

新 刊
工
692

京大附図

熔融塩ボルタンメトリーに関する基礎的研究

一 瀬 光 之 尉

目 次

記号と単位の表

1 緒 言	1
2 溶融塩ボルタンメトリーの基本的な実験技術	4
2.1 はじめに	4
2.2 電解セル, 加熱炉	5
2.3 分極指示電極	10
2.4 照合電極	17
2.5 溶媒浴の調域	23
2.6 文 献	28
3 溶融塩ボルタンメトリーにおける測定と制御	29
3.1 はじめに	29
3.2 溶融塩ボルタンメトリーの測定	29
3.3 高速掃引ボルタンメトリーの制御	38
3.4 文 献	71
4 溶融塩ボルタンメトリーの定量機能に関する研究	72
4.1 はじめに	72
4.2 高速掃引ボルタンメトリーにおける物質移動の測定	73
4.3 実験操作, 遷移時間の再現性	80
4.4 固体指示極における分極速度と物質移動	94
4.5 文 献	122
5 溶融塩ボルタンメトリーの定性機能に関する研究	124
5.1 はじめに	124
5.2 Randles 型ボルタンメトリーにおける拡散	125
5.3 固体指示極によって得られるボルタモグラムの波形解析	137
5.4 タングステンと白金の指示電極によって得られるボルタモグラムとその解析, および定性機能に関する解析・評価	149
5.5 文 献	159
総括	161
謝辞	164

記号と単位の表

A	電極面積(cm^2)
$a(t)$	復極剤の還元によって指示極上に電析した金属のもつ活量
$C(x, t)$	電極からの距離 x と電解時間 t を自変数とする復極剤濃度
C°	復極剤溶液内 (bulk) 濃度 (mol/cm^3 , またはモル濃度)
C_0	復極剤の酸化体の濃度 (mol/cm^3)
C_R	復極剤の還元体の濃度
C_d	指示極の電気化学二重層容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
D	拡散定数 (cm^2/s)
$\Delta C(t)$	電極界面 ($x = 0$) における復極剤の濃度変化
$\Delta\phi$	入出力信号の位相差 ($^\circ$)
$E, E(t)$	指示極電位 (V)
F	ファラデー定数, 96,4870 (C/mol)
I_0	クロノポテンシオメトリーの規正定電流値 (A)
$i(t)$	電解電流密度(A/cm^2)
i_0	クロノポテンシオメトリーの規正定電流の電流密度 (A/cm^2)。交換電流密度でないことに注意。
K_T	遷移時間定数 ($\text{s}^{1/2}\text{cm}/\text{mol}$)
$L\{ \}$	ラプラス変換
M	入出力信号の振巾比 (ゲイン)
n	電子授受反応に関する電子数
P	分極速度
$q(S, \rho)$	復極剤 $C(x, t)$ の無次元化濃度
R	気体定数, 8.31433J/mol·K
ρ	t の無次元化時間
S	x の無次元化距離
s	ラプラス変換形における変数
T	絶対温度(K)
t	電解開始からの経過時間(s)
τ	遷移時間(s)

v	Randles ボルタンメトリーの指示極電位の掃引速度(V/s)
ω	角速度または角速度周波数(rad/s)
x	電極からの垂直距離(cm)

第1章

緒 言

近年、エネルギー産業や電子材料産業あるいは希有金属製造産業において高効率、高純度を達成するため熔融塩を反応媒体として利用する技術の開発が盛んである。その結果関連する反応に対する基礎的な数値の測定や、機構の解明が要求されるようになってきた。

ポーラログラフィー、ボルタンメトリーは本来分析手段であって、定量、定性の両分析を同時に行いうるという、他の電気分析法にはないユニークな機能をもっているため水溶液系においてしばしば利用されていることはよく知られている。しかし一方で、電解製造反応を含む、水溶液系での種々の反応の機構解明の手段としても広く利用されてきた。たしかに、このユニークな機能は、物理化学的な測定手段としてもこの方法をすぐれたものの一つにしている。すなわち簡単な測定によって、電極反応の平衡電位や速度定数のみならず、溶液内反応の平衡定数や速度定数・拡散定数などの熱力学的・速度論的基礎数値を、また、動的応答の解析を通じて、種々の反応の機構に関する情報を与えてくれる。

熔融塩系にボルタンメトリーを適用した熔融塩ボルタンメトリーは、熔融状態のままで行える比較的簡単な物理化学的測定手段として上述の要求に極めて有効に答えてくれる。勿論関連プロセスにおける熔融状態のままでのモニタ分析用としても有効である。事実、たとえば *Journal of Electrochemical Society* の今年、1986年の8月号を例にとると電気化学に関する20編の報文中、7編が熔融塩に関するものであり、そのうち3編が予備的な研究手段として熔融塩ボルタンメトリーを採用している。

ところで高温で行なわれる熔融塩ポーラログラフィー、ボルタンメトリーはいうまでもなく分極指示極として水銀滴下電極を使用できない。すなわち固体極を採用せざるを得ない。熔融塩系において固体指示極がもつ多くの問題点は、つねに意識されてはいるが従来必ずしも陽の形で処理されることがなく、ポーラログラフィー、ボルタンメトリーの有効・精密な利用という点で大きな制約となっており、この手段を予備的なものにとどめてきた所以でもある。

本研究は、固体電極の採用によって、基本技術、測定法、その定量機能、定性機能のそれぞれの面において生じる問題点を、包括的かつ定量的に追求・解析し、より有効・精密な測定を行うために不可欠と考えられる知識を提供しようとするものである。本研究の概要は次の通りである。

まず第2章では、できるだけひろく標準的に採用しうる基本的な実験技術を確立しようとした。すなわち、2.2では、ポーラログラフィー特有の操作性を満足させつつ、気密性、耐熱性に優れた電解セルを作った。2.3では水銀滴下極に代り得る固体指示極の作成法について、そのバックグラウンド特性を指標に、詳細に検討した。2.4では構造がコンパクトで挿入型として使用でき、かつ平衡到達時間の短かく、安定な塩素照合電極を開発した。2.5ではポーラログラムの測定に不可欠な浴の脱水法について種々試み、極めて短時間に有効に脱水しうる方法を開発した。

第3章では熔融塩系固体分極指示極に適した測定法について検討し装置を試作した。すなわち3.2では、固体電極を用いる熔融塩ボルタンメトリーでは高速単掃引法が適していることを指摘するとともに、物質移動の研究にはノロノポテンショメトリーが、また、定性機能の研究には Randles 型ボルタンメトリーが適していることを明らかにした。そして熔融塩系の物性値に適合したこれらの測定装置を設計、試作した。3.3では、熔融塩ボルタモグラフで制御が必要になることに鑑み、電極過程の伝達関数表現をはじめて導き、電解制御系の定量的解析、設計法を確立し、希望する制御帯域を実現する方法を示した。

第4章では熔融塩ボルタンメトリーにおける固体分極指示極上での物質移動の研究を行った。まず4.2では、物質移動を線型拡散からずれさせる種々の要因を定量的に解析するためには、遷移時間定数を、境界値問題の無次元化によって導入した分極速度なる量の関数として測定するのがよいことを示した。ついで4.3では、固体指示極において再現性のよい遷移時間を得る測定法を種々の要因の検討によって確立したのち、分極速度の低域、中域、高域の3つの区間にわけて測定結果の解析を進めた。まず低域では熔融塩系の固体指示極上における対流発生の様子を精密に解析するとともに、固体指示極のエッジによる物質移動によって遷移時間定数が線型拡散で与えられる数値からずれる様子を、分極速度を変数として定量的に与え得る式を導いた。中域の解析では線型拡散の生じている分極速度の上限、下限値を与える式を導くとともに、残余電流と固体電極半径が遷移時間定数に与える影響を定量的に表わす式を導いた。高域では、電気二重層充電と固体極表面アラサが遷移時間定数に与える影響を定量的に表わす式を導いた。

物質移動に関する以上の結果は、分極速度を共通尺度として他の電解形式の固体電極のボルタンメトリーに拡張することができる。

第5章では、固体指示極を用いる熔融塩ボルタンメトリーの定性機能について Randles 型ボルタンメトリーを用いて基礎的な検討を行った。まず5.2では波形から非線型拡散の影響を排除するため、相当分極状態を定義し、4章の結果を利用して固体指示極において線型拡

散を与える分極速度の範囲を確定した。ついで線型拡散のシミュレータを作成した。5.3においては固体指示極によって得られるボルタモグラムの波形を決定する析出金属の活量変化に関してH-I型、K-L型、G型、S型の4つの基本型を設定しそれぞれのボルタモグラを上記のシミュレータを用いて模擬した。5.4では上記の模擬ボルタモグラムを作業パターンとして各種の固体電極実測ボルタモグラムを解析し波形のもつ定性機能に関して解析・評価した。

第2章

溶融塩ボルタンメトリーの基本的な実験技術

2.1 はじめに

水溶液系においてよく確立されているボルタンメトリーの基本的な実験技術，すなわち電解セルや分極指示極などの構成・使用法は，温度の高い溶融塩系ではそのまま適用できない。溶融塩ボルタンメトリーの基本的な実験技術に関する項目を列挙すると次の通りである。

電解セルと加熱炉

関連ガスの精製

分極指示極

照合電極，対極

溶媒塩精製

無水浴の調成

高温での操作環境は苛酷であってこれらの項目について十分な吟味なしに実験すれば，正しい結果が得られないばかりでなくボルタモグラムそのものが得られなくなることは屢々経験するところである。

本章の目的の第一は，各項目について可及的な努力を拂うことによって，4章以下での研究意図を達成するために必要となる高い総合精度を与えうる基本技術を確立しようとする点にある。

目的の第2は，併せて，溶融塩ボルタンメトリーとしてできるだけひろくかつ標準的に採用し得る実験技術を確立しようとする点にある。この点について述べると溶融塩系では，水溶液系と異なって浴の種類や性質が多岐にわたり，また操作温度も100℃～900℃と広い。従来の電解系は，特定の測定条件に対応して臨時的かつ単能的に組み立てられ，これがややもすれば，操作の円滑性，経済性を欠けさせ，大気中の水分混入などの副反応をまねいて溶融塩ボルタンメトリー特有の低い成功率，低い再現性の原因となってきた¹⁾。本章で述べる方法で構成した電解系は，4章以下で扱うLiCl-KCl (400°～450℃)系のみならず，LiF-NaF-KF (500℃)²⁾，KI-CsI (600℃)³⁾，NaCl-CsCl (600℃)⁴⁾，LiCl-NaCl (650℃)⁴⁾，Li₂SO₄-K₂SO₄-Na₂SO₄ (600℃)⁵⁾の各系においていずれも極めて安定に作動させることができた。

2.2 電解セル，加熱炉，ガス精製—真空系⁶⁾

2.2.1 電解セル

熔融塩ボルタンメトリーの再現性が低くなる第一の原因は容器にある。①気密を保持しかつ、②熔融塩に侵されない材質を用いる必要がある。①の気密性は、高温では活性になる酸素、窒素、水分などが混入しないよう正圧をもったアルゴン雰囲気を保持するために必要でありまた真空乾燥や、各種の処理ガスを浴から脱気する際の真空操作のためにも必要である。②の材質については、種々の熔融塩それぞれに対して耐食性のあるものを選ぶ必要があるが気密構造に加工することが困難、あるいは高価になりがちである。

図2.1は、考えられるセル構造の基本形である。図中a,bは従来の¹⁰⁻¹⁷⁾，cは本実験で用いた形を示す。aと異なってb,cは、塩が直接接触するルツボ形の内部容器と気密構造の外部容器とを分けそれぞれに適した材質を使うことによって上記の問題を解決している。しかも高価な外部容器を半永久的に使いながら内部容器のみを消耗品とすることができる。

今回の実験で使用したcの構造のbに対する特徴は気密保持のまま図2.1のように上部キャップや上部側面に固定された挿入物（照合電極や対極）の先端部①，浴面②，加熱炉の均熱帯③の相対位置を自由に選ぶことができる点にある。②を③の中央におき、かつガス導入管のみ下げた状態で塩の熔融と脱水処理をしたのち、ガス導入管のみを上げて系全体を脱

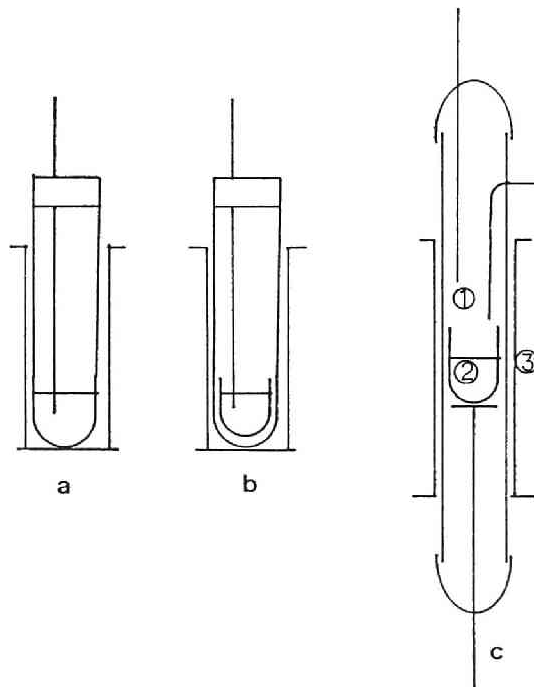
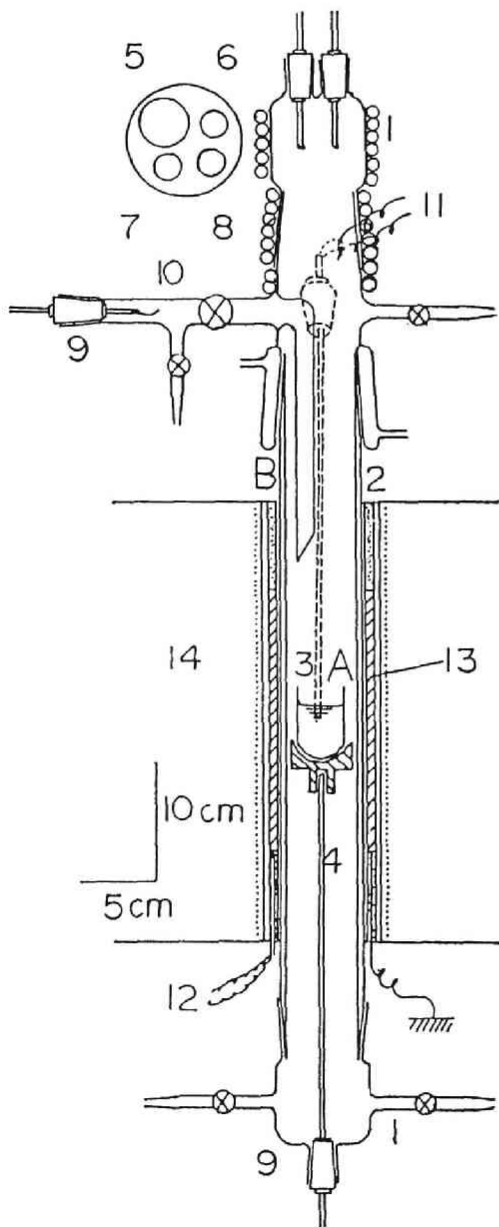


図2.1 電解セルの基本構造

ガスし、ついで外部容器を引き下げて①②③を適正位置にもち来たして測定を行なう。これらの相対的な位置は外部からみることはできないが、上、下部で外枠に固定した物差しによって精確にモニタができる。この構造のもう1つの利点は、図2.1のa,bにくらべて、下部側管より雰囲気ガスを導入（図2.2参照）しているためガスの置換効率がよい点である。

図2.2に、電解セルの詳細を示した。



- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1. テレックスキャップ | 8. 浴中へのガス導入管用孔 |
| 2. 石英管 | 9. ウィルソンシール |
| 3. 溶融塩容器 | 10. 試料投入孔 |
| 4. SSA 6 mmφ保護管 | 11. 溶融塩温度測定用 AC 熱電対 |
| 5. 塩素照合電極用孔 | 12. 炉温度制御用熱電対 |
| 6. 補助極または対極用孔 | 13. 銅製均熱筒 |
| 7. 指示極用孔 | 14. 2 kW ニクロム |

図2.2 ポーラログラフ電解セル

(内部容器A)

簡単なビーカまたはルツボの形をしたセルでよい。熔融塩は良電導性であるから、関連電極の配置やルギン毛管の設定などについて特別の考慮を必要としないためである。外径55mm^φ、高さ80mmのセルの上端に、約3mm^φの孔をあけ、これにフックをかけて上部より出し入れする。容量としては約50mlの熔融塩がはいる。電極類の交換や、溶質の添加によって外系から持ち込まれる不純物の、浴の単位質量あたりの量を小さくするため、水溶液系より大型にした。形状は高型としたが浴面からの飛沫が、半永久的に用いる外部容器壁に付着しこれを腐食・失透させないためである。材質は500℃以下ではパイレックス、以上ではバイコールを用いた。パイレックスセルは、十分に乾燥したLiCl-KCl共融浴と450℃において30時間接触しても壁面に変化は認められなかった。なお、内容物をいれたまま放冷するとセルは破損することがあるので測定終了後は、フックを使ってセルを引き上げ、熔融状態のままの内容物をあける必要があった。LiCl-KCl系の場合、このようにすれば、破損するまで数回利用できる。パイレックスセルは、LiF-NaF-KF (500℃)系においても、調成浴が実験中充分乾燥した状態を保持するかぎり、残余電流に変化を生じることなしに24時間にわたって使用できた²⁾

(外部容器B)

セルは、気密を保持したまま、電極やガス導入管を上下・回転させたり、試料を添加したりできる構造にする必要がある。

外部容器は本体の石英管とパイレックス製の上下キャップよりなり、外部容器自身、クランプを用いて炉内を上下できる。

本体は不透明石英製で中間部のみ10cm長の、同径の透明石英管を融着してあり、透明型加熱炉(2.2.2)を使用したとき、内部が観察できる。

上部のキャップのすり合せ部はジャケットで水冷し、キャップの上部に、大1個、小3個のすり合せ孔を設けた。大きな孔は外径20mm^φの照合電極(2.4)用であり、他は分極指示極(2.3)、バブリング用ガス導入管および予備のためのものである。上下動と回転をすることが必要な分極指示極とガス導入管は後述のセルの上下のための支持棒などとともに外径6mm^φに統一し、耐熱性のポリアクリル酸エステル製のOリングを二重に用いたステンレス製ウイソンシールを通して挿入した。

上部キャップの側面にはガス排出管(固定)、浴温度測定用熱電対保護管(外径6mm^φバイコール製)挿入孔、および密閉系をくずさずに試料を添加するための試料導入管(固定)を設けた。対極を必要とするときはこれを熱電対保護管先端に白金線でくくりつけた。熱電

対保護管は、ペローズで取り付けて手動のかくはん棒として利用した。

上部キャップの上辺部は、下部加熱本体部よりの輻射熱によって昇温する。500℃以上の浴温で使用する場合は、グリースをつけたすり合せ小孔部の昇温をさけるため水を通したビニール管を図に示したようにキャップ全体に巻きつけて水冷する必要があった。

下部のキャップには、雰囲気ガス（アルゴン）導入用側管，真空ライン側管，およびセルの上下位置調整のための外径6mm^φの支持棒の保持用ウィルソンシールを挿入するすり合せ孔を設けた。支持棒はSSA製の熱電対保護管で、外面を少し研磨してなめらかにした。測定中の下部キャップの昇温は著しくなく、すり合せ部は水冷していない。

外部容器の気密度は、セルに熔融塩をいれない状態で、2段のConco型回転ポンプと油拡散ポンプを用いて、上部キャップに直接装着したガイスラー管の緑色のけい光の消失（10⁻³mmHg以下）をめやすにしてチェックした。

2.2.2 加熱炉

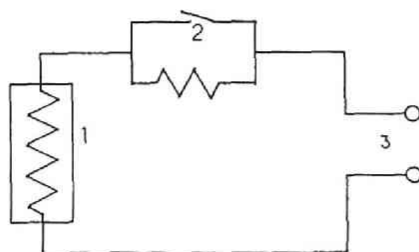
ニクロム発熱体を用いた縦型管状抵抗炉を自作した。2つの型があり1つは通常の型であるが他は透明型で内部を観察できる。

（通常の型の電気炉）

短時間で昇温できるよう大きめに2kWとし1時間で900℃に達した。1mm^φの第一種ニクロム線7.2m（10Ω）2本を並列に、炉心管の巻線区間25cmのうち、上部4cmの区間は4回、下部5cmの区間は7回、中間部16cmの区間は12回まいて上下方向に約14cmの均熱部を得た。図2.2に示すように中間部に銅製の均熱筒がいてあるが、測定時に誘導をさけるため均熱筒は常時、またニクロム線は切替えて測定時のみ接地した。

加熱電流は、図2.3の結線によって、その5～10%のみをオンオフ制御して、オンオフ時の温度変動を小さくした。

浴につけた熱電対の出力は浴温の精密測定にのみ用いた。この出力を温度制御の検出端に



1. 電気炉 2. リレー 3. トランス

図2.3 電気炉制御回路

用いると、ニクロム線から浴温への熱伝達おくれが大きいため、オンオフの制御精度が悪く、とくに透明構造の炉では制御不能になった。したがって制御用の熱電対はニクロム線に極めて接近して炉体下部より挿入した。このため、浴温は制御温度と異なるが、その差はほぼ一定しており、かつ両構造の炉において、オンオフ時の浴温の変動は 0.1°C 以下であった。

炉体はアングル台に固定して操作しやすい高さに保った。

(透明構造の電気炉)

セル内を観察できることは電極の配置状況や変化、変形、あるいは溶質の溶解状況を知るために極めて望ましい。当初はキャップ上部に直角プリズムと照明をおいて観察していた。しかし上部からの観察には限界があるため、横から観察できる図2.4の透明構造の炉を作製した。

文献2)~5)における種々の錯体の色の記述は、この炉による観察に基づいている。

炉体はバイコール製の3重管よりなっている。内管に、38個のキザミ目をいれた熱電対保護管を3本、縦に固定し、これに $2\text{mm}^{\#}$ のニクロム線をキザミ目にのせながら巻きつけた。中管と外管により空気浴が形成される。 500°C 以上で使用する場合には、外管の外側を観察孔を設けたアルミ箔で巻く必要があった。

2.2.3 ガス精製系と真空系

熔融塩ポルタンメトリーではいく種かの腐食性ガスを用い、また減圧操作を必要とするので、円滑な操作のためには配管系を完備しておく必要がある。配管は主として $13\text{mm}^{\#}$ (真空系は $30\text{mm}^{\#}$)の硬質ガラス管を用い、管の接続はすべてハンドバーナによる溶封を行なって

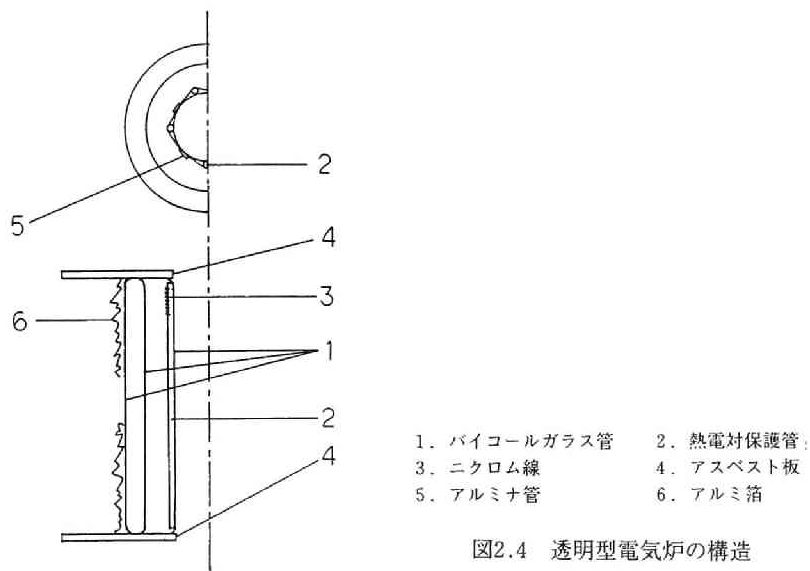


図2.4 透明型電気炉の構造

測定機器類の腐食をさけた。

雰囲気ガスはアルゴンを用いた。窒素は、高温では指示極に電析する希有金属類と窒化反応をするおそれがあり用いなかった。アルゴンはまた、溶質を溶解するためのかくはんや、脱塩化水素のため、浴中に長時間バブリングする必要がある。この間にガス中の水分などの不純物が浴に蓄積するおそれがあるから可及的に精製した。市販の99.99%のアルゴンを、まず五酸化リンを通して水分を除去し、ついで800℃に保ったスポンジチタンを通して、窒素、酸素、一酸化炭素を除去した。精製系を正圧に保つとともにおよその流量を流すための装置、管内のゲージ圧が30mm Hg 以上になると働く安全弁（水銀シール）を設けた。

塩化物浴の脱水に用いる塩化水素ガスは、特級塩酸を特級硫酸に滴下して得た。後に鶴見ソーダのポンベ入りのものを使用した。塩化水素は五酸化リンと反応するので無水過塩素酸マグネシウムで脱水した。

照合電極に用いる塩素ガスは、市販の液化塩素ガス（99.7%）を、主要不純物である水と塩化水素とを除くため、酸化カルシウムと五酸化リンとを通して使用した。

真空系は、3系統設けた。第一のものはアスピレーターによるもので容器中に充満した塩化水素ガスを除去するときは、まずこの系統を用いて数回アルゴン置換を行った。第2の系統は真空ポンプを用いたが、これを塩素、塩化水素から保護するため、塩化カルシウム—水酸化ナトリウム等量混合物をつめた長さ1 m (40mm^φ)の管を前置した。第3は最終的な真空操作に用いるもので油拡散ポンプに直結している。

この他に、バブリング後の塩化水素、塩素、アルゴンの排出管を設けた。

2.3 分極指示電極⁷⁾

熔融塩で採用できる分極指示電極は、3章で述べるように液体金属滴下電極でなく固体微小電極である。従来の熔融塩直流ポーラログラフィーでは、固体指示極はややもすれば便宜的に作製されてきた。指示極は、本論文で意図するような高い精度の実験においてはもっとも重要であり本節では固体微小分極指示極の作製の問題をあらためてとり上げ詳細に検討した。

なお、定量的な解析に耐えるデータを取得するためには、電極近傍での物質移動を規正するため電極を絶縁体で支持して適当な大きさと形状に保持する必要がある。したがって固体微小電極の形状としては図2.5のaでなくb.c.dのような形が考えられるが本論文では、ひろく、かつ標準的に採用しうるものとしてdの形を用いた。

その理由は次の通りである。3章で述べるように本研究では、熔融塩固体電極ボルタメト

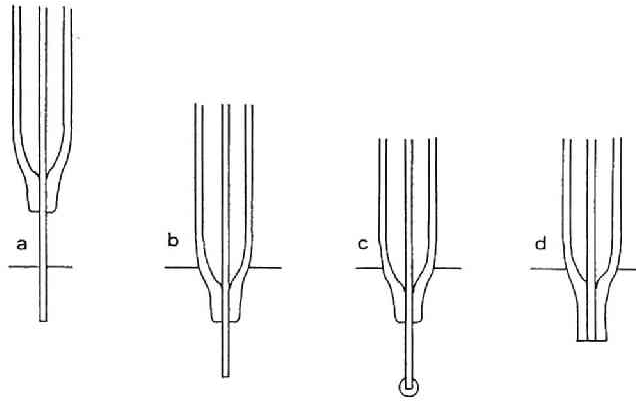


図2.5 微小固体指示極の形状

リーで標準的に採用し得る電解型式として電流あるいは電位規正の単掃引高速分極法を採用した。掃引期間中の物質移動に関しては、b.c型は円筒拡散に終始するためデータ解析は容易になるのに対して、d型は、平面拡散が基本になるにしてもこれに電極エッジ部の拡散が介入してくるため解析の困難性がます。一方、どの形の電極も、系が高温であるため、復極ごとに電極の損傷が蓄積して一定回数の使用の後、使いずてにしなければならない。この点で、研磨による再生が容易なd型が圧的に有利となる。しかもエッジ部での拡散の介入は、4章での解析で見られるように分極条件を適当な範囲にえらぶことによって避けることができる。

2.3.1 構成材料

電極材料は、抵抗が低く、陽極溶出電位が貴で、関連物質の電解反応に対してポーラログラフ的に不活性である必要がある。可能性のある材質を、関連する特性値とともに表2.1に示した。水溶液系で用いられるグラツシーカーボンや炭化ホウ素は、高温で使える絶縁用の溶封材が現在のところ得られないのではぶかざるを得なかった。

次に支持用の絶縁体の材質については、まず操作温度で、電気抵抗が低下せず、また浴や電析物に対して耐腐食性があるだけでなく、溶封したとき、電極体とよくなじむとともに溶封面での歪が限度内におさまってクラックが生じないことが大切である。絶縁体の材料については採用する溶封法とも関係がある。直接溶封がもっとも手軽であり、セラミックコーティングや、膨脹係数を連続的に適合させていく段接ぎガラスは実際的でない。直接溶封に使用しうると考えられるガラスを、関係特性値とともに表2.2に示した。これらのガラスはメーカ（たとえば日本電気ガラス）に特注すれば5kg単位で種々の径のガラス管の形で入手できる。

表2.1 指示極金属特性表

	金属	E°, V*1	m. p., °C	最高作業温度, °C		$\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$ 120~130°C	比抵抗 $\times 10^{-6}$
				真空中	空气中		
軟質金属	Pt	0.328 (Pt ²⁺)	1750	1600	1400	9.25	10.6
	Ag	0.935 (Ag ⁺)	961	850	850	19.2	1.62
	Fe	—	1530	500	200	13.2	7.6
	Au	-0.001 (Au ³⁺)	1063	950	950	14.4	2.2
硬質金属	Ni	1.139 (Ni ²⁺)	1452	900	400	14.5	7.5~10.0
	W	0.408 (W ²⁺)	3350	3000	300	4.4	5.6
	Mo	0.538 (Mo ²⁺)	2450	2000	200	5.5	4.8
	50W+50Mo	—	2800	2000	200	5.0	8.6
	Ta	—	2800	2500	—	6.5	15.5

* 1 W. J. Hamer (J. Electrochem. Soc., 103, 8 (1956)の400°Cにおける formation cell の e. m. f.

表2.2 指示極溶封ガラス特性表

	名称	組成	$\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$	除歪範囲, °C	備考
Pt 用の 軟質 ガラス	BM	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , BaO, R ₂ O (日本電気ガラス)	4.9	550~510	0.5mm ^φ 以下
	SL	BMの組成に CaO, MgO を追加 (" ")	10.8	520~480	
	Corning 0120			BM	
	Corning G5		8.9	430~404	
	G. E. C. L1	SiO ₂ . 57, Al ₂ O ₃ . 1, Na ₂ O. 5, K ₂ O. 7, PbO. 30	9.1	430~350	
W 用の 硬質 ガラス	石英		0.5		
	B7	BMとおなじ. SiO ₂ が多く, R ₂ Oが少ない (日本電気ガラス)	3.4	560~520	
	BT	Wビード巻	3.8	520~480	
	Pyrex		3.2	580~520	
	G. E. C. WQ31	SiO ₂ . 84, Al ₂ O ₃ . 5, R ₂ O ₃ . 11,	1.0	750	
	B. T. H. C14	SiO ₂ . 58.5, Al ₂ O ₃ . 22.5, K ₂ O. 0.8, CaO. 63, MgO. 8.9, B ₂ O ₃ . 3.0,	3.7	730	

両表をみると、電極材料と溶封材料の組み合わせは、それぞれの膨脹係数の大小と融点（または軟化点）の高低によって、軟質金属—軟質ガラス、硬質金属—硬質ガラスの2つに大別できることがわかる。

もっとも貴な金属である白金と、もっとも耐熱性のある石英との組み合わせは、理想的ではあるが、直接溶封の形では、極めて細い白金線の場合以外は実現しない。同様に、耐熱性のよい、タングステン—石英の組み合わせも、WQ31ガラスでビード巻きしたうえ、溶封部をドーム型（歪を散らすため）にしはじめて可能といわれている。溶出電位の貴な金や銀は電極材としては望ましいのであるが膨脹係数が極めて大きいので、これに適合する耐熱性のあるガラスは現在のところみあたらない。

以下、軟質金属から白金、硬質金属からタングステンとモリブデンを選んで、指示電極の残余電流（バックグラウンド）特性を指標としてその溶封法を検討した。

2.3.2 指示電極の製作

(1)白金電極

0.4mm^φ (B.S.No.26) の新しい白金線を約3cm長にニッパで切断し、ガラス—金属の溶

封面での気泡の発生の原因になる表面のキズがないことをルーペでたしかめた。熱王水に数秒漬けたのち流水で洗滌し、約40cm長、0.3mm^φのリード線用の白金線（古くてよい）の一端に点溶接した。一方、電極の支持に用いる外径6mm^φ肉厚0.6mm40cm長の溶封用のガラス管は、内壁のゴミを十分に洗い流し（溶封の際、内壁が収縮するため、内面のゴミが蓄積して溶封面の泡の原因になる）、乾燥した。

溶封は、上記のガラス管の一端を、都市ガス—酸素炎で加熱して図2.6,bのように肉を溜めていったん放冷し、cに示すように切断する。白金は、大気中で加熱しつづけても溶封に不都合な酸化被膜が生じないのでピード巻き（タングステン電極の項参照）の必要はない、直接に白金線をガラス管に通して先端部を再び加熱してeのように十分融着せしめた。ついで、歪をできるだけ小さくするため炎の上で、極めて除々に温度を下げた。放冷ののち先端部をeに示すように直角に、エメリペーパーで240、320、600、1000、1500、2000番の順に研磨した。顕微鏡で研磨面にキズのないことをたしかめるとともに顕微鏡の視野にあるマイクロスケールを用いて直径を3方向に測定して平均直径を得た。

電極の再生が必要なときは（4.3.2参照）、1000番以下の研磨操作をくり返す。浴に浸漬したり抜き出したりする際、浴上0.5cm位の位置に1～2分放置して急な加熱と冷却をさければ、溶封部を研磨しきるまで使用できる場合が多い。ただし毎回クラックの有無を観察しておく必要がある。

次に、上記の、外径6mm^φのガラス管として使用する溶封ガラスの選択については、残余電流や復極波を実際に観測して決める必要がある。

白金にマッチドシールが可能な市販ガラスに鉛ガラスとSLガラス（日本電気ガラス）がある。

鉛ガラスは、溶封面に鉛が折出するばかりでなく、直流ポーラログラムの残余電流が他のものにくらべて著しく大きかった。

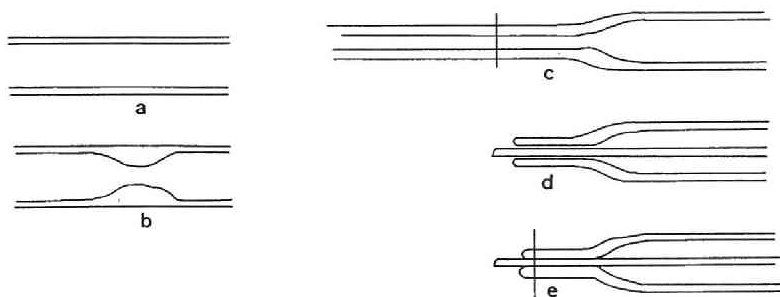


図2.6 指示極の溶封法

SLガラスは、きれいに溶封できた。直流ポーラログラムの残余電流も小さく、また数回くり返して測定してもその値は変化しなかった。ところがこの電極をクロノポテンシオメトリの測定に用いると4.3.4の図4.5に示したように、規正電流値を大きく（遷移時は短くなる）すると、測定ごとに遷移時間の増加する現象がみられた。原因は4.3.4に詳述したが、規正電流値を大きくすると、復極波の観測に要する総電解量が小さくなるため、シール部における何等かの副反応に費やされる電解電流量（この値が測定ごとに増大する）が、たとえ微量であっても、総電解量に対して影響を与えることになるためと考えられる。すなわちたとえ低速掃引ボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーで問題の生じないSLのような溶封ガラスであっても高速掃引ボルタンメトリー（電位規正法でも、総電解量が小さくなる事情は同じ）に利用できるとは限らないわけである。

白金の溶封ガラスとして表2.2記載のBZガラスやBMガラスを用いると規正電流値が1200 μ Aの大電流になっても上記の増加現象が認められないことが分かった。BMガラスは、膨脹係数がモリブデンに近く、かなり硬質のガラスであるが、0.5mm^φから0.6mm^φ以下の白金線であれば、図2.6,eに示す融着の際、酸素—都市ガス炎を用いて極めて強く焼いて白金とガラスをなじませると溶封できることがわかった。また除冷に充分注意を拂えば0.8mm^φの溶封に成功する場合もある。ただし、使用の際熱ショックをさけるよう注意を拂っても0.8mm^φの場合は白金とガラスが剥離（白く光る）しやすく1～2回しか使用できなかった。

0.6mm^φ以下の白金線が、膨脹係数に大きな差のあるBMガラスやBZガラスに溶封できるのは、降伏点が低く延性のある白金の細線の側で歪が吸収されたためと考えられる。

(2) タングステン・モリブデン電極

両金属とも白金より卑であるため、陽極側で使用できる電位範囲が狭くなる。しかし、多くの復極金属（溶媒のアルカリ金属も含めて）と合金を作りにくいいため復極ごとの電極素地の損傷が少なくまた膨脹係数が白金より低いため、硬質のガラスで溶封できることともあいまって、耐熱性のある指示電極が得られた。事実、ここで述べる方法で作成したタングステン電極は400～450℃のLiCl-KCl系のみならず650℃のNaCl-KCl系および600℃のKI-C₂I系でも満足に作動した。²⁻¹¹

0.4mm^φのタングステン、モリブデン線を約40cmの長さにグラインダで切断した。粉末冶金による製品であるから、切断部には、溶封時の気泡や、使用時のリークの原因になるクラックが入りやすく、切断後の視認が大切であった。ついで先端2～3cm長の溶封される部分を15%水酸化ナトリウム溶液につけ、銅陰極を用いて3～4Vの直流電圧で数秒間陽極溶出を行って、表面のアクアダックを除去するとともに金属光沢面を得、しかるのち流水で

洗浄した。

両金属線とも、バーナで加熱すると、比較的低い温度で、金属表面によく固着した黄褐色の酸化被膜が生成するが、更に加熱をつづけると膜は厚くなり剥離、揮発する。溶封面の黄褐色はこの酸化物がガラスにもとけこんで、金属—ガラス間でセメントの役割を果たすものと考えられ、真空管工業の分野では完全な溶封の証左とみなされている。しかしこのような溶封を行った指示電極は図2.7, aに示すように、白金電極にくらべて残余電流は著しく大きく、また再現性のある大きな2つの波を与え不都合であることが分った。これに反して、溶封面が金属固有の白い地金色を呈する溶封を行なうとこのような波は消失し、バックグラウンドは著しく改善された。タングステン電極を例にとると溶封法は次の通りである。

BZガラス管（モリブデンではBMガラス）を毛細管に引き、その内径を、タングステン線の直径0.4mmよりわずかに大きくした。このように線をとおしたときの隙間を小さくすると後で溶封の際に加熱によって金属—ガラスはすぐ融着し得るので、加熱の程度によって融着速度を自由に制御できるようになる。

この毛細管を約15mm長に切断し、その一端をあぶって閉じるとともに、他端をも軽くあぶって、タングステン線を挿入するとき切口がその表面をキズつけないようにする。一方タングステン線の、地金色の出ている先端20～30mmの部分を、炎にくぐらせて表面を脱ガスするとともに淡々褐色の透明な酸化被膜を作った。この過程がないと溶封面には気泡のこった。ついで、冷却することなく、ただちに上記の毛細管をかぶせて、回転させながら、小さくした都市ガス—酸素炎の先端を、閉じた側から出発して、隙間の空気を包み込まないよう注意しながら4～5秒かけて他端にまで移動させて融着させた。炎の移動が早すぎると、空気を包み込んだり、金属表面からの小さい気泡が溶封面に生じたりした。遅すぎると酸化が進みすぎる。しかるのち、全体を10～15秒赤熱してよくなじませた。この間に、淡々褐色の酸化被膜はガラスの中に溶けこむと思われ、冷却後は溶封面はきれいな地金色を呈した。

このようにして得た、毛細管を融着したタングステン線の先端部分は、白金線の場合と同じ要領で、先を溜めた6mm^φ、40cmのBZ管に時間をかけて溶封することができた。これを白金線と同様の手順で研磨した。

