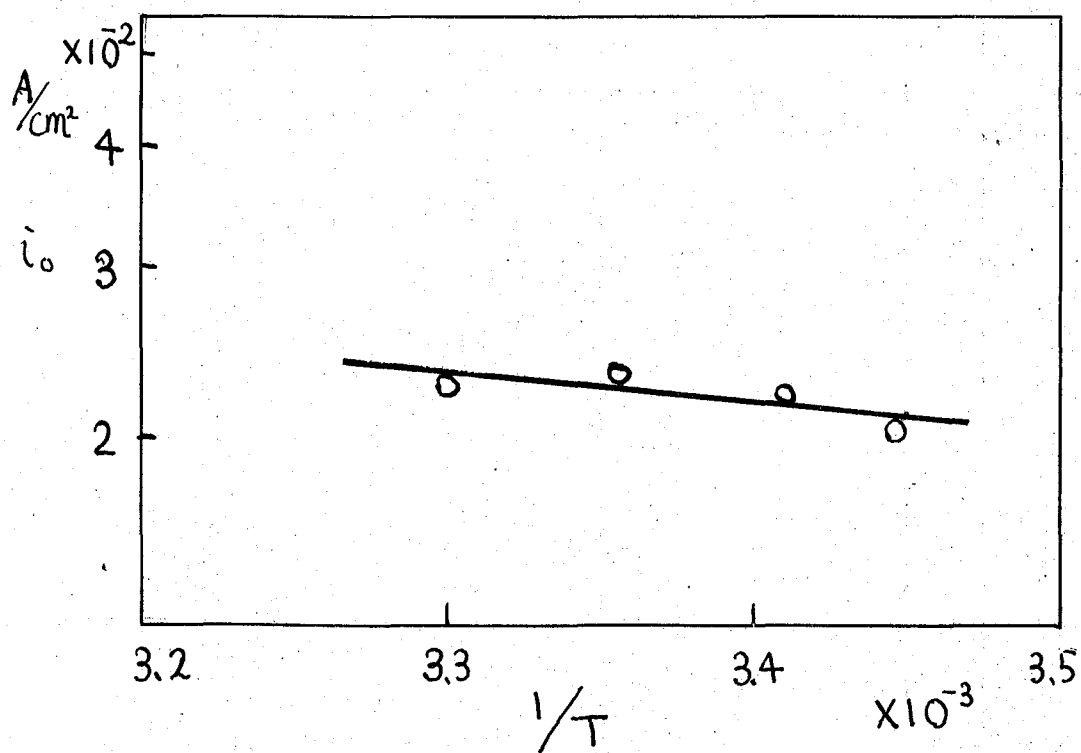


Fig. 10-3 $\log i_0 \sim 1/T$

Pb ⁺⁺ 濃度 mol/l	温度 °C	放電の交換電流密度 A/cm ²
1.0 × 10 ⁻⁴	16	2.1 × 10 ⁻²
1.0 × 10 ⁻³	16	2.2 × 10 ⁻²
1.0 × 10 ⁻²	16	2.3 × 10 ⁻²
5.0 × 10 ⁻²	16	2.4 × 10 ⁻²
1.0 × 10 ⁻³	20	2.3 × 10 ⁻²
"	25	2.4 × 10 ⁻²
"	30	2.4 × 10 ⁻²
標準交換電流密度 (i ₀) ^{16°C}		2.6 × 10 ⁻² A/cm ²
i ₀ の活性化エネルギー		1.15 Kcal/mol

Table 10-1 鉛の放電反応のパラメータ

Pb ⁺⁺ 濃度 mol/l	温度 °C	結晶化の交換速度 mol/sec
5.0 × 10 ⁻²	16	1.1 × 10 ⁻⁸
1.0 × 10 ⁻²	"	3.7 × 10 ⁻⁸
1.0 × 10 ⁻³	"	1.6 × 10 ⁻⁸
"	20	1.7 × 10 ⁻⁸
"	25	1.9 × 10 ⁻⁸
"	30	2.3 × 10 ⁻⁸
標準結晶化交換速度 (k _g) ^{16°C}		3.8 × 10 ⁻⁷ mol/sec
k _g の活性化エネルギー		2.9 Kcal/mol