(3) 使用法

白金電極は、膨脹係数が合っていないので浴に出し入れする際は、すでに述べたように溶上にしばらく保持して熱ショックをさけた。一般に研磨後の電極は、浴に挿入した直後は浴とはなじまず、電気は流れない。このため、測定の前に、たとえばLiCl-KCl系であれば、 $-0.6V \sim -2.7V$ (vs. Cl_2 電極) ほどの範囲を手動でポーラログラフのドラムを回転して3

V/s位の掃引速度で3～4回掃引して導通を得た。この際、正負両側に極端に電圧をかける
と導通はすぐ得られるが、電極の変質が起るので避けるべきである。

2.3.3 使用可能な電位範囲

作製した指示電極を用いて得た、LiCl-KCl 共融系（400℃）の溶媒のみの直流ポーラログラムを
図2.7に示した。比較のためステンレス線（膨張係数は 1.4×10^{-5} 、SL溶封）および針
状グラファイトによるバックグラウンドも示した。対極は塩素照合電極を用いている。

同一の浴であっても、指示極の種類によって、陰陽両分極の最終上昇(final ascendance)
が種々の電位で生じ、利用し得る電位範囲が異なることが分る。

陰分極の最終上昇はアルカリ金属の析出によると考えられるがタングステン電極のそれ
が、Hamerの理論分解電圧 ($\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$, $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + e$) にもっとも近い。白金電極のそれ
は、0.4Vも卑になっている。このいわゆる under voltage の原因は、白金が、高温でアルカ
リ金属と合金を作りやすいためと考えられる。タングステン、モリブデンともに、印加電圧
を最終上昇電位に達せしめたのち、元の貴な開始電位にもどすと、析出アルカリ金属の溶出
電流が流れたのち、すみやかにその電位における残余電流値を再現した。この値は上記操作
を数回くり返しても再現され、取り出して電極表面を観察しても変化は認められなかった。
これに対して白金電極は最終上昇のアルカリ金属析出をさせた後の残余電流の回復は遅く再

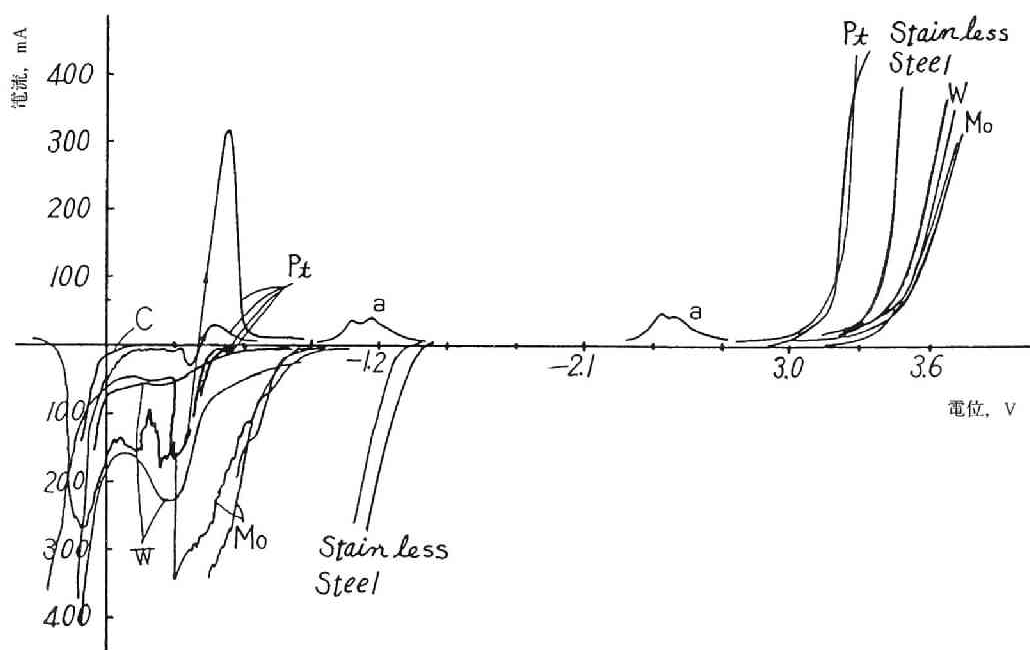


図2.7 各種指示極の直流ポーラログラムのバックグラウンド（塩素電極基準）

表2.3 各種指示極の使用可能な電位範囲, V (vs. 塩素電極, 400°C)

指示極	負側	正側
白金	-3.27	-0.32
タングステン	-3.52	-0.40
モリブデン	-3.60	-0.65
ステンレススティール	-3.43	-1.25

現性も悪い。また白金—ガラスの接触部が黒変していた。

以上のことから比較的卑な復極の測定には負側の電位範囲が広く、アルカリ析出に対しても影境を受けにくいタングステン電極が適していると考えられる。

一方、陽分極の最終上昇は各金属の、種々の電位で生じる陽極酸化によるものと考えられる。グラファイト電極のみが塩素の生成によるものであろう。白金は-0.3ボルトである。この電位より正の電位から逆に掃引すると、図に示すようにピーク状の波を示し、その高さは、正の電位に保った時間にはほぼ比例し、記録中にカクハンすると高さは減少した。またPt/Pt⁺⁺の平衡電位は0.299V (vs. Cl₂電極) であることが知られている。したがってこの最終上昇は可溶性のPtCl₂の生成する白金の電解酸化反応であろう。

モリブデンは-0.6V、タングステンは-0.4V付近であり、負から正に掃引すると陽極効果のような現象がみられ、逆に掃引しても白金のようにピーク状の波は得られなかった。このことから揮発性の塩化物が生成する電解酸化反応であろう。

表2.3に各電極の使用可能な電位範囲（残余電流が±0.1A/cm²を示す電位）を示した。

2.4 照合電極⁸⁾

水溶液系においては水銀プールの対極を基準とする測定がしばしば行なわれる。水銀プールの自然電極電位の再現性と安定性が比較的よいからである。装置、操作を簡単にすることが望まれる熔融塩ポーラログラフィーにおいてもしばしば白金、タングステン、グラファイトなどを対極（2極法）ないしは基準極（3極法）として用いることが多い。しかし、LiCl-KCl系（450°C）において大面積の白金、タングステン、グラファイトの自然電極電位を塩素照合電極に対して測定すると白金で40mV/h、他の2つで数百mV/hの時間変動を示すことが分った。ボルタンメトリーを定量法としてのみ用いるような場合以外は一般に照合電極は必ず用いなければならない。ポーラログラフィーやボルタンメトリーに適するような、構造がコンパクトで平衡到達時間の短い照合電極を開発した。

2.4.1 照合電極の選定

本論文で取り上げるLiCl-KCl系や他のアルカリハロゲン化物系において安定で再現性の

よい熱力学的平衡電極として Ag/Ag^+ 、 Pt/Pt^{++} 、などが知られている。しかしこのような金属/金属イオンの第一種電極と異なって Cl_2/Cl^- の塩素電極を照合電極として利用できれば電位規定イオンが溶媒の陰イオンとなるため、ボルタンメトリーの照合電極として次のような利点を期待できる。

① 正負いずれに電流を流しても $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ の反応が起り、濃度分極が生じない。すなわち電流容量の大きい照合電極が得られる。その結果、対極としての兼用ができ、みかけ上2極法とすることができる。また、浴に溶質として特定の金属イオンをその金属の陽極溶出法で導入することがあるが同様の理由でその際の通電補助陰極としても利用できる。そして、 $\text{M} + \text{Cl}_2 = \text{MCl}_2$ なる目的とする生成反応のみが生じ、余分な効果が残らない。このように照合電極、対極、補助極の3つを兼ねることができ装置、操作が簡単になることは溶融塩ポーラログラフィーでは大きな利点になり得る。

② 溶媒を構成する Cl^- が電位規定イオンであるから液間起電力が生じない。

③ 照合電極内部液に溶存する塩素ガスが被測定系にもれてもアルゴンのバブリングだけで除去し得る。

④ 塩素電極を基準とし測定される各種復極イオンの平衡電位は $\text{M} + \text{Cl}_2 = \text{MCl}_2$ なる生成反応の自由エネルギー変化に直接に対応している。

2.4.2 液浴部の構造

従来の塩素電極は、塩の熱力学的特性を測定するために組まれた電池の一方の極である場合が多く、相手極に対して対称構造をもつものが多い。ポーラログラフィー、ボルタンメトリーの照合電極としては、取り扱いが容易になるよう、液浴部を含めてできるだけコンパクトな挿入型の構造であることが望ましい。また、ポーラログラフィーは測定感度が高いので被検液と照合電極液の混合はできるだけさけられるものでなければならない。

液浴部として、多孔質陶器（細菌炉過管）、コランダム、石英すり合せを試みたが適当なものがなく結局、図2.8に示すようなピンホールのダブルジャンクションを採用した。

ピンホールは、1.3mm厚の半透明石英管の底に約1mmの孔をあけ、これを直径0.1mm以下に焼き縮めたものである。時として詰まって絶縁されることがあったので、内・外管にそれぞれ2個ずつつけた。中間室には $3\ \mu\text{m}$ の石英ウールを詰め塩素ガスの拡散を押えた。中間室はアルゴン零囲気となるよう外管上部に孔があけてある。図2.1で示すように浴のいった容器Aを持ち上げて上部キャップに固定された塩素電極の先端①を浴面②と一致させて浸漬させ、内室、中間室および被測定系の全系をいったん真空に引いてピンホールに浴をしみこませたのちアルゴンで常圧にもどすと30分で内室・中間室、被検液のヘッドは同一に

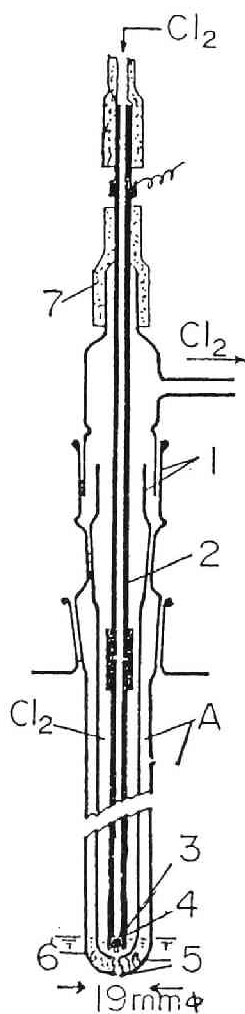
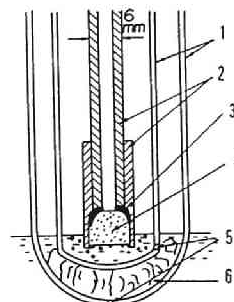


図2.8 塩素照合電極

1. 石英管
2. 6 mmφ グラファイト管
3. カーボンセメント
4. ポーラスカーボン (孔径 20 μ m 気孔率 50%)
5. ピンホール
6. 3 μ m 石英ウール
7. 真空ゴム管



1. 石英管
2. グラファイト
3. カーボンセメント
4. ポーラスカーボン (孔径 20 μ m, 気孔率 50%)
5. ピンホール
6. 3 μ m 石英ウール

図2.9 塩素電極先端部

なった。しかるのち塩素を導入した。内液と被検液に大面積の白金極を挿入して約450℃のLiCl-KCl系で、4本の電極について測定したダブルジャンクション部の交流抵抗はそれぞれ、75, 68, 79, 60 Ω であった。内液の溶存塩素のもれをみるため、塩素電極を約10時間作動させたが、残余電流に溶存塩素の還元による変化は認められなかった。

2.4.3 内部極の構造

従来の、たとえばNaCl-KCl系の電地の研究に用いられた塩素電極¹⁰⁾は、グラファイトまたはカーボンの棒または管を塩素ガスで洗う構造になっており、平衡起電力の測定は作動後数日たってから行なわれている。ポーラログラフ用照合電極の実用的な内部極として平衡到達時間を短縮する目的で図2.9に示す構造のものをを用いた。

塩素ガス導入管は外径 6 mm^φ、孔径 2 mm、30cm長のグラファイト管を特注のグラファイト製のつなぎ管（日本カーボン）でつぎたして全長約50cmにしたものを用いた。上端までグラファイト管にしたのは熱起電力の発生をさけるとともにガスの予熱を行なうためである。この先端に、多孔質のカーボン（孔径20 μm、気孔率50%）をカーボンセメントで図のように接着した。前処理として、先端にある多孔質部を蔗糖の飽和溶液で含浸し、真空乾燥したのち塩素気流内で600℃で2時間加熱し、冷却後、塩素ガスを封じた容器中に保存した。

使用に際しては、グラファイト管に乾燥塩素を通しつつ多孔質部を浴に3～4 mmの深さ（テストで導通を知ってから更に3～4 mm押し込む）に浸漬し、塩素ガスを小気泡として散逸させた。この構造で塩素流量は、15mmHgのゲージ圧で40～100cm³/minの範囲にあった。流出塩素は側管より一気圧で放出しているので界面の有効圧は1気圧である。

2.4.4 塩素照合電極の特性

(1) 内部抵抗

4本の内部極を450℃のLiCl-KCl浴に液浴部を介さずに挿入し相互間の交流抵抗（1 kHz）を測定したところNO. 1-NO. 3, NO. 1-NO. 2, NO. 1-NO. 4の間でそれぞれ3.6, 3.6, 3.9Ωであった。したがって内部電極の抵抗は上記の半分の値約2Ωになる。すなわち、照合電極全体としての内部抵抗は、先に測定したダブルジャンクションの抵抗で決まり、ほぼ60～80Ω程度であった。

(2) 電位特性

電位と塩素流量：浴中で約20時間熟成してある塩素電極に対する新しい塩素電極の電位は、挿入後負側より除々に変動し5～40分で定常値に達した。平衡到達前は塩素の補給を中断すると電位はすみやかに負側に10～20mV変化した。定常に達したのち流量の変化に無関係に動作させるために塩素流量に下限があり、この構造では50cm³/min程度であった。これ以下では、たとえば補給をとめると平衡到達前と違ってわずかに2～3 mV程度であるがやはり負側に電位変化した。ただしその時点で流量を50cm³/min以上にもどすと直ちに旧値が再現された。300～400cm³/min以上に流量を上げると内部液の温度が下り更に流量を上げると凍結が生じた。

安定性：塩素流量を適正な50cm³/min程度に保つと定常に達した後、少なくとも15時間は±0.1mV以内で一定値を示した。

再現性：安定化した後の塩素電極相互の電位差（バイアス電位）を4本ずつ測定したところ、17本のうち12本が±0.25mV、5本が±0.5mV以内であった。

平衡性：この定常電位が、熱力学的な平衡電位であることをたしかめるため、Cl₂

(760mmHg) / LiCl-KCl // LiCl-KCl / Cl₂(PmmHg)-Ar {(760-P)mmHg}

なる塩素アルゴンガス濃淡電池を組み、塩素分圧を変えて起電力を測定して結果を図2.10に示した。実線はネルンスト式

$$E = 2F/RT \cdot \ln(760/P)$$

による理論値である。

実測にあたっては塩素流量のみをほぼ50cm³/min程度に保つよう努力した。ガス組成を変化したとき、電位の応答は2～3分で終了した。塩素分圧が1/10以下では起電力は理論値より下ってくるが、この組成では塩素流量のみを50cm³/minに保つことが困難になること、全気体の流量が増加して内部液の温度が低下することなどが原因であろう。

この図は、塩素圧が1気圧の近傍にあれば、電極電位は、ほぼ、熱力学的な平衡電位とみなしてよいことを示している。

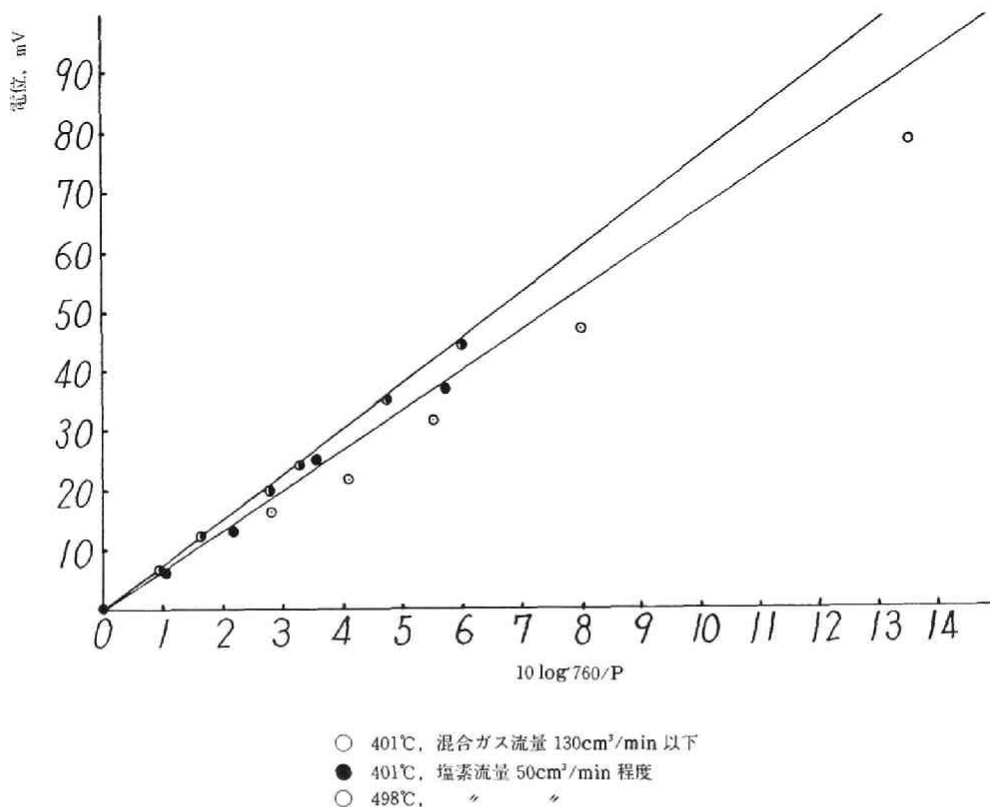


図2.10 塩素分圧と平衡電位

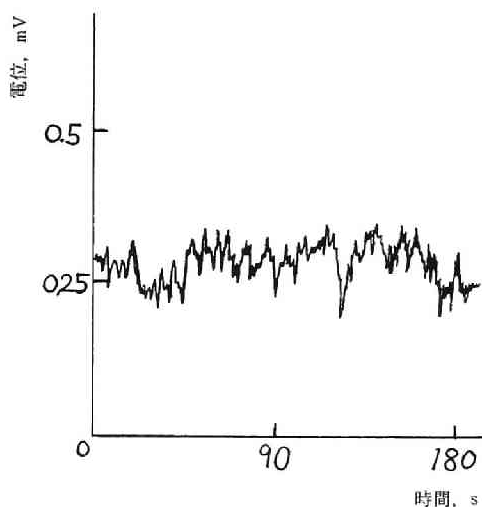


図2.11 塩素電極電位

なお、平衡状態にある電位をレコーダで記録したのが図2.11である。バブリングに同期して、平衡値の上下を0.1～0.2mVの幅で変動している。0.2mVの変動はネルンスト式によると2.2mmHg（450℃）の変動に対応することから、バブリングにより生じる浴のヘッド差の変動に基づく塩素有効圧の変動が原因であると考えられる。

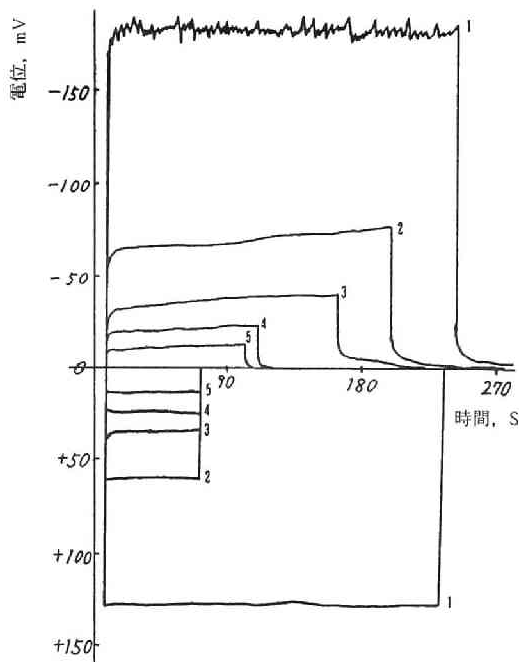
(3) 分極特性

液浴部はオーム損を与えるだけであるから内部電極だけの分極容量を求めた。

3本の塩素電極をジャンクションなしに浴中に浸漬し、第1と第2の電極間に電流を通じ、その分極を、第3の塩素電極を基準にして測定して図2.12に示した。分極は、電流を通じまたは断ったとき、瞬間に変化する部分と、徐々に変化する部分とから成りたっている。前者は交流ブリッジで測定した電気抵抗に、そのときの分極電流を乗じた値にほぼ等しく抵抗分極である（図2.13）。抵抗分極は、陽分極ではほぼ100%を占め、陰分極では約95%を占める。陰分極では $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$ の化学分極（分圧変化または反応速度による）が生じているものと考えられる。

溶質を電解酸化法で導入する際の補助電極として使用できるかどうかを知るため、長時間、大電流を流して（80mA、1時間）陰陽分極を起させたが、電流を切ると、陽分極では瞬間に、陰分極では4分位で、電位は±0.15mV以内で分極前の値に復した。

以上から、数100 μA 以下を通電するボルタンメトリーの場合の分極は液浴部の抵抗律速であって $80\Omega \times 500\mu\text{A} = 0.04\text{mV}$ 程度の抵抗分極にすぎず、安定で再現性のよい、対極兼用の照合電極として十分使用できること、また通電用の補助極の機能をもたせることもできる



正負分極電流：1. 80mA 2. 25mA 3. 15mA 4. 10mA 5. 5mA

図2.12 塩素照合電極の分極

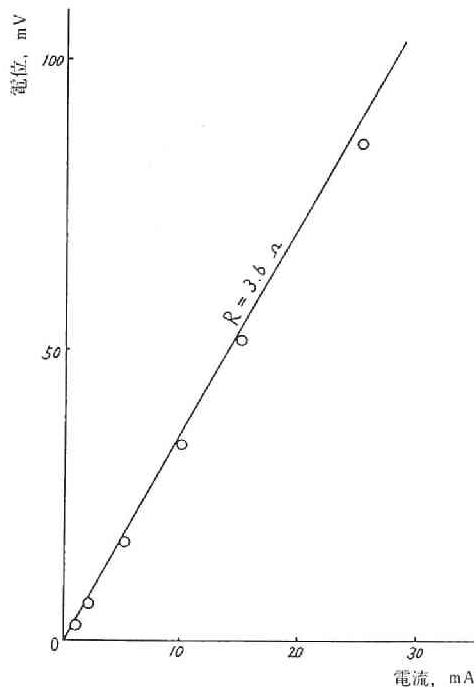


図2.13 塩素電極の抵抗分極

ことが分った。

2.5 溶媒浴の調成⁹⁾

ポーラログラフィーでは拡散による物質移動を利用するため、溶媒である水に電導性の無関係塩を加えて支持塩溶液を作る。熔融塩系では、溶媒である熔融塩自身が電導性があるため支持電解質の役割をもちかえることになる。

このような溶媒塩の要件として①電導性がよいことに加えて、②種々の復極波を溶媒の分解なしに観測できるような大きな分解電圧をもち、③種々の溶質に対する溶解能力が大きく、④熱安性がよく、腐食性がなく、⑤融点が著しく高くないことが必要である。

我々が利用した溶媒には目的に応じて種々のものがあるが²⁻⁹⁾、このうちモル比0.59：0.41のLiCl-KCl共融系はこれらの要件をよく具えており、基礎研究にもっとも適した溶媒である。本論文ではこの溶媒を用いて研究を進めたわけであるがボルタンメトリーの溶媒として使用に耐えるだけの残余電流の小さい無水浴を調成することは容易ではなかった。

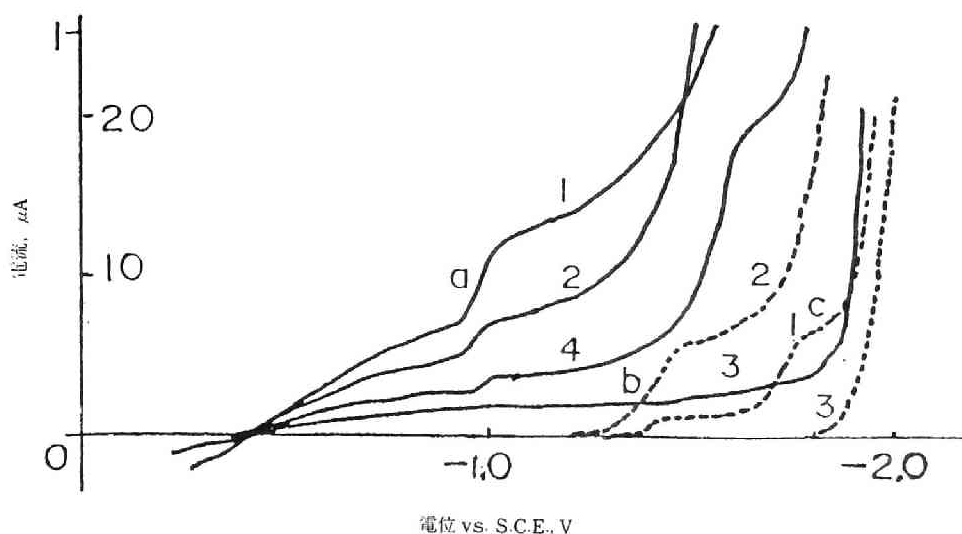
本節では、塩の精製に関しては水溶液のポーラログラムのバックグラウンドを、無水浴の調成に関しては浴のバックグラウンドをそれぞれ指標として種々検討した結果を述べる。

2.5.1 溶媒塩の精成

溶融塩浴は、モル濃度に換算して、たとえばLiCl-KCl系のLiClのモル濃度を1MLiCl溶液のそれにくらべると約20倍濃厚であって、できるだけ純粋な塩を用いる必要がある。本共融系の第一の難点は塩化リチウムの純品が得られないことであった。

市販の特級相当と称する塩化リチウムの30wt%水溶液のポーラログラムを図2.14に示した。各社の商品（本荘亜鉛，関東化学，半井，竹内）は大なり小なり，図中の a.b.c の波をもち，またベースそのものが，特級塩化カリウムの相当濃度のそれに対し数十倍以上高い値（おそらく鉄による）をもっている。種々の精製法を試みたが次に述べる方法でこれらの波を消失させることができた。なお各社の分析表による主たる不純物は鉄，鉛，カルシウム，バリウム，マグネシウム，またアニオンとしては硝酸イオン，硫酸イオンであった。

市販の塩化リチウムを大気中でSSAルツボで溶融し，約700℃で30分間空気を吹き込んだ。冷却後約40wt%の水溶液として一週間放置し，かなりの沈澱の生成した弱アルカリ性の溶液を得，これを口過した。この段階で赤熱によって3価になった鉄と，黒色の炭素質の不純物およびバリウム，カルシウムの一部が除去されると考えられる。塩酸で中和の後，アンモニアで弱アルカリ性にして，塩化リチウムに対して3～4%当量にあたるシュウ酸アンモニウム—炭酸アンモニウム等量モル溶液を加熱状態でかくはんしながら極めて徐々に加えて再び一週間放置してバリウム口紙で口過した。重金属，マグネシウム，バリウム，カルシウム



1, 2. 市販 LiCl, 3. 精製 LiCl, 4. メルク特級 LiCl
実線はそれぞれフルスケール 2 μ A と 50 μ A の場合を示す。

図2.14 LiCl 40% 水溶液のポーラログラム

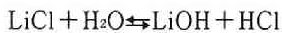
は少量の炭酸リチウムの沈澱と共沈して除去されると考えられる。しかるのち硝酸イオン、硫酸イオンなどのアニオンを除去するため、当量の炭酸アンモニウムを加えて炭酸リチウムとして汙別した。これより再生した精製塩化リチウム水溶液のポーラログラムは、図2.14にみられるように、a.b.cの波が消えるとともに、残余電流が著しく減少した。

なお精製塩化リチウムは次の形で保存しておいた。すなわち精製塩化リチウムに対して25wt%の塩化アンモニウム粉末を加え、大型蒸発皿で溶液をかくはんしつつ蒸発乾固し、粉碎したのち大型白金皿中で熔融し、乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら赤熱した。この間塩化アンモニウムは白煙となって揮発しざる。約500℃に予熱してある40cm³容量の高純度アルミナ坩堝に注ぎ、デシケータ (P₂O₅) 中で放冷した。このようにするとドライボックス中でルツボ形の固塊をルツボから簡単にとり出しすことができた。ガラス瓶中にこれを予め大量に保存し、その1個を無水浴の調整の際の出発物質とした。

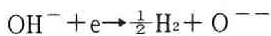
2.5.2 LiCl-KCl共融系の無水浴の調成とそのバックグラウンド

(1) 無水浴の調成

塩化リチウムは吸湿性が大きで特別の注意なしに融解すると加水分解反応



をおこし、生成したOH⁻は



の反応によって還元され残余電流は著しく増大してポーラログラムが記録できなくなることが知られている¹²⁾。無水のLiCl-KCl浴の調成法としては一般に、マグネシウム添加法、塩素ガスバブリング法¹¹⁾、塩化水素ガスバブリング法¹²⁾がある。第1の方法は、過剰のMgが浴を還元性にするおそれがある。第2の方法についてはLiCl-KClにLi₂Oを添加して得た混濁液に対して塩素と塩化水素のバブリング効果を調べたところ後者のバブリングによって浴はすみやかに透明になるのに反して塩素のバブリングによると濃褐色の、やや不透明な液が得られるにすぎず、Li₂Oの溶解、中和に効果的とは考えにくい。第3のLaitinenの塩化水素法は、結晶に吸着・吸蔵した水分を予め除去するため、セルに充填後一昼夜の真空乾燥を施し、その後、熔融して400~450℃の測定温度にもちきたし、塩化水素をバブルして上記の加水分解反応を押えながら水分を蒸発させていく方法である。このためポーラログラフ法の前処理としてはあまりに時間がかかりすぎる欠点がある。

ここで開発した方法は、大気下で予め別の容器中で一挙に750~800℃の高温に加熱して塩

化水素を15分間吹き込み、ついで塩化水素を飽和させたままこの高温の浴を測定用のルツボ型のセルA（図2.2参照）に注ぎ入れこれを測定用の密封容器Bに装填して塩化水素とアルゴンのバブリングおよび脱ガスを行ないつつ放冷によって測定温度にもち来たす方法で、装填前の20分と、後の70分の計1.5時間で前処理を完了する。しかも得られるバックグラウンド特性は、Laitinen らにくらべてすぐれていた。

方法の詳細は次の通りである。まず、保存中の塩化リチウムの固塊1個（前記の出発物質）約40～50gをドライボックス中で正確に秤量し大型白金ルツボにいれ、これに規定量の特級塩化カリウムと、全量に対して約25wt%の塩化アンモニウムを加え、大気中、バーナ上で加熱・融解させ塩化水素ガスを吹き込みながら約15分間赤熱状態を保った。しかるのち塩化水素ガスを吹き込みつつ、やや温度を下げる。一方、測定の密封容器Bにあらかじめ装着し、測定温度で乾燥・予熱してある坩堝型容器Aをフックでとり出し、これに上記溶融物を注ぎ入れた。この際、バネ秤で溶融物の重量を測定する。容器Bを装置後、空気を除去するため減圧・アルゴン置換を各2回おこなったのちガス導入管を浴につけ塩化水素を約20分ふき込んだ。そののち、ガス導入管を浴の上まで引きあげて減圧・アルゴン置換を各2回くり返して容器内の塩化水素を除いた。ついで浴中の塩化水素を除去するため減圧（約 10^{-3} mmHg）20分、アルゴンバブル30分行って処理を完了した。

このようにして調成した浴の残余電流をすでに述べた $0.4\text{mm}^{\#}$ の白金（SLガラス溶封）の断面を使った電極で測定した結果（ 423°C ）を図2.15に示した。残余電流は低く、最終上昇電位も卑であって十分に良好なバックグラウンドが得られた。Laitinen らの方法にくらべ

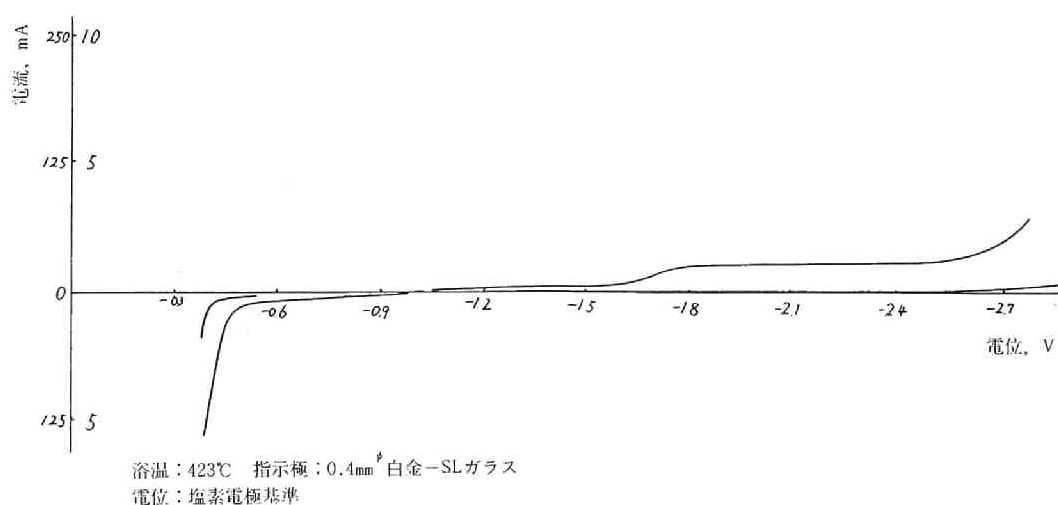


図2.15 塩化リチウム-塩化カリウム 共融混合物の直流ポーラログラフィーのバックグラウンド

ると、赤熱状態での塩化水素の短時間のバブリングの方が長時間の真空乾燥より有効であり、また大気中で手早く容器Aに移しても、この間での吸湿は、浴が高温であってかつ塩化水素ガスで飽和しているため避けられるものと考えられる。

(2) 前電解の効果

-2.6Vの残余電流値は調成ごとに1~2 μA の範囲にある。この値が6 μA を示した乾燥不十分な浴を、25.7 cm^2 タングステン陰極-塩素陽極間で15時間の定電位電解(-2.6V)を行なうと残余電流の値は約2 μA まで減少した。そして更に電解をつづけてもこれ以上の減少はみられなかった。すなわち、上記の方法で調整した-2.6Vで1~2 μA の残余電流を示す浴は、脱水管理が不十分な浴に対して長時間にわたって前電解を施こしたものに充分匹敵することが明らかになった。

(3) 残余電流の性質

本浴の残余電流は、次の考察が示すように水溶液系から類推される値より、オーダ的に大きく、この値を還元性不純物だけで説明することは困難で、むしろ熔融塩浴固有の性質と考えられる。

すなわち、残余電流について次のような事実が観察された。

① 本浴と、ほぼこれと同濃度の塩化リチウム水溶液(1.7g精製 $\text{LiCl} + 2\text{gH}_2\text{O}$)との、白金電極による、陽分極最終上昇より1.0V卑な電位での残余電流を比較すると前者のそれはほぼ30倍ほど大である。

② 本浴の2.4ボルトにおける残余電流を同一の浴で、白金およびタングステン指示極を用いてそれぞれ15回測定した結果、前者では $1.2\mu\text{A} \pm 0.1\mu\text{A}$ 、後方で $10\mu\text{A} \pm 1\mu\text{A}$ を得、タングステン指示極の示す残余電流は白金のそれにくらべて著しく大である。

もし残余電流が浴中の還元性不純物によるものであれば、水系、熔融塩系ともに拡散恒数が同じオーダである($\sim 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)といわれていることから、①、②のそれぞれにおいて2つの数値は同じ位でなければならない。

一方、充電電流である可能性もない。もし熔融塩系における二重層容量の典型的な値として $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ を用いると、この実験における電圧変化速度($0.0033\text{V}/\text{s}$)と電極面積(0.4mm^2 ディスク電極)では充電電流は $0.084\mu\text{A}$ と計算され、オーダ的に無視できるはずである。

この2つの事実に対して次のように説明することができる。すなわち、一般に Li^+ の析出電位より著しく陽な電位では、 Li^+ の還元電流 $\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$ は観測されないのが普通である。しかしそのような電位でも指示極電位は、 $E = E^\circ + RT/F \cdot \ln a_{\text{Li}}/a_{\text{Li}^+}$ で与えられるはずである。

したがって不活性な指示電極上で浴中の Li^+ の活量 a_{Li} に対する還元体としての金属リチウムの活量 a_{Li} は1にくらべて極めて小さい値であるとしても存在していると考えるのが自然である。ところが高温の熔融塩系では、この金属リチウムが浴中または指示極金属内部へ散逸する速度は大きいと考えてよい。したがって任意の電位において浴中の Li^+ の活量（一定値）に対して上記の式を満足する a_{Li} の値を維持するためたえずこの散逸速度に対応して $\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$ の還元電流が流れなければならず、これが残余電流として観測されることになる。タングステン、2.3.3でのべたように卑側最終上昇におけるアルカリ金属の析出・溶出の影響を受けにくく、アルカリ金属に対する親和性が白金にくらべて低いことから浴中への散逸速度も大きく、その結果、残余電流も大きくなると説明できる。

もしこのような熔融塩系固有の原因で残余電流が大きいとすると電解分極の速度が Li の散逸速度を上まわらないかぎり、いかに浴を精製しても水溶液系にくらべて定量下限が高くなるのはさげられないといえよう。

2.6 文 献

- 1) J. Braunstein, G. Mamantou : "Advances in Molten Salt Chemistry", vol. 2, Plenum Press, N. Y. (1973)
- 2) 北村. 一瀬, 小島 : 電気化学, **43**, 119(1975) , **39**, 700(1971)
- 3) 北村. 一瀬, 小島 : 電気化学, **43**, 703(1975)
- 4) 北村. 一瀬, 小島 : 電気化学, **44**, 171(1976) , **45**, 22(1977)
- 5) 坂本, 蔵保, 一瀬, 小島 : 熔融塩, **20**, 171(1977)
- 6) 西, 一瀬 : 熔融塩, **5**, 472(1962)
- 7) 西, 一瀬 : 京大工研彙報, **20**, 20(1961)
- 8) 西, 一瀬 : 京大工研彙報, **19**, 25(1961)
西, 一瀬 : 電気化学, **39**, 355(1971)
- 9) 西, 一瀬 : 京大工研彙報, **20**, 19(1961), 21(1961)
- 10) A. M. Shams El Dim : *Electrochimica Acta*, **4**, 242(1961)
- 11) D. L. Maricle, D. N. Hume : *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 354(1960)
- 12) H. A. Laitinen, W. S. Ferguson, R. A. Osteryoung : *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 516(1957)
- 13) D. O. Laleigh, J. T. White, C. A. Ogden : *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1093(1979)
- 14) F. Lantelme, D. Daminacos, M. Chemla : *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 498(1980)
- 15) S. Dauan, P. Dudley, D. Inman : *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 215(1982)
- 16) T. Yoko, R. A. Bailey, G. E. McManis, M. H. Miles : *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2590(1984)
- 17) C. O. Park, R. A. Rapp : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1636(1986)

第3章

溶融塩ボルタンメトリーにおける測定と制御

3.1 はじめに

ポーラログラフイー，ボルタンメトリーが水溶液系ですぐれた分析法の一つであるのは，履歴がなく再現性のよい液体金属（水銀）滴下電極を分極指示電極に使用しているためである。本章ではまず溶融塩系での液体金属滴下電極の使用に伴う問題点を述べ（3.2.1），広く，標準的に使用しうる指示極として固体電極を採用せざるを得ないことを示した。ついで，固体分極指示極を採用することに伴って生じる測定上の問題点を指摘し，測定法として，単掃引の高速分極法が適していることを明らかにした（3.2.2）。そして溶融塩系の物性値に適合した測定回路を設計・試作した（3.2.3）。また高速分極法では一般に電解制御が必要となる。電極過程を伝達関数でより一般的に表現する手法を電気化学にはじめて導入することによって，従来では経験的に扱われてきた電解制御について，制御の必要性の判定，制御帯域の予測，制御調節部の仕様の決定，負帰還閉回路の安定化などについてボード線図の作図によって定量的に実行する手法を示した（3.3）。なお伝達関数の導入は，その後筆者らが開発した全く新しい高分解能ボルタンメトリーであるランダムパルスボルタメトリー¹⁰⁾の基礎理論を与えてくれた。

3.2 溶融塩ボルタンメトリーの測定

3.2.1 溶融塩ポーラログラフイー測定の歴史と問題点

ポーラログラフイーがすぐれている理由は上述のように水銀という液体金属の滴下電極を用いているためである。溶融塩系でのポーラログラフイーの測定は，まず滴下水銀電極によって行われた。Nachtrieb と Steinberg は 100℃ ～ 150℃ の温度範囲において $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ および $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ の低融点浴において， Ni^{2+} ， Pb^{2+} ， Cd^{2+} ， Ag^+ の典型的な可逆ポーラログラムを得，波高は複極剤の濃度に比例し，滴下特性の測定から，水溶液と同様拡散に関する Ilkovic の式が成立することを示した¹¹⁾。この実験によって，溶融塩系では溶媒そのものが支持電解質をもかねるといふ点で水溶液系と異なるが，複極剤の物質移動という点に関しては原理上の差異のないことが明らかになった。しかしながら水銀は沸点が 356.7℃ であり，また蒸気圧が高いうえ，溶融塩中で分散しやすいこともあって

200℃以上での使用は困難であり、滴下水銀電極自身はその後あまり使われていない。

液体ピスマスの滴下電極も450℃のLiCl-KCl共融系において使用され、 Cd^{II} 、 Zn^{II} の複極波が観測された³⁾が操作上大きな困難を伴う上に、Biの標準単極電位が比較的卑であって、使用可能な電位の範囲が0.5V程度にとどまるという本質的な欠点があり、これまたその後は使用されていない。

溶融塩ポーラログラフイーの測定はその後まづ、高温に耐え、使用する溶融塩の種類も多くなる、白金やタンゲステン、あるいはカーボンやグラファイトなどの比較的不活性な固体微小電極を用いて、ボルタンメトリーの形で行なわれている。水溶液系のように固体電極上での水素の発生がないため水銀電極と同様陰極側の広い範囲にわたって電流-電圧曲線を記録することも理由の一つである。しかし固体電極であるため、精密な測定という観点からみると次に述べるようないくつかの問題点がある。

① まず固体電極を静置電極として使用する場合、原理上、Randles型の単一掃引法となるため、限界電流は電圧の掃引速度に依存するはずである。0.2V/min程度の、通常のポーラログラフの掃引速度において、De VriesはLiCl-KCl系においてこの種の依存性を観測しているが⁴⁾、一方Maricleらのように、これを認めていない場合も多い¹⁾。このように、測定者により、あるいは浴によりまた電極の形状により、応答の性質が異なって観測される問題がある。溶融塩では熱による不規則な対流が著しいためネルンストの準定常拡散層が比較的短時間に形成されるがそれは極めて不安定であると説明されている。

② もう一つの問題は金属が固体で折出する場合すなわち浴の温度が折出金属の融点より低い場合、一般に限界電流は、印加電圧が負になるほど、また電解時間が長びくほど増加するいわゆる increasing effect が観測され⁵⁾、定量のために必要となる電流の水平部が得にくいことである。全限界電流の10～15%が平均値のまわりを変動するいわゆる fluctuating effect¹⁾も報告されている。金属が結晶状に折出し、電極の面積や表面あらかさが変化し、物質移動量が変わるためと説明されている。

③ 自然対流や樹枝状折出に敏感な静置極の欠点をなくすための努力が払われ、気泡洗浄型(dipping)電極^{6,7)}や回転電極⁸⁾が試みられた。対流を安定化し樹枝状金属をふり切ることによりかなり再現性のある限界電流が得られているが、電流と濃度の間の関係は、理論的には対流の非定状態方程式を解かねばならず半実験的に止まらざるを得ないことが指摘されており⁸⁾定量情報の取得法としては、溶融塩セルの密閉系に適用するには装置的に複雑になることとあいまって問題が多いと思われる。著者らが溶融塩ポーラログラフイーの実験を開始した時のおおよその状況はこのようなものであった。

3.2.2 高速単掃引法による熔融塩ボルタンメトリーの測定

これらの問題点は次のような方法によって根本的に解決することができるものと筆者らは考えた⁹⁾。

① まず対流の影響をさげ拡散による安定な物質補給を行なわせるため、使いやすい静置の固体指示電極を用い、しかも拡散層が発達しすぎて対流の介入をまねかないよう短時間内に測定を終了する方法を採用すべきである。しかもこの短時間内に、広い電位範囲にわたって情報が取得できるように指示極の分極電位が、溶媒の正負分解電圧の全範囲にわたって掃引される必要がある。

すなわち、ボルタンメトリーには多くの方式があるが、電流規正、電位規正いずれの場合においても、静置電極を用いた高速単掃引型の測定法を採用すべきである。

② 一方、析出物による電極の変形をさけるため、分極電位に到達するまでの期間中の全電析量を低い値に押える必要がある。一般に、単掃引型測定法では高速掃引は電流増大を意味している。

電流規正型の典型的な単掃引法であるクロノポテンシオメトリーを例にとると分極の速さを決めるのは定電流値 i_0 (A/cm²) であって次式に従って遷移時間 τ の1/2乗は i_0 に逆比例し、

$$\frac{i_0 \tau^{1/2}}{C^0} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2}}{2} \dots\dots\dots (3.1)$$

遷移時間 τ を短くするためには i_0 を大きくしなければならない。

また、電位規正型の典型的な単掃引法である Randles 型ボルタンメトリーを例にとると、分極の速さを決める電位変化速度 v を大にしなければならないがそうすると電解電流 i は次式にしたがって $v^{1/2}$ に比例して大きくなる。

$$i = 2n^{3/2} F^{2/3} \pi^{-1/2} R^{-1/2} T^{-1/2} C^0 D^{1/2} v^{1/2} \Phi[(\sigma t)^{1/2}] \dots\dots\dots (3.2)$$

しかるに、単掃引あたりの電析クーロン量 B (C/cm²) に注目すると、次の (3.3)、(3.4) 式に示すように、分極の速さが大であるほど、クロノポテンシオメトリーにおいても、Randles 型ボルタンメトリーにおいても B が減少することがわかる。まずクロノポテンシオメトリーにおいては、掃引時間を、丁度遷移時間が経過した時までとみなして、この間に電解される量 B は $i_0 \tau$ であることに注目すると (3.1) 式より

$$B = i_0 \tau = \frac{C^{02} n^2 F^2 D \pi}{4 i_0} \dots\dots\dots (3.3)$$

を得、 B は i_0 に逆比例する結果となる。また Randles 型ボルタンメトリーにおいては、掃引時間を、電解電流がピーク電流の2/3の値になるまでとみなして、この時点までの電流、(3.2) 式をアナログ計算器を用いて積分すると次の実験式がえられ（5章参照）、

$$B = 1.504C^0 \sqrt{\frac{RTD}{nFv}} \dots\dots\dots (3.4)$$

B は $v^{1/2}$ に逆比例する結果となる。

以上のことから単掃引型の測定法を、しかも高い分極速度で溶融塩系に適用すれば、安定な拡散を有効に利用できるのみならず、幸いなことに電析量を少なくして電極の変形をも避けられることがわかる。すでにのべたように代表的な単掃引電流規正法にクロノポテンシオメトリー、単掃引電位規正法に Randles 型ボルタンメトリーがある。

波形解析の容易さからみれば、4章で詳細に述べるように、クロノポテンシオメトリーは定量情報の取得法としてすぐれているが定性情報の取得法としては劣っており、Randles 型ボルタンメトリーは5章で述べるように逆になっている。

そこでこのような観点から、両方式のボルタンメトリーを一個のスイッチの切り換えのみで実行可能な測定装置を設計・試作して本研究を進めることにした。設計の基本仕様は、溶融塩の特性を考慮して次のように定めた。

（Randles 型ボルタモグラフ設計仕様）

指示極と照合電極の間を、特定の開始電圧から出発して単一の鋸歯状波電位で掃引し、内蔵オシロスコープの X 軸に指示極電位を、 Y 軸に電解電流を表示する。ここで鋸歯状波を三角波の代りに採用したのは分極終了後折出物を直ちに溶出することによって高温での電極の損傷をさけるためである。

1. 掃引開始電圧：+3V～-5V（可変）
2. 掃引電圧振幅： 0 ～±4V（可変）
3. 掃引電圧変化速度：0～100V/s（可変）

1の規正值は、種々の照合電極の使用を考慮して、2は、溶融塩の分解電圧が4V以下であることを考慮して定めた。また規正值3の値は次のような考慮を払って定めた。高速分極を実行するため、Randles 型では電圧掃引速度を大きくしなければならないがこれがあまり大きすぎると充電電流が増大する。そこでファラデー電流 i_f に対して充電電流 i_c の比を0.1以下に保つための掃引速度 $v(V/s)$ の上限を求めた。いま、溶融塩系での拡散恒数

$D(\text{cm}^2/\text{s})$ を 10^{-5} , 溶融塩—指示電極金属界面の二重層容量 $C_d(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ を 40 とみつもり, $i_c = AC_a v$ とすると

$$i_c/i_f = 0.1 = C_d R^{1/2} T^{1/2} v^{1/2} / 0.452 n^{3/2} F^{2/3} D^{1/2} C^0 \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

から, 復極剤濃度 C^0 が $10^{-3} \sim 10^{-2} M$ において v として $10 \sim 100 \text{V/s}$ が得られる。

4. 電解電流: $0 \sim 2 \text{mA}$

5. 指示極電位: $+1 \sim -4.0 \text{V}$

電解電流は溶融塩系の上記の条件において, 0.4mm^{ϕ} の円板電極を用いた場合, 電圧変化速度 $v = 100 \text{V/s}$ において式 (3.2) よりピーク電流は 0.8mA になり, より大きな電極の使用も考慮して 2mA までとした。

(クロノポテンシオグラフの設計仕様)

指示極—対極間に一定値の電流を流し, その間の指示電極の, 照合電極に対する電位変化をオッシロスコープの Y 軸に表示 (X 軸は時間) する。

1. 定電流値: $0 \sim 1.5 \text{mA}$ (可変)

迅速に分極させるためには遷移時間を短くする必要がある, 定電流値を大きくしなければならぬ。しかし大きすぎると充電のための遷移時間が大になる。ファラデー電気量 Q_f の 1% 以下に充電電気量 Q_c を押える定電流密度 i_0 の上限は, 前出の物性値を下式

$$Q_c/Q_f = 0.01 = 4i_0 C_d \Delta E / \pi n^2 F^2 (C^0)^2 D \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

に代入し (ただし電圧の変化や ΔE を 0.1V として), C^0 を $10^{-3} \sim 10^{-2} M$ とすると $0.05 \sim 0.5 \text{A}/\text{cm}^2$ となり, したがって規正值 i_0 は数 mA あれば充分である。

2. 指示極電位: $+2 \sim -4.0 \text{V}$

3. 時間軸フルスケール掃引時間: $10 \sim 10^{-3} \text{s}$

3 の値は上記の定電流値で計算される遷移時間は $10 \sim 100 \text{ms}$ であることから決めた。

3.2.3 測定電子回路¹¹⁾

試作装置の全回路を図 3.1 に示した。6 位置のロータリスイッチ 1 個の切り換えて Randles 型ボルタンメトリー (以下 RS), クロノポテンシオメトリー (以下 CP), 定電位クロノアンペロメトリー (以下 PS) およびそれぞれのスタンバイのモードを得られる。

製作した電源は次の 8 種類である。① 400V (40mA): X アンプと電解制御アンプ用, ② 浮いた 400V (40mA): Y アンプ用, ③ 250V (180mA): 鋸歯状波発生ファンタストロン回路,

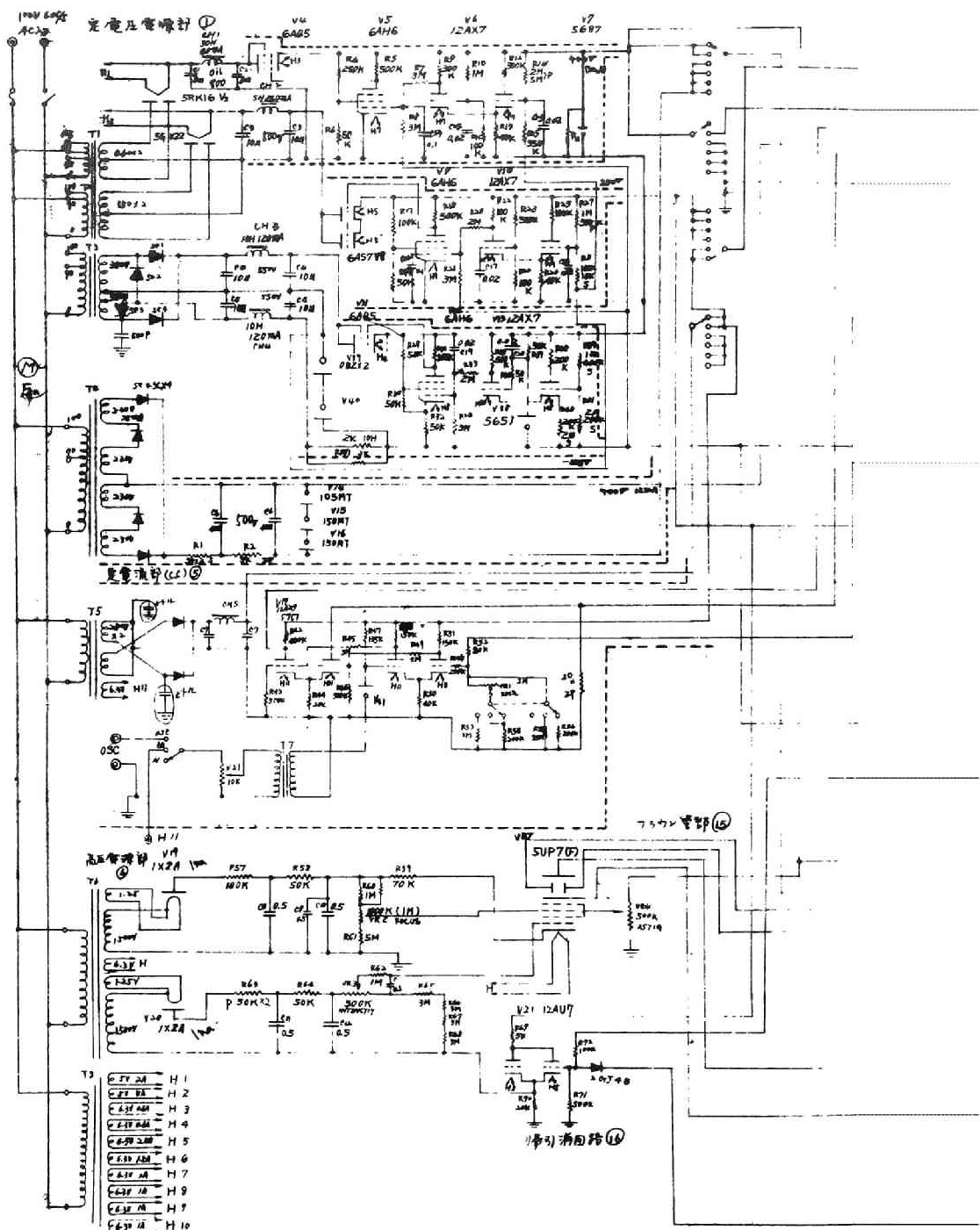


図3.1 溶融塩ポルタモグラフ回路図

掃引方向可変回路，電解用電力管 6 RP15，XYアンプ直流点火の各電源用，④350V (5 mA)：定電流回路用，⑤-250V (40mA)：開始電圧可変回路用，⑥-6V (3A)：アンプ以外のヒータ電源用，⑧1500V (1 mA)：ブラウン管電源用，⑨浮いた1500V (1 mA)：帰線消去用である。①から⑤は，すべて，電圧標準管5651を用い，これと出力電圧分割値の差を差動二段増巾回路で増巾して制御管を馳動した直列制御型の電源回路である。定格出力においていずれも変化率0.0025，出力リップル3 mV以内であった。

(RS(PS)ボルタモグラフィの回路)

鋸歯状波発生回路は仕様によって広い周波数にわたり良質な鋸歯状波を出力する必要があるため，しゃへい格子結合型のファンタストロン回路を用いた。単掃引型と多重掃引型の切り換えは図中の V_{23} の第3格子電圧を切り換えて行なった。 V_{23} の第2格子電圧はカソードホロワを経た後，非掃引時の輝点消去のための輝度調節用15000V電源のベースとなる。ついで V_{23} の次段の V_{27} のカソードホロワ出力を二点で分取し，一つはPSの時間軸用にXアンプへ，他はPS用波形として振巾調整のため可変分割(PSでは接地)して，位相可変回路⑧につなぐ。掃引方向はこの差動増巾回路の出力のいずれかを切り換えて取り出し正負に可変とした。任意開始加電圧は，-250Vを VR_6 で可変分割しこれを電解掃引波形に重ねることによって得た。このようにして得た電解規正波形を，電解時の電圧降下補償回路⑦を経て電解出力管6 RP15 V_{23} の第一格子に入力し，その出力をカソードホロワで取り出して電解電流測定用抵抗 VR_5 (10K-100 Ω の精密抵抗)を経て電解電圧として対極Cへ印加した。なお VR_5 に生じる電圧降下は電解電流信号としてY軸アンプに入力した。電池は V_{22} の定常出力の打ち消し用である。分極指示極Iは接地した。照合電極Rの電圧は，前段より給せられた電圧波形と比較して，その差を6BA6 $\times 2$ (V_{23}, V_{24})よりなる平衡型増巾により誤差信号として増巾し，6RP15の第一格子点に負帰還した。このようにして電流測定用の電圧降下 $I \times VR_5$ ，セル内の電圧降下および指示極の逆起電力などの変化を補償して，照合電極電位のみを規正した。この補償回路⑦はPSにした時も動作する。照合電極Rの対接地電圧はX軸アンプの入力になっている。この補償回路が満足に動作することをたしかめるため，対極と照合電極の両端子を短絡し，この短絡点と指示極端子Iとの間にセルの代りにダミー抵抗を接続し，この抵抗値を変えることによって電流を変化させてダミー抵抗両端の電圧を種々の規正電圧で測定して図3.2に示した。 VR_5 が1K Ω の場合，電流が変化してもダミー抵抗の端子電圧に変化の生じないことが分る。1K Ω 以上の場合でも $I \times VR_5$ が100mV程度であればその電圧降下は充分補償されることがわかった。

X, Yアンプはともにほぼ同型の平衡型直流三段増巾器で，初段管のプレート電源を最終

表3.1 Y アンプの安定性

時間, min	2	5	10	15	20	25	30	35	45	55	65	75
感度, mm/15mV	36.7	42.1	43.5	43.2	42.7	42.7	43.1	42.8	43.0	42.6	42.6	42.6

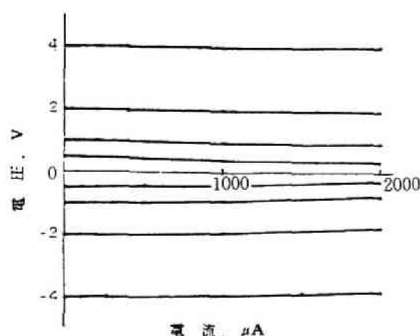


図3.2 $VR_s=1k\Omega$ における電解電圧の補償効果

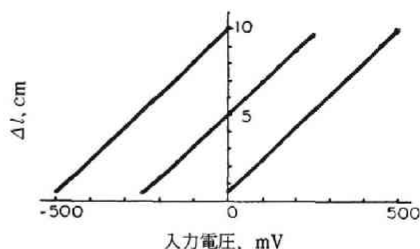


図3.3 X アンプ直線性テスト

段のカソード電圧からとって回路の直流的な安定を図った。Y アンプは、電解電流信号である $I \times VR_s$ の電圧がアースに対して浮いているため、400V の電源の接地側を浮かし、 V_{22} のカソードにつないである。総合感度は X が 1 mm/mV、Y が 5 mm/mV、周波数特性は 0~20kHz まで $-0db$ であった。点火 1 時間後の X アンプのドリフトは入力電圧換算 0.5mV/h、Y アンプは数時間後に 0.5mV/h であった。10mV 入力に対する出力変動はほぼ同様であるが Y アンプについての結果を表 3.1 に示した。

直線性は X、Y アンプともに良好であり、X アンプの場合の 1 例を図 3.3 に示した。

電解のスタートとリセットについては次のような注意を払っている。すなわち、高温で、損傷を受けやすい指示極を保護するため、スタンバイの状態では、開始電圧が指示極に印加されないようにした。すなわち、RS、PS ともに電解前には、電解電圧はダミー抵抗 R_0 (図 3.1 では R.D. 端子) に印加されており、指示極は自然電極電位の状態に放置され、補償回路入力 R_0 の上端、すなわち電流測定用抵抗 VR_s との接続点となっている。電解開始とともに R_0 はセルに切り換えられる。すなわち、スタートボタンを押すとミニリレー RS が励起され、その第一接点 rs1 はトリガパルスファンタストロンに送って掃引波形を発生しはじめるとともに、一方第二接点 rs2 はリレー RL を rl1 によって自己保持させ第一、第二接点 rl2、rl3 によってダミー抵抗をセルに切り換える。単掃引の場合、最初の掃引では分極指示極は自然電極状態から出発して、可変開始電圧と掃引電圧とが加算されて印加される。掃引終了後は開始電圧のみ印加された状態に保たれ、この間に析出金属が溶出される。リセットボタンを押さずに再び開始電圧から出発した掃引を行なうこともできる。最後にリ

セットを押すと RL の自己保持は解かれ、回路からセルが除かれダミー抵抗が接続され指示極は自然電極の状態にもどる。PS では掃引電圧の振巾を 0 としておくだけで、スタート、リセットの接続機構は上と同じである。

ブラウン管は残光性の 5UP7F を使用、帰線消去および非掃引時の輝点消去の回路を設けた。ブラウン管上の図形はポラロイドカメラ 120 またはキャノンカメラで記録した。

(クロノポテンショグラフの回路)

設計仕様を満足するよう低電流から高電流まで高い精度で一定値を実現するため、制御管として 6RP15 を用いた直列制御の定電流回路を作成した。なお 6RP15 は PS, RS とも共用であり、スイッチの切り換えで上記の回路を構成した。同管のカソードはセルの対極 C に直接つないだ。対極 C はまた接地して誘導をさけている。指示極 I は、電流検知用抵抗 VR_1 を経て負電源に接続した。陽分極を行なうときは、I, C 端子の接続を逆にする。電流検知用抵抗の値を変えて定電流値は変化させた。すなわちこの可変抵抗に生じる電圧低下を、電圧標準管 5651 と比較し、その差 (誤差信号) を V17, V18 の平衡型直流 2 段増巾器で増巾して 6RP15 に負帰還して定電流を得た。また 5651 に直列にトランス T7 を入れ、その 1 次側端子に、外部端子 OSC から、任意の振巾・周波数の交流電圧を発振器から入力できるようにした。これにより交直両型の CP および Heyrovsky-Forejt 型 CP の 3 種を実行できる。

電解は、ダミー抵抗をスイッチによって電解セルに切り換えて開始させる。ただし、このスイッチは、スタートボタンオンによる時間軸掃引 (ファンタストロン出力を利用) の開始の後、0.3msec だけおくれて動作するディレーリレーにより駆動した。また指示極に溶媒のアルカリ金属が析出するのは望ましくないので指示極が溶媒の分解電位に達するとこの電位をワンショットマルチによって検知して自動的にダミー抵抗に切り換える働きをする自動遮断回路 (図 3.1 中の ACB 回路⑬) を設けた。負荷抵抗 (ダミー) の変化による定電流値の変化については、1 mA で 0 から 10K Ω まで、500 μ A で 500k Ω まで、50 μ A で 1 M Ω までの負荷の変化に対して電流の変動は 0.5% 以下であった。

3.3 高速掃引ボルタンメトリーの制御

3.3.1 高速掃引ボルタモグラフの問題点

固体指示極を用いる溶融塩ボルタンメトリーの測定には高速単掃引法が適していると考えられる。しかし高速に掃引すると前節で述べたように不可避免的に電解電流が大きくなり、電解回路内で生じる電圧降下、逆起電力、分極抵抗が短時間内に大きく変化し、電子回路の応答おくれとあいまって、電解条件である規正波形が変形を受ける。したがって電解条件の制

御の必要性が増してくる。

前節に示した回路では、制御対象とする信号、すなわち制御量として、RSでは照合電極電位、CPでは電流検知用抵抗に生じる電圧降下をそれぞれ選び、これらを、目標信号、すなわちRSではファンタストロン出力である鋸歯状波、CPでは電圧標準管5651の一定出力、からそれぞれ差し引き、得られた誤差信号を6BA6×2の差動増巾器で増巾して電解駆動管6RP15の第一格子に負帰還して制御した。しかし前節では、直流的な誤差の測定を行ったにとどまり、電子回路の応答おくれに基づく動的解析やさらにさかのぼって、そもそも電解セルの制御が必要かどうかの定量的な判断、必要な制御帯域を確保するための電子回路パラメータの選択、発振対策など、いわゆる現代の自動制御理論において行なわれる制御に関する定量的な予測・解析は行なっていない。

電解の制御に自動制御理論を導入する必要性はすでにBoomanら¹²⁾により指摘された。しかし、今まで、電極過程そのものを自動制御理論でいうところの信号伝達要素、すなわち伝達関数の形で表現することがなされていなかったため、電極過程を帰還ループ内に含む電解制御系の定量的な解析は実行のしようがなかった。

そこで、3.3.2(1),(2)ではまず電極過程そのものを伝達関数として表現する手法を示し、ついで(3)ではこれを構成要素として含む電解セルの伝達関数を導く手法を示した。(4)(5)(6)では電極過程を希望する条件で進行させるべく電解セルを制御する上で必要となる種々の定量的な予測・解析の手法を示した。最後に3.3.3で、これらに関する実測結果を示した。ここで述べた手法は熔融塩ボルタンメトリーにおいてのみならず、一般に電気化学系の計測・制御における電解条件の精密化に役立ち、その後、我々の実験室で行ったランダムパルスボルタンメトリーの測定装置の開発や、電極過程をスペクトルパタンとしてとらえパタン認識手法を導入したより高分解能の分析法の開発において技術的な基礎となった。¹⁰⁾

3.3.2 電極過程の制御に関する理論

(1) 自動制御における信号伝達

電極過程の制御に既存の制御理論を導入する上で基礎となる制御理論における信号伝達概念を簡単に説明した。

自動制御では種類のまちまちな物理過程や特殊な機器を制御対象として帰還ループ内に組み込む。制御対象や制御用機器を含めて、これらを統一的に扱うため、それぞれを図3.4のブロック線図で示すような一入力、一出力の信号伝達

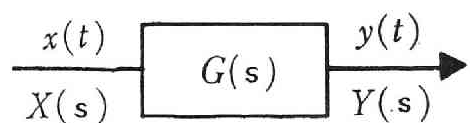


図3.4 ブロック線図と伝達関数

要素とみなし、その信号伝達特性を伝達関数あるいはその実測結果である周波数応答やインパルス応答で記述する。

今、要素の入出力物理信号の、定常値からのズレ（定常値を信号の原点に選ぶ）を、時間を自変数とする波形、すなわちアナログ入出力信号 $x(t), y(t)$ とみなすと、伝達関数 $G(s)$ は次式で定義される。

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \dots\dots\dots (3.7)$$

ここで $X(s), Y(s)$ は $x(t), y(t)$ の時間に関するラプラス変換である。

なお周波数応答は、信号の試験用の入力信号として正弦波を用いたとき、入出力信号の差すなわち振幅比 M とその位相差 $\Delta \phi (^{\circ})$ を入力信号の周波数 ω (rad/s) の関数として実測したもので、次式に従って、 $s=j\omega$ としたときの伝達関数に一致する。

$$M = |G(j\omega)| \dots\dots\dots (3.8)$$

$$\Delta \phi = \angle G(j\omega) \dots\dots\dots (3.9)$$

周波数応答の図示の方法の一つにボード線図がある。横軸に周波数 $\log \omega$ 、縦軸にゲイン $20 \log M$ と $\Delta \phi$ をえらぶことによって周波数応答をスペクトル的にプロットしたもので前者をゲイン特性曲線、後者を位相特性曲線という。

このようにして定義された信号伝達要素 G の相互間には図3.5で示される代数算が成立し、制御システムの合成と分解をボード線図上で作図することができる。

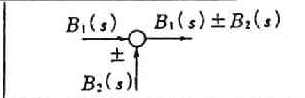
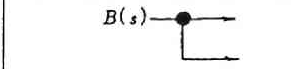
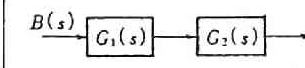
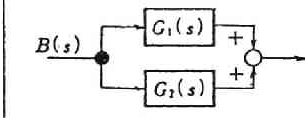
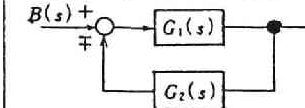
結合名	ブロック表示	等価演算
加え合せ点		$B_1(s) \pm B_2(s)$
引出点		$B(s)$
直列結合		$B(s)G_1(s)G_2(s)$
並列結合		$B(s)\{G_1(s)+G_2(s)\}$
フィードバック結合		$B(s) \frac{G_1(s)}{1 \pm G_1(s)G_2(s)}$

図3.5 ブロックの代数算則

(2) 電極過程の伝達関数とブロック線図^{13),14)}

まず、拡散に基づく種々の復極過程を、電解電流信号と界面濃度変化信号（どちらを入力に選んでもよい）の間の伝達要素とみなし、その伝達特性を上記の定義に従う伝達関数で表現しうることを示す。

(i) 拡散のみが起る場合

拡散方程式：

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (3.10,11)$$

初期条件：

$$C_0(x, 0) = C_0^0, \quad C_R(x, 0) = C_R^0 \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

境界条件：

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} = i(t)/nFA \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

$$C_0(\infty, t) = C_0^0, \quad C_R(\infty, t) = C_R^0 \quad \dots\dots\dots (3.14)$$

ここで $i(t)$ は電流密度で t を自変数とする任意波形である。以下 (3.20) 式までは、ラプラス変換を用いる通常の解き方で進む。

(3.12) (3.14) を用い (3.10,11) 式を t についてラプラス変換して x に関する常微分方程式にしたのち、 x について解くと、次式を得る。

ただし $\overline{C_0}$ 、 $\overline{C_R}$ は、 $C_0(x, t)$ 、 $C_R(x, t)$ の t に関するラプラス変換形である。

$$\overline{C_0} = \frac{C_0^0}{s} + C_1 e^{-\sqrt{\frac{s}{D_0}} x} \quad \dots\dots\dots (3.15)$$

$$\overline{C_R} = \frac{C_R^0}{s} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

電流信号のラプラス変換を次式にしたがって $\varphi(s)$ とおく。

$$L\{i(t)/nFA\} = \varphi(s)$$

(3.15,16) と (3.13) の各式より

$$C_1 = -\frac{1}{\sqrt{D_0 s}} \varphi(s), \quad C_2 = \frac{\varphi(s)}{\sqrt{D_R s}}$$

したがって

$$\bar{C}_0 = \frac{C_0^o}{s} - \frac{1}{\sqrt{D_0}} \frac{1}{\sqrt{s}} \varphi(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_0}} x} \quad \dots\dots\dots (3.17)$$

$$\bar{C}_R = \frac{C_R^o}{s} + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \frac{1}{\sqrt{s}} \varphi(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} \quad \dots\dots\dots (3.18)$$

ここで電流、電位なる測定可能な量に直接関係する電極界面濃度を求めると、(3.17)、(3.18) 式で $x=0$ として

$$\bar{C}_0(0, s) = \frac{C_0^o}{s} - \frac{1}{\sqrt{D_0}} \frac{\varphi(s)}{\sqrt{s}} \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

$$\bar{C}_R(0, s) = \frac{C_R^o}{s} + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \frac{\varphi(s)}{\sqrt{s}} \quad \dots\dots\dots (3.20)$$

を得る。

さて従来の理論ポーラログラフィーでは、ここで逆変換を行って時間領域の下式のような Volterra 型の積分方程式を得、

$$C_0(0, t) = C_0^o - \frac{1}{\sqrt{D_0}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\Phi(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad \dots\dots\dots (3.21)$$

$$C_R(0, t) = C_R^o + \frac{1}{\sqrt{D_R}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\Phi(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad \dots\dots\dots (3.22)$$

これを、種々の型式のボルタンメトリーに応じて、それぞれの固有の境界条件に従って、数値解法によって解くのが常道である。

ところが逆変換せずに、(3.19)、(3.20) 式の段階で、これを次の (3.23,24) 式のように移項すると伝達関数が得られるのである。

$$\frac{C_0^o}{s} - \bar{C}_0(0, s) = \frac{1}{\sqrt{D_0}} \frac{\varphi(s)}{\sqrt{s}} \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

$$\overline{C_R(0, s)} - \frac{C_R^0}{s} = \frac{1}{\sqrt{D_R}} \frac{\varphi(s)}{\sqrt{s}} \dots\dots\dots (3.24)$$

左辺の C_0^0/s , C_R^0/s はそれぞれ時間領域での常数 C_0^0 , C_R^0 のプラス変換形であることに注目すると (3.23) 式左辺は $|C_0^0 - C_0(0, t)| = \Delta C_0(t)$, (3.24) 式左辺は $|C_0(0, t) - C_R^0| = \Delta C_R(t)$ のラプラス変換形, すなわち界面での C_0^0 , C_R^0 を基準に選んだときの濃度変化信号 $\Delta C_0(t)$, $\Delta C_R(t)$ のラプラス変換形に他ならない。今, 時間領域での電流信号 $i(t)$ のラプラス変換形は $L\{i(t)\} = nFA\varphi(s)$ で与えられるから, (3.23), (3.24) 式は次の (3.25) 式, (3.26) 式に変形できる。

$$\frac{L\{\Delta C_0(t)\}}{L\{i(t)\}} = \frac{1}{nFAD_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{s^{1/2}} = G_0(s) \dots\dots\dots (3.25)$$

$$\frac{L\{\Delta C_R(t)\}}{L\{i(t)\}} = \frac{1}{nFAD_R^{1/2}} \cdot \frac{1}{s^{1/2}} = G_R(s) \dots\dots\dots (3.26)$$

濃度変化信号をバルク濃度で正規化して $\Delta C_0/C_0^0$ とすれば (3.25) 式は次式になる。

$$\frac{L\{\Delta C_0(t)/C_0^0\}}{L\{i(t)\}} = \frac{1}{nFAC_0^0D_0^{1/2}} \frac{1}{s^{1/2}} = G(s) \dots\dots\dots (3.27)$$

ここに得られた $G(s)$ は図3.6aに示すように入力信号に電流, 出力信号に界面濃度変化を選んだときにはじめて表現が可能になる, 酸化過程を伝達関数で表現したものと考えることができる。電流規正電解に対応して, 任意の入力波形 $i(t)$ に対する出力波形の取得は (3.28) 式で表現することができる。

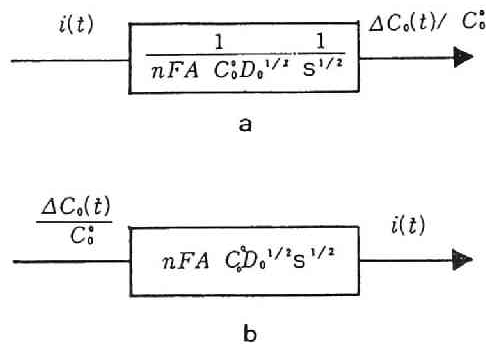


図3.6 電極過程の伝達関数

$$L\left\{\frac{\Delta C_0(t)}{C_0^0}\right\} = G(s) \cdot L\{i(t)\} \quad \dots\dots\dots (3.28)$$

一方、入出力を逆にして、電位規正電解に対応して入力を界面濃度変化、出力を電流としたとき、電極過程の伝達関数は単に上記の $G(s)$ の逆数とおけばよい。これを (3.29) 式に示し、また図3.6(b)に図示した。

$$L\{i(t)\} = \frac{1}{G(s)} \cdot L\left\{\frac{\Delta C_0}{C_0^0}\right\} = nFAC_0^0 D_0^{1/2} s^{1/2} L\left\{\frac{\Delta C_0}{C_0^0}\right\} \quad \dots\dots\dots (3.29)$$

また、(3.27) 式のボード線図を図3.7に示した。

(ii) 理論ポーラログラフィーにおける伝達関数の意味

上記の伝達関数の表現は電極過程に対して一般的なものであって、次の (iii) でみられるように拡散過程に化学反応が結合した場合にもやはり導くことができるのである。

従来のポーラログラムの理論式は、化学反応・拡散基本方程式を電位規正、電流規正電解いずれにしても相互に無関係な特定の入力波形の電解形式（電極界面の条件規正）すなわち境界条件の下で解いて得られる、各方式に固有の複雑な形をした式、「解」、としてのみを表

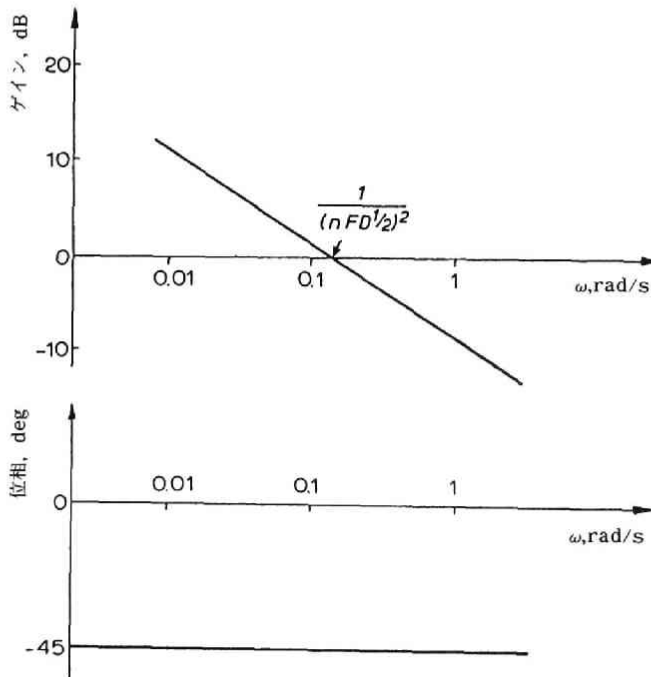


図3.7 単純拡散過程のボード線図

現されて来た。これに対して (3.27) 式や図3.7で示した伝達関数による表現は、境界条件、入力波形を考えにいれることはさしあたり留保し、その代りに電極過程のみの特性を、入力波形に無関係な一つの信号伝達要素として独立に、しかも基本方程式にも相当するすっきりした形にまとめている。なお、もし解が必要なら、これを演算子、ないしは電極過程のシミュレータと考えて任意の入力波形に (3.28) 式の形で作用させることにより出力信号の波形を得ることができる。伝達関数表現は、従来の理論ポーラログラフィーにはなかった、入力波形や電解形式に依存しない、より一般的な形になっているばかりでなく次に示すいくつかの成果にみられるように、電極系の制御・計測・模擬という実用的な面に非常な有利さで活用できるのである。

① 電解制御に近代的自動制御理論を導入することが可能となり、次節以下でみるように制御特性の予測・設計・測定を定量的に実行できる。

② 電極過程の特徴が伝達関数に反映されるため、従来その電解形式と不可分の形で実行されて来たボルタンメトリーによる定性・定量分析も、すべて伝達関数の測定におきかえられる。その結果、試験入力波形はどんな波形であってもよく、また極めて有利な既存の各種伝達関数測定法を導入することができる。後にわれわれが開発した、白色雑音を試験信号に用い、パタン認識を利用した高速・高分解能の分析法はこの測定原理を積極的に活用したものである^{10,15)}。

③ 本節の (i) や (iii) にみられるように、拡散と化学反応よりなる溶液内過程は、動的な線形要素として伝達関数で表現できることがわかった。その結果要素出力 $\Delta C(t)$ または $i(t)$ の波形は入力波形 $i(t)$ または $\Delta C(t)$ に対して一義的に定まることが陽の形ではっきりした。一方、電子交換など電極表面過程は $i(t)$ 、 $\Delta C(t)$ および電極電位 $E(t)$ の3信号間の、Butler式のような時間を含まない非線形要素として表現できる。両要素を組み合わせると典型的な電極系の完全なシミュレータ（モデル）を実現できる。これを用いて有効に電極系の解析や演算計測（定性分析）を実行することができる^{16,18)}。