Table 10-2 鉛の結晶化反応のパラメータ

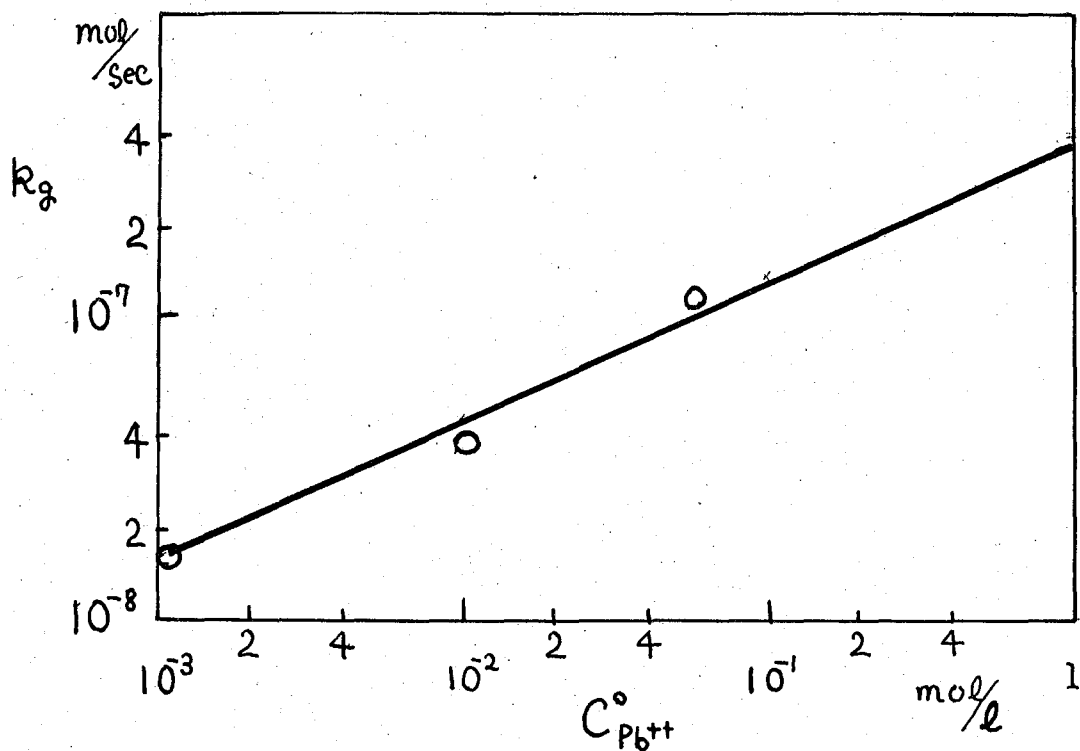


Fig. 10-4 $\log k_g \sim \log C_{Pb^{++}}^0$

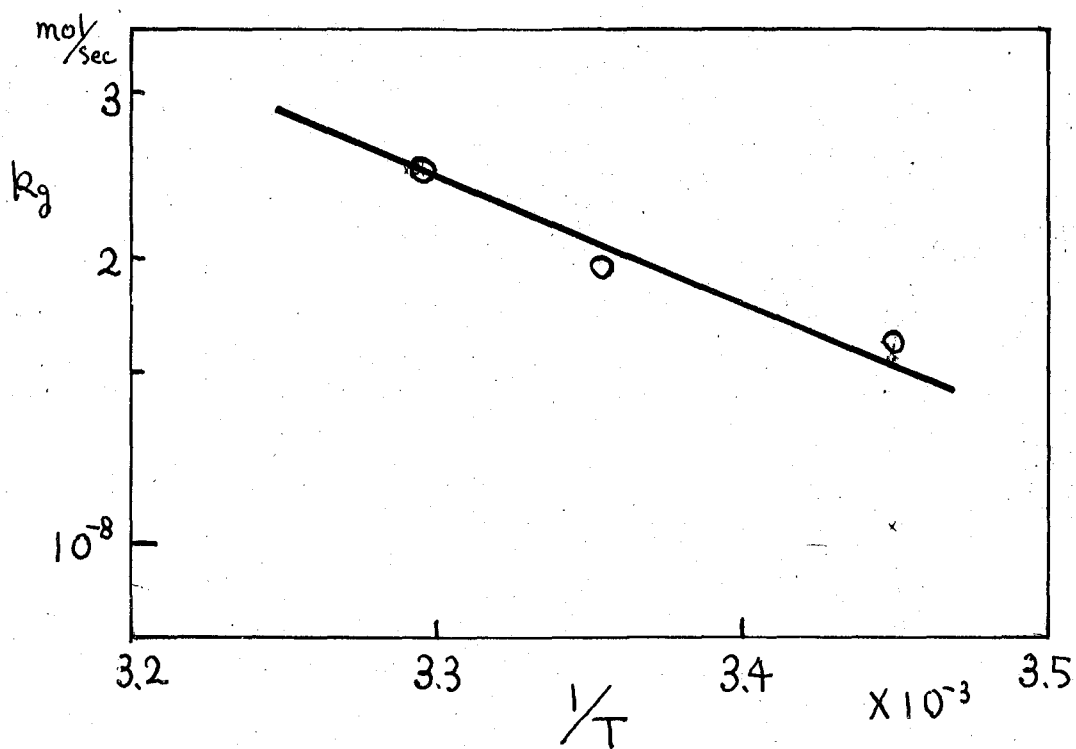


Fig. 10-5 $\log k_g \sim 1/T$

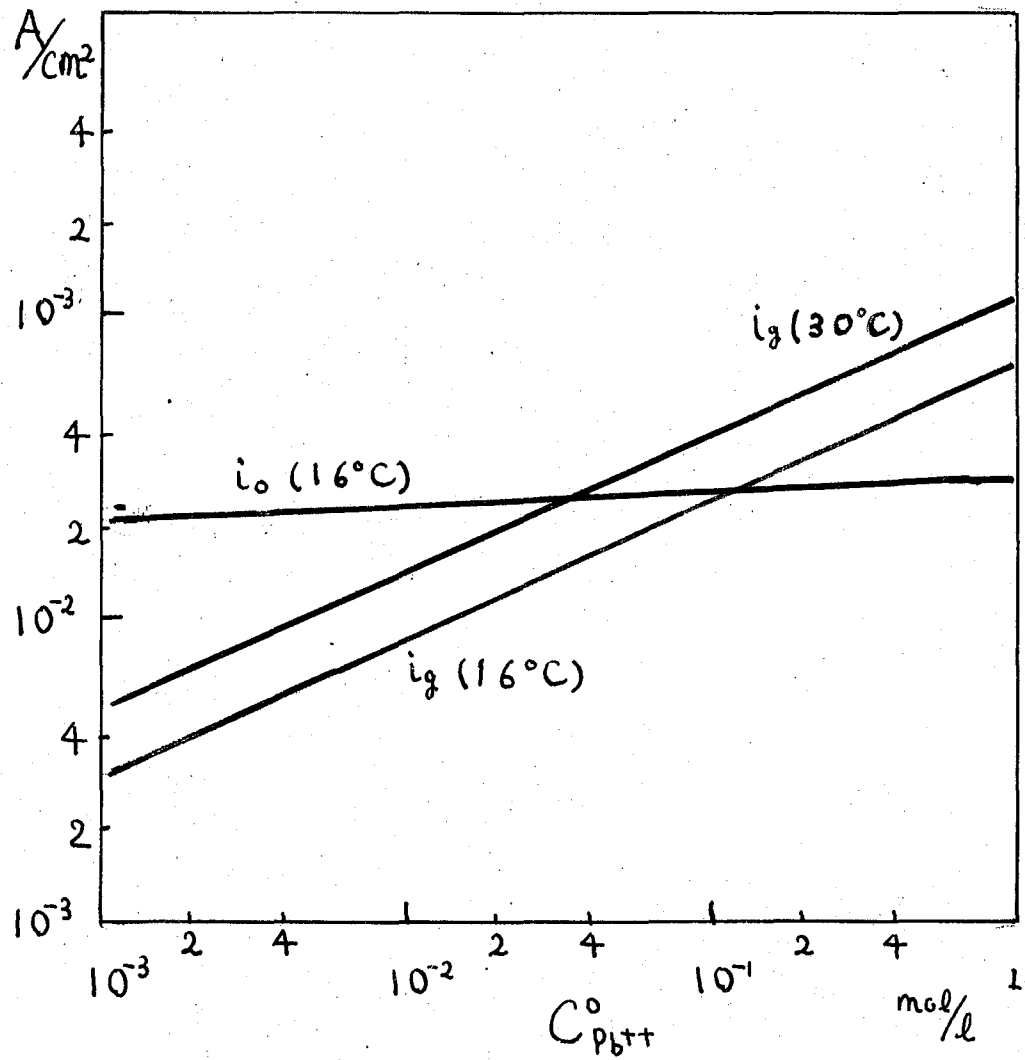


Fig. 10-6

$$\log i_0, \log i_g \sim \log C_{Pb^{2+}}^{\circ}$$

だが、鉛については、 α は 0.99 という極度に近いか値をとる。こゝで(10-1)式をつかって(7-13)式で示した操作をすると、 α として 0.19 を得る。

律速段階 : 以上で放電反応、結晶化反応の速度を分離測定することができた。これらの各素反応の速度を比較するためには k の値を電流(i_g)に換算し、 $\log i_g$, $\log i_0 \sim \log C_0^0$ 図を画くと Fig. 10-6 を得る。