(iii) 拡散に化学反応が付随して起きる場合の伝達関数

先行反応が付随したいわゆるカインेटリック過程と、後行反応が付随したカタリティック過程についても、結局、次の (3.69) 式と (3.72) 式のように伝達関数を導くことができる。

① 次式のような先行反応があるカインेटリック過程：



拡散-反応方程式と初期・境界条件は次の通りである。ここで k_f , k_b は正, 逆方向の反応速度定数である。

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} + k_f C_Y - k_b C_0 \quad \dots\dots\dots (3.31)$$

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} - k_f C_Y + k_b C_0 \quad \dots\dots\dots (3.32)$$

初期条件 $\frac{C_0(x,0)}{C_Y(x,0)} = K = \frac{k_f}{k_b} \quad \dots\dots\dots (3.33)$

$$C_0(x,0) + C_Y(x,0) = C^0 \quad \dots\dots\dots (3.34)$$

境界条件 $\left(\frac{\partial C_0}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i(t)}{nFAD_0} \quad \dots\dots\dots (3.35)$

$$D_Y \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.36)$$

$$C_0(\infty, t) + C_Y(\infty, t) = C^0 \quad \dots\dots\dots (3.37)$$

$$\frac{C_0(\infty, t)}{C_Y(\infty, t)} = K = \frac{k_f}{k_b} \quad \dots\dots\dots (3.38)$$

今, $D_0 = D_Y = D \quad \dots\dots\dots (3.39)$

$$\psi = C_Y + C_0 \quad \dots\dots\dots (3.40)$$

$$\varphi = C_Y - \frac{k_b}{k_f} C_0 \quad \dots\dots\dots (3.41)$$

とおくと(3.31) + (3.32) 式により拡散方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (3.42)$$

また(3.32) - (3.31) $\times \frac{k_b}{k_f}$ より

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - (k_f + k_b) \varphi \quad \dots\dots\dots (3.43)$$

(3.40), (3.41) 式より

$$C_0 = \frac{k_f(\psi - \varphi)}{k_f + k_b} \quad \dots\dots\dots (3.44)$$

$$C_r = \frac{k_b\psi + k_f\varphi}{k_f + k_b} \quad \dots\dots\dots (3.45)$$

したがって(3.33) 式から(3.38) 式の初期・境界条件は(3.46) ~ (3.51) 式となる。

$$\psi(x,0) = C^0 \quad \dots\dots\dots (3.46)$$

$$\varphi(x,0) = 0 \quad \dots\dots\dots (3.47)$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{x=0} - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i(t)}{nFAD} \left\{1 + \frac{k_b}{k_f}\right\} \quad \dots\dots\dots (3.48)$$

$$k_b \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{x=0} + k_f \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.49)$$

$$\psi(\infty, t) = C^0 \quad \dots\dots\dots (3.50)$$

$$\varphi(\infty, t) = 0 \quad \dots\dots\dots (3.51)$$

この条件で(3.42), (3.43) 式を解くこととなる。(3.46) 式を考慮して両式を t についてラプラス変換して次の x に関する常微分方程式を得る。

$$\frac{d^2 \bar{\psi}}{dx^2} - \frac{s}{D} \bar{\psi}(x,s) = \frac{C^0}{D} \quad \dots\dots\dots (3.52)$$

$$\frac{d^2 \bar{\varphi}}{dx^2} - \frac{s + k_f + k_b}{D} \bar{\varphi}(x,s) = 0 \quad \dots\dots\dots (3.53)$$

(3.50) 式, (3.51) 式を考慮するとそれぞれの解は次式で与えられる。

$$\bar{\psi}(x,s) = C_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + \frac{C_0}{s} \dots\dots\dots (3.54)$$

$$\bar{\varphi}(x,s) = C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_f+k_b}{D}} x\right) \dots\dots\dots (3.55)$$

ここで境界条件(3.48), (3.49) 式を i に関してラプラス変換すると(3.56), (3.57) 式を得る。

$$\left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x}\right)_{x=0} - \left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \left(1 + \frac{k_b}{k_f}\right) \dots\dots\dots (3.56)$$

$$k_b \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x}\right)_{x=0} + k_f \left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \dots\dots\dots (3.57)$$

(3.54), (3.55) 式を(3.56), (3.57) 式に代入して得た連立方程式を C_1, C_2 について解くと,

$$C_1 = -\sqrt{\frac{D}{s}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \dots\dots\dots (3.58)$$

$$C_2 = \frac{k_b}{k_f} \sqrt{\frac{D}{s+k_f+k_b}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \dots\dots\dots (3.59)$$

これらを(3.54), (3.55) に代入すると

$$\bar{\psi} = \frac{C_0}{s} - \sqrt{\frac{D}{s}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) \dots\dots\dots (3.60)$$

$$\bar{\varphi} = \frac{k_b}{k_f} \sqrt{\frac{D}{s+k_f+k_b}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_f+k_b}{D}} x\right) \dots\dots\dots (3.61)$$

$$C_0(x,t) = \frac{k_f(\psi - \varphi)}{k_f + k_b} \text{ より} \dots\dots\dots (3.62)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_0(x,s) &= \frac{k_f}{k_f+k_b}(\bar{\psi}-\bar{\varphi}) \\ &= \frac{k_f}{k_f+k_b} \left\{ \frac{C_0}{s} - \sqrt{\frac{D}{s}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}}x\right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_b}{k_f} \sqrt{\frac{D}{s+k_f+k_b}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \exp\left(-\sqrt{\frac{s+k_f+k_b}{D}}x\right) \right\} \dots\dots\dots (3.63) \end{aligned}$$

$$\therefore \bar{C}_0(0,s) = \frac{k_f}{k_f+k_b} \left\{ \frac{C_0^o}{s} - \sqrt{\frac{D}{s}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} - \frac{k_b}{k_f} \sqrt{\frac{D}{s+k_f+k_b}} \cdot \frac{\bar{i}(s)}{nFAD} \right\} \quad (3.64)$$

$C_0^o + C_v^o = C^o$, $C_0^o / C_v^o = k_f / k_b$ であるから,

$$\frac{k_f}{k_f+k_b} C_0^o = C_0^o \quad \dots\dots\dots (3.65)$$

(3.65) 式を(3.64) 式に代入すると

$$\frac{C_0^o}{s} - \bar{C}_0(0,s) = \frac{k_f}{k_f+k_b} \cdot \frac{\bar{i}(s)\sqrt{D}}{nFAD} \left(\frac{1}{\sqrt{s}} + \frac{k_b}{k_f} \frac{1}{\sqrt{s+k_f+k_b}} \right) \quad \dots\dots\dots (3.66)$$

したがって伝達関数 $G(s)$ は,

$$\begin{aligned} G(s) &= \frac{L\{C_0^o - C_0(0,t)/C_0^o\}}{L\{\bar{i}(t)\}} = \frac{C_0^o/s - \bar{C}_0(0,s)}{\bar{i}(s)C_0^o} \\ &= \frac{1}{nFA\sqrt{D}C_0^o} \cdot \frac{k_f}{k_f+k_b} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{s}} + \frac{k_b}{k_f} \cdot \frac{1}{\sqrt{s+k_f+k_b}} \right) \quad \dots\dots\dots (3.67) \end{aligned}$$

今、先行反応の時定数 T

$$T = \frac{1}{k_f+k_b} \quad \dots\dots\dots (3.68)$$

を用いると電流信号から界面濃度変化への伝達関数は、 C_0 を C_0^o で正規化すれば

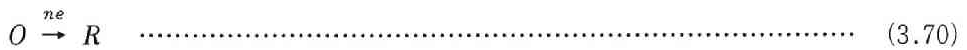
$$G(s) = \frac{k_f T}{nFAC_0 \sqrt{D}} \left(\frac{1}{s^{1/2}} + \frac{k_b}{k_f} \frac{T^{1/2}}{(Ts+1)^{1/2}} \right) \dots\dots\dots (3.69)$$

となる。

この伝達関数のボード線図を図3.8に示した。カインティック過程はこのスペクトルパターンで特徴的に表現されるわけである。

濃度変化信号から電流への伝達関数は上式の逆数で与えられ、ボード線図は図3.8において上下を逆にすれば得られる。

② 次式のような後続反応によるキャタリティック過程の場合：



化学種 Z の濃度 C'' は十分大きく、(3.71) 式が擬一次反応で進行するとすると、前述の場合と似た式の運用によって結局、電流から界面濃度変化への信号の伝達関数として次式を得ることができる。

$$\frac{L\{C_0^0 - C_0(0,t)\}/C_0^0}{L\{i(t)\}} = G(s) = \frac{1}{nFAC_0 D^{1/2}} \frac{T^{1/2}}{(Ts+1)^{1/2}} \dots\dots\dots (3.72)$$

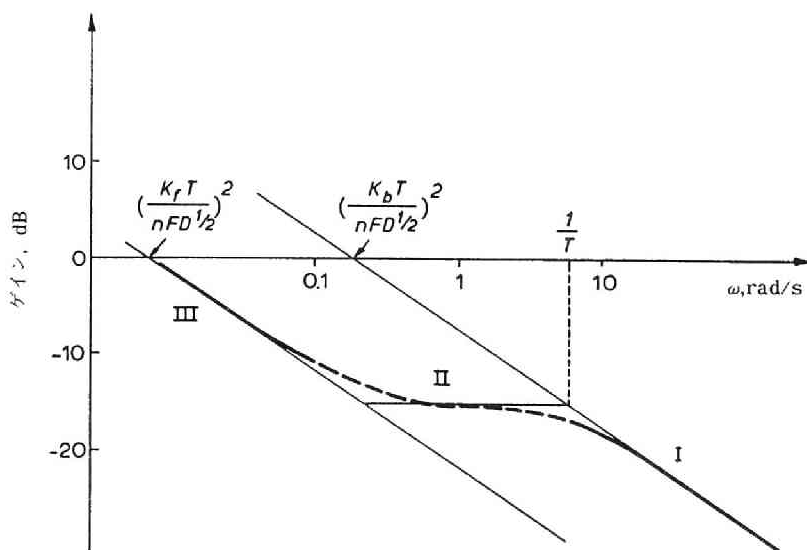


図3.8 カインティック過程のボード線図

ただし、 $T = \frac{1}{k_r C_2^0}$ (3.73)

キャタリティック過程のボード線図を図3.9に示した。いうまでもなく界面濃度変化から電流への伝達関数は (3.72) 式の G の逆数で与えられる。

(3) 電解セルのブロック線図・伝達関数および電解信号伝達の通過帯域

上で得られた復極の伝達関数は、電極を介して、電解セルの一部として組み込まれる。次に電解セルとしてのブロック線図とその全伝達関数およびボード線図を求めよう。このボード線図はまた、電解を、制御しながら行わなければならないかどうかを判定する情報をも与えてくれる。

図3.10は分極指示極 I 、照合電極 R 、対極 C よりなる基本的な電解セルを示す。ここで R_M は電解回路の直列抵抗で、また電解電流測定用の抵抗であってもよい。 e_s は作用電極の電位、 e_R は照合電極による e_s の検出電位、 e_c は対極電位、 e_i は分極操作電位である。

e_i から e_R への信号伝達、すなわち電位規正電解のブロック線図は図3.11のようになる。電

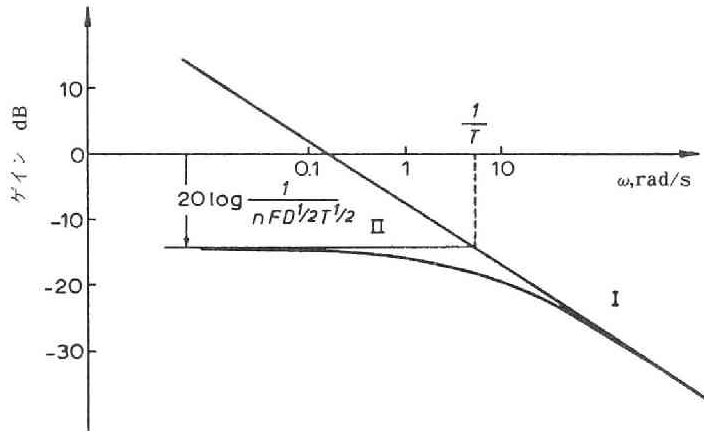


図3.9 キャタリティック過程のボード線図

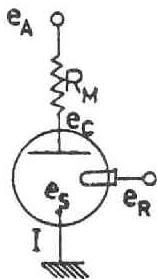


図3.10 電解セル

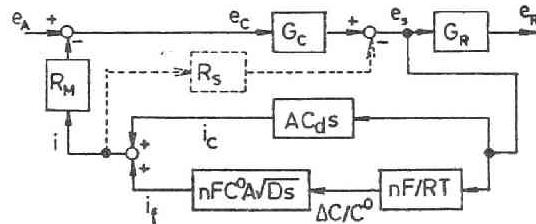


図3.11 電解セルのブロック線図

流規正の電解であれば電解電流を出力にするため、図中の iR_M を右端にもってあげればよい。

図中、 G_c 、 G_R は対極から溶液、溶液から照合電極への電位伝達要素で、対極の分極操作遅れ、照合電極の電位検出遅れの定量的表現であって、 $G_c \times G_R$ としてインパルス応答法または周波数応答法で実測できる量であり、またいずれかを 1 に近い条件で実測すれば分離もできるであろう。

図中の、 e_s から界面濃度変化 $\Delta C/C^0$ への伝達要素は、可逆な復極の場合は、ネルンストの指数関係である。この非線型要素は、しかし動作点として平衡電位 e を選びその近傍で線型近似すれば次式にしたがって、ゲイン定数 nF/RT の零次要素とみなすことができ¹⁾。

$$e_s - e_e = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C(0,t)}{C^0} \quad \dots\dots\dots (3.74)$$

$$\therefore \left\{ \frac{d(\Delta C/C^0)}{de_s} \right\}_{e=e^0} = \frac{nF}{RT} \quad \dots\dots\dots (3.75)$$

界面濃度 ΔC からファラデー電流 i_f への要素は、単純な拡散を仮定すれば (3.29) 式で与えられる。また e_s から充電電流 i_c への伝達要素は、指示極の二重層容量を C_d とすれば、 AC_dS で表わされる 1 次進み要素である。実際に流れる電流は i_f と i_c の和となる。そしてこの電流により生じる回路内の電圧降下 iR_M が分極操作電圧 e_A に負帰還されてブロック線図が完成する。

このブロック線図全体としての、入力 e_i から出力 e_o への全伝達関数 $G(s)$ はブロック線図の合成演算則を用いると次式によって与えられる。

$$G(s) = \frac{G_c \cdot G_R}{\left[1 + R_M \left(\frac{n^2 F^2}{RT} C^0 A \sqrt{Ds} + AC_d s \right) \right]} \quad \dots\dots\dots (3.76)$$

これが電解セルとしての電位伝達おくれを定量的に示すことのできる伝達関数である。

もし、対極—照合電極間の溶液中に生じる電圧降下 iR 、(両極間の溶液内有効抵抗を R として) を無視できないときは図中の点線で示したブロックが入る。 G_c が 1 に近い場合は R_M

*1) 本節では線形の扱いにかぎったが、非線形の場合、すなわち①可逆系でのこの指数関係をそのまま扱う場合、② e_s と電流との 2 入力によって $\Delta C/C^0$ を与える非可逆系での Butler の関係式をそのまま扱う場合、のいずれについても類似の方法でブロック図を組むことができる。文献18)を参照していただきたい。

と R_s はブロック線図中では並列になるため、上式では R_M が $R_V + R_s$ で置き換えられる。

電解セルの信号伝達の様子をスペクトル的に把握するため (3.76) 式のボード線図を熔融塩の代表的な物性値を用いて計算し図3.12に示した。すなわち、 $T = (450 + 273)K$, $C_s = 20 \mu F/cm^2$, $D = 10^{-5} cm^2/s$, $n = 2$ であり、指示極は熔融塩ボルタンメトリー用に設定した直径 $0.4 mm$ の円板とした。なお熔融塩系では大面積、低抵抗の照合電極・対極を用いるので G_V, G_R とともに 1 に近似した。同図(1), (2), (3)は復極剤濃度が 2, 20, 200各mMの場合をそれぞれ図示し、また、(4)は濃度が200mMにおいて2重層容量を 2, 20, 200 $\mu F/cm^2$ に変えた場合を図示している。

これらを見ると、低域（低周波数領域）側はゲイン・位相特性が $0 dB, 0^\circ$ ($G(s) = 1$) の領域である。この領域では e_i から e_N への信号は忠実に伝送される（通過帯域）ため電解

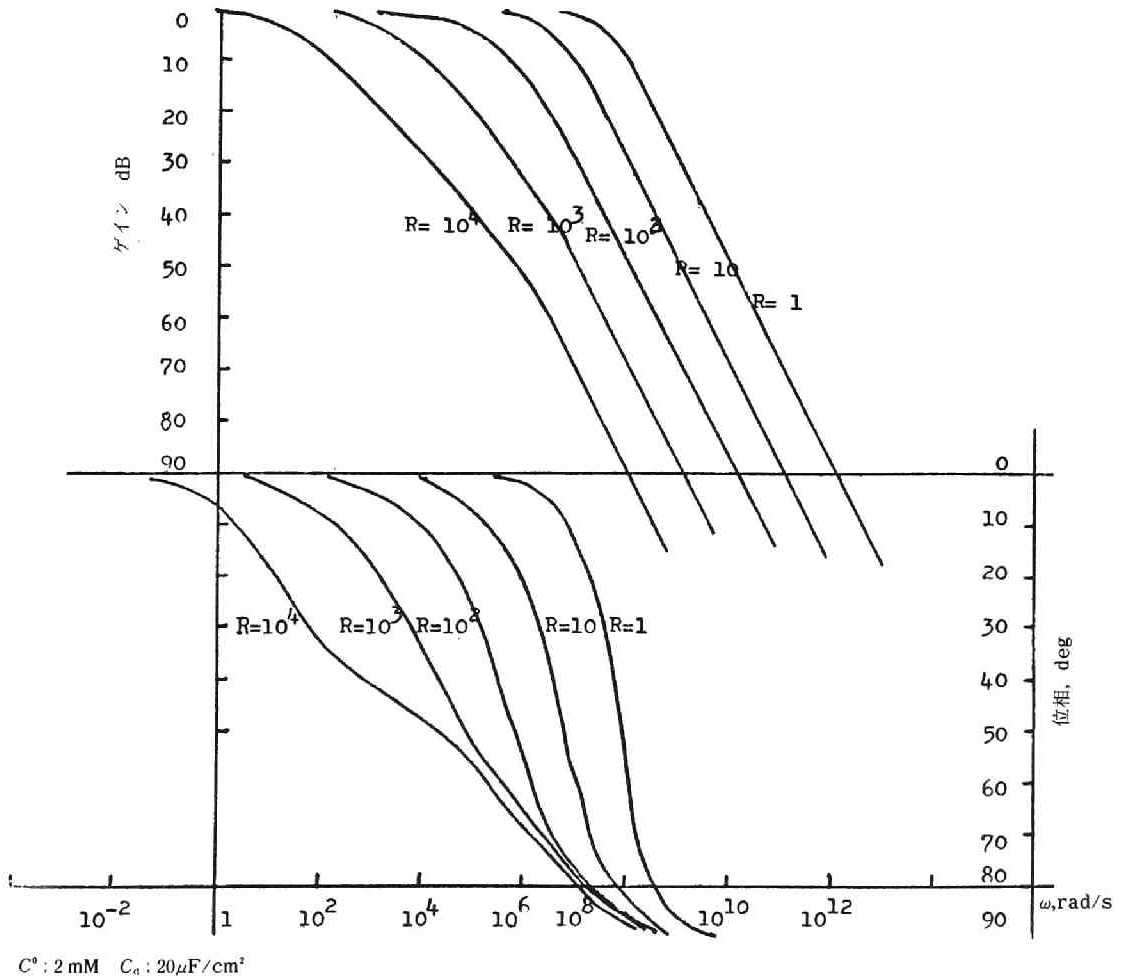


図3.12 電解セルのボード線図(1)

を制御する必要がない。図3.12より制御の必要がない入力信号周波数領域を一目で知ることができる。

次に、通過帯域の高域の限界を与える信号の減衰、遅れの様子をみると、一つはゲイン減衰率 $10\text{dB}/\text{dec}$ 、位相遅れ 45° 、すなわち電極過程の伝達関数中にある $s^{1/2}=j\omega^{1/2}$ の $1/2$ 階の項に対応するもので、溶液内拡散によるおくれであり、もう一つは $-20\text{dB}/\text{dec}$ 、 -90° の二重層充電によるおくれである。

低域側からみていくと、まず、拡散による減衰が生じ(ω_f)、ついで二重層充電による減衰が生じる(ω_d)。 $R_M = 1\ \Omega$ では両者が一致して起り、条件によってはこの順序は逆になる。

それぞれが原因で決る伝達通過帯域 ω_f 、 ω_d をそれぞれ独立に予測する式を次に導いた。すなわち (3.76)式 $G(s)$ の分母で1を無視して得たゲイン特性の漸近線と、 0dB の線との

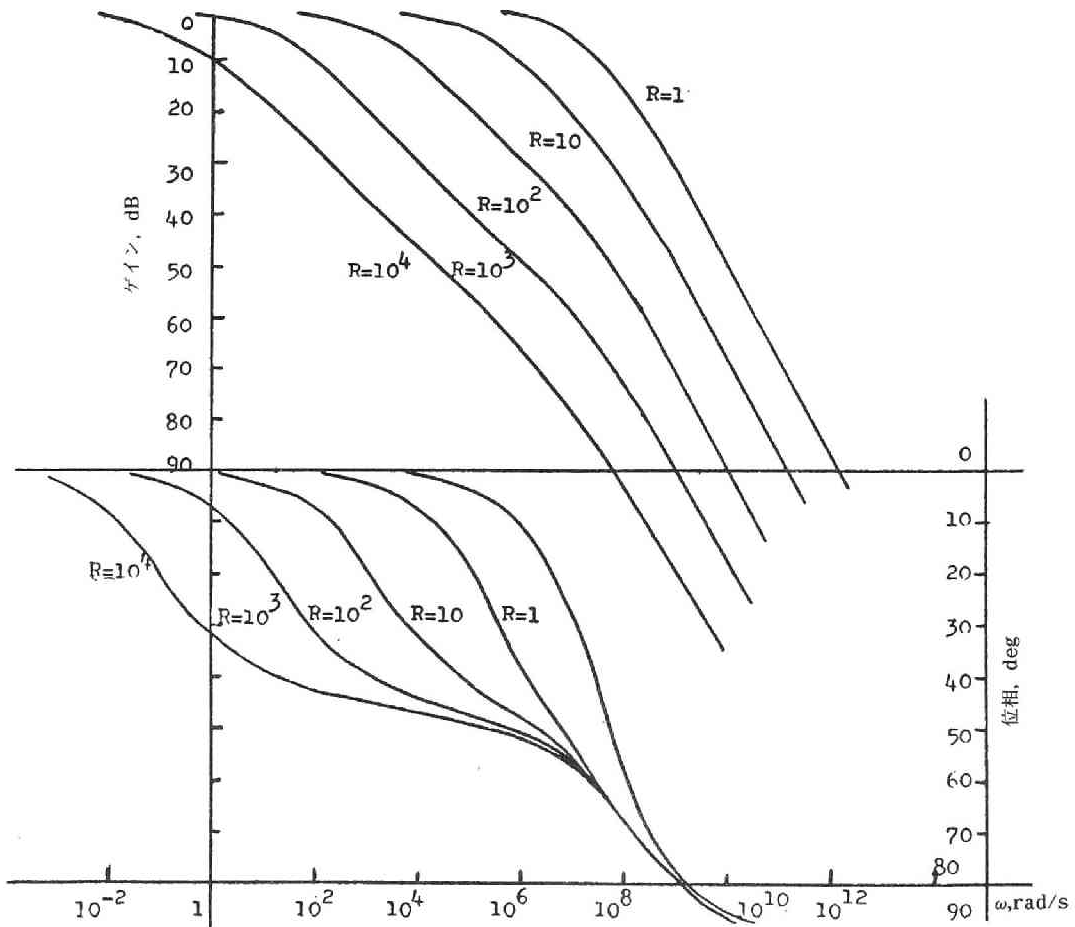


図3.12 電解セルのボード線図(2)

交点の周波数として

$$\omega_f = \frac{R^2 T^2}{n^4 F^4 R_M^2 C^{02} A^2 D} (\text{rad/s}) \quad \dots\dots\dots (3.77)$$

$$\omega_d = \frac{1}{R_M A C_d} (\text{rad/s}) \quad \dots\dots\dots (3.78)$$

を得る。

実験条件を上式に代入して算出される ω_f 、 ω_d のうち低周波数の方が律速となって、その値より少くとも 1 dec 低い周波数がセルの通過帯域となる。

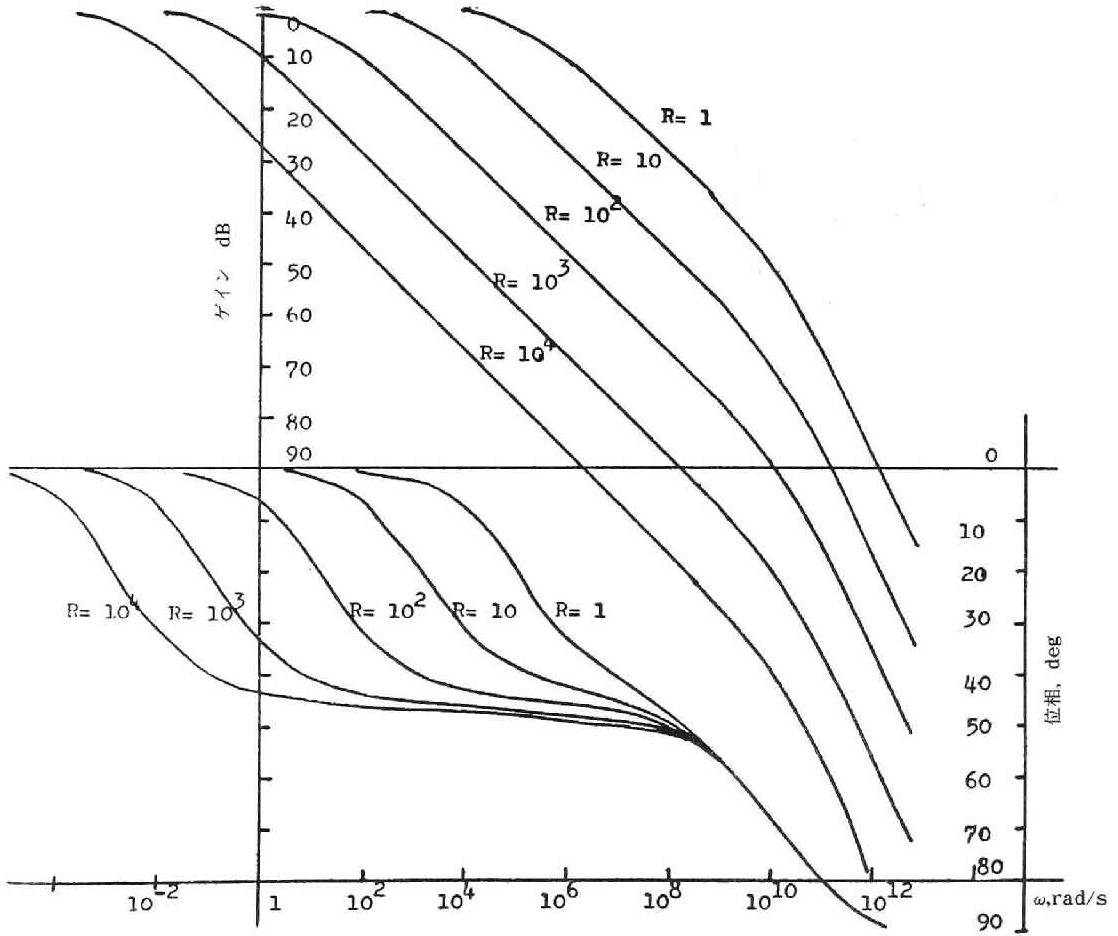


図3.12 電解セルのボード線図(3)

化学反応が拡散に付随する場合の帯域計算式は、図3.11中の濃度からファラデー電流へのブロックに、(3.69)式または(3.72)式を代入すれば(3.76)式に相当する式として容易に導くことができる。しかし、実際は電極過程が未知であるからこそ電解によって測定し、(3.69)式や(3.72)式に相当する特性を明らかにしようとするわけである。その意味で、化学反応が付随せず、そのため応答が早い復極に対して導かれている上式(3.77)、(3.78)式は、電解セルの通過帯域の最低値を与えるわけで、セルの制御の要・不要を定量的に予測するためのもっとも有用な一般式である。

制御の必要がないときは、電解信号の希望波形を電力増巾器を介して電極に直接に入力するだけでよい。

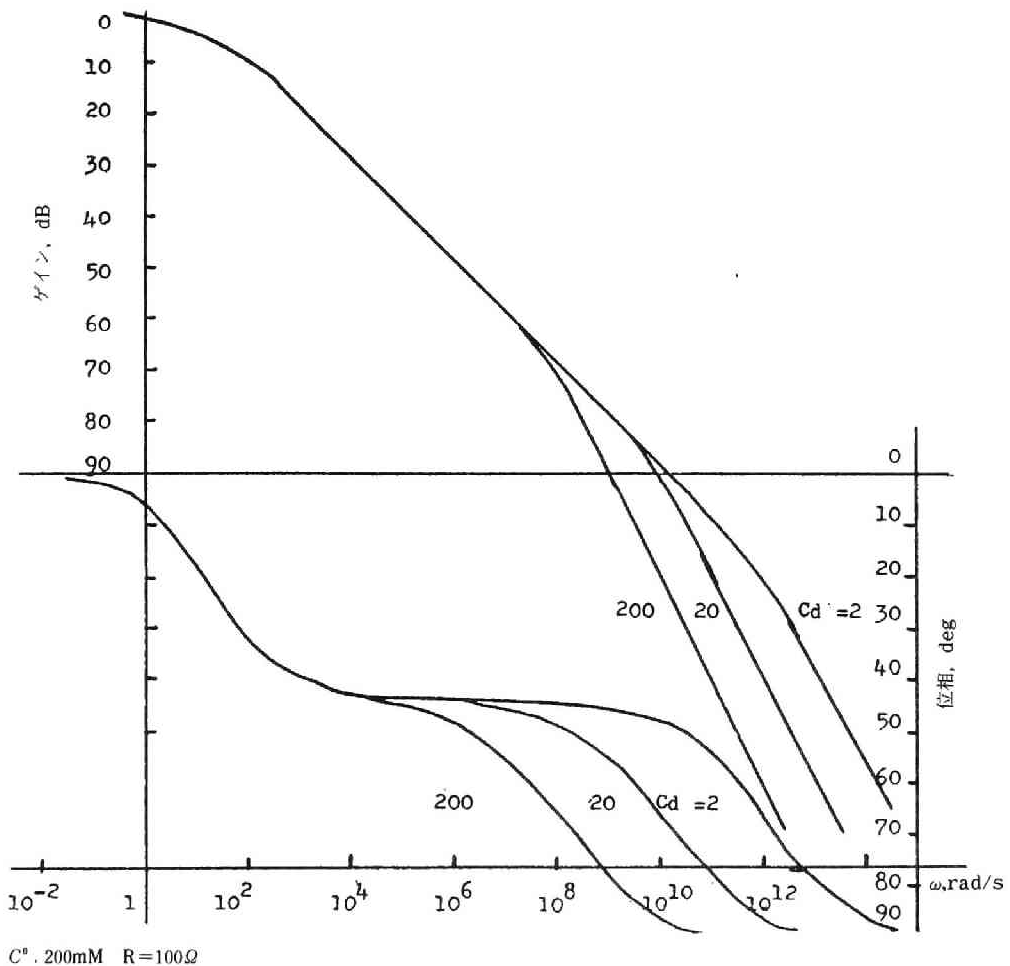


図3.12 電解セルのボード線図(4)

(4) 自動制御の原理

希望する入力信号波形に含まれる最高周波数が、前式によって予測されるセルの帯域を越えているときは、電解セルを制御ループの中に組み込んで制御しなければならない。つぎに、制御原理を以下の解析に必要な程度に説明する。

図3.13は制御の原理を示したブロック線図である。制御とは、制御対象 G_p の出力を図のように制御量として位置づけ、これをブロックの負帰還結合（図3.5参照）によって目標量と一致させる動作である。すなわち、制御量の現在値をまず検出器 G_d によって検出し、その出力である検出量を目標量から差し引いて（その逆でない）誤差信号を得る。これをあらたに持ち込んだ増巾器 G_A で増巾して、その出力で制御対象に訂正操作を加えるのである。その際、検出量が目標量より大き（小）ければ誤差信号およびその増巾出力の訂正動作信号は負（正）となって検出量を下（上）げる方向に働く。これが負の帰還（negative feedback）である。

目標量を入力、制御量を出力としてみたときの伝達特性、すなわち制御系そのものの伝達関数 G は図3.13bにブロック線図の代数算を適用すれば得られる。

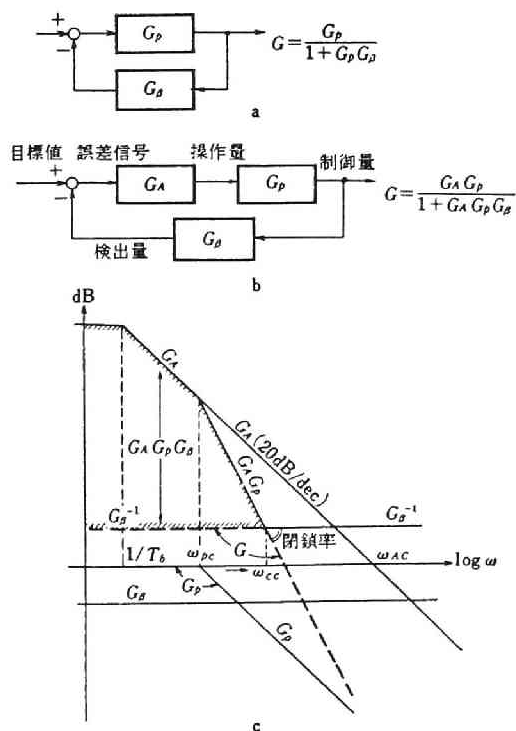


図3.13 制御とボード線図

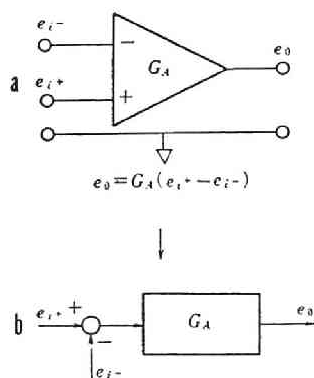


図3.14 電圧相似形直流差動演算増幅器とそのブロック線図

$$G = \frac{G_A G_P}{1 + G_A G_P G_B} \dots\dots\dots (3.79)$$

制御の原理は、増幅器 G_A のゲインを上げることによって、

$$|G_A G_P G_B| \gg 1 \dots\dots\dots (3.80)$$

(3.79) 式の分母の 1 を無視し、その結果

$$G = \frac{G_A G_P}{G_A G_P G_B} = G_B^{-1} \dots\dots\dots (3.81)$$

を得て、制御系の伝達関数を、フィードバックループの検出器の伝達特性 G_B の逆特性に等しくする点にある。検出おくれのない検出器、 $G_B = 1$ を用いれば、 G_i 、 G_r の特性の如何を問わず全伝達関数 G は 1 になり、目標量から制御量へ信号を忠実に伝達させることができる。このように目標量から制御量へ信号が忠実に伝達される周波数の領域を制御系の通過帯域、制御帯域と呼ぶ。制御帯域の高域限界は次のようにして与えられる。高域側では、 G_i 、 G_B といえども減衰するので

$$|G_A G_P G_B| \ll 1$$

∴ (3.79) 式の右辺の分母は 1 となり、制御系は

$$G = G_A G_P \dots\dots\dots (3.82)$$

となって前向き特性のみ、すなわち G_i と G_r の直列結合（図3.13中の破線参照）により与えられる。

したがって制御系のもっとも重要な特性、帯域の高域限界を決めるのは本来の制御対象の特性 G_r と増巾器の特性 G_i の積である。ここで G_r は前節で述べた電解セルの特性に相当する。図3.13で明らかなよう G_r の通過地域 ω_{pc} が制御帯域 ω_{cc} まで拡大される。

つぎに G_i について説明する。

図3.14,bは、図3.13において誤差信号の取得・増巾によって操作信号を得る部分を抜き出したものであり、図3.1では差動増巾器（6BA6×2）と制御管（6RP15）で構成した部分に相当する。負帰還結合でもっとも重要なこの部分は、図3.14a に示すように 1 個の演算増巾器で等価表現できる。

演算増巾器 G_i はゲインの極めて大きい電圧相似型差動直流増巾器であって入出力の関係

は次式で与えられる。

$$e_o = G_A(e_{i+} - e_{i-}) \dots \dots \dots (3.83)$$

G_A の特性は図3.15のボード線図に示したように、ゲイン定数 G^0 が $80 \sim 120 \text{ dB}$ 、減衰率 20 dB/dec の一次遅れ特性をもっている。

以上が制御の原理であるが、制御システムを組むにあたって次の3点が重要である。

① ある特性 G_P をもった制御対象に対して、欲する制御帯域を達成するにはどのような特性の増巾器 G_A を選択しなければならないか。

② 訂正信号は負帰還の閉ループ内を G_A, G_P, G_B の直列結合 ($G_A \times G_P \times G_B = G_L$) を一巡するが、一巡伝達関数 G_L の特性がナイキストの条件を満足していないときは発振して制御不能となる。すなわち閉ループは安定であるかを判定し、不安定と予測される場合は、ループ内に補償要素を挿入して安定化する必要がある。

③ 実際に構成されたシステムが希望した制御特性をもっているか。

次節(5)、(6)では電解制御におけるこれらの問題をボード線図上の作図によって解析する手法を示した。

(5) 電解制御系のブロック線図・伝達関数・制御帯域¹¹⁾

3.1.3で構成して電位制御回路(RS)を等価表現した回路が図3.16である。演算増巾器の正の入力電圧 e_{i+} として目標信号波形の電圧、負の入力電圧 e_{i-} として制御量すなわち照合電極電位が選ばれており、増巾器の差動入力 $e_{i+} - e_{i-}$ が誤差信号、増巾器出力電圧 e_o は操作信

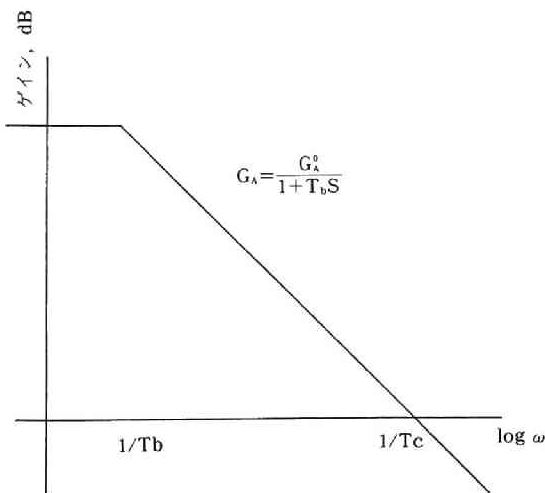


図3.15 演算増幅器のボード線図

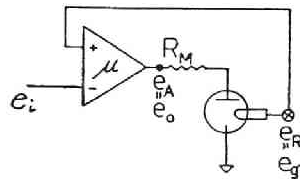


図3.16 電解回路

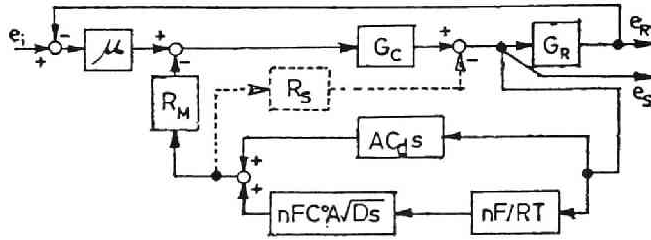


図3.17 電解制御ブロック線図

号となっている。この回路をブロック線図であらわしたのが図3.17である。この図は、図3.11に示した電解セルのブロック線図を、図3.13の制御対象 G_p の部分に組み込んで得られる。

(3.76)式で与えられる電解セルの伝達関数をここであらためて β とおき、目標信号 e_+ から制御量 e_R への制御系伝達関数を G 、演算増巾器のそれを μ とすると、本制御系の伝達関数 G として、図3.17にブロック線図演算(図3.5)を施して次式を得る。

$$G = \frac{\mu\beta}{1+\mu\beta} \dots\dots\dots (3.84)$$

ここで μ は図3.15の G_A で与えられる。

制御帯域を与える G は、上式中の β に(3.76)式、 μ に図3.15中の式を代入して計算すれば得られるが、ここでは β 、 μ それぞれのボード線図を用いてボード線図上の作図によって得る方法を示す。厳密な計算・作図は、電極過程の伝達関数を知らないかぎり不可能である。むしろ電極過程の伝達関数が未知であるからこそ電解条件を制御してこれを求めるのである。したがって制御領域の予測は本来、概算であって以下に示す漸近線近似法^{*1}を有効に利用できる。

低周波数域では μ のボード線図、図3.15から明らかなように $\mu \gg 1$ である。したがって前節で述べた原理により制御の低域漸近線 $|G_l|$ として(3.84)式の分母の1を無視して

$$|G_l| = \frac{\mu\beta}{\mu\beta} = 1 \dots\dots\dots (3.85)$$

すなわち制御の伝達特性が得られる。一方、高域では μ 、 β とともに図3.12と図3.15から明らかなようにゲインが減垂するので $|\mu\beta| \ll 1$ となり、式(3.84)の高域漸近線 $|G_h|$ と

*1 前節(4)で述べた高・低両域での近似法は、ボード線図上では、高低両域でのゲイン特性曲線の漸近線を求めることに相当する。

して次式を得る。

$$|G_i| = \frac{|\mu\beta|}{1} = |\mu\beta| \dots\dots\dots (3.86)$$

したがって $|G|$ のボード線図は G_h , G_i の2つ線よりなる折線として得られ、求める制御帯域は両線の交点で与えられることになる。

今、演算増巾器としてゲイン定数70000、交叉周波数100MHz ($1/T_c = 1.57 \times 10^8$) のフィルブリックp45AU を選び、電解セルのボード線図として線型拡散の図3.12 (2)を選んで作図の手順を示す。

まず図3.18に示すようにボード線図上に $|\mu|$, $|\beta|$ をそれぞれプロットする。ボード線図の縦軸は対数であるから積が和になることに注目して、高域漸近線 $|\mu\beta|$ ((3.86)式) は、ボード線図上で μ から負の β を差し引いて図のように得られる。一方低域漸近線 $|G_i| = 1$ ((3.85)式) は、0 デシベルの横軸そのものである。結局、(3.84) 式で与えられる $|G|$ として2つの線よりなる太線で示したボード線図を得、両直線の交点の左側が制御帯域となる。電解セルだけの通過帯域が図3.18で $10^2(\text{rad})$ であったものを、制御によって $10^4(\text{rad})$ まで広げたわけである。

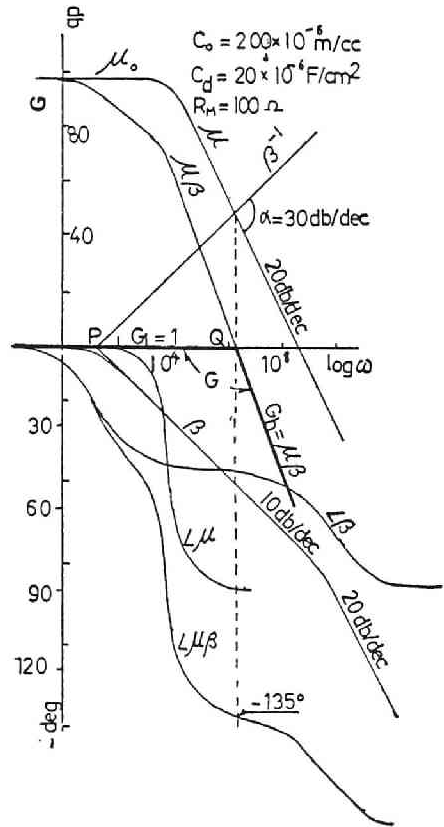


図3.18 溶融塩ボルタモグラフ制御系ボード線図

この作図原理に基づくと、予め β の概略のパターンを予測ないしは実測で得たとき、希望する帯域を実現するにはどのような特性の増巾器を選べばよいかを容易に知ることができるのである。

(6) 電解制御系の安定性

制御系の訂正信号は、閉ループ (図3.13) すなわち一巡伝達関数 $G_L(G_A G_P G_B)$ をたえずまわっている。よく知られたナイキストの条件によれば、 $\angle G_L = -180^\circ$ の周波数において $|G_L| > 1$, または、 $|G_L| = 1$ において $\angle G_L < -180^\circ$ なら、訂正信号は自分自身との干渉によって増強され、閉ループは発振する。制御系のループを閉じるとき安定かどうかを予測

し、また、発振が生じたときは適当な補償要素を挿入して安定化しなければならない。以下に電解制御系の安定性は簡単に予測しうることを示す。

(3.84) 式は、図3.5から明らかなように演算増巾器を表わす μ を前向き要素、電解セルを表わす β をフィードバック要素としてループを閉じたことを意味する。ここで訂正信号は μ と β の直列結合 $\mu\beta$ をまわりつづけるので $\mu\beta$ が一巡伝達関数である。まずボード線図、図3.18上で μ と β^{-1} のゲイン特性曲線の交点を求める。

$$|\mu| = |\beta^{-1}|$$

この交点の周波数では上式より $|\mu\beta| = 1 = G_L$ である。この点での位相差 $\angle G_L = \angle \mu\beta$ を知ればナイキストの条件を知ることができる。それには図中の交差角 α をみればよい。理由は次のとおりである。

一般に2次、1次遅れの、それぞれゲイン衰下率 40 dB/dec 、 20 dB/dec をもつ帯域での位相遅れはそれぞれ 180° 、 90° である。すなわち 10 dB/dec の減衰当り 45° の遅れがあると考えてよい。 $\angle G_L = \angle \mu\beta$ は次式

$$\angle \mu\beta = \angle \mu + \angle \beta$$

与えられるから図3.18の角 α を dB/dec 単位で表わしたとき、その値が 40 dB/dec 以下であればこの周波数における $\angle G_L$ の位相遅れは 180° 以下であることを示す。すなわちループは安定に閉じることができる。逆に 40 dB/dec 以上の時は不安定である。

電解系の1/2次遅れ (-10 dB/dec 、 -45°) の部分が交点にくるような図3.18では上記の交叉角 α を 30 dB/dec で閉じることができ、発振は原理的に生じないことがわかる。

なお、水溶液系の電解制御実験ではしばしば発振を経験する。熔融塩系と異なって溶液抵抗が高いために照合電極・対極の検出・操作遅れ (抵抗×容量) が大きくなり得るし、また、電解回路、電子回路の迷容量による遅れが大きくなり、閉鎖率が 40 dB/dec 以上になり得る。このようなときには交叉角を小さくするため、種々の補償要素を閉回路に挿入して一巡伝達関数を変形する。これに関しては、文献14)でくわしく説明し、種々の可能な補償法を挙げたので参照して頂きたい。

3.3.3 電極過程の伝達関数の測定と、電解制御系における制御帯域の予測・測定¹⁵⁾

(1) 電極過程の伝達関数の実測例

伝達関数の測定法としては電気、機械工学のみならず種々の分野での計測に関連して、多くの方法が提案されている。もし、3.3.2で述べたように電極過程を伝達関数で表現できる

のなら、既存のこれらの測定法を電極系に適用して図3.8、図3.9のようなボード線図を実測できるはずである。ここでは、実測の容易な水溶液系を例にとりて Tl^+ の単純拡散系、Cd-ニトロトリ酢酸(NTA)のカイネティック系、Fe-トリエタノールアミン(TEA)のキャタリティック系の3つの系において実測のボード線図が、予測したものとよい一致を示し、電極過程の伝達関数表現が可能であることを実証する。

用いた電極セルはH型で、対極は水銀プール、参照電極は飽和カロメル電極、指示極は滴下電極(キャピラリ内径 $5 \mu m$ 、滴下時間 $200 s$)である。伝達関数の測定法は白色雑音法¹⁹⁾を用いた。入力白色信号は、10ビットのシフトレジスタを利用して得た1024パルス周期のM系列(Maximum-length linear shift register sequence)擬似ランダム信号(駆動クロックパルス f_0 に対して $f_0/1000 < f < 200f_0/1000$ の、約2ディケードの白色帯域をもつ)を一次遅れ要素を通したのち、可逆系において電位→濃度信号の伝達を線形化しうるよう最大振幅を $\pm 10 mV$ にしたものである。これを、中心電位の近傍に電位制御の条件で印加した。入力電位信号および出力の電解電流信号を1024点にわたりサンプリングし、コンピュータ内で入出力信号の相互相関関数 R_{xy} およびそのフーリエ変換である、相互パワースペクトル S_{xy} (ボード線図に等価)に変換した。すなわち S_{xx} 、 S_{xy} を入力及び入出力の自己、相互パワースペクトル、 R_{xx} を入力信号の自己相関関数とすると、

$$S_{xx}(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xx}(\tau) \exp(-j\omega\tau) d\tau \dots \dots \dots (3.87)$$

$$S_{xy}(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xy}(\tau) \exp(-j\omega\tau) d\tau \dots \dots \dots (3.88)$$

一方、伝達関数 $G(j\omega)$ は次式で支えられる。

$$G(j\omega) = \frac{S_{xy}(j\omega)}{S_{xx}(j\omega)} \dots \dots \dots (3.89)$$

入力信号は白色信号であるからそのパワースペクトルは定数 $S_{xx}(j\omega) = K$ (一定)である。故に

$$G(j\omega) = \frac{1}{K} S_{xy}(j\omega) \dots \dots \dots (3.90)$$

となり $G(j\omega)$ は $S_{xy}(j\omega)$ と同じ形になる。 R_{xy} は入、出力信号 x, y の相互相関関数で、次式で与えられる。

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t+\tau)y(t)dt \quad \dots \dots \dots (3.91)$$

結局、白色雑音を入力した時のクロススペクトルを取得すればこれがボード線図を与える。

(i) 単純拡散の場合 (3.3.2.(2).(i)参照)



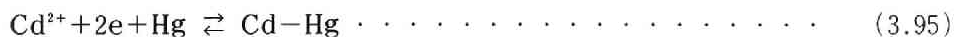
0.1mM~3mMTINO₃-1MKNO₃

中心電位：-0.47V vs. SCE

$$G(s) = \frac{L\{i(t)\}}{L\{C^o - (0.t)\}} = nF\sqrt{D}\sqrt{s} \quad \dots \dots \dots (3.93)$$

理論ボード線図のゲイン特性曲線は10 dB/dec の直線、位相は45° であるが測定技術上一次遅れ (-20 dB/dec, -90°) を通したので実測ボード線図は-10 dB/dec, 45° となる。図3.19は 3 mM 溶液の S_w を、実部、虚部に分けて位相とともにプロットしたものである。図3.20は大きさをプロットものでいずれも理論通りのボード線図が得られている。図3.20で低濃度でスペクトルの実部の勾配の値が下ってくるのは、1 次の微分成分である充電電流の影響が大きくなってくるためである。一方、その影響を受けない虚部は、0.1mMの濃度でも10 dB/dec の勾配を維持している。

(ii) 先行反応が付随する場合 (3.3.2.(2).(iii).①)



1 mM Cd(NO₃)₂ - 10mMNTA(2Na塩) - 1MKNO₃-酢酸バッファ(pH3.71, 4.15)

中心電位：-0.63V vs.SCE

通常 $k_1 \ll k_2$ であり、この平衡は左へ大きくずれており、酢酸緩衝液で pH を一定に保てば $k_f = k_1 [H]$ を常数とみなして擬一次の先行反応系となることはよく知られている。Cd/Cd²⁺ は可逆系であるから小振巾の電位規正電解では信号は界面濃度変化から電解電流へと零次で伝達され、伝達関数は (3.67) 式の逆数となって次式で与えられるはずである。

$$G(s) = \frac{L\{i(t)\}}{L\{C^o - C(0, t)\}} = \frac{nF\sqrt{D}}{k_f T} \left\{ 1 / \left(\frac{1}{\sqrt{s}} + \frac{k_b\sqrt{T}}{k_f\sqrt{Ts+1}} \right) \right\} \dots \quad (3.95)$$

ただし式中 $k_f = k_1[H]$, $k_b = k_2$ である。

理論ボード線図は図3.21中の実線であるが、一次遅れを挿入しているので同図破線が実測される。 Cd^{++} の補給は図の領域Iでは、遊離した Cd^{++} の拡散により、領域IIでは錯体の解離反応によって、領域IIIでは Cd 錯体自身の拡散によって起ることは容易に推定できる。K. R. Bullok, D. E. Smith⁽⁶⁾によれば $pH=3.05$ で $k_1 = 3.5 \times 10^2$, $K = k_1/k_b = 4.9 \times 10^{-2}$, $k_b = 0.7 \times 10^4$ である。すなわち $Kk_1 = 17$ であり、図3.21中の左の折点は2.7Hz 近傍、右の折点は1100Hz 付近に現われるはずである。用いた白色雑音の帯域は、装置の関係上0.15Hz ~

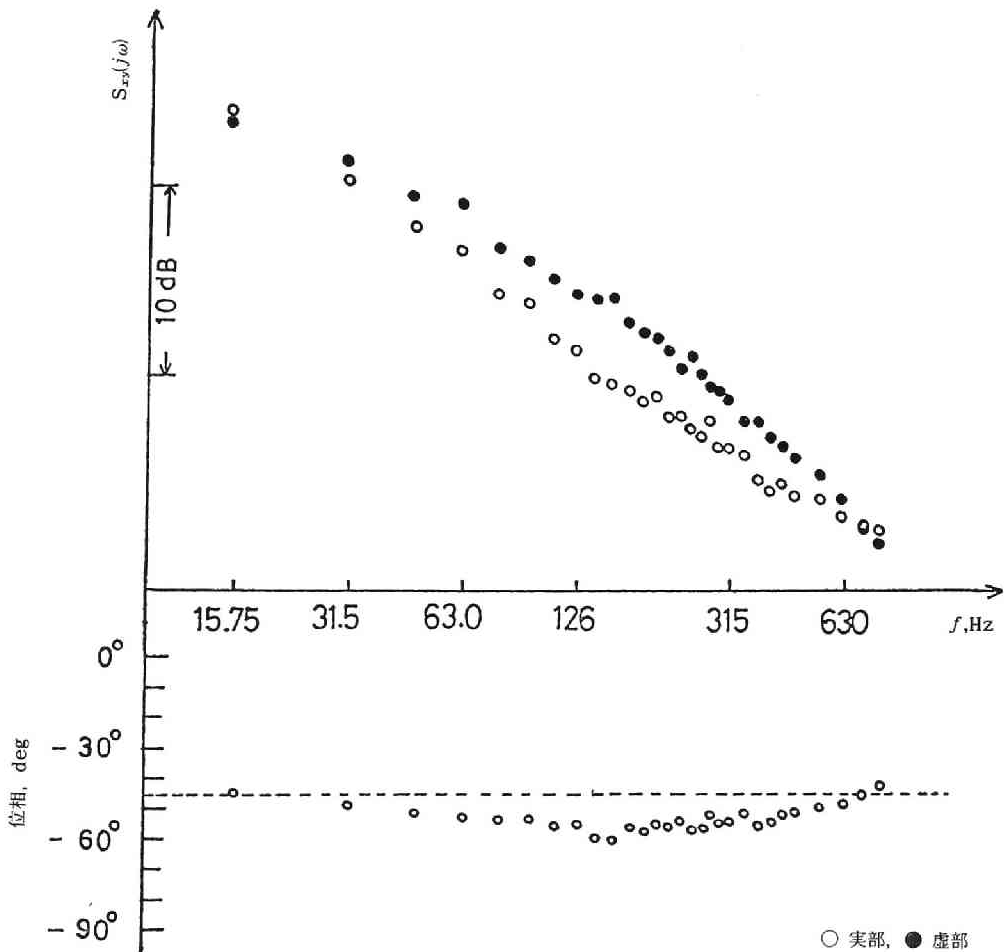
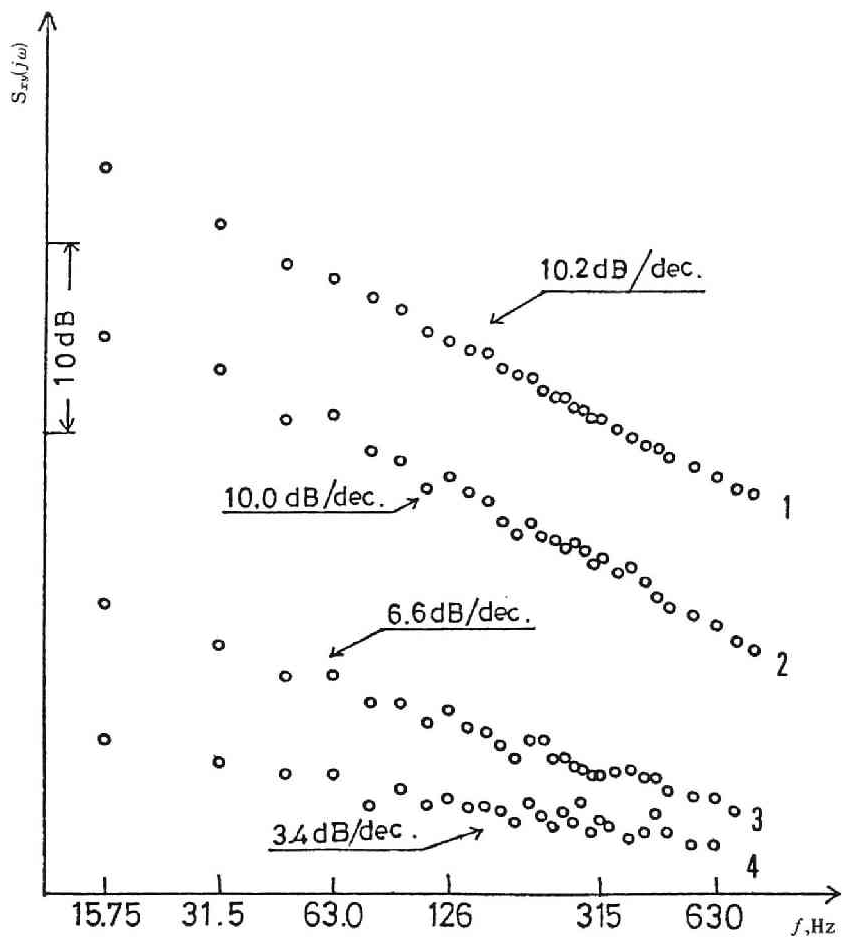


図3.19 3.0mMT1⁺/DME系クロススペクトル



1. 3.0mMTINO, 2. 1.0mMTINO₂
 3. 0.3mMTINO, 4. 0.1mMTINO₂

図3.20 T1⁺/DME系のクロススペクトル

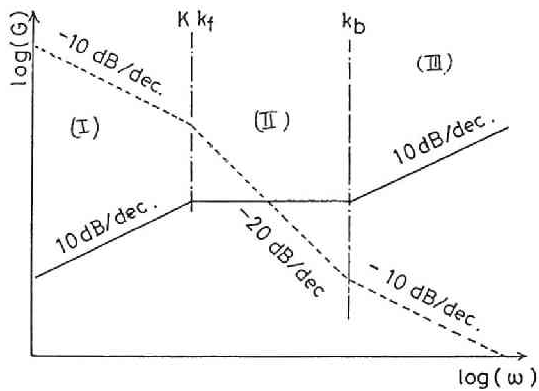
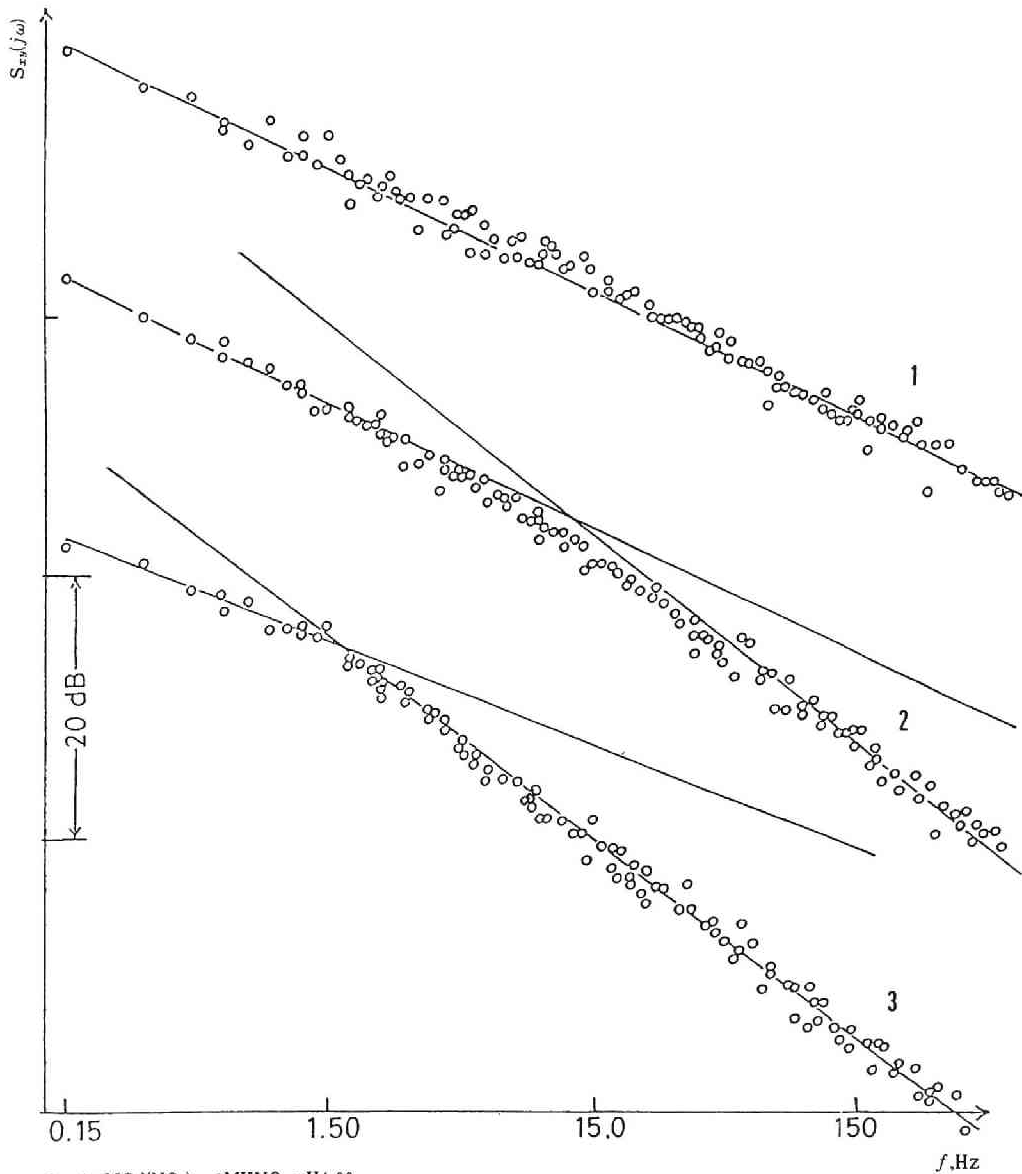


図3.21 カイネティック過程の理論ボード線図

600Hz であるから左側の折点が観測可能である。

pH 3.71 および pH 4.15 の Cd-NTA 系について実測結果を図3.22に示した。図中 1 は NTA を含まない場合で、 -10 dB/dec の直線を示している。先行反応が生じないので単純な拡散パターンを示している。

図中の 2 は NTA を 40mM 加え、pH を 3.71 に、3 は pH を 4.15 にした時のものである。い



1. $1\text{mM Cd}(\text{NO}_3)_2 - 1\text{MKNO}_3, \text{pH} 4.00$
2. $1\text{mM Cd}(\text{NO}_3)_2 - 40\text{mM NTA} - 1\text{MKNO}_3, \text{pH} 3.71$
3. $1\text{mM Cd}(\text{NO}_3)_2 - 40\text{mM NTA} - 1\text{MKNO}_3, \text{pH} 4.15$

図3.22 Cd(NTA)系のクロススペクトル

ずれも -10 dB/dec から -20 dB/dec への勾配の変化による析点が認められ、pH の増加 (Kk_r が減少する) とともに予測通り析点は低周波数側 (左側) へ移動している。

(iii) 後続化学反応が付随する場合 (3.3.2.(2)(iii)②)。



1mMFe(NO₃)₃ - 20mMTEA - 1MNaOH - 130mM, 400mMNH₂OH

中心電位: -1.05 V vs. SCE

この系は後続化学反応系としてよく知られ、もし NH₂OH が Fe(TEA)⁻ に比べて大過剰に存在する時は速度定数は $k[\text{NH}_2\text{OH}] = k_r$ と考えることができ擬一次反応とみなせる。Fe の還元は可逆であるから、電位から電流への伝達関数は (3.72) 式の逆数で与えられる。

$$G(s) = \frac{L\{i(t)\}}{L\{C^o - C(0,t)\}} = nF\sqrt{D}\sqrt{s + \frac{1}{T}} \quad \dots \quad (3.95)$$

ここで $T = 1/k_r$ である。ボード線図は図3.23となり、一次遅れを通して実測されるものは図中の破線で示したようなものになる。酸化種の補給は領域(I)では後続化学反応によって、(II)では拡散によって行なわれる。

D. S. Polcyn, I. Shain ら¹⁷⁾によると $[\text{NH}_2\text{OH}]$ が130mMの時 $k_r = 25.2$ であるといわれ、析点は4Hz 付近に現われることになる。

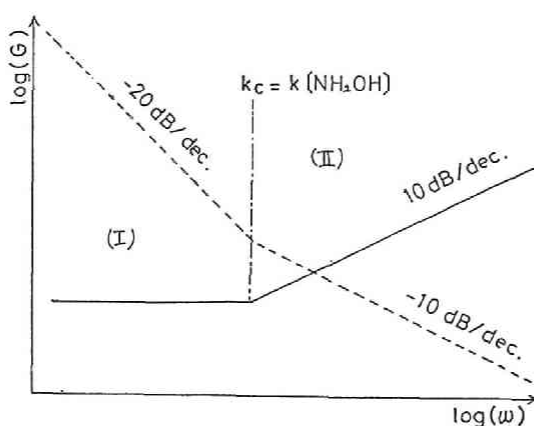
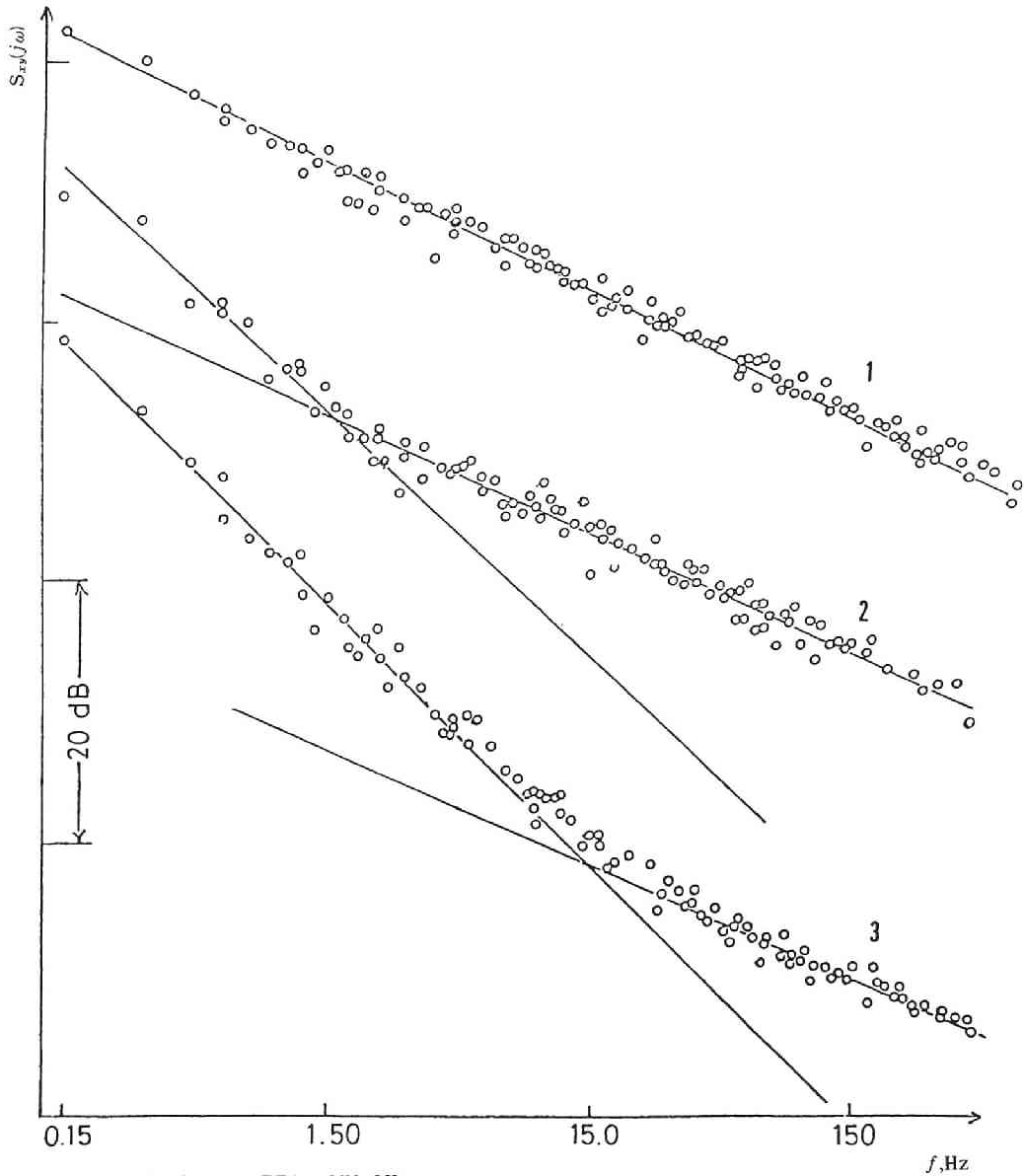


図3.23 キタリティック過程の理論ボード線図

実測ボード線図を図3.24に示す。1は NH_2OH を加えない場合で典型的な拡散パターンを示し、2では $[\text{NH}_2\text{OH}]$ が130mM、3では400mMである。予想どおり -20 dB/dec の化学反応パターンから 10 dB/dec の拡散パターンへの移行の析点が認められ、また $[\text{NH}_2\text{OH}]$ が大きくなると予想通りこの析点は右側へ移行している。



1. 1mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20mMTEA-1MNaOH
2. 1mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20mMTEA-130mM NH_2OH
3. 1mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20mMTEA-400mM NH_2OH

図3.24 $\text{Fe}(\text{TEA})\text{NH}_2\text{OH}$ 系のクロススペクトル

(2) 電解制御系における制御帯域の予測と測定結果

図3.18中の β は450°Cにおいて熔融塩系の物性値に基づいて20mMの復極剤濃度に対して予測した電解セルのボード線図である。セルの通過帯域は R_w が100Ωで1k(rad/s), 1kΩではわずか1(rad/s)である。今, 制御によってこの帯域を10kHzにするため制御帯域の析点周波数がこれより1dec高い100kHz ($\approx 10^5$ (rad/s)) となるよう設計する。

このため3.3.2(5)で示したように図3.18ではフィルブリック社 p45AU 演算増巾器 (オープンゲイン95~100 dB, 交叉周波数が100MHz) を選定している。前節で述べた手法に従って p45AU のゲイン特性曲線 G_{oa} を書き込み, ついで電解セルのゲイン特性を差し引いてループゲイン G_L を得る。0 db との交点が制御帯域であり 10^6 rad/s に設定されている。交叉率は30 dB/dec であり安定に動作するはずであり, 実事, 制御系は安定であった。

20mMAgCl-LiCl-KCl系(450°C)において0.4mm²の白金指示極を用い測定したボード線図を図3.25に示した。用いたオツシレータの発振波数は10MHzまでである。

同図にみられるように, 10^6 Hz で約 5° の位相おくれがみられるがゲイン特性曲線はほぼ 10^6 Hz までフラットであり, 予想値との大差は認められない。

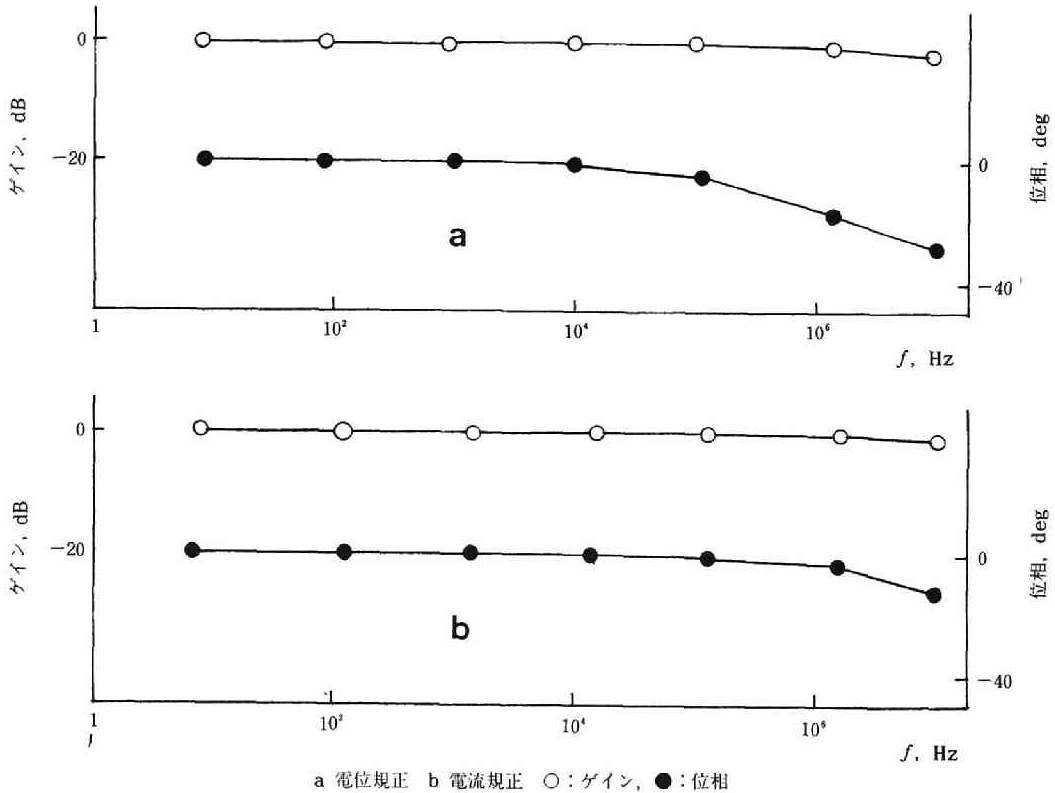


図3.25 Ag⁺(LiCl-KCl)系の電解制御の周波数応答

3.4 文 献

- 1) M. Steinberg, N. H. Nachtrieb : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3558(1950)
- 2) R. J. Heus, J. J. Egan : *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 824(1960)
- 3) E. D. Black, T. DeVries : *Anal. Chem.*, **27**, 906(1954)
- 4) D. L. Maricle, D. N. Hume : *Anal. Chem.*, **33**, 1188(1961)
- 5) H. A. Laitinen, C. H. Liu, W. S. Feraganson : *Anal. Chem.*, **30**, 1266(1958)
- 6) Yu, K. Delimersky, I. D. Panchenko : *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 3061(1960)
- 7) S. N. Flengas : *J. Chem. Soc.*, 534(1956)
- 8) 西. 端野, 一瀬 : 京大工研彙報, **24**, 28(1963)
- 9) 西, 一瀬 : 京大工研彙報, **19**, 26(1961)
- 10) 一瀬, 永柳, 小島 : *J Electroanal. Chem.*, **49**, 187(1974), **70**, 245(1976)
- 11) 西, 一瀬 : 電気化学, **32**, 155(1964)
西, 一瀬 : 京大工研彙報, **24**, 30, 31(1963)
- 12) G. L. Booman, W. B. Holbrook : *Anal. Chem.*, **35**, 1793(1963)
D. Garreau, J. M. Saveant : *J Electroanal. Chem.*, **50**, 1(1974)
- 13) 一瀬, 小島 : 溶解塩, **11**, 159, 298(1968)
- 14) 一瀬, 小島 : 電気化学, **37**, 15, 93, 157(1969)
- 15) 一瀬, 永柳, 小島 : *J Electroanal. Chem.*, **33**, 253(1971)
八嶋, 一瀬, 小島 : *Rev. Polarogr.*, **21**, 15(1975)
- 16) K. R. Bullock, D. E. Smith : *Anal. Chem.*, **46**, 1069(1974)
- 17) D. S. Polcyn, I. Shain : *Anal. Chem.*, **38**, 376(1966)
- 18) 一瀬, 山岸, 小島 : *J Electroanal. Chem.*, **94**, 187(1978), **106**, 35(1980), **108**, 213(1980), **132**, 85(1982), **147**, 97(1983), **113**, 41(1980)
- 19) たとえば G.A.Bekey, W.J.karplus : "Hybrid Computation", J.wiley, N.Y. (1971)

第4章

熔融塩ボルタンメトリーの定量機能に関する研究

4.1 はじめに

ポーラログラフィ、ボルタンメトリーは、定量分析と定性分析を、分極曲線より得られる2つのパラメータによって同時に行なうという、他の電気分析法にない特長をもっている。特にその定量分析の機能は定性分析のそれに比べて信頼性も高く、この方法の基本的な機能とみなされている。定量分析の基礎となっている溶液内の拡散現象が、均一化過程であって、安定性・再現性に富んでいるからである。従って、なによりもまず熔融状態のままでの定量情報の取得手段として有用であると考えられ、その定量機能についての研究は極めて重要である。

本章の目的は、静置微小固体指示極を用いた高速単掃引法を熔融塩系におけるいわば標準的な定量法とするため、この方法において物質移動に影響を与える種々の要因をできるだけ定量的に明らかにしようとする点にある。

さて、固体分極指示極を用いて定量分析を行なおうとする場合、高速単掃引法によって安定な拡散を実現したとしても(3.2.2参照)なお、一つの問題が残る。復極中の析出金属の活量変化を一義的に規正できないという問題である。

可逆な金属還元を例にとりてこれを説明しよう。指示電極電位は電極界面の還元体、酸化体の活量比で決る。もし分極指示極が水銀であれば、水銀表面上での還元体である析出金属の活量は水銀内での析出金属の拡散によって決まり、その値は界面での濃度勾配すなわち電流に比例する。また酸化体の電極界面での活量も溶液内での拡散によって決まり、電流値と限界電流値の差に比例する。従って電流の関数としての両活量をネルンスト式に代入すれば、Heyrovsky-Ilkovic型の電位-電流関係曲線が一義的に得られ、曲線に対して半波電位・波高という定性・定量パラメータが一義的に定まる。

ところが、分極指示極が固体であれば、まず酸化体の界面濃度については、これが溶液内拡散で決まる点で、水銀電極の場合と同じであって問題は生じないが一方、還元体の析出金属の活量は、種々の金属が、種々の指示極素地金属表面上に析出するため、その組合せや析出量によって、析出金属、素地金属間での複雑な界面固相反応(合金生成、結晶析出など)の平衡論、速度論的様相が異なり、拡散によって定まる水銀極の場合のように、一義的にそ

の値を設定することができない。特に、高速単掃引法では、分極終了後も指示極の素地金属が析出金属で全面的に覆われることがなく、単純に析出金属の活量を一定と置くこともできない。この結果、5章にみられるように観測されるボルタモグラムは析出金属活量の複雑な変化に応じて複雑な形状を示し、ボルタモグラムから得られる定性・定量両パラメータはともに、注意深く設定した特定の条件以外ではその本来の役割を期待しがたいものとなる。すなわち、固体電極における定量機能の研究は決して単純なものでない。特に電位規正法では界面での酸化・還元両態の活量比を電位を通じて変化させることによって、直接的に溶液内拡散を馳動するため、この影響を大きく受ける。この問題は5章で取り上げる。

幸いなことに単掃引法の一つであるクロノポテンシオメトリーで得られる定量パラメータ、遷移時間、は次節で述べるように析出金属の活量変化の影響を受けにくく、溶液内の物質移動の様子のみを独立に反映している。