本図から明らかのように鉛の電解析出反応は高濃度(0.1 mol/l 以上)では放電が律速、低濃度(10⁻² mol/l 以下)では結晶化反応が律速となる筈である。勿論その境界の濃度によって多少変る。Lorenz¹⁰⁻¹⁾が示した実験は比較的濃度の濃い条件で実験したもので放電律速となつたものと思われる。

引用文献

- 10-1) W. Lorenz, Z. phys. chem., 19, 377 (1959)

第11章 カドミウムの電解析出反応

本章では、最も密着性金属の例としてカドミウムの電解析出反応について述べる。カドミウムは吸着エネルギー、表面拡散の活性化エネルギーがともに小さく、（すなわち結晶化速度は早く）放電反応が律速になる可能性がある。

カドミウムの電解析出反応の解析は、あまりおこなわれていないし、信頼しうる測定値は皆無である。本章においてはカドミウムの電解析出反応に、今迄と同様の測定法を適用し、電極反応の特性値を求め、カドミウム析出反応の律速段階について考察をおこなう。

§ 11.1 実験方法

Fig 5-3, Fig 5-5 に示す測定槽、測定装置を用いて、平衡状態における交流分極法を適用した。測定極は白金製のカドミウムメッキしたものと沙紙で磨き 1 N $KClO_4$ 中で陰分極したものをを用いた。メッキ液は青酸浴を用いた。測定液は 1 N $NaClO_4$ に $CdSO_4$ を溶解したもので、濃度は $20 \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/l の範囲内で測定をおこなった。測定温度は $16^\circ C \sim 30^\circ C$ の範囲で変えた。

§ 11.2 実験結果

測定した R_s , C_s から求めた R_s , $1/C_{s\omega} \sim 1/\omega$ 図を Fig. 11-1 に示す。これは Fig. 5-2b と同様の傾向を示し、放電と拡散の関与している現象であることが分る。しかもその勾配は、溶液内のイオンの拡散のみとしたときの理論勾配（次の 11-1 式）とよく一致している。

$$\frac{d(1/C_{s\omega})}{d(1/\omega)} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{D_s C_s}} \quad (11-1)$$