本章では、単掃引型電解によって図2.5dに示した形の固体指示極近傍で生じる拡散の様子を遷移時間定数を指標にして詳細に調べた。

拡散に関する本章での実験結果は、5章で導入する相当分極状態の考えを用いて他の異なった電極形式のボルタンメトリーに定量的に拡張することができる。

以下、まずクロノポテンシオメトリーにおける拡散の境界値問題を無次元化して分極速度なる量を導入した(4.2)。そして拡散の様子を調べるには、遷移時間定数を分極速度を実験変数として測定するのがよいことを示した。また、熔融塩系での拡散の安定性を調べるため、遷移時間定数の再現性を測定し、これに影響を与える、電極溶封ガラス材質、測定ごとの分極の回復とかくはん、および電極前処理について適正な条件を明らかにした(4.3)。ついで、分極速度を広い範囲にわたって変化させて遷移時間定数の変化の様子を測定し、これに影響を与える自然対流、指示極エッジ、残余電流、電極直径、二重層充電電流、電極表面アラサなどの因子が分極速度をかえるとどのように生成し消滅するかを解析し、これらの影響を分極速度の関数として定量的に表現する式を導くとともに線型拡散(遷移時間定数が分極速度によらず一定)を生じさせる分極速度の範囲を明らかにした(4.4)。

4.2 高速単掃引ボルタンメトリーにおける物質移動の測定¹⁾

固体指示極高速単掃引ボルタンメトリーの定量機能の基礎的研究のため本章で採用した方法を述べる。

4.2.1 クロノポテンシオメトリーの境界値問題の無次元化

クロノポテンシオメトリーは、一定の電流で電解しつつ、その間の時間 (chrono) —電位測定 (potentiometry) を行う方法としてデラヘイによって名付けられた電流規正の単掃引型ボルタンメトリーである。その拡散に関する基本理論はよく知られている。ここでは、本章での測定データの整理や、本章における成果を他の電解形式に援用する際に重要な役割を果す基本理論の無次元化と分極速度なる量の導入を行う。

濃度 C^0 なる金属イオン M^{n+} がクロノポテンシオメトリーの条件、すなわち一定電流 $I_0(A)$ により、指示電極上で金属 M に電解還元されるとする。電極からの垂直距離を x 、電解開始からの時間を t とする。いま M^{n+} の電極面上への物質移動は線型拡散と仮定すると、溶液中の復極剤の濃度は x と t のみの関数 $C(x, t)$ となり、よく知られているように Fick の拡散の法則により与えられる。すなわち電解前は溶液に濃度分布がないとする単掃引型の (4.1) 式で示される初期条件およびクロノポテンシオメトリーの電解条件、すなわち界面の流束一定を示す (4.2) 式の境界条件の下で偏微分方程式 (4.4) 式の解として与えられる。

$$\text{初期条件} \quad C(x, 0) = C^0 \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

$$\text{境界条件} \quad \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I_0}{AnFD} \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

$$[C(x, t)]_{x=\infty} = C^0 \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

$$\text{Fickの第2則} \quad \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ここで A は電極面積、 D は拡散定数、 n は電子数、 F はファラデー定数である。(4.1)、(4.2) 式を用いて (4.4) 式を解くと次式が得られる。

$$C(x, t) = C^0 - \lambda\sqrt{D} \left\{ 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{\sqrt{D}} \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \quad \dots\dots (4.5)$$

ここで $\lambda = I_0/nFAD$ である。

界面濃度が 0 になるのに要する時間、即ち遷移時間 τ を求めるため $C(0, \tau) = 0$ とおいて上式を解くと τ に関してよく知られている定量の基礎式 (Sand の式) が得られる。

$$\tau^{1/2} = \frac{C^0 \pi^{1/2} n F D^{1/2} A}{2 I_0} \dots\dots\dots (4.6)$$

すなわち、 $\tau^{1/2}$ は濃度に比例する。 τ を測定するためには、適当な I_0 を選ぶ必要があるが、上式で I_0 と $\tau^{1/2}$ は逆比例の関係にあり、 I_0 を大にすると τ は小に、または I_0 を小にすると τ は大となる。ここで実測できる量のみよりなる $\frac{I_0 \tau^{1/2}}{A C^0}$ は定量分析の比例常数に相当して遷移時間定数 K_τ とよばれる。

$$K_\tau = \tau^{1/2} I_0 / A C^0 \dots\dots\dots (4.7)$$

K_τ の内容は線型拡散の場合にかぎっていえば (4.6) 式から (4.8) 式で与えられる。

$$K_\tau = \frac{\tau^{1/2} I_0}{A C^0} = \frac{1}{2} \pi^{1/2} n F D^{1/2} \dots\dots\dots (4.8)$$

線型拡散では K_τ は、電流値 I_0 、遷移時間 τ 、濃度 C_0 に無関係に復極剤に特有の拡散定数のみで決る値となる。逆に実測 K_τ が、これらの測定条件をかえても一定値を保つならば、線型拡散が生じていると考えられる。

さて本章では次の変数変換により無次元化濃度 q 、無次元化時間 ρ 、無次元化距離 S を定義してクロノポテンシオメトリーの上述の基本理論の無次元化をはかる。

$$q = C(x, t) / C^0 \dots\dots\dots (4.9)$$

$$S = \sqrt{P/D} x \dots\dots\dots (4.10)$$

$$\rho = P t \dots\dots\dots (4.11)$$

但し P は境界条件を無次元化するために本論文で導入した量でここでは仮りに分極速度と呼び次式で与えられる。

$$P = \frac{1}{n^2 F^2 D} \left(\frac{i_0}{C^0} \right)^2 \quad (\text{分極速度}) \dots\dots\dots (4.12)$$

但し i_0 は I_0/A で電流密度である。

このようにおくと (4.1) 式、(4.2) 式の条件式は無次元化され、(4.13, 4.14, 15) 式となる。

$$\text{初期条件} \quad q(0, S) = 1 \dots\dots\dots (4.13)$$

境界条件 $\left(\frac{\partial q}{\partial S}\right)_{s=0} = 1$ (4.14)

$q(0, \infty) = 1$ (4.15)

拡散方程式 (4.7) 式も次の様にして無次元化される。

いま (4.9) 式, (4.11) 式を (4.4) 式の微分方程式の左辺に代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial \rho} P &= D \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \\ \frac{\partial q}{\partial \rho} &= \frac{D}{P} \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \frac{D}{P} \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial C}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \frac{\partial S}{\partial x} \\ &= \frac{D}{P} \frac{\partial^2 q}{\partial S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 \end{aligned}$$

しかるに (4.10) 式より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 &= \left(\sqrt{\frac{P}{D}} \right)^2 \\ \therefore \frac{\partial q}{\partial \rho} &= \frac{\partial^2 q}{\partial S^2} \cdot \frac{D}{P} \left(\sqrt{\frac{P}{D}} \right)^2 = \frac{\partial^2 q}{\partial S^2} \end{aligned}$$

すなわち無次元化された拡散方程式 (4.16) 式を得る。

$$\frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{\partial^2 q}{\partial S^2} \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

つぎに, 解として界面濃度 $q(0, \rho)$ を求めよう。まず (4.13), (4.14) 式の条件で (4.16) 式を解くと (4.5) 式に相当して次式が得られる。

$$q(S, \rho) = 1 - \left\{ 2\sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \exp\left(-\frac{S^2}{4\rho}\right) - \text{Serfc}\left(\frac{S}{2\sqrt{\rho}}\right) \right\} \quad \dots\dots\dots (4.17)$$

したがって界面濃度は, 上式で $S = 0$ とおいて

$$q(0, \rho) = \left(1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \rho^{1/2} \right) \quad \dots\dots\dots (4.18)$$

となる。

界面濃度が零になるまでに要する時間，すなわち無次元化遷移時間を ρ_τ とすると，(4.18) 式において $q(0, \rho_\tau) = 0$ とおいて ρ について解き $\pi/4$ を得る。

$$\rho_\tau = \frac{\pi}{4} \dots\dots\dots (4.19)$$

(4.18) 式はしたがって次式のように表わされる。

$$q(0, \rho) = 1 - \sqrt{\frac{\rho}{\rho_\tau}} \dots\dots\dots (4.20)$$

(4.16) 式を (4.13), (4.14) 式の条件の下でアナログコンピュータで解くと (5章参照)，時間 ρ をパラメータにし，無次元化距離 S を変数とする，無次元化濃度分布図を図4.1のよう
に得ることができる。曲線上のパラメータはこれに $\pi/(4 \times 30)$ を乗じると無次元化時間となる。

次に，固体電極における可逆析出の場合のクロノポテンシオグラム，電位 E —時間 t 曲線を無次元の形で求めておこう。この場合はつぎのネルンスト式が成立する。式中の $C(0, t)$ または $q(0, \rho)$ は (4.5) または (4.18) 式で与えられる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(0, t)}{a(t)} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{qC^0}{a(\rho)} \dots\dots\dots (4.21)$$

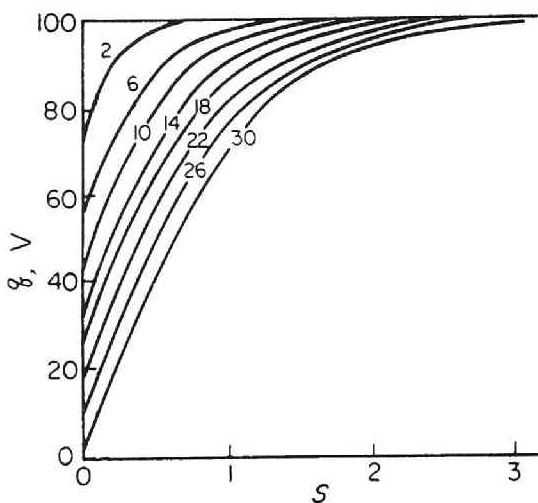


図4.1 クロノポテンシオメトリーにおける濃度分布図

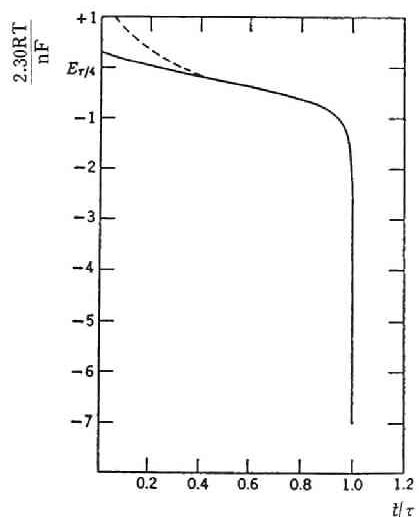


図4.2 理論クロノポテンシオグラム

ここで E^0 は金属 M の標準単極電位, a は析出金属の活量である。

さてボルタモグラムを記録中の指示極上に析出する金属の活量変化 $a(t)$ は, 電極素地や析出金属の種類, 定電流値 i_0 や析出量, 金属結晶成長過電圧, 経過時間などに一般に依存し, すでに述べたように固体電極における定性, 定量分析を困難にする原因 (5章で解析) となるが, ここでは, いわゆる Kolthoff-Lingane の仮定すなわち, 金属の析出がはじまるや表面は析出金属で覆われ, $a(t)$ は 1 になり, 以後は変化しないとする仮定を用いる。したがって (4.21) 式は,

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0 q(0, S) \\
 &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0 \left(1 - \sqrt{\frac{\rho}{\rho_r}} \right) \dots\dots\dots (4.22)
 \end{aligned}$$

となる。

上式の無次元化波形を図示したものが図4.2である。図中の点線で示した曲線は, Kolthoff-Lingane の仮定が成立せず, 活量に変化する場合の模式的なクロノポテンシオグラムを示す。

4.2.2 遷移時間と物質移動

溶液内物質移動のみを反映する量として, 本章で遷移時間を選んだ理由は溶液内過程が拡散のみの場合はその値を与える (4.6) 式が溶液内の拡散を表わす (4.1~4.4) 式のみから導出されることに基づいている。すなわち一定流束で電解したとき, 界面濃度が初期値から濃度零に到達する時間 (定量パラメータ) は, 活量変化や非可逆性などによる途中の経過如何にかかわらず, 一義的に (4.6) 式で与えられる。これに反して, 次章で定性機能を解析するために採用した高速単掃引法である Randles 型ボルタンメトリーなど, 電位規正法では境界条件 (4.21) 式の E を時間の関数として規正することによって界面での $C(0, t)/a(t)$ を変化させて拡散を馳動する。このため, 5.3.3, 5.4.2で示すように, たとえ定量特性であるピーク電流であっても, 物質移動以外に, 析出金属の活量の変化の様子や過電圧の影響など, 電極表面特性の影響を著しく受けることになり, 物質移動のみの様子を一義的に反映した量とみることができないのである。ただし, 遷移時間も電極の表面の特性に全く無縁ではない。遷移状態の到達は, 図4.2に示すように電位の急変により検知されるが電極特性の影響は, 図中の点線で示すように波形に影響を与え, 点線の占める割合が大きくなれば遷移時間を求めるための作図の結果に一定の影響を与え得る。しかし Randles 型ボルタンメトリー

など、ピーク電流値が直接に影響を受ける場合に比べると、この影響ははるかに小さく、また4.3.4 (3) に述べる方法で避けることができる。

4.2.3 分極速度を変数とする遷移時間定数の測定

境界条件を無次元化するため(4.12)式で導入した分極速度 P なる量は本論文の4, 5章を通じて実験上、もっとも重要な基本変数として用いていく。一般にボルタンメトリーにおける種々の電解型式の差は、拡散方程式を解く際の境界条件の差によって与えられるが、 P に相当する量は5章の(5.8)式でみられるように、他の電解形式においても境界条件の無次元化にあたって(4.10), (4.11)式と同じ形式で導入することができるのである。そしてこの P を基本的な実験変数として測定を進めると、一つの電解形式内において、また異なった電解形式相互間にも多くの現象について次に示すように、束一性が期待できる。

クロノポテンシオメトリーにおいては、 P なる量は I_0 と C^0 、および電極面積 A 、すなわち実験条件によって与えられる。(4.10)式、(4.11)式の変換式が示すように、 P が大なるほど、実時間 t と実距離 x は縮小する。換言すれば、遷移時間はより短くなり、拡散層はよりうすくなる(その際の両者の定量的な関係は(4.10), (4.11)式および図4.1が示す)。すなわち P を大にすることは分極を早く行った事に相当する。このための P をここでは、分極速度と呼ぶわけである。たとえ I_0 や C^0 が異なってもその比で決まる P が同一、即ち分極速度が同じ条件で行われた二つの実験は、無次元化距離 S と無次元化時間 ρ に対して、(4.10), (4.11)式において等しい換算係数をもつわけで、したがって両実験では遷移時間が等しくなるとともに、生じた、実時間 t 、実距離 x で示された濃度分布も原理的には同等となる。

この結果、対流やエッジ、表面アラサなどの拡散におよぼす影響も、個々の I_0 や C^0 の値には無関係に、 P によってのみ束一的に定まってくるのが期待されうる。

一方、(4.7)式で示されるように遷移時間定数 K_T は、半無限拡散の場合には上述の分極速度に無関係に一定値を保つ性質がある(定量法としてのSandの基礎式)。そこで本章では、 P に相当する $(i_0/C^0)^2$ を主実験変数として変化させて横軸とし、(4.7)式で与えられる K_T を実測して縦軸とするという形でデータを整理し、 K_T の、一定値よりのズレを解析することにより、定量の基礎となる半無限拡散に影響を与える諸因子、すなわち、対流、表面アラサ、電極周辺部(エッジ)、二重層充電、残余電流などの影響を分極速度 P を自変数とする関数の形で定量的に式で表現することを試みた。

分極速度を横軸としたこれら諸因子の生成、消滅のパターンは、5章で述べる相当分極状

態の考えに従って P を共通尺度としてそのまま他の電解形式のボルタンメトリーにも適用できるのである。この考え方が本章の特長となっている。

なお、本実験を行った時点で溶融塩クロノポテンシオメトリーの研究例は、H. A. Laitinen らによる報告²⁾のみであり、現在においてはすでに広く利用されるにいたっているが¹⁰⁻¹⁴⁾、本章のように他形式のボルタンメトリーへの拡張も考えつつ、かつ分極速度を広くかえて、溶融塩という場において定量に影響を与える因子を包括的かつ定量的に解析した例はない。

本節の結果をまとめると、溶融塩ボルタンメトリーにおける物質移動のみを独立にとり上げて研究する方法について検討し、

① まず溶融塩ボルタンメトリーにおいて固体指示電極を用いる場合は、熱対流をさけ、電析物による電極の変形をさけるために、静置指示極による高速単掃引法のボルタンメトリーが適していることを明らかにした(3.2.2参照)。

② 高速単掃引法の定量機能に影響を与える因子を観測する方法として、物質移動のみを、他の効果から分離して反映しているクロノポテンシオメトリーの遷移時間の測定が適していることを示した。

③ クロノポテンシオメトリーの基本理論を無次元化し、他の電解形式のボルタンメトリーと共通の形で定義できる分極速度なる量を導いた(5章参照)。

④ 本章における実験データの整理法である、分極速度を変えて遷移時間定数を測定する方法を説明した。各分極速度領域で束一的にあらわれることが予想される遷移時間定数の一定値よりのズレの要因を解析することにより、どのような分極速度の領域ではどのような因子が半無限線型拡散を基準とする定量機能に影響を与えるかを定量的に明らかにするためである。このようにして得られたクロノポテンシオメトリーにおける分極速度に対する諸因子の生起、消滅の、分極速度を軸とするスペクトル的なパターンは、5章で述べる相当分極状態の理論により、分極速度を共通尺度としてそのまま他の電解形式に拡張することができる。

4.3 実験操作、遷移時間の再現性

4.3.1 はじめに

まず溶融塩系における物質移動そのものの再現性を明らかにする目的で、クロノポテンシオメトリーの遷移時間の再現性を測定する(4.3.3)。また、この測定の過程で明らかになった再現性を得るために必要な実験操作法を述べる(4.3.4, 4.3.5, 4.3.6)。これらの方法は高速単掃引法に属する他の電解形式のボルタンメトリーにおいても、物質移動の再現性を維

持するために採用する必要がある。

4.3.2 クロノポテンシオメトリーの測定操作

(1) 電極

本章では、クロノポテンシオグラムの遷移時間値のみを測定し、その電位特性の精密な測定は行なわない。したがって照合電極は使用せず、2極方式により25mm×35mmの白金板対極と白金指示極のみを用いた。同様の理由で指示極金属材の効果は測定対象としなかった。すなわちタングステンやモリブデンに比べて再現性の良い残余遷移時間を与える白金極のみを用いた。なお対極に白金を用いたのは、測定後に白金指示極をそれと短絡して、指示極を電位的に再生させるためである。固体指示電極の形状は、すでに述べたように図2.5のdに示した、成形ならびに再生を高い精度でしかも容易に行なうことのできる埋め込み微小円板である。製作法の詳細は2.3.2で述べたとおりで、0.1, 0.2, 0.4, 0.8mmφでそれぞれ30mm長の表面にキズのない白金線を、熱起電力を避けるため白金リード線(0.4mmφ)に点溶接し、ガラスに溶封したのち、先端を直角に240, 600, 1000, 1500, 2000番の乾式エメリーを用いて逐次的に研磨して鏡面とした。顕微鏡で表面に疵のないことを確かめ、また視野内の校正ずみのスケールを用いて3方向に直径を測定しこれを平均して電極直径を求めた。有効長の30mmを研磨しつくすまで使用できた。

(2) 溶液の調成

LiCl-KCl浴は2章で述べた方法で調整し、450°Cでアルゴン雰囲気下で用いた。真空乾燥した市販の無水塩化物を用いて約2mMから160mMに至るCd^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}, Tl^I, Zn^{II}, Cr^{III}, Ag^Iの溶液を調整した。溶質の添加による溶液の密度変化は無視した。

(3) 測定回路

3章で示した測定装置をクロノポテンシオグラフのモードにセットし、かつ2極法で測定するため照合電極と対極用の端子を短絡して用いた。電解開始のスタートボタンを押し、これと連動させたカメラで、ブラウン管上の波形を35mmX線用フィルム上に撮影し、現像後原像の2倍に拡大投影してデラheyの作図法により遷移時間を求めた。

(4) 測定手順

小型の白金ルツボに入れて秤量した復極剤をルツボごと浴に投入し、対極を用いてよく攪拌した。ついで指示極を電解槽に挿入し、溶封部の破損、電極面での気泡の発生をさけるため、あらかじめ浴上約0.5cmの位置に3分程保持して温度平衡に達せしめたのち浴に漬けた。

浴の脱水が満足に行なわれている場合は、電極の白金面は浴になじまず電氣的導通がとれない。導通をとるために測定器を電圧掃引モードに切り換え、電極をよく振りつつあるいは

必要なら、電解槽を真空に引きつつ、 $-2.5\text{V} \sim -4\text{V}$ （対極）位まで 0.5V/s の速度で1～2回掃引を行った。導通はブラウン管上の輝点に電気炉よりの60サイクルの誘導ノイズがなくなることで知った。導通を得るため上記の電位範囲以上に、正または負の分極を行なうと電極の溶出やアルカリ金属析出により溶封部の浸触をまねき、電極ごとの遷移時間の再現性を下げるので避けなければならない。同様の理由でクロノポテンシオグラムの記録の際は、3章で述べた自動電流遮断リレーを用いて指示極の電位が溶媒の電解電位に達する前に定電流を遮断することが望ましい。測定の前には4.3.4で述べる前処理を指示極にほどこし、測定後は必ず白金極と短絡して析出物を溶出した。これらの操作によって生じる電極近傍の濃度分布は4.3.4で述べる方法で除去した。研磨後最初に使用した場合や、定電流値を変更した場合は、3～4回分極を行って遷移時間が定常値になってから記録した。定電流値を変更する場合は、析出量の少ない高電流値から析出量の大きい低電流値の方向に変更した。また、50回測定するごとに指示極をいったん浴から取り出し、エメリーの1500番、2000番のみを用いて研磨し直した。

4.3.3 クロノポテンシオグラムの測定結果および遷移時間の再現性

(1) クロノポテンシオグラム

図4.3にバックグラウンドをまた、図4.4に種々の条件でとられたクロノポテンシオグラムの測定例を示した。図4.4中 a は Cd^{II} 、b は Ni^{II} 、c は Cr^{III} 、d は Ag^{I} の復極波である。図4.3のバックグラウンドにおいて最終的に指示極が一定電圧を示しているのは溶媒の電解が起っているためで、その電圧以前のバックグラウンドは低く、浴がよく精製されていることを示す。図4.4中、a と b はそれぞれ金属析出が液状で起る場合と固状で起る場合を示すが、いずれも明瞭な波形を示し容易に遷移時間を求めることができた。また c は CrCl_3 の2段還元の場合で、第1波はレドックス系のクロノポテンシオグラムを示す。第2波に示されるいわゆる under potential は白金電極上での Cr 金属の析出に過電圧があることを示している。

図中の a、b について波形解折 ($E-\tau$ プロット) を行うと両方ともほぼ同じ直線を示して

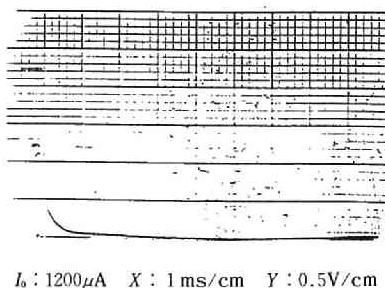
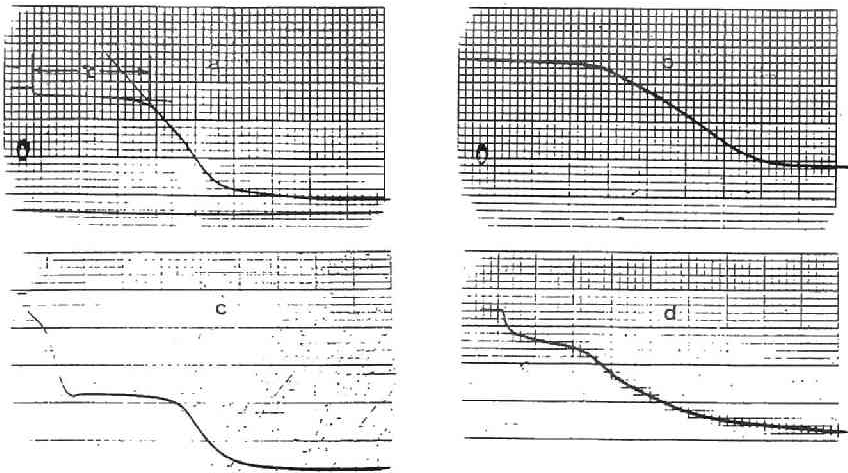


図4.3 バックグラウンド



a, CdCl ₂	C°: 111mM	I ₀ : 90μA	X: 5 ms/cm (112)
b, NiCl ₂	C°: 86.8mM	I ₀ : 90μA	X: 0.1ms/cm (126)
c, CrCl ₃	C°: 96.5mM	I ₀ : 380μA	X: 10ms/cm (82)
d, AgCl	C°: 19.2mM	I ₀ : 130μA	X: 5 ms/cm (36)

図4.4 種々の条件でのクロノポテンシオグラム

$n = 2$ が得られた。a, b の観測は低い分極速度で行われたため、(3.3) 式により、全析出量は多くなり、従って復極波の比較的初期に指示電極の表面は析出金属でおおわれ、かつ高温であるため、以後は可逆的に還元が進行し、Kolthoff-Ligane 型に近い復極が生じていると考えられる。析出過程の解析は本章の目的とする所でなく、次章に詳細を述べるのでこれ以上波形解析には立ち入らない。

(2) 遷移時間の再現性

遷移時間の測定値の再現性を上げるためには、電極溶封ガラスの材質など、以下、4.3.4 に述べるような、実験操作上の種々の点に注意を払う必要がある。これらの注意を払って測定した値は、また次節以下で述べるように用いた分極速度にも依存する。本節ではほぼ中間的な分極速度で測定した場合の再現性を示した。

表4.1は、BM ガラス（日本電気ガラス製のモリブデン溶封用ガラス）に0.4mm ϕ の白金線を溶封した指示極を用い、450°C において、NiCl₂ (86.8mM) 溶液の380 μ A の定電流電解における連続測定の場合の遷移時間及び、これより計算した遷移時間定数 K_t の再現性を示す。測定回数この範囲では電極は劣化することなく、遷移時間定数に対して1.4%程の測定精度を与えた。

また、液体金属として析出する CdCl₂ (58.2mM) 溶液において上と同様の電解条件において測定した結果を表4.2に示す。このほか液状で析出する PbCl₂, TlCl, 固状で析出する

表4.1 遷移時間定数の再現性 (NiCl₂)

	遷移時間 τ , ms	遷移時間定数 K_{τ}
1	16.8	436
2	16.3	430
3	17.1	440
4	16.8	436
5	16.2	426
6	17.2	440
7	16.5	430
8	16.4	430
9	17.3	443

平均 434±6 (±1.4%)

表4.2 遷移時間定数の再現性 (CdCl₂)

	遷移時間 τ , ms	遷移時間定数 K_{τ}
1	11.6	539
2	11.8	544
3	11.9	546
4	12.3	555
5	12.0	548
6	12.2	553
7	12.0	548
8	12.4	557
9	11.7	541
10	12.1	550

平均 548±6 (±1.1%)

AgClについてもほぼ1.5%程度の測定精度が得られた。析出金属が液体であるか固体であるかはこの分極速度領域では定量精度に影響を与えず、拡散が安定して再現されることがわかった。

4.3.4 遷移時間の測定に影響を与える因子

(1) 溶封ガラスの材質

溶封ガラスの材質は、熔融塩系において分極速度が高い状態では低い分極速度の領域や直流ポーラログラフィーでは観測のできない影響を遷移時間の再現性に与えることが明らかになった。また逆に、この効果を利用して高速掃引法に適した指示極のための溶封材質を選ぶこともできる。

一般に白金線をガラスに溶封する場合、膨脹係数の近いガラス材質を選び、溶封部の歪を安全圏内に押えて溶封すると、溶封部は密着し、いわゆる perfect sealを達成することがで

きる。0.4mm ϕ の白金をその線膨脹係数 9.25×10^{-6} にほぼ等しい 9.9×10^{-6} の膨脹係数をもつ日本電気ガラス製のSL ガラスに溶封して約25mM の CdCl_2 溶液において種々の定電流値で、分極回数に対する遷移時間の再現の様子をプロットしたものが図4.5である。定電流値 I_0 が $125 \mu\text{A}$ 以下、遷移時間にして50ms あたりから上の領域では再現性は比較的よいが、それ以下の短い遷移時間の領域では測定ごとに遷移時間が増加する現象が現われる。この増加は、図にみられるように遷移時間が短くなるほど著しくなり、たとえ perfect seal であってもこのような電極は高い分極速度でのクロノポテンシオメトリーには使用できないことがわかった。種々検討したが、最終的には白金線を膨脹係数 4.9×10^{-6} の、本来モリブデン封入用のBM ガラス（日本電気ガラス製）に封じることにより、上記の定電流値の範囲でこの増加現象を避けることができた（溶封法は2.3.2(1)参照）。この場合の再現性の一例はすでに4.3.3に示したとおりである。BM ガラス-白金の組合せはいわゆる unmatched seal であるが、

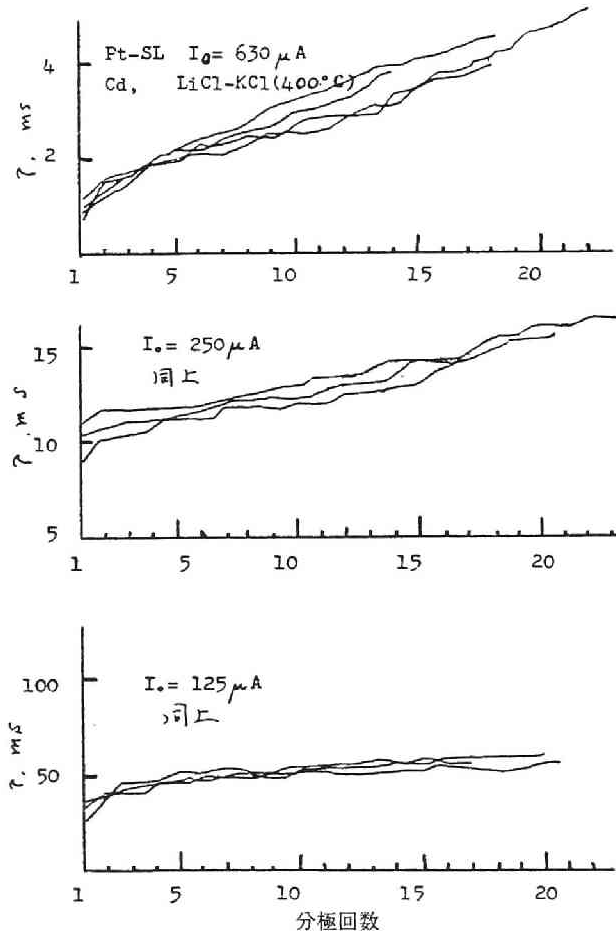


図4.5 遷移時間の増加

0.6~0.8mm ϕ までの白金線であればひび割れや、封入面の剝離なしに溶封できた。白金の延性のため白金側で歪が吸収されるためと思われる。

遷移時間が測定ごとに増大する理由は、次のように考えることができよう。まず、増大は、浸漬時間によらず分極の回数にのみ依存し、かつガラスの材質に関係することから復極ごとの金属の析出及び溶出により肉眼では認められない変質、変形が金属とガラスの接する部位に生じ、これが次回の電解に際して微量の電気量を余分に消費するような副反応をまねくものと思われる。一方、この余分の電気量は微量であっても、 I_0 が大きい高分極速度領域では、全電気量 ($630 \mu\text{A}$, 2ms であれば約 $1.3 \mu\text{C}$) が (3.3) 式により減少するため、全電気量中に占める比率が著しく増大する。電流規正法であるため、全電流は規正されている。従って本来の復極のための電流が I_0 中で占める比率は、分極速度が高いほど減少し、(4.6) 式に従って遷移時間がその比率に応じてみかけ上増大する結果となる。(逆に、この現象を活用すれば高い分極速度で測定すると、微量の副反応を拡大して観測できることになる。) BM ガラスが有効な理由は、その膨脹係数が小さく SL ガラスに比べて硬いため、このような副反応が発生しにくくなるためと考えられる。

高速掃引法においては、電極の溶封材として perfect seal を与える材質が必ずしも適当でないこと、また材質の適不適の度合や、それぞれの材質において副反応の影響を避ける事のできる使用可能な分極速度の範囲は、クロノポテンシオメトリーにおける上述の効果を利用して高い精度で検査できることがわかった。

(2) 濃度分極の回復に要する時間及びかくはん

クロノポテンシオメトリーは単掃引電解法であるため、前回の測定によって生じた濃度分布を均一にしてから次の測定を行なう必要がある。すなわち、正しい遷移時間を再現性よく測定するためには、(4.1) 式の $C(x, 0) = C^0$ なる初期条件を測定ごとに再現させる必要がある。このため測定後かくはんして濃度分布を除去しておく必要がある。従来、溶融塩のクロノポテンシオメトリー³⁾では測定後一般に5分程度のかくはんを行なって次回の測定を行っているが、測定に時間を要するのみでなく、その根拠も明確でない。本節ではまず静置状態での濃度分布の回復の境界値問題を解き、分極の回復時間について、定量的な解析を行い、ついで溶液の動揺、かくはんが静置固体指示極上で生じる拡散に与える影響について検討を加えた。

今、遷移時間に到達した時点の電極近傍の濃度分布は、(4.5) 式において時間 t に (4.6)

式で与えられる遷移時間 τ を代入した $C(x, \tau)$ で与えられる。もし遷移時間を経過後直ちに電流を切り、濃度分布の回復を待つとすると上記の分布 $C(x, \tau)$ がこの境界値問題の初期条件となる。すなわち $C(x, \tau)$ は本問題ではあらためて $C(x, 0)$ とおかなければならない。

$$C^0(x,0) = C^0 - \lambda\sqrt{D} \left\{ 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) - \frac{x}{\sqrt{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) \right\} \dots\dots\dots (4.23)$$

一方、境界条件は濃度分布の回復の期間中、電解を行わないから次式で与えられる。

$$C_0(\infty, t)^0 = C^0 \dots\dots\dots (4.24)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \dots\dots\dots (4.25)$$

したがってこの3つの初期および境界条件で(4.4)式を解き、得られた分布 $C(x, t)$ が x に無関係に一律にバルク濃度 C^0 になるまでに要する時間を求めればよいことになる。この問題を解析的に解くことはさしあたり困難であるのでアナログコンピュータを用いて解いた。アナログコンピュータの利用法は5.5.2で述べ、ここでは操作方法と結果のみを述べる。Neumann形の模擬回路において、界面流束に相当する境界条件入力(積分器No.1の入力 fo^*)を100Vの一定値に保持して駆動し、通常のカロノポテンシオメトリーの電解を模擬する。ついで、界面濃度に相当する積分器No.1の出力が0になった時点、すなわち遷移時間に達した時点で回路をホールドする。積分器No.1からNo.10までの出力は、それぞれの位置における濃度を示しており、これが(4.23)式に相当し、濃度分布回復問題の新たな初期条件となる。ただし、アナコンでは無次元化されているので(4.17)式に(4.19)式を代入して得た

$$q(S, \pi/4) = 1 - \left\{ \exp\left(-\frac{S^2}{\pi}\right) - S \operatorname{erfc}\left(\frac{S}{\pi}\right) \right\} \dots\dots\dots (4.26)$$

に等しい。ホールドした時点で、(4.25)式に相当して、積分器No.1入力(界面流束に相当)を0Vに変更し、次いでこの値を保持したままホールドを解くと回路は自発的にランシ、濃度分布の均一化の過程が模擬される。各積分器の出力を演算時間に対して記録し、図4.6のような、放置の時間 ρ をパラメータにした濃度分布の回復の様子を示す $q(S, \rho)$ を得た。横軸は S 、各曲線のパラメータは放置時間 ρ であり、0番目の曲線は初期条件である。

図から、界面の極く近傍の濃度分布は初期には比較的急速に回復するが、このために生じ

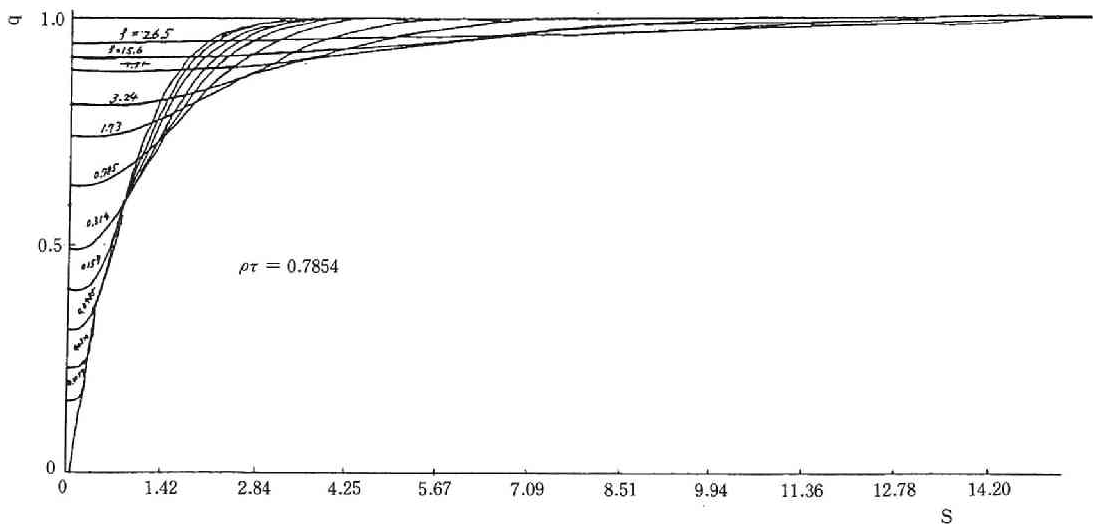


図4.6 濃度分布の回復

た沖合の濃度減少が拡散層の厚さ増大，濃度勾配の減少をまねき，これに伴って沖合から界面への物質移動量が減少して回復が徐々に遅くなっていくことがわかる。完全な回復は理論的に無限大の時間を要することは明らかであるが，界面濃度が95%の回復を示すには $\rho = 26.5$ を要する。この時間は，無次元化遷移時間 $\rho \tau$ は $\frac{\pi}{4} = 0.785$ であることを利用して， $\rho \tau$ の34倍の時間に相当する。たとえば1 ms の遷移時間を測定した後はその34倍の34msの放置により界面濃度はほぼ95%まで回復することが示されたわけである。したがって 10^{-4} s以下の遷移時間を測定した場合，かくはんしなくても，測定後数秒で濃度分布はほとんど回復していることになる。

問題は，1秒程度以上の遷移時間を測定した場合で，濃度分布の回復は数10秒以上を要することになる。この場合は，かくはんによってこの時間を短縮することが望ましい。このためかくはんの効果電極の近傍，どの位の距離までにおよぶかを，かくはんによる遷移時間の影響を利用して求めてみた。

いま遷移時間にかくはんの影響のあらわれる分極速度を求めるため，やく30mMのCdCl₂溶液（450°C）において0.4mm ϕ の電極を用いて，アルゴンを浴中にバブルしない場合とした場合について測定した結果を表4.3に示した。100ms以下の遷移時間ではアルゴンをバブルしながらでも再現性よく，しかもかくはんしない場合と同じ遷移時間が得られるが，38 μ A，0.46秒の分極のあたりから増大の影響がみられはじめる。かくはんによって遷移時間が長くなるのは，強制対流補給によって復極剤濃度の減少が生じにくくなるためである。また16 μ Aで無限大になるのは強制または自然対流により界面濃度がいつまでたっても0に

表4.3 遷移時間に対するかくはんの影響

$i_0, \mu A$	遷移時間*, s	
	静 置	バブルしたとき
90	0.0750	0.0749
38	0.463	0.478
20	2.215	3.000
10	∞	∞

* 3回測定の平均値

ならず、このため電位の急変点（遷移点）が到来しないためである。分極速度に換算して、 $(i_0/C^0)^2 = 5 \times 10^5$ のあたりからかくはんの影響があらわれはじめ、この値は C^0 や i_0 の値にあまり関係せず、また Ni についてもこの数値はほぼ同じであった。このように分極速度に対して束一的に現われるかくはんの効果は、図4.6の濃度分布の様子から考えて図中の $S = 1.5$ のあたりに液の流動がおよんだとき、はじめて濃度分布がみだされ遷移時間の増加が生じはじめるとみてよいと思われる。 $S = 1.5$ および上述の分極速度の値から無次元化の換算式 (4.10) を用い、実距離 x を計算すると本溶融塩系の指示極界面には液の動揺がおよばない膜部分、すなわち境膜層が形成されており、その厚さはほぼ $x = 3 \times 10^{-3} \text{cm}$ あたりにあるといえることになる。結局遷移時間が、この厚さに相当して、0.4秒あたりを目安に、この値より大きい時は、濃度分布の変化部分が境膜層の外にのび、したがってかくはんは回復の促進に有効であって、遷移時間の30~40倍の待ち時間は必要がないことがわかる。事実たかだか20秒位のかくはんで境膜層の外の濃度分布が消失することは、このようにして遷移時間が再現性よく測定できる事実で明らかである。この値より小さい時は非定常拡散層はほぼ境膜層内にあり、かくはんは有効でない。その代わり、それぞれの遷移時間の30~40倍程度の放置時間（これはわずかな時間にすぎない）を測定後におくだけで充分である。この場合も広がった拡散層が残るが、これはやはりかくはんで除去できるであろう。結局、遷移時間が0.4秒よりも短かくても長くても測定後20秒程度のかくはんを行えば分布の回復は充分であるといえる。4.3.6で述べる前電解により生じる濃度分布の除去や、測定後の、白金極と短絡して析出金属を溶出させた場合の濃度分布の除去に際してもこのような条件をまもって実験を行った。

(3) 電極の前処理

遷移時間の測定値の再現性は分極速度が高くなるとクロノポテンシオグラムがブロードになって作図が困難になるため悪くなってくる。図4.7a, b, c に、 PbCl_2 復極波を分極速度の

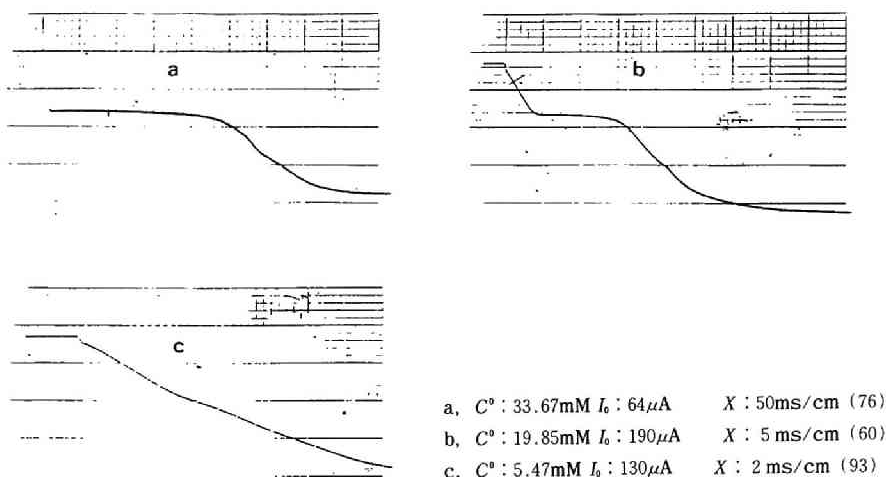


図4.7 前処理なしの指示極による PbCl_2 のクロノポテンシオグラム

低いものから順にならべて、波形がブロードになっていく様子を示した。

低い分極速度では電折量は大きくなるため、電解の初期に指示極は析出金属で覆われ、Kolthoff-Lingane（以下 K-L型）型に近いきれいな波形を示す。分極速度を上げていくと波形は全体にブロードになるのは、高い分極速度では、電折量は少なくなり析出金属の活量の漸増の効果と非可逆の効果の両方が生じるため、図4.2中の析出電位に達するまでの裾野の点線で示した部分の占める割合が大きくなるためと考えられる。

更に高い分極速度では遷移状態は観察できなくなる。分極速度を広い範囲にわたって変えて比較し得るような遷移時間を測定するためには、波形がほぼ一定している必要がある。

指示極に対する前処理として当該金属を、次の（前電解量の決定）項で示した量だけ予め一定量指示極に析出させてから測定するとほぼ似た波形が得られることがわかった。この方法は必ずしも実用上有用とはいえないが、本章のように分極速度の広い範囲にわたって物質移動のみを調べようとする基礎実験の目的には適している。図4.8 a, b, c は図4.7のそれぞれにおいて、この前処理を行なって測定した例である。電極は予め金属で被覆されているため、高い分極速度においても波は金属の析出電位の近傍からはじまり、ほぼ K-L 型に近い波形が得られている。高温であるため可逆性のよいことも一因であろう。通常の方法で遷移状態が観測できなかった図4.7cの場合についても図4.8cのように明瞭な波形が得られる。高い分極速度（大電流）においてみられる初期の急激な電圧降下は、IR 降下であるが起点的決定はいずれの場合も容易で同一の作図法が適用できる。

処理の有無による遷移時間の差は分極速度の低い状態では図にみられるようにほとんど認

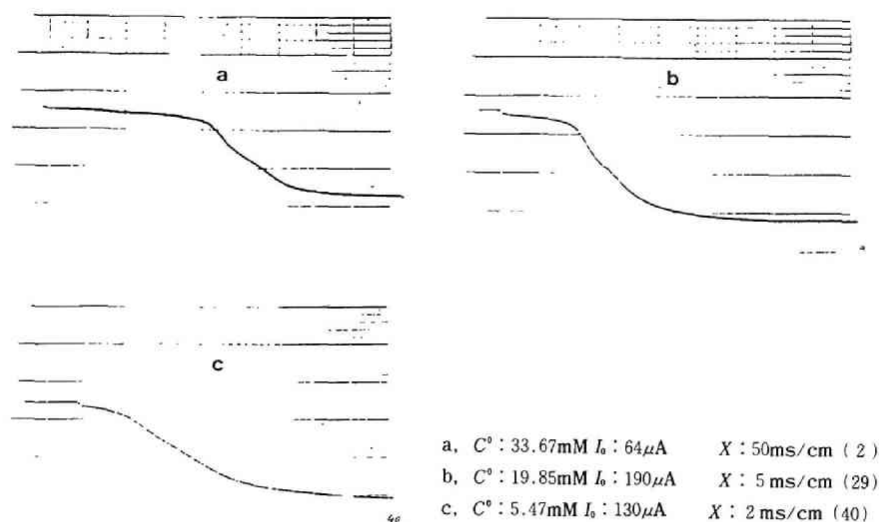


図4.8 前処理を行った指示極による PbCl_2 のクロノポテンシオグラム

められない。未処理の電極でも、復極の比較的初期に、電極が金属で被覆され前処理をした場合とほぼ同一の波形のものが得られるためである。しかし分極速度が高くなると、前処理を行って得た遷移時間は、前処理をしなかった場合に比べて著しく短くなっている。

活量の効果や非可逆の効果などは、すでに述べたようにクロノポテンシオメトリーの境界条件には関係がなく、このように差が生じる原因となることは考えられない。

この原因は次の考察が示すように2重層の充電に基づくものと考えられ、前処理した電極で得られた遷移時間の方が充電電流の影響をより少なく受けており、より正しい値に近いと結論できる。

今、指示極の電気2重層の微分容量を C_d とし、充電電流 i_c とすると

$$C_d = \frac{i_c dt}{dV} \dots\dots\dots (4.27)$$

$$\therefore i_c = C_d \frac{dV}{dt} \dots\dots\dots (4.28)$$

すなわちクロノポテンシオグラム上の各点においては、その電位における、 C_d と電圧変化速度 dV/dt とに比例して充電電流 i_c が流れることになる。したがって実際に電解に使われるファラデー電流 i_f は定電流値 i_0 から i_c を差し引いた値である。

$$i_f = i_0 - C_a \frac{dV}{dt} \quad \dots\dots\dots (4.29)$$

(4.8) 式より、濃度 C^0 が同じであれば、 i_0 がすべて電解に利用された時に得られるはずの遷移時間 τ と、 i_f が電解に利用された時に観測される遷移時間 τ_{obs} の間には次の関係がある。

$$i_0 \tau^{1/2} = i_f \tau_{obs}^{1/2}$$

したがって、

$$\frac{\tau_{obs}^{1/2}}{\tau^{1/2}} = \frac{i_0}{i_f} = \frac{i_0}{i_0 - C_a \frac{dV}{dt}} \quad \dots\dots\dots (4.30)$$

上式より τ_{obs} の増大の度合は、 C_a が大になるほど、そして dV/dt が大になるほど、大きくなるのがわかる。

図4.8にみられるように、処理電極では、指示極電位が、最初から遷移状態にいたるまでほぼ金属の析出電位を保っており、未処理のものに比べて復極過程における dV/dt は極めて小さい。たとえ C_a が両電極で同じであっても処理電極で得られる τ_{obs} の方がより真の τ に近いものと考えられる。

(前電解量の決定)

この方法を採用するためには、さらに前電解によって生じた電析物による電極の変形が遷移時間に影響を与えるかどうかを調べておく必要がある。表4.4は、いずれも450°Cにおいて0.4mm ϕ の白金電極上に液をかくはんしつつ、前電解電流として10 μ Aの定電流で当該金

表4.4 遷移時間と前電解量

CdCl₂, C⁰: 111mM i_0 : 640 μ A

前電解時間, s	5	10	15	20	30	40	60	120
遷移時間, ms	15.5	15.0	14.8	15.3	15.0	15.1	15.3	15.5

NiCl₂, C⁰: 86.8mM i_0 : 1200 μ A

AgCl, C⁰: 10.5mM i_0 : 1900 μ A

前電解時間, s	2	4	6	10	20	前電解時間, s	5	10	30
遷移時間, ms	3.70	3.68	3.62	3.71	3.76	遷移時間, ms	1.41	1.43	1.98

属を時間を変えながら析出させ、25秒間のかくはんののち、遷移時間を測定した結果の一部である。わずかの影響をも観測するため、うすい拡散層を与えるところの比較的大電流を用いて短い遷移時間を測定した。拡散層をうすくして電極の析出物による変形を感度よくみることにしたわけである。なお析出物は、毎回指示極を白金対極と短絡して溶出させて実験をくり返した。10 μ A に比べてあまり大きな前電解電流はアルカリの析出をまねき、また小さすぎると残余電流となって対象金属は析出しない。これらの実験より、一般に液状析出の Pb, Cd, Zn, Tl などの場合は30秒、すなわち300 μ Cまでであれば遷移時間への影響は無視できることがわかった。また固状析出の場合は、表の Ni や Ag にみられるように析出量をふやすと遷移時間はわずかに増大の傾向を示した。

一方、析出金属は熔融塩中では常に溶解その他の経路で指示極表面から消失していく傾向にある。これは析出後、回路を開放して電位を測定すると析出電位の値を保持する時間はかぎられており、その後電位は急変して正側に移行し白金の自然電位に落ちつくことでわかる。液状で析出する金属の方が固状で析出する場合に比べて消失しやすい。前電解ののち、測定に移るまでの間少なくとも20秒はかくはんにたえて析出電位を保持して測定に移る必要があり、これを目安にして各金属について10 μ A の電解に必要な析出時間数を求めたのが表4.5であり、いずれも遷移時間への影響は無視できる範囲内であった。表4.1、表4.2および以下の各実験はこのような前処理をほどこした電極によって得たものである。

以上本節では本章での測定対象となる遷移時間について、特にその再現性ををとり上げ熔融塩という特殊な場において、これに影響を与えるいくつかの因子を詳細に検討した。なお、この節における結論は5章で述べる相当分極状態の理論によって他の電解形式にも適用できる。

① 短い遷移時間を測定する場合、すなわち比較的高い分極速度で測定するときは、溶封ガラスの材質が大きな影響（遷移時間が測定ごとに増大する）を与えることを明らかにした。この影響は熔融塩系において、通常のポーロラグラフィーや低い分極速度の測定では現われない。450°C の LiCl-KCl 系における白金封じ用ガラスとして BM ガラスを用いると、再現性よく遷移時間を測定することができた。なお、溶封材質の指示極に対する影響を高感度で調べるためにはこの現象を利用して高い分極速度における遷移時間の増大を観測すればよい

表4.5 10 μ A の前電解における必要な前電解時間

析出金属	Cd	Tl	Pb	Zn	Ni	Ag	Zn (370°C)
電解時間, s	15	30	10	25	6	5	5

ことを指摘した。

② クロノポテンシオメトリーの測定における正しい初期条件を再現するため、濃度分極の回復時間について理論的な解析を加えた。また、この浴における電極界面の境膜層の厚さを遷移時間におよぼすかくはんの影響から推定するとともに、浴の振動やかくはんが遷移時間に影響を与えるような分極速度の範囲を定量的に明らかにした。これにより、従来あいまいであった測定の待ち時間や、かくはんの影響、測定中の浴の静置の割合などが定量結果に与える影響について定量的な見通しを与えた。

③ 指示極の前処理として、該当金属の一定量を予め析出させると分極速度の広い範囲にわたり、同一の作図原理を再現性よく適用することができ、かつ充電電流の影響の少ない波形が得られ、本章の研究目的、すなわち物質移動の観測に適したデータが得られることを示した。またこの方法によって通常の方法では観測できないような低濃度、高分極速度においてもきれいな波形が得られることを示した。次節以下の実験のため種々の金属に対する前電解量を決定した。

4.4 固体指示極における分極速度と物質移動³⁾

4.4.1 はじめに

以下、4.4.4~4.4.6にわたって、分極速度を変数として遷移時間を測定し、遷移時間定数の実測値 K_T を算出し、その値が一定値からずれる様子を解析して、定量法の基礎となる拡散に影響を与える種々の要因を明らかにした。このような分極速度を変数とする測定法をとることによって、すでに4.2.3で述べたように、復極剤の種類や、 I_0 、 C^0 などの個々の実験条件が異なっても分極速度が同一の条件でほぼ同じ濃度分布が生じており、種々の要因がそれぞれ分極速度の固有の領域に現われることが期待できる。これを解析して分極速度を変数とする K_T の式を導くと、クロノポテンシオメトリーのみならず、この種の固体指示電極を用いる他の型式のボルタンメトリーにおいても、前述の変換方法によって、物質移動に影響を与える種々の要因をそれぞれの電解型式における分極速度の関数として定量的に推定しうるし、また線型拡散を生じ得る分極速度の上限と下限を容易に求めることができる。

4.4.2 実験方法

遷移時間は4.3で述べた方法で測定した。復極剤は450°Cにおいて固体で析出する Ni^0 、 Ag^0 、液体で析出する Cd^0 、 Pb^0 、 Tl^0 およびレドックス系の Cr^{II}/Cr^{III} を選んだ。復極剤濃度は約 5 mM から 100 mM にわたって変え、電流は 0.4 mm ϕ 直径の電極に対して 2 μA から

1200 μA にわたって変えた。この条件で観測される遷移時間は大凡、3秒から0.01msにわたった。

電流密度 i_0 、復極剤濃度 C^0 、およびこの条件で実測された遷移時間 τ に基づいて、横軸に (4.12) 式による分極速度に比例する量として $(i_0/C^0)^2$ を、縦軸に遷移時間定数の実測値 $\tau^{1/2} i_0/C^0$ をプロットした。

4.4.3 実験結果

各復極剤濃度をパラメータにして遷移時間定数を定電流値を変えて測定した結果を、図4.9、1～5にわたって示した。

分極速度 $(i_0/C^0)^2$ に対する遷移時間定数 K_τ の変化の様子 (以下 K_τ 線図) は、図4.10にみられるように、遷移時間定数が、分極速度によらずほぼ一定値を保つ中間の分極速度の領域Ⅱ (以下中域)、分極速度が低くなるほど増大がみられる低い分極速度の領域Ⅰ (以下低域)、および分極速度が高くなるほど増大がみられる高い分極速度の領域 (高域) にわかれた。

以下低域から出発して、解析を進める。

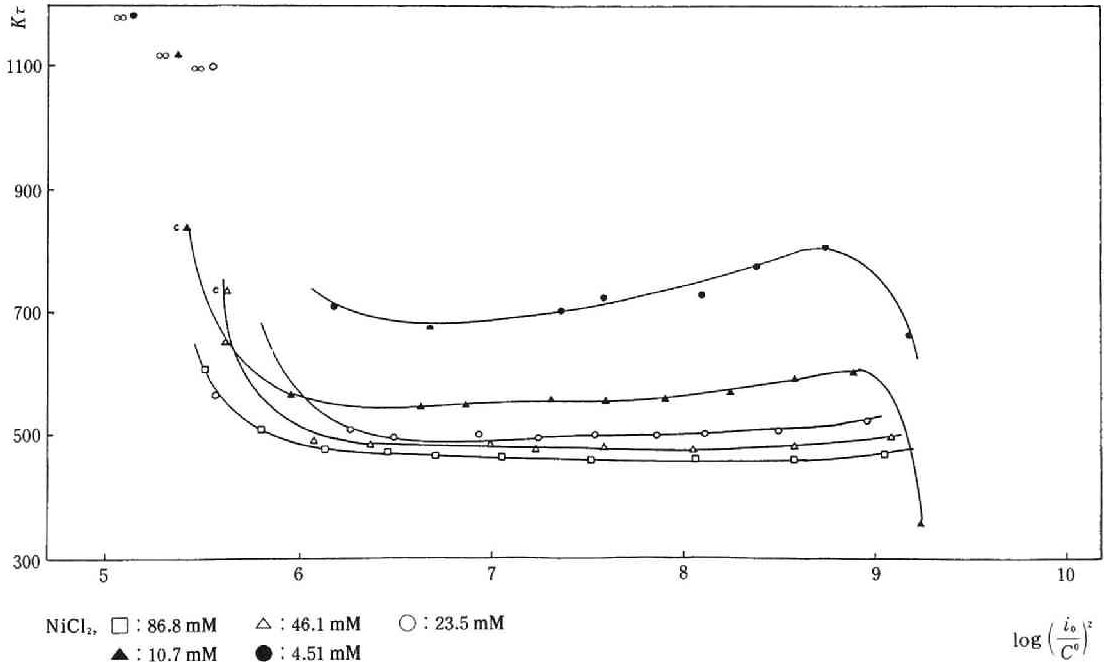


図4.9 実測 K_τ 線図(1)

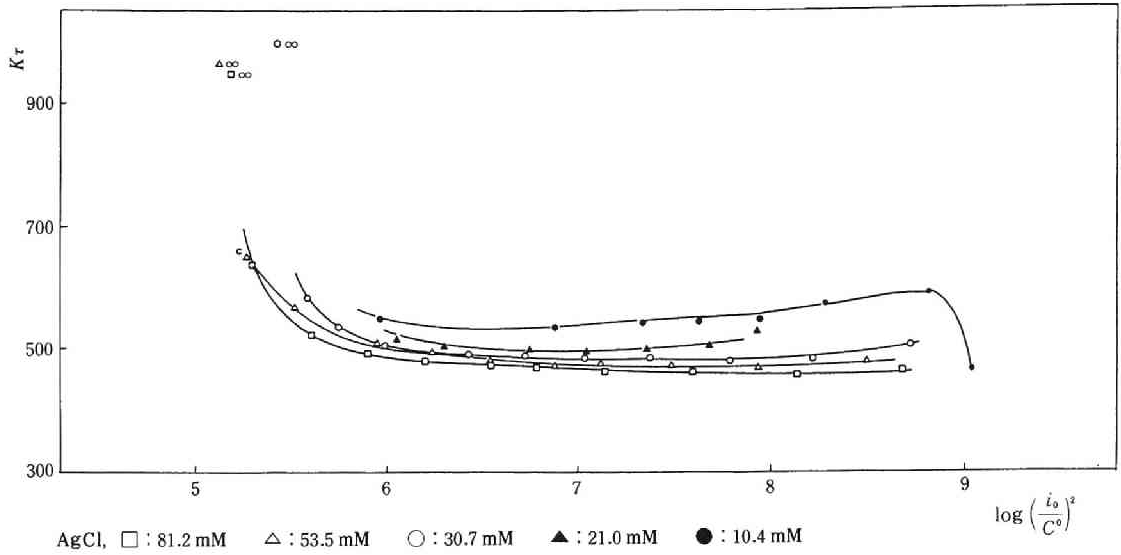


図4.9 実測 $K\tau$ 線図(2)

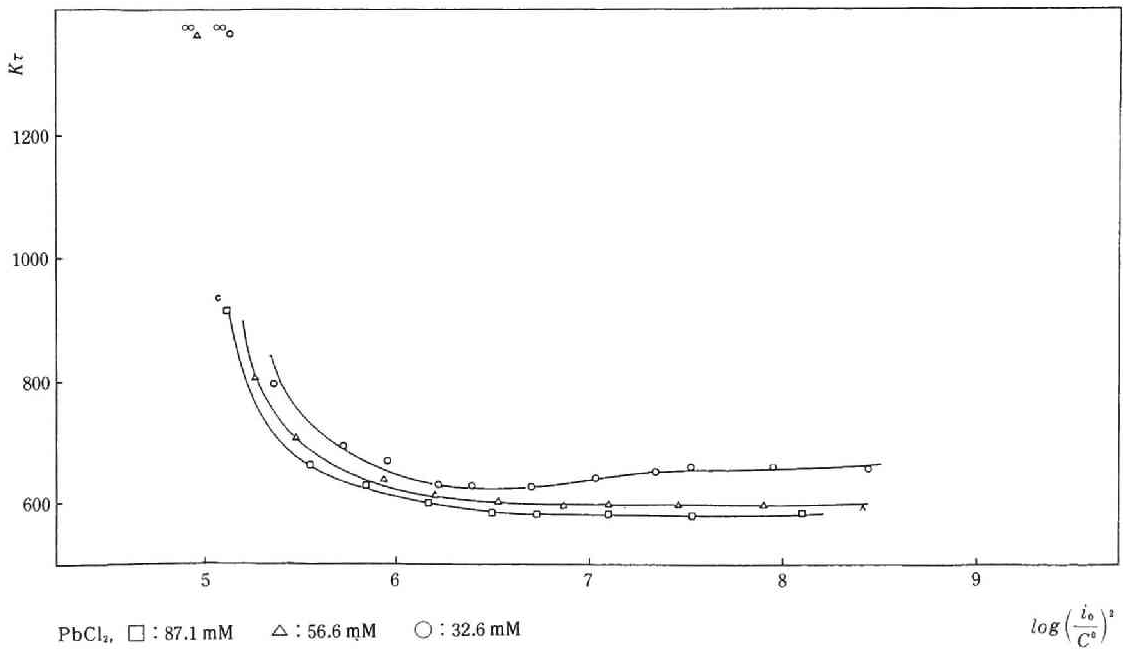


図4.9 実測 $K\tau$ 線図(3)

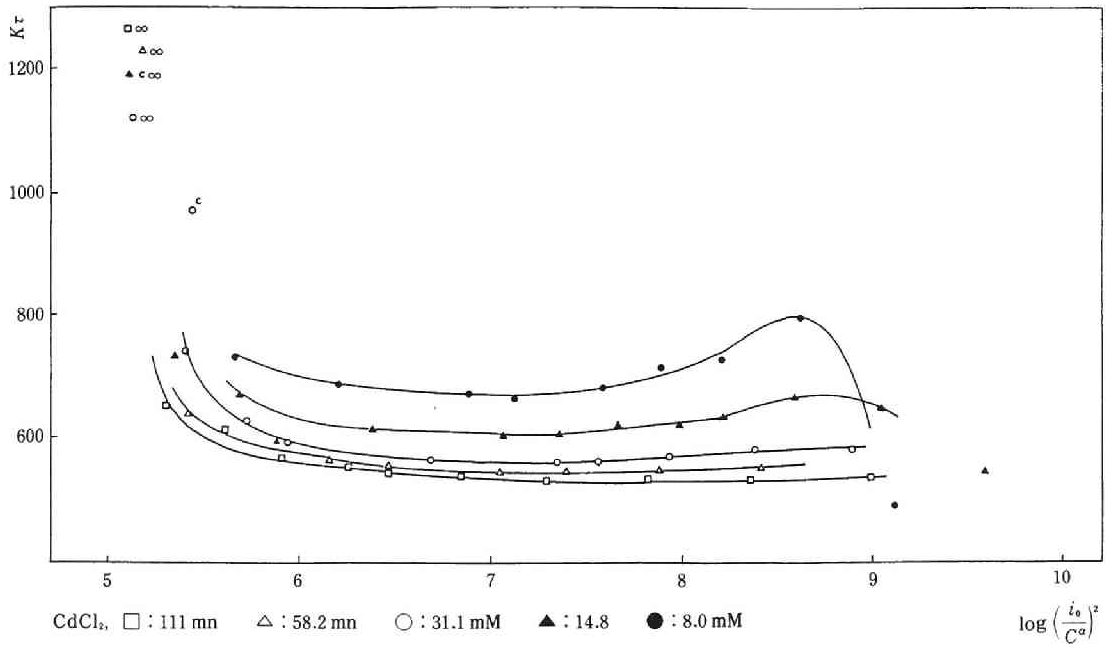


図4.9 実測 $K\tau$ 線図 (4)

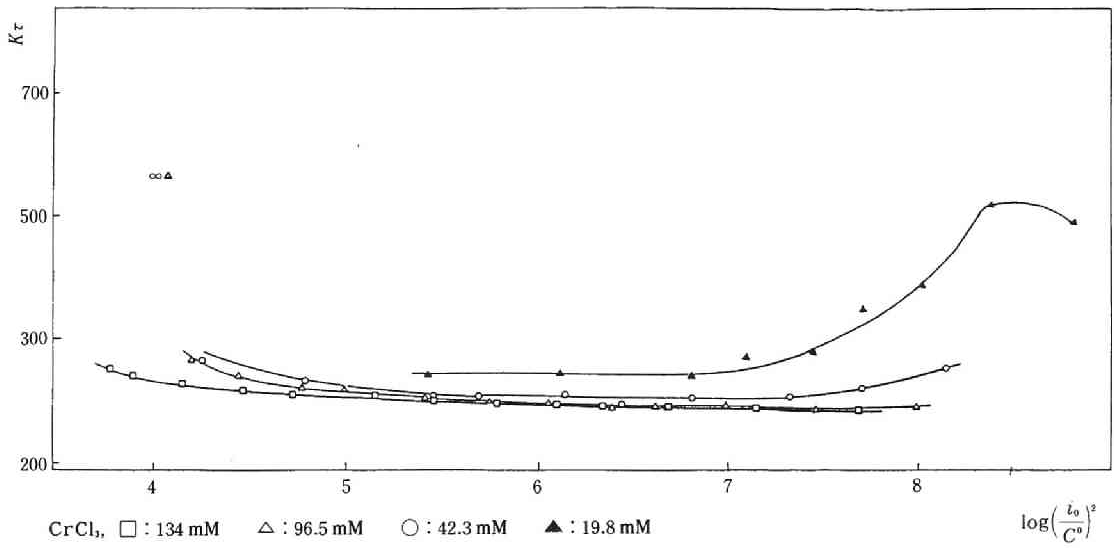


図4.9 実測 $K\tau$ 線図 (5)

4.4.4 低域の分極速度（領域Ⅰ）における物質移動

領域Ⅰは、図4.10に示すように分極速度が低いほど K_T が増大した領域で以下の解析が示すように、分極速度が低いため拡散層の厚さが大になって、電極の周辺の影響（エッジ効果）が現われる領域であった。この領域の低域側は、遷移時間が無限大となって終わっているが、これは自然対流が発生したためであった。

(1) K_T 線図の低域側終端

K_T 線図の低域側の左端の分極速度では、図4.11cに示すように、電位の急変がいつまでたっても観測されず、 K_T 値が見かけ上無限大となった。 K_T 線図中では ∞ の印を付した。この状態に達する直前で図4.11 b中の矢印kに示すように電位が変動し、それより高い分極速度では同図 aのように正常に遷移時間が観測できた。分極速度が低くなるにつれて拡散層が液中に深く伸びていくが、図中k点で自然対流が突発的に生じ、限界状態にある復極剤の界面濃度が急に増加して、電位分極が回復するものと考えられる。図は、物質移動が自然対

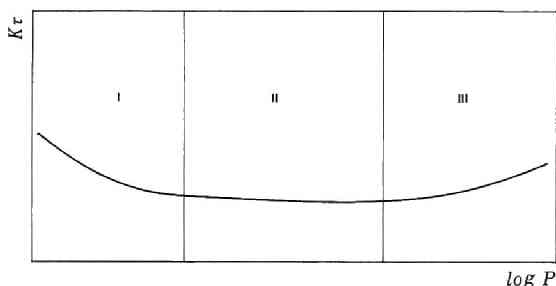


図4.10 K_T 線図

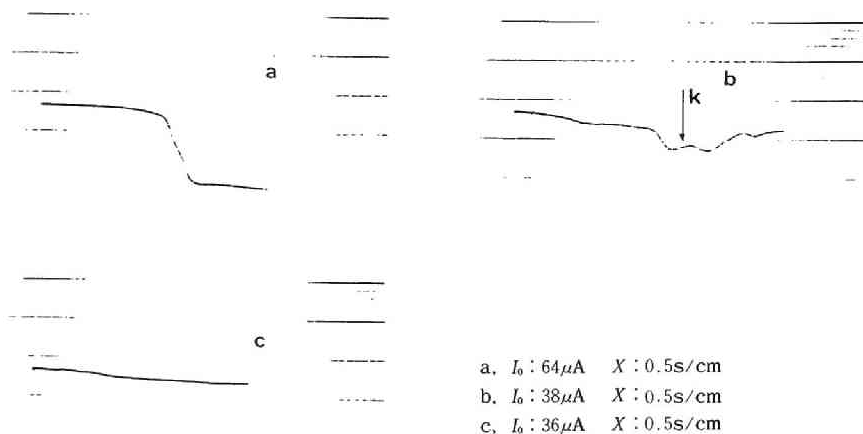


図4.11 臨界状態のクロノポテンシオグラム (86.6mM PbCl_2 溶液)

流と拡散の間をいったりきたりする、一種の臨界状態を示しているものと考えられる ($K\tau$ 線図中では C を付した)。

表4.6に、種々の復極剤において、自然対流の発生する分極速度 $(i_0/C^0)^2$ の値を示した。自然対流を発生する分極速度は大凡 $10^5 \sim 10^6$ の間にあることがわかる。

表4.6 自然対流が発生する分極速度 $(i_0/C^0)^2$

Ni^0 :

濃度,mM 直径,mm	4.51	10.7	23.5	46.1	86.8
0.1			6.4×10^5		
0.2	4.0×10^5		7.1×10^4		1.3×10^5
0.4	1.04×10^6	2.4×10^5	3.5×10^5		
0.8	1.1×10^5		6.2×10^4		

Ag^1 :

濃度,mM 直径,mm	3.0	21.0	30.7	53.5	61.0	81.1
0.4	2.2×10^5	6.1×10^4	2.0×10^5	1.0×10^5	1.0×10^5	1.1×10^5

Pb^0 :

濃度,mM 直径,mm	5.5	19.9	33.7	59.0	89.6
0.4	7.8×10^4	9.0×10^4	1.0×10^5	8.5×10^5	7.6×10^4

Ni^0 :

濃度,mM 直径,mm	8.0	14.8	31.1	58.2	111.0
0.1			5.7×10^5		6.3×10^5
0.2	5.1×10^5				3.2×10^5
0.4		1.0×10^5	1.0×10^5		1.0×10^5
0.8		1.1×10^5			

Cr^0 :

濃度,mM 直径,mm	96.51
0.4	1.0×10^4

Tl^1 :

濃度,mM 直径,mm	114.5	158.5
0.4	7.2×10^4	2.2×10^4

$$\left(\frac{i_0}{C^0}\right)^2 \approx 10^5 \sim 10^6 \dots\dots\dots (4.31)$$

なお、この値から相当分極状態の変換関係を利用して他の電解形式での自然対流を生じる分極速度の推定値を得ることができる。次に熔融塩系静置固体微小電極を用いる熔融塩ボルタンメトリにおいて拡散に影響を与える自然対流の発生の様子を知るためこの値について検討を加えた。次の4点がこの値について認められる。

① 分極速度がある値をこえると、自然対流の発生は突発的であり、それ以下の値では遷移時間は再現性があることから拡散は安定して生じている。

② この値の再現性は、Ni や Ag のような固状析出の場合の方が Cd, Pb のような液状析出の場合にくらべて良くない。樹枝状結晶の析出などがあって自然対流を不規則に誘発しやすいものと思われる。

③ Cr^{II}/Cr^{III} のレドックス系におけるこの値は低い。このことは自然対流の発生の原因の一つが比重差によることを示唆する。すなわち金属析出の場合にくらべて、酸化、還元両態が溶液中に存在するため、濃度分布の変化によって、電極近傍の溶液に比重差が生じにくいいため、より低い分極速度まで拡散が維持されると考えられる。

④ この値は液状で析出する Pb, Cd では電極直径0.4 mm において、定電流値、濃度に無関係に 1×10^5 前後にある。また、この値は電極直径が小さいほどわずかに大きくなる傾向がある。直径が小さい程対流を誘発しやすいのは、電極周辺のエッジの効果（次節参照）が、自然対流の発生を促進するものと考えられる。

上述の臨界状態はいったん限界状態に達したのち発生しているから自然対流を誘発する拡散層の厚さ x_{ef} は、次節4.4.3(2)の(4.43)式でクロノポテンシオメトリーにおいて定義した有効拡散層厚さ ΔS_{ef} (無次元) が $\pi/2$ であることを利用するとその概略値を求めることができる。(4.10)式より、

$$\begin{aligned} x_{ef} &= \Delta S_{ef} \sqrt{D/P} \\ &= \frac{\pi n F D C^0}{2 i_0} \dots\dots\dots (4.32) \end{aligned}$$

すなわち、 x_{ef} は、対流を誘発した分極速度（および拡散係数）の値によって(4.32)式から計算できる。2価の重金属イオンの拡散定数は大差はなく、いま 1×10^{-5} とし、また n

を2とする。直径0.4mm ϕ の電極上でのCdの復極を例にとると自然対流を生じる分極速度は $(i_0/C^0)^2 = 1.0 \times 10^6$ であるから、自然対流を誘発する有効拡散層厚さ x_{ef} の値として $x_{ef} = 8.4 \times 10^{-3}$ cm が得られる。

すでに、4.3.5において強制対流（かくはん）によって薄くされた境膜の厚さの推定値として 3×10^{-3} cm を得ているが、自然対流によって決まる厚さがこの値より大であるのは予想されることである。

さて、上記の分極速度の値は遷移時間に換算すると1～3秒となる。水溶液系では、固体電極において、100～200秒の遷移時間の測定は普通である。このことから自然対流は熔融塩系においてはその粘性にもかかわらず、水溶液系の場合にくらべてはるかに発生しやすいといえる。おそらく電解セルの温度平衡の到達度が悪く、定常的に発生している、ゆっくりとした熱対流が、比重差による自然対流の誘発を加速するものと考えられる。すなわち本熔融塩系では 10^4 以下の低分極速度のボルタンメトリーは通常の実験条件では実現困難であることがわかった。

(2) 電極のエッジの効果

図4.10に示すように K_r 線図の領域Ⅰの第一の特徴は、自然対流による終端を低域側にもつことであるが、第二のそれは、終端にいたるまでの拡散が安定に生じている領域において、分極速度が低くなるほど K_r 値の増大がみられる点である。この現象は、エッジ効果として、電極周辺部が拡散におよぼす幾何学的効果によって以下のように説明できる。

周辺部における拡散は、図4.12に示すように、円板に垂直の方向の拡散のみを想定する線型拡散の場合と異なって、水平方向の成分が付け加わる。このため、クロノポテンシオメトリーでは、線型拡散の場合に比べて、同一の定電流値に対して、電極近傍での復極剤の濃度低下の度合いが低くなり、界面濃度が零の限界状態に達するまでに要する時間、遷移時間がより長くなると考えられる。分極速度が低くなって拡散層が延びるほどエッジの効果は著しく

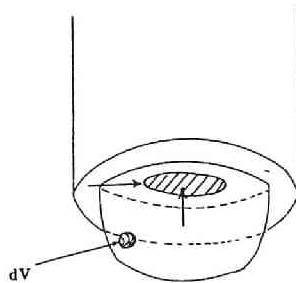


図4.12 エッジ効果による濃度分布

なる。本節では、この効果に関して解析して、定量分析の適正領域Ⅱの低域側の限界を定量的に予測できるよう、領域Ⅰの K_e を分極速度の関数として与える式を求める。

(2-1) エッジのある場合の遷移時間定数

エッジがある場合に実測される遷移時間定数 $K_{\tau_{obs}}$ と、線型拡散のみを想定した場合のそれ $K_{\tau_{th}}$ との関係は、次の (4.33) 式に示すように容易に求めることができる。まず、それぞれの場合に観測される遷移時間を τ_{obs} , τ_t とすると、両者の比 K_e は分子に定電流値 I_0 を乗じて次式で与えられる。

$$K_e = \frac{\tau_{obs}}{\tau_t} = \frac{I_0 \tau_{obs}}{I_0 \tau_t} \dots\dots\dots (4.33)$$

しかるに、右辺の分子である、電流に遷移時間を乗じた値は、限界状態に達するまで電解された総電解量（クーロン）に他ならない。このことに注目すると、もし、電極近傍の立体的な濃度分布がわかっておれば、(4.33) 式の比は次式のように電極近傍の濃度減少値 δC の積分値の比として与えられる。

$$K_e = \frac{(\text{総電解量})_{obs}}{(\text{総電解量})_t} = \frac{\int \delta C_{ed} dv}{\int \delta C_{in} dv} \dots\dots\dots (4.34)$$

次の (2-2) 節ではエッジのある場合の濃度分布を与える式を分極速度を変数として求める。これを (4.34) 式にしたがって積分すると、 K_e が得られる。 K_e が得られれば、求める $K_{\tau_{obs}}$ は、次の (4.36) 式から計算できることになる。ただし、 $K_{\tau_{th}}$ は (4.8) 式で τ を τ_t におきかえて与えられる。

$$\sqrt{K_e} = \frac{\tau_{obs}^{1/2}}{\tau_t^{1/2}} = \frac{I_0 \tau_{obs}^{1/2} C^0}{I_0 \tau_t^{1/2} C^0} = \frac{K_{\tau_{obs}}}{K_{\tau_{th}}} \dots\dots\dots (4.35)$$

$$\therefore K_{\tau_{obs}} = \sqrt{K_e} K_{\tau_{th}} \dots\dots\dots (4.36)$$

(2-2) エッジ近傍の濃度分布の計算

(4.34) 式を計算するため濃度分布を求める。

図4.12のようなエッジをもつ電極の拡散電流に関する定量的な解析は、定量分析の観点から重要であって水溶液系でクロノアンペロメトリーに対しては行われた⁴⁾。クロノポテンシオメトリーでは次に述べる困難があるため、近似的な方法で可逆過程の場合についてこれを

試みる。ただし電極表面は析出金属で覆われているとする。

まず、電極は電導体であるから、電極面の切線方向に電位差の発生はなく、いたるところ等電位である。したがってネルンストの電位の式から、復極剤の界面濃度は、電極に電位がある以上、電極のいたるところ周辺部も含めて一様でなければならない（界面濃度を規正するクロノアンペロメトリーでは、この理由でエッジがあっても、その「境界条件」を一義的に決めることができる）。一方、界面における濃度勾配は、周辺部においては、中央部の線型部分にくらべて異なる（大きくなる）ことは許されている。以上が前提条件である。

クロノポテンシオメトリーの境界条件は、電解中電流を一定値に規正すること、換言すれば線形拡散では界面での濃度勾配（流束）を一様に一定値に規正することを意味する。エッジが存在する場合には、「境界条件」は、電極面上の位置の関数としての電流密度の分布が、その電極全面にわたる積分により与えられる総電流量の一定を達成するように決まる（ただし界面濃度は一様の条件で）という形で与えられなければならない。実際、単純に界面濃度勾配が一様に一定の条件で図4.14のような数値計算をエッジの部分で進めていくと、界面濃度がだんだんと電極面上で一様でなくなるため、実状に合わないばかりでなく、遷移時間を与える明確な限界状態も実現できない。このような境界値問題を数値的に解くにはおそらく、試行錯誤を含む膨大な計算を必要としよう。ここでは、低分極速度領域Ⅰの解析によって、適正領域Ⅱの低域側の限界を予測できるような実用的な式を得るのが目的であるから、以下にいくつかの近似を用いて式の誘導を試みた。

まず第Ⅰの近似として直径 $2r$ の円板電極の境界条件を、流束でなく界面濃度変化で規正し、かつ線型拡散の場合の (4.18) 式で与えられる界面濃度変化で代用するものとする。この近似によって上記の困難をさけながらも実状に近い濃度分布図の様子をみようとするのである。この境界条件の下で有限階差法により、まず2次元の場合のエッジ部の濃度分布を求める。拡散方程式は無次元化された (4.16) 式を用いる。