すなわちカドミウムの電解析出反応においては、結晶化過程がよめて早く、交流域によって結晶化反応速度を求めることはできる。

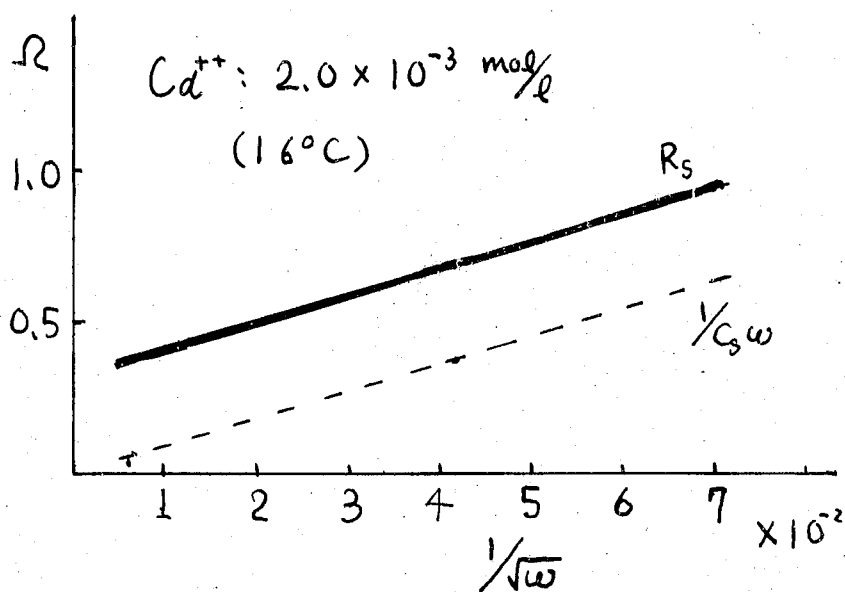
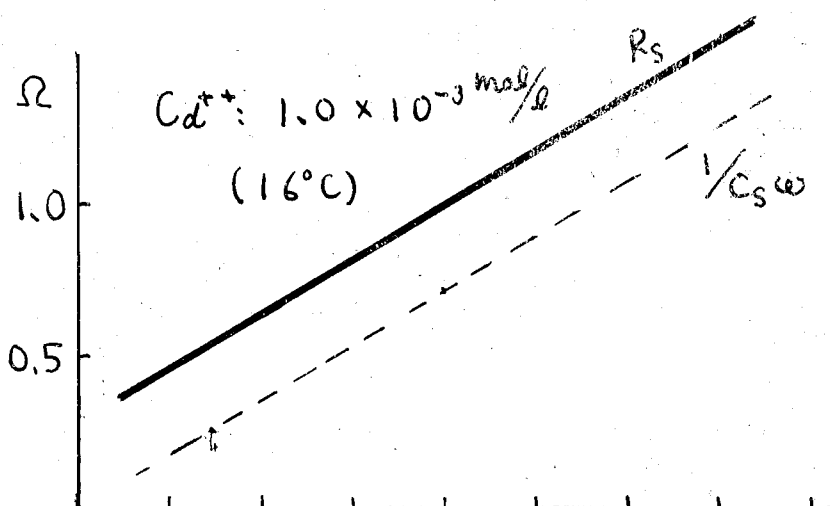
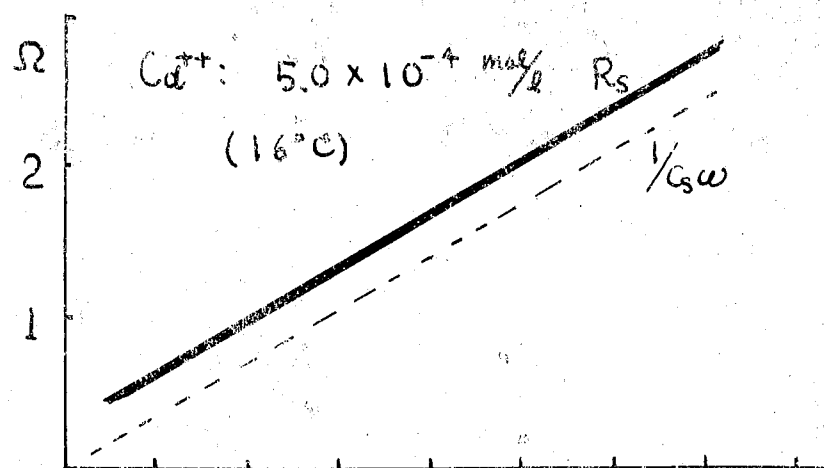


Fig. 11-1 カドミウムの電極反応インピーダンス

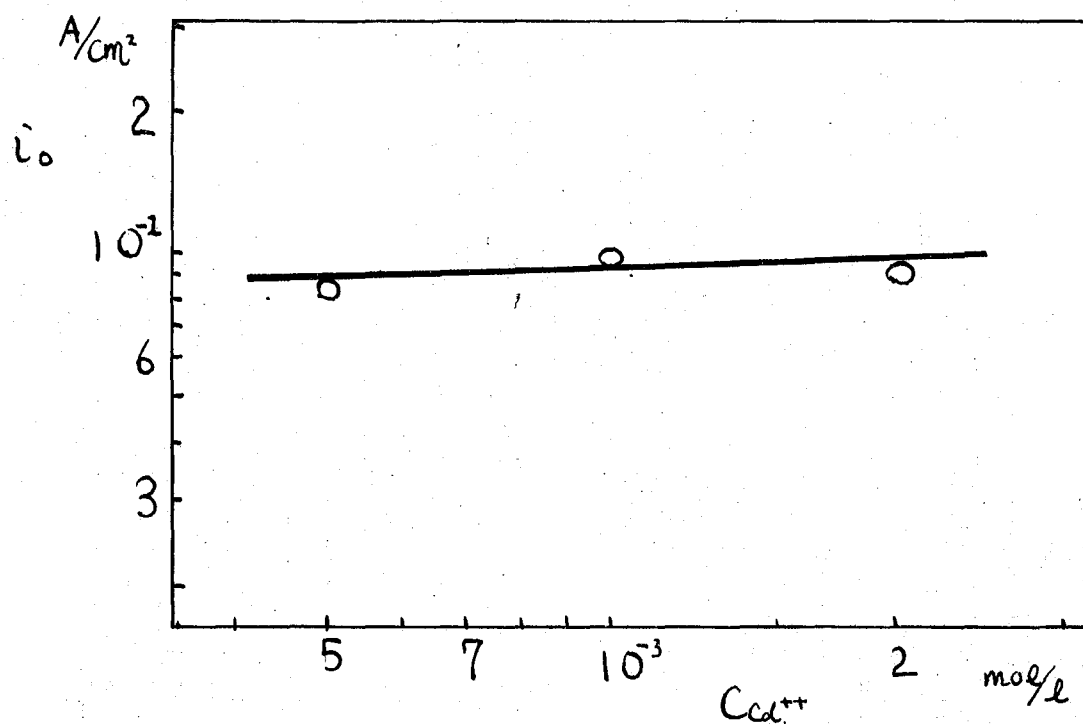


Fig. 11-2 $\log i_0 \sim \log C_{Cd^{++}}$

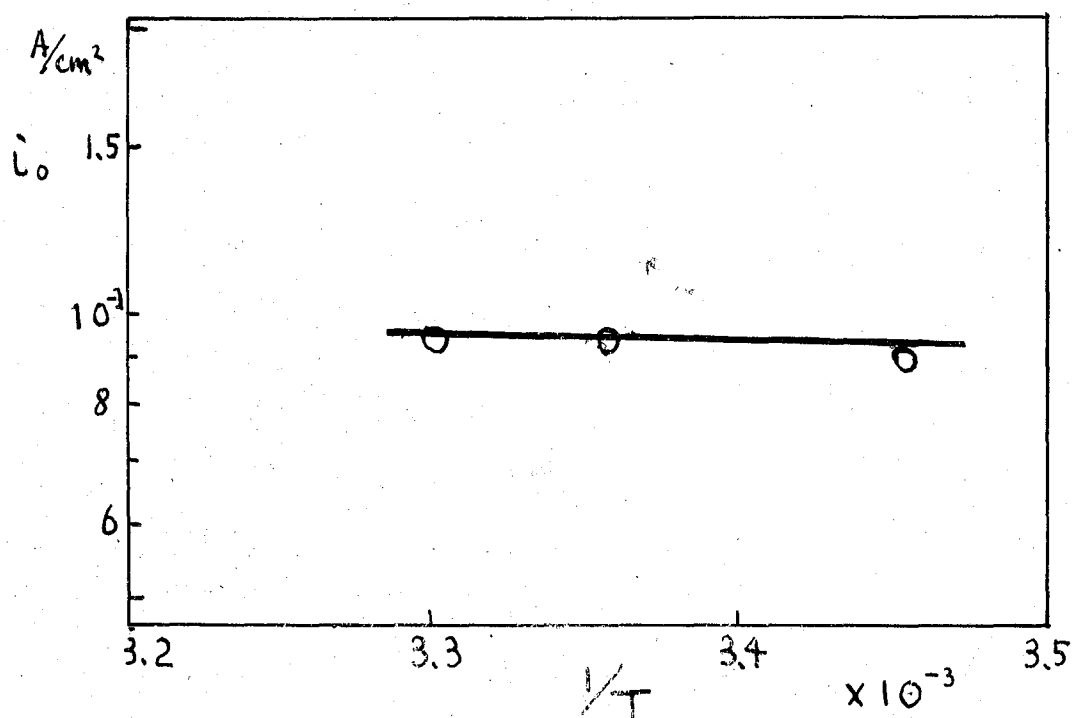


Fig. 11-3 $\log i_0 \sim 1/T$

Fig. 11-1 から $R_s^{\text{W}} \rightarrow \infty$ をもとめ、それから i_0 を計算して $\log i_0 \sim \log C_0$ 図を作ると Fig. 11-2 になる。また $i_0 \sim 1/T$ 図を作ると Fig. 11-3 に示すように i_0 は殆んど温度で変化しないことが分る。図でみれば、 i_0 が C_0 で殆んど変化しないことは α が極端に大なることを意味する。大体 α は 0.99 以上、 i_0 の活性化エネルギーは 1 kcal/mol 以下である。

第12章 結語

金属析出反応の機構を解明するには二つの方面からの研究が必要である。その一つは金属析出反応速度を特徴づけている金属固有の因子(特性値)を何れ理論的見地から知ることである。この点について、本研究においては、結晶化過程が *Kossel-Stranski* 機構に従っておこなわれると仮定して、10種類の金属 (Fe , Ti , Ag , Cu , Ni , Pb , Cd , Cr , Co , Zn) について、その代表的特性面上のその金属原子の吸着熱、表面拡散の活性化エネルギー(すなわち *Stranski* によると結晶化反応の活性化エネルギー等(10))を計算した。(Table 3-32, 3-36)

もう一つは、どのような理論から得た因子との比較に耐えるような測定値を知ることである。しかし本研究において取った、金属の単塩塩溶液からの電解析出反応においてさえも、その機構は、かなり複雑である。すなわち、金属の単塩塩溶液からの電解析出反応を構成する素反応は、溶液内拡散、放電、吸着原子の表面拡散、結晶核形成反応などと考えられる。理論との比較をおこなうためには、これらの各素反応速度を分離して測定することが必要である。本研究においては、交流分極法を用いて、金属析出反応を構成する各素反応速度を分離測定し、 Cu , Cu 単結晶の各特性面、 Ag , Pb , Cd などの電極上のこれらの金属の析出過程の各素反応の特性値(交換電流密度 i_0 , 標準交換電流密度 i_0° , 通過係数 α , β の活性化エネルギー, 結晶化交換速度 k , 標準結晶化交換速度 k° , k の活性化エネルギーなど)を求めた。2の研究の結果、これらの金属については、放電過程と結晶化過程が固着となるプロセスであることがわかった。そして Cu , Ag については結晶化反応が律速であり、 Pb は高濃度では放電律速、低濃度では結晶化反応が律速となつてゐることを示した。 Cd については放電律速で、結晶化反応は相当早いと思われる。

理論との定量的比較は、現状の段階では困難であるが、結晶化反応の活性化エネルギーは理論的に推定した結晶化反応の活性化エネルギーから予見される

傾向と完全に一致した。また銅の各特性面上での析出反応の測定から、放電過程の交換電流密度 i_0 の活性化エネルギーは殆んど差が認められず、結晶化反応の活性化エネルギーの側には若干の差あり。また、 i_0 は $\exp(-E_a/RT)$ で表わされる。この事実も理論値と定性的に一致を示している。また銅においては、結晶化反応に關係する金属吸着原子濃度について新発見を得、それは下り非常法で又を求めた方法を批判した。

金属析出反応には、本研究に限らず、問題々他はいろいろの問題がある。たとえば過去の金属電着研究の主要な部分せめては、メッキ時における添加物の影響である。もう一つは、通常、メッキ操作で用いられる錯イオン（普通はシアン錯塩）からの放電である。後者はついでには、本研究において用いられている非常法が更に発展するが、おろいは新しい方法がでまるまでは、その直接測定は断念せざるを得ない。その理由としては、次のことがある。

(1) 先づ錯塩溶液においては、幾つかの例外を除いては、関係する金属イオンの濃度が極端に小さく、電極金属との平衡電位が、ほぼ一定になるか、あるいは不可逆である。

(2) 多くの場合錯イオンからの金属析出は水素の発生を伴い、(金属電極の電流効率が悪く)電流は着目する反応速度の尺度とならぬ。本研究の下に交流分極法を用い交流インピーダンスを測定しているのであるが、この場合測定した交流インピーダンスが、水素発生反応のインピーダンスと金属析出反応のインピーダンスの並列結合となつてしまふ。もしこの際水素析出反応と金属析出反応の速度の比が何等かの方法でわかるとなれば、測定した交流インピーダンスを2つの反応に分けることが出来る。しかしこれも水素電極反応の方が相当早い場合には駄目である。

(3) 鉛イオンからの放電の場合、逆過程（放電反応）のみに、鉛イオンから金属イオンへの解離反応がある。このため平衡過程が一つふえて、総過程の解折が不完全な現在では、この解折がますます困難になる。

これらの困難のうち (1) は、直流と重ねた交流分極法を適用することによってある程度解決できる可能性がある。しかし (2) (3) については、非定常法による水素電極反応、および単純溶液での金属析出反応の、さらに詳細な研究の集積が必要である。

もう一つの問題はむしろ主として平滑メッキを得るために用いられる添加物の影響については、本研究の方法を用いた平滑メッキの入った溶液についておこなうことによって、その機構の解明に役立つ資料を得ることが出来る。

しかしここでは、本研究の結果得られた知識を使って、過去の定性的データを解釈し、またいくつかの推測をおこなうにとどめておく。

平滑メッキは世何にして得られるかについては、Fischer¹²⁻¹³が、彼および過去のデータを使ってその条件の一つとして次のようなものをあげている。すなわち「単純溶液からの電着では表面吸着原子の活性状態と電着をおこなうことによって、多くの場合平滑なメッキを行うことができる。」そのためには本研究の結果を使うといくつかの方法が考えられる。

(1) 電流密度を小さくする。第7章において明らかに、比較的低温電流密度においては、金属の表面吸着原子濃度は陰分極電流に比例する。それ故一般的に電流密度を小さくすれば、比較的平滑なメッキが得られる。¹²⁻¹³ (しかし本質的に表面原子濃度が高い反応(結晶化速度が極端におもい反応)の場合、この方法では極端に時間がかゝることになる。

(2) また、結晶化速度 i_g と放電速度 i_o の比 i_g/i_o を大きくすることにより実験的には、表面原子濃度を小さくすることが出来る。この方法としては本研究の結果から2つの方法が考えられる。

a) 一般に結晶化反応の活性化エネルギーは、放電反応の活性化エネルギーよりもはるかに大きいから温度をあげることにより i_g/i_o の比を大きくできる。

b) 放電反応をおとくするが、あるいは結晶化反応を早にするような物質(添加剤)を加える。

この考え方がすると、添加剤の役目は、放電反応をおとくするが、ある

いは結晶化反応を早くする二となる。勿論またその吸着剤が、如何なる構造により、どのような現象を起すかはわからないが、交流分極法による研究が、このような系についておこなわれれば、より程度は、よりしてくる可能性がある。しかし本研究において、明らかにしたように、金属によつて、その律速段階が異なることから、添加剤の電流—電圧曲線に与える影響について興味ある事実が期待できる。すなわち添加剤の作用が上述のようなものであるとすると、結晶化過程律速のもの (Cu, Ag など) に対しては、その過電圧を上げるようなものでなければならぬ。このことは Fischer を始め多くの研究者によって報告されている。(12-2) しかしこれらの現象については非定常法による直接測定がおこなわれれば、明らかにするであろう。

附記

この稿を終るに当たり、終始御指導、御鞭撻を頂いた水野滋教授ならびに水野研究室の方々、銅単結晶を貸して頂いた片岡大・中田和夫教授に深く感謝の意を表します。

引用文献

- 12-1) 文献 1-1) p 544
 12-2) 文献 1-1) p 213