放物型偏微分方程式に属する拡散方程式は、図4.13の格子点において次の有限階差方程式で表わされるところの、時間経過に対する平均算を実行することと等価である⁹⁾。

$$q(0, \rho + \Delta\rho) = \frac{1}{4} \{ q(1, \rho) + q(2, \rho) + q(3, \rho) + q(4, \rho) \} \dots\dots\dots (4.37)$$

ただし、

$$4\Delta\rho = \Delta S^2 \quad \dots\dots\dots (4.38)$$

図4.13に示す2次元電極の角（かど）の近傍の格子点にこの式を適用して、 $\rho = 0$ における濃度一様の初期条件（4.13）式から出発して平均算を進めていくためには次の2つの工夫が必要であった。第1は、角の頂点は格子点としないこと。図のように格子の中間にもってくる。また電極を溶封しているガラスは絶縁体であるから、ガラス面上の流束は面に平行になり、等濃度線はガラス面に垂直に立つはずである。すなわち第2は、溶液内の格子点と面対称の位置に格子点（ガラス内部にくる）を設け、その点の濃度値を対応する溶液内の格子点の濃度値に等しくおく。このようにして、まずすべての格子点の初期濃度 $q(0, S)$ を（4.13）式に対応して1とし、界面の q 値のみを（4.18）式にしたがって、変化させながら拡散を模擬する（4.37）式の平均算をすすめる。ただし角の近傍は図4.13の如く網目を細かくとった。一番大きい網目の寸法 ΔS は、無次元遷移時間 $\pi/4$ を10等分した $\Delta\rho = \pi/4/10 = 0.07854$ に対応して（4.38）式より $\Delta S = 0.5605$ とした。このようにして計算を $\rho = \pi/4$ （無次元化遷移時間）まで進めて得た限界状態における濃度分布を図4.14に示した。

この図から次のことがわかる。まず流束は角の部分で大きい。また角の頂点から1.5コマ、無次元化距離 S にして0.84の点あたりまでの電極面の領域で、ほぼ同心円状の非線型の拡散が生じており、それより内陸部ではほぼ線型拡散となっている。 $S = 0.84$ を（4.10）式に代入すると非線型拡散の生じる端面部の実距離 x_n は次式により、分極速度で決まることになる。

$$x_n = 0.84\sqrt{\frac{D}{P}} \quad \dots\dots\dots (4.39)$$

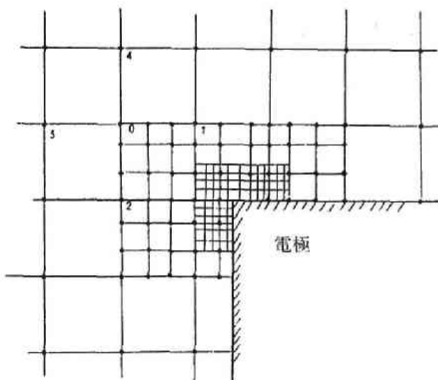


図4.13 $q_0 = q_{ss}$ に対する格子図

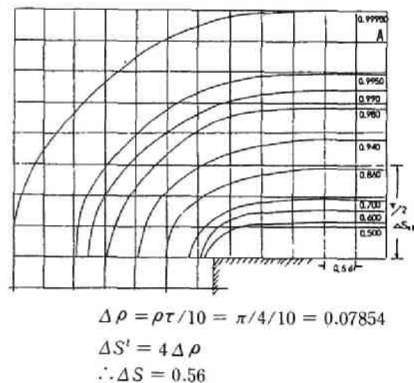


図4.14 電極のエッジの濃度分布

但し、分極速度 P は (4.12) 式で与えられる。 x_n の値は、分極速度が低いほど電極の実半径に対して増大し、また一定の分極速度では、非線形拡散場の占める割合は半径が小さいほど増大することがわかる。

以下、エッジ部の濃度分布の様子が同心円状であることに基づいて解析を進める。

まずこの2次元の濃度分布図を3次元に拡張するため第2の近似を行なう。今、円板電極の拡散場を表わすのに適した図4.15の座標を用いて拡散方程式を3次元に書き直す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \right)$$

円板電極では θ 方向に濃度変化はないから右辺第3項は零である。電極半径を R とし、 r を新座標 y に変換し、いま δ が R に比べて小さいとする。

$$R \leq r \leq R + \delta$$

$$r = R + y$$

$$0 \leq y \leq \delta$$

したがって

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{R+y} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ (R+y) \frac{\partial C}{\partial y} \right\} \right] \\ &\cong D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \dots\dots\dots (4.40) \end{aligned}$$

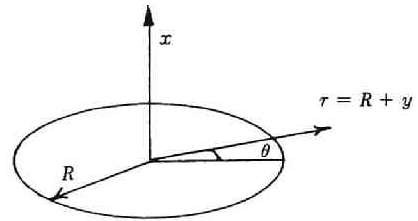


図4.15 座標変換

これが第2の近似であって、(4.40) 式は3次元の濃度分布の断面は、上記の条件では x, y 平面上でのいわゆる local な2次元濃度分布図で近似的に与えられることを示し、これは図4.14に求められている。 R にくらべて δ が大きい場合は (4.40) 式の近似をとるにあたって、より高次の項をとる必要がある。

(2-3) Ke と $K_{\pi_{obs}}$ の計算

(4.34) 式の計算のためには、濃度減少量 δC 、ここではその無次元濃度の減少量 δq を位置の関数として求めなければならない。

図4.14より、内陸部の線型拡散の分布は、エッジ部ではほぼ4分の1の円形をした同心円状に曲がっていることがわかった。この分布を、(4.34) 式の積分が簡単になるよう、位置の一次の関数に変換するため、図4.14のA点において Stackberg の有効拡散層の考えを適用

した。

図4.16 aの実曲線は、図4.14のA点の濃度分布を示す。これは(4.17)式の ρ に無次元遷移時間 $\pi/4$ を代入して得たものに等しい。有効拡散層の厚さ ΔS_{ef} は、図4.16 a中の縦線でハッチした部分の電解総量 Q_1 が、濃度勾配を直線で近似した厚さ ΔS_{ef} の有効拡散層の横線でハッチした部分の電解総量 Q_2 に等しくなるよう決められるから(4.43)式で与えられる。

$$Q_1 = \int_0^{\pi/4} \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{S=0} d\rho = 1 \times \rho \Big|_0^{\pi/4} = 1 \times \frac{\pi}{4} \quad \dots\dots\dots (4.41)$$

$$Q_2 = 1 \times \frac{\Delta S_{ef}}{2} \quad \dots\dots\dots (4.42)$$

$$\therefore \Delta S_{ef} = \pi/2 \quad \dots\dots\dots (4.43)$$

図4.16 bのエッジ部において同心円の頂点からの距離を変数 S で代用すると、限界状態における1/4円内の2次元分布の濃度減少量 δq は、 q の初期値が1であることから次のような S の1次の関数とすることができる。

$$\delta q = 1 - \frac{S}{\Delta S_{ef}} = 1 - \frac{2}{\pi} S \quad \dots\dots\dots (4.44)$$

したがってエッジ部の3次元濃度分布は、(4.44)式の濃度分布をもつ1/4円を、無次元化半径が R_s である円板電極の中心のまわりに 360° 回転させると近似的得られることになる。

以下、式の誘導を簡単にするため、同心円状濃度分布曲線の中心は電極の端、電極中心から R_s の点にあるとする。図4.14より明らかなように、その中心は実際には端より無次元化距離にして0.56ほど内側にある。したがって以下の式中の回転半径 R_s は $(R_s - 0.56)$ でお

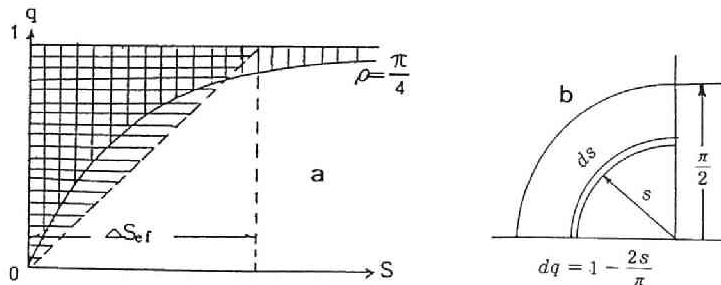


図4.16 有効拡散層

きかえれば、より一般的な近似式が得られる。換言すれば以下の式は、 $0.56 \ll R_s$ 、すなわち実半径を R 、分極速度を P とすると

$$0.56 \ll \sqrt{P/D} R \quad \dots\dots\dots (4.45)$$

の条件の下で成立する。

今、図4.16 b の dS の部分を半径 R_s で回転させて得られる体積は $\pi^2 R_s dS$ で近似できる。この体積内の濃度減少量は (4.44) 式より $\pi^2 R_s S (1 - \frac{2S}{\pi}) dS$ である。これを厚さ $\pi/2$ の有効拡散層内で積分したものがエッジ部の濃度減少量となる。

$$\int_0^{\pi/2} \pi^2 R_s S \left(1 - \frac{2S}{\pi}\right) dS = \frac{\pi^4 R_s}{24} \quad \dots\dots\dots (4.46)$$

一方、円板直上の円柱部分の濃度減少量は、簡単に次式で与えられる。

$$\int_0^{\pi/2} \pi R_s^2 \left(1 - \frac{2S}{\pi}\right) dS = \frac{\pi^2 R_s^2}{4} \quad \dots\dots\dots (4.47)$$

したがって (4.34) 式で与えられる無次元化された Ke の値は近似的に次式で与えられる (次式の R_s を $R_s - 0.56$ でおきかえればより正確な Ke が得られる) ことになる。

$$Ke = \frac{\pi^2 R_s^2 / 4 + \pi^4 R_s / 24}{\pi^2 R_s^2 / 4} = 1 + \frac{\pi^2}{6 R_s}$$

上式中の無次元化半径 R_s を (4.10) 式 (4.12) 式を用いて実半径 R に換算すると Ke が分極速度の関数として得られる。

$$Ke = \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{nFD}{R} \sqrt{\left(\frac{C^0}{i_0}\right)^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (4.48)$$

故に $K_{\tau_{obs}}$ は上式と (4.36) 式とから分極速度 $(i_0/C^0)^2$ 、電極半径 R および拡散定数の関数として次式で近似的に表現できる。

$$\begin{aligned} K_{\tau_{obs}} &= \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{nFD}{R} \sqrt{\left(\frac{C^0}{i_0}\right)^2} \right\}^{1/2} K_{\tau_b} \\ &= \left\{ 1 + 3.175 \times 10^5 \frac{D}{R} \sqrt{\left(\frac{C^0}{i_0}\right)^2} \right\}^{1/2} K_{\tau_b} \quad \dots\dots\dots (4.49) \end{aligned}$$

K_{obs} は、(4.8) 式で与えられる K_{th} より常に大きく、その度合は、右辺括弧内の第 2 項で与えられ、分極速度が低く、電極半径が小さいほど、また拡散定数が大きいほど大きくなり、濃度には関係しないことがわかる。

(3) 結果の考察

図4.17は、Ni^{II} と Cd^{II} について、電極半径を変えて測定した K_r 線図の 1 例であり、実線は (4.49) 式による*1)。いくつかの近似を行なったにもかかわらず、図より分極速度が 6×10^5 ぐらいまでは一致している。これより低域になると、 K_r は実線にくらべてより急速に上昇している。この急速な上昇は、図4.9でみると、固状析出の Ni, Ag において著しく、液状析出ではやや緩和され、Cr のレドックス系では 10^4 にいたってもみられない。レドックス系は、もっとも自然対流の生じにくい系でもあった (4.4.4(1))。 (4.49) 式からのこのズレは、析出物による何らかの影響によると考えられる。 K_r に最大 5 % のズレを許容する場合の分極速度は、このズレが上式の成立範囲内にあることから、

$$1.05 > \left(1 + 3.2 \times \frac{1}{R} \sqrt{\left(\frac{C^0}{i_0} \right)^2} \right)^{1/2}$$

$$\sqrt{\left(\frac{i_0}{C^0} \right)^2} > 32.2/R \quad \dots\dots\dots (4.50)$$

となる ($D=10^{-5}$ として)。線型拡散を 5 % の精度に保つためには分極速度と電極半径の積が 32 以上でなければならないことがわかった。

なお、定量分析の観点からみると、エッジの効果はむしろ積極的に活用すべきである。すなわち、領域 I では、自然対流の発生する終端でないかぎり、遷移時間の再現性は良好である。そして、非線形拡散によるズレは、以上の解析から分極速度と半径のみに依存する。濃度既知の標準溶液で校正曲線を測定して分析を行なえば、線型拡散の場合にくらべて (4.7) 式における比例定数 K_r が正常値より大きくなり、感度がより良くなるといえる。ただし拡散定数の測定、膜厚測定など線型拡散に基づいた解析を利用するときは (4.50) 式を満足するよう電解しなければならない。

4.4.5 中域の分極速度 (領域 II) における物質移動

領域 II は図4.10に示すように、 K_r が分極速度の変化に無関係に一定の値を示す領域で、復極剤の線型拡散に基づく Sand 式 (4.6) が成立する領域である。したがって、拡散定数

* 1. (4.57) 式による ring 効果も補正してある。

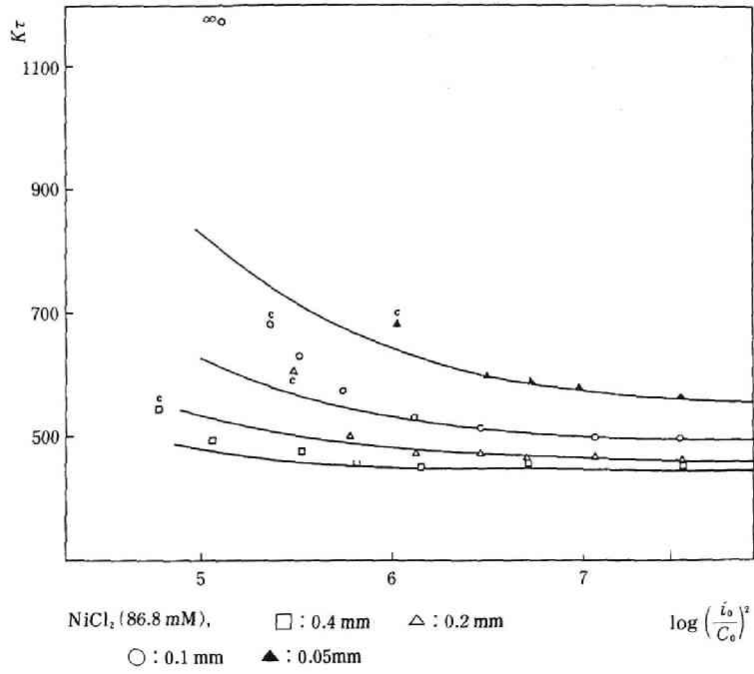


図4.17 $K\tau$ と電極半径 (1)

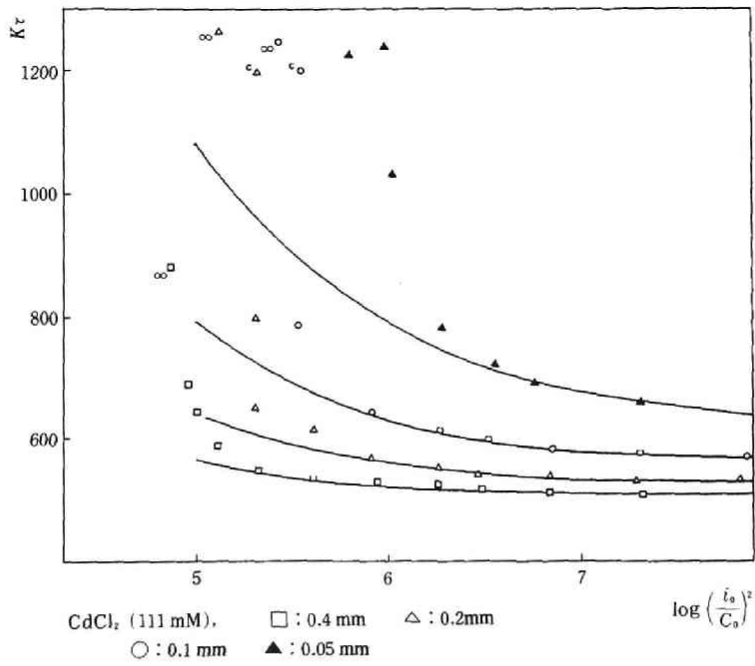


図4.17 $K\tau$ と電極半径 (2)

の測定など、線型拡散に基づく解析法を適用するときは、分極速度の値はこの領域内選ばなければならない。定量分析は、この領域Ⅱで行なうと分極速度の値をその範囲内で自由に設定できるので都合がよい。

この領域における K_r の値は、復極剤濃度と電極半径に無関係なはずにもかかわらず、これらの2つの量に依存してわずかに変化した。この変化は、復極剤に関しては線型拡散が生じていることは明らかであるにしても、以下の解析が示すような現象がこれと並行して生じているためと考えられる。

(1) K_r 値に対する復極剤濃度の影響

もし復極剤の線型拡散によってのみ電流が流れるならば (4.8) 式から、 K_r の値は濃度に関係しないはずである。しかるに図4.9、1～5にみられるように K_r の値は濃度が低いほど、わずかであるが大きくなった。大きくなる程度は各系でまちまちであるが、Cd, Ni では著しく、その K_r 線図がほぼ平行移動の形で上へ移動する度合は濃度が低いほど高いことがわかる。

分極速度に関係せずに濃度変化を通じてのみ K_r に影響を与え得る因子について種々検討した結果、以下の解析が示すように液中の不純物に基づくファラディックな残余電流の、復極剤の線型拡散に基づく電流との共存が考えられる。

(1-1) 残余電流の影響

いま酸化体 O の還元を考えよう。定電流は残余電流に一定分消費されると、O の還元に使われる電流は減少し、それだけ限界状態（界面濃度が零）に達するまでに要する時間、すなわち遷移時間が相対的にのびることになる。そして O の濃度の低いほどこの効果は大きく、また浴の調整条件により、脱水などが不十分で残余電流が大きいほどこの効果は大きくなる。残念ながら遷移時間におよぼす残余電流の影響は、水溶液系において理論的な解析がなされていない。熔融塩系ほど残余電流が大きいためであろう。とりあえず、もっとも近いモデルとして2つの物質 O_1 と O_2 の2種の復極剤が共存し、 O_1 がより貴な電位で前放電物質として還元される場合を考えてみよう。 O_1 を残余電流の原因である不純物と考えるのである。この境界値問題は解かれており、得られる2段階中第1波の遷移時間を τ_1 、第2波だけの遷移時間を τ_2 とすると第2波の復極について次式が与えられている⁷⁾。

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n_2 F D_2^{1/2} C_2^0}{2 i_0} \dots\dots\dots (4.51)$$

すなわち O_2 の濃度に比例するのは $\tau_2^{1/2}$ でなく、 $(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2}$ 、である。このため前放電物質の存在は第2波の波高そのもの、すなわち遷移時間 τ_2 を O_2 単独の場合より増大させることになる。第二波そのものの波高が伸びるのであって、直流ポーラログラムや Randles 型ボルタモグラムのように入図上、引き算で求めることができない点に注目されたい。

ここでファラディックな残余電流を与える不純物をこの前放電物質 O_1 で代表させて K_{τ} との関係を求めよう。(4.51) 式を変形すると次式が得られる。

$$\frac{i_0(\tau_1 + \tau_2)^{1/2}}{C_2^0} = \frac{\pi^{1/2} n_2 F D_2^{1/2}}{2} + \frac{i_0 \tau_1^{1/2}}{C_2^0} \dots\dots\dots (4.52)$$

左辺の $\tau_1 + \tau_2$ は、残余電流の存在の下で O_2 の遷移時間として我々が測定している量とみなすことができ、したがって左辺は我々が遷移時間定数 $K_{\tau_{obs}}$ として実測している量にほかならないと考えてよい。右辺第一項は、 O_2 のみが存在する場合の真の遷移時間定数 K_{τ_2} に等しい。これを(4.35)式の場合と同じよう K_{τ_n} とする。右辺第二項中の τ_1 については、いま O_1 そのものに対する前放電物質がないため、(4.8)式がそのまま成立する。したがって次式で与えられる。

$$\frac{i_0 \tau_1^{1/2}}{C_2^0} = \frac{i_0 \tau_1^{1/2}}{C_1^0} \cdot \frac{C_1^0}{C_2^0} = K_{\tau_1} \cdot \frac{C_1^0}{C_2^0} \dots\dots\dots (4.53)$$

これを(4.52)式右辺第二項に代入して次式を得る。

$$K_{\tau_{obs}} = K_{\tau_n} + K_{\tau_1} \frac{C_1^0}{C_2^0} \dots\dots\dots (4.54)$$

すなわち O_2 に対する実測の $K_{\tau_{obs}}$ は、 O_2 の真の遷移時間定数 K_{τ_n} よりも $K_{\tau_1} \frac{C_1^0}{C_2^0}$ だけ増加するという関係が導かれる。しかもこの増加量は上式から分極速度には無関係で C_1^0/C_2^0 のみ依存することがわかる。同一溶液に、復極剤を逐次添加して得られた図4.9の場合は、残余電流を与える C_1^0 はほぼ一定であり、 C_2^0 が小さいほど増加量は大きくなることがわかる。かつ、この増加量は電流値に無関係であるため実測結果のように逐次復極剤を添加した場合は、上方に平行に移動することになる。実験結果を説明するため更に変形を進める。

$$K_{\tau_{obs}} = K_{\tau_n} \left(1 + \frac{K_{\tau_1}}{K_{\tau_n}} \frac{C_1^0}{C_2^0} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= K_{\tau b} \left(1 + \frac{n_1 \sqrt{D_1}}{n_2 \sqrt{D_2}} \frac{C_1^0}{C_2^0} \right) \\
&\doteq K_{\tau b} \left(1 + \frac{C_1^0}{C_2^0} \right) \dots\dots\dots (4.55)
\end{aligned}$$

したがって実測の $K_{\tau obs}$ を復極剤濃度 C_2^0 の逆数に対してプロットすると直線を示し、載片から O_2 の正しい遷移時間定数 $K_{\tau b}$ が、また勾配から

$$\frac{K_{\tau b} n_1 \sqrt{D_1}}{n_2 \sqrt{D_2}} C_1$$

すなわち

$$n_1 \sqrt{D_1} / n_2 \sqrt{D_2} \doteq 1$$

として不純物のみかけの濃度 C_1^0 が得られることになる。

(1-2) 結果の解析

図4.18に Ni, Cd で特に濃度効果の著しかった場合について、内挿で得た 5×10^6 の分極速度における K_{τ} 値を $1/C_2^0$ に対してプロットした結果を示す。いずれもほぼ直線を得、その勾配から残余電流を与える不純物のみかけの濃度として Ni を測定した浴では 2.1mM, Cd を測定した浴では 1.9mM, また Pb を測定した浴の一例では 4.0mM という数値が得られた。図4.9で Cr, Ag の場合は K_{τ} の増加現象は顕著でなく、残余電流が低いことを示している。これらの不純物濃度の浴ごとに生じるバラつきは同一の精製塩を使用していることから主として実験中の水分の混入の程度に依存しているものと思われる。

以上、 K_{τ} 値に影響を与える因子で、上式のように分極速度に無関係に濃度にもみ依存し、しかも実験結果の傾向を説明できる関係式を与えるのは残余電流の存在であること、しかも得られた不純物の推定濃度は浴の乾燥状況に左右されると思われるバラツキを示すことがわかった。すなわち領域Ⅱでみられる K_{τ} の濃度依存性は、実効濃度 1 ~ 3 mM以下の水分などの不純物によると考えてさしつかえないと結論できる。

残余不純物の存在はクロノポテンシオメトリーの測定上次のような問題を生じる。対流や2重層充電など、領域Ⅰ, Ⅲでみられる他の因子の多くは、分極速度の値を適当に選択して、領域Ⅱにもちかたしてその影響を避けることができる。これに対して、残余不純物の影響は、(4.55) 式の性格から明らかなように、分極速度に無関係であるから領域Ⅰ, Ⅲも含めて

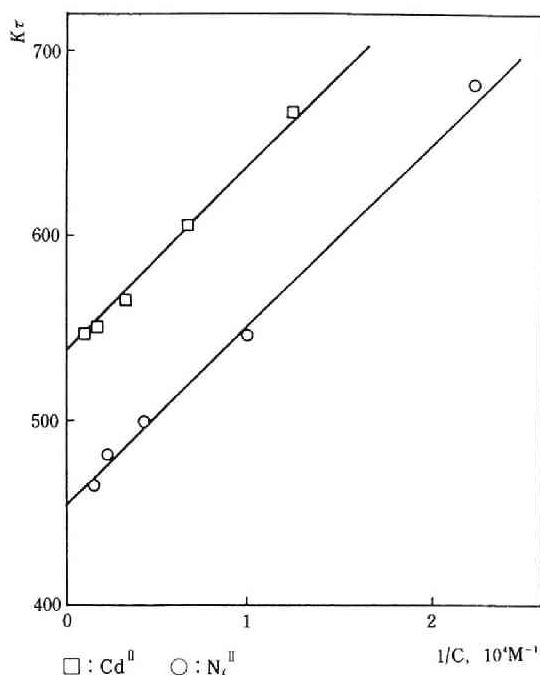


図4.18 残余電流の影響

K_{τ} 線図を上昇させるため、分極速度の選択でこれを避けることができない。しかも(4.51)式から明らかなように、作図上で分離すること(電位規正法では可能)も不可能である。このため、高濃度の場合を除いて測定上の工夫でこの影響を避ける方法はない。増加率が C_1^0/C_2^0 となることから明らかなように、浴の管理により不純物濃度や水分の実効濃度を少なくとも復極剤濃度の1/100以下まで下げる事が望ましいが、復極剤濃度が数mMの場合には、現在の脱水管理法では困難であり、また熔融塩系ではある程度の残余電流は2.5.2で述べたように不可避免的なものと考えられる理由もある。このような濃度領域で精密な定量を行なう場合は、(4.55)式を利用して少なくとも2種の濃度で測定を行ない勾配を求める必要がある。また拡散恒数を求めるために、クロノポテンシオメトリーがよく利用されるが、残余電流の大きい熔融塩系では $1/C_2^0$ を0に外挿して載片から正しい $K_{\tau 0}$ を求めなければならないといえよう。

(2) K_{τ} 値に対する電極半径の影響

図4.19は領域Ⅱにおいて電極半径を変えて測定した K_{τ} を示す。(4.8)式からの予測に反して、 K_{τ} は半径によって変化した。半径が小さいほど K_{τ} の増加の度合は大きい。

分極速度に無関係に半径の変化を通してのみ K_{τ} に影響を与える因子について、種々検討

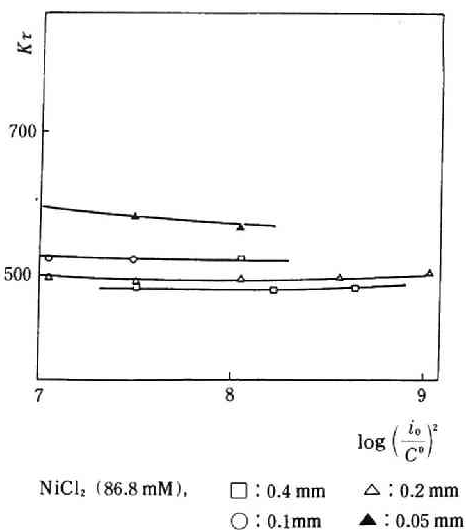


図4.19 領域Ⅱにおける $K\tau$ と電極半径(1)

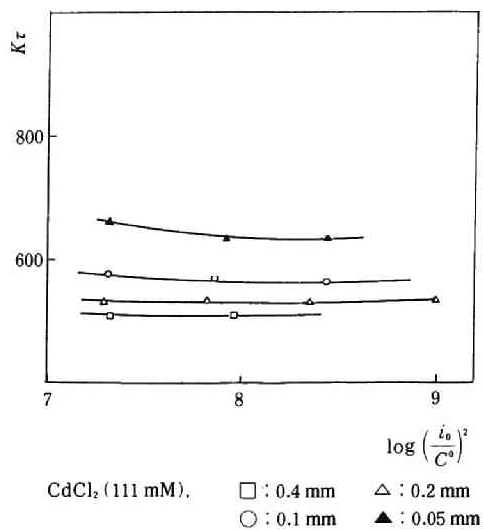


図4.19 領域Ⅱにおける $K\tau$ と電極半径(2)

した結果、以下の解析が示すように電極の実効面積の変化—おそらく周辺部における—を考
 えること（以下 ring 効果）によってこれを説明することができる。

(2-1) ring 効果

今、後述のような理由で半径が r の測定値をもつ電極の周辺部が図4.20.aの斜線（ring）
 で示したように実効面積に増大が生じているものとする。4.4.4(2)で述べたエッジ効果は溶
 液内の3次元拡散場に生じる効果であるが、ここでいう ring 効果は電極平面内での単純な
 面積増加（2次元）にすぎない。拡散場に関しては領域Ⅱでは線型になっていることは $K\tau$
 が分極速度に依存して変化しないことで明らかである。

電極半径の顕微鏡による測定値 r より計算した電極面積を A 、 Δr の増加による面積増加
 を ΔA 、電流の実測値を I_0 、遷移時間の実測値を τ とする。図4.20の $K\tau$ の計算に用いる電
 流密度 i_0 は I_0/A であるが、真の電流密度 $i_{0(t)}$ は $I_0/(A+\Delta A)$ となって i_0 より少し小さくな
 り、その結果、遷移時間が少し長くなると考える。

$$K_{\tau(t)} = \frac{i_{0(t)} \tau^{1/2}}{C^0}$$

$$K_{\tau(obs)} = \frac{i_0 \tau^{1/2}}{C^0}$$

実測の $K_{\tau_{obs}}$ は上式より

$$K_{\tau_{obs}} = K_{\tau} \frac{i_0}{i_{0, \tau}} = K_{\tau} \frac{A + \Delta A}{A} = K_{\tau} \left(1 + \frac{\Delta A}{A} \right) \quad \dots\dots\dots (4.56)$$

図4.20 aより,

$$\Delta A = \pi(r + \Delta r)^2 - \pi r^2 \doteq 2\pi r \Delta r$$

$$\therefore \frac{\Delta A}{A} = \frac{2\Delta r}{r}$$

$$\therefore K_{\tau_{obs}} = K_{\tau} \left(1 + \frac{2\Delta r}{r} \right) \quad \dots\dots\dots (4.57)$$

これが増加した $K_{\tau_{obs}}$ と真の K_{τ} との関係式である。

(2-2) 結果の考察

図4.21は、 $K_{\tau_{obs}}$ を電極半径の逆数に対してプロットしたものである。Ni, Cdともにほぼ直線に近く、その勾配は両者においてはほぼ等しい。すなわち(4.57)式において Δr は、 r に無関係に定数であって、しかもその値は、Ni, Cdともにほぼひとしく Δr は $6.4 \sim 6.9 \times 10^{-4} \text{cm}$ であることがわかった。

このことは ring 効果が、指示電極固有の性質に基づいており、しかも Δr は半径に関係しないことを示している。

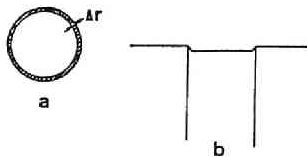
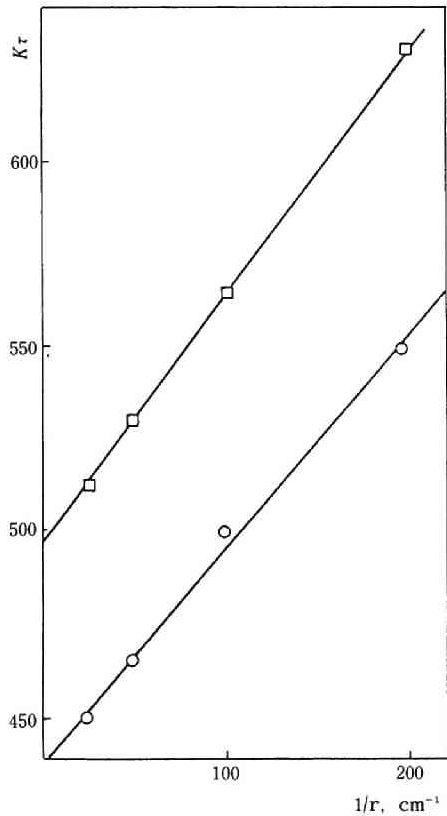


図4.20 リング効果



□ : Cd^{II} ○ : Ni^{II}

図4.21 リング効果による電極半径と K_{τ} の関係

このような現象として、たとえば白金極の断面を研磨するとき、白金と BM ガラスの硬度差によって図4.20 b のように白金研磨面の後退が生じること、そしてこれが実効的に (4.57) 式のような効果を生じることが考えられる。白金より硬いタングステン、モリブデン電極でたしかめる必要がある。もしこれが原因であれば、白金極の研磨に特別の工夫が必要にならう。

当面、この効果は避けられないので拡散定数の測定などの場合は、上記の残余不純物の影響の場合と同様、半径を変えて遷移時間を測定し、 $1/r$ を零に外挿して正しい遷移時間定数 $K_{\tau 0}$ を求めなければならない。

定量分析を目的とするときは、残余不純物の場合と異なって、半径が一定であれば、このような補正は必要がないことはあきらかである。

4.4.6 高い分極速度の領域（領域Ⅲ）における物質移動

領域Ⅲは、図4.10に示すように分極速度が大きくなるほど K_{τ} が増大した領域で、その高域側の端は K_{τ} の急激な減少で終わっている。

この領域は以下の解析が示すように、復極剤は線型拡散を行っているが、電気二重層充電などの2次過程の影響が拡大される領域であった。また、表面アラサの影響も考えられる。その高域側の終端は電解回路の電流制御帯域によって決まる。

(1) 電気二重層充電など2次過程による影響

図4.22に分極速度が 10^7 以上の K_{τ} 線図を示した。

すでに (3.3) 式で示したように、クロノポテンシオメトリーにおいて、遷移状態にいたるまでに電解された総電気量は i_0 に逆比例して減少する。もし復極剤の復極過程とともになんらかの2次過程が共存し、電気量の一部が消費されると、たとえその量がわずかであっても、高い分極速度の領域では総電気量中に占めるその割合は増大する。その結果、復極に利用される電気量の割合が減少し、遷移時間が長くなり、遷移時間定数の値をみかけ上、大きくすることになる。このような効果は、すでに4.3.4で SL ガラスに封じた白金指示極においてみられた。

この種の2次過程に対する解析は水溶液系でなされており、下に示した (4.59) 式が与えられている⁹⁾。ここでは、我々がおこなってきた解析に合うよう、この式を分極速度を変数として実測の K_{τ} 値を与える式に変形する。

いま、規正電流の実測値を i_0 、そのうち復極に利用される電極を i_r 、2重層充電や副反応に費やされる電流を i_b とすると、

$$i_0 = i_f + i_b \quad \dots\dots\dots (4.58)$$

遷移状態にいたるまでの各成分電流値を、仮に一定であると近似し、かつ副反応に費やされた電気量を $Q_b = i_b \tau$ とすると、上式の両辺に $\tau^{1/2}/C^0$ を乗じて次式を得る。

$$\frac{i_0 \tau^{1/2}}{C^0} = \frac{i_f \tau}{C^0} + \frac{Q_b}{C^0 \tau^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (4.59)$$

左辺は、我々が実測する K_τ , $K_{\tau_{obs}}$ に相当し、右辺第1項は本来の遷移時間定数 K_{τ_b} で、(4.8) 式で与えられる。

いま Q_b はほとんど2重層の充電に費やされるとし、指示極電位が遷移状態にいたるまでに示した電位変化を ΔE 、この間の2重層容量を一定と近似し、これを C_d とすると、

$$Q_b = C_d \Delta E = \text{一定} \quad \dots\dots\dots (4.60)$$

したがって (4.59) 式は次式のようになる。

$$K_{\tau_{obs}} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2}}{2} + \frac{C_d \Delta E}{C^0 \tau^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (4.61)$$

つぎに上式を $K_{\tau_{obs}}$ が分極速度の関数で与えられるよう変形する。

$\tau^{1/2} = K_{\tau_{obs}} C^0 / i_0$ を右辺第2項に代入し、 $C_d \Delta E = b$ とおくと、

$$K_{\tau_{obs}} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2}}{2} + \frac{b}{C^0 K_{\tau_{obs}}}$$

$K_{\tau_{obs}}$ に関するこの2次方程式を解くと、

$$K_{\tau_{obs}} = K_{\tau_b} \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{b}{C^0} \frac{16}{\pi n^2 F^2 D} \left(\frac{i_0}{C^0} \right)} \right) \quad \dots\dots\dots (4.62)$$

が得られる。これを变形して、

$$K_{\tau_{obs}} \doteq K_{\tau_b} \left(1 + \frac{4b}{\pi n^2 F^2 C^0 D} \sqrt{\left(\frac{i_0}{C^0} \right)^2} \right) \quad \dots\dots\dots (4.63)$$

が得られる。あるいは (4.8) 式を用いて

$$K_{\tau_{obs}} \doteq K_{\tau} \left(1 + \frac{b}{K_{\tau}^2 C^0} \sqrt{\left(\frac{i_0}{C^0} \right)^2} \right) \dots\dots\dots (4.64)$$

が得られる。これらの式より $K_{\tau_{obs}}$ は、分極速度が大のほど、 b が大のほど、 C^0 が小のほど K_{τ} より大になることがわかる。

図4.22中の実線は K_{τ} として領域Ⅱの K_{τ} を用いて上式をあてはめたもので（バックグラウンドの補正を考慮して） Ni^{II} では $b = \Delta E C_d$ として 16.2×10^{-6} クーロン/cm²、 Cd^{II} では 37.5×10^{-6} クーロン/cm² が得られた。

ΔE を 0.1V とすると C_d は $160 \sim 300 \mu F/cm^2$ となる。LiCl-KCl(450°) 系での2重層容量は白金指示極で $50 \sim 100 \mu F/cm^2$ 、Bi, Zn などでは $90 \sim 140 \mu F/cm^2$ がインピーダンス法で得られている⁶¹。若干、大きく得られたのは多くの近似（特に i_r および C_d を電位に無関係に一定とみなした）を行なったこと、および Q_b として2重層充電以外の何らかの2次過程、たとえば吸着などが共存して、そのための電気量が（4.60）式において加算され、容量値が実質的に増大したことなどが考えられる。

（4.64）式は分極速度が 10^8 あたりまでは変化の傾向をよく表わしている。 K_{τ} の5%の

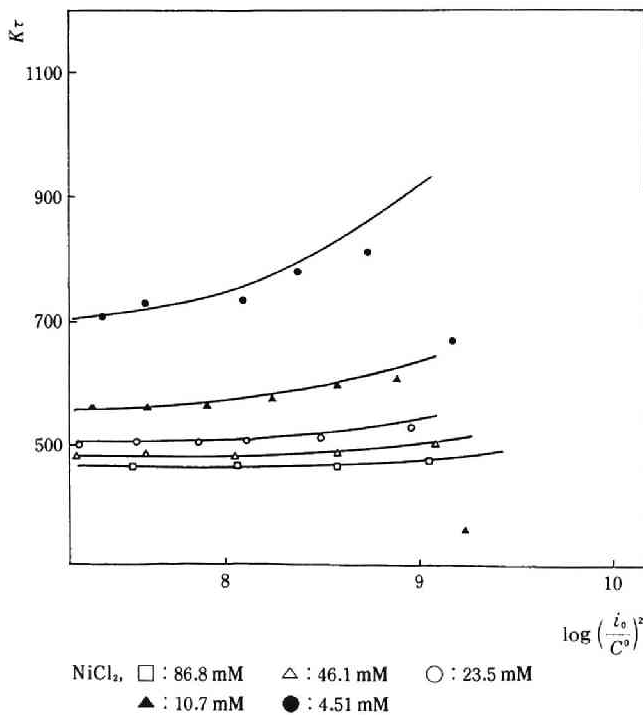


図4.22 領域Ⅲにおける K_{τ} と濃度 (1)

増大を許容する分極速度の範囲は (4.64) 式から、

$$1.05 > 1 + \frac{4b}{\pi n^2 F^2 C^0 D} \sqrt{\left(\frac{i^0}{C^0}\right)^2} \quad \dots\dots\dots (4.65)$$

いま、 $D = 10^{-5}$ 、 $n = 2$ とすると次式を得る。

$$\sqrt{\left(\frac{i^0}{C^0}\right)^2} < \frac{1.46 \times 10^4 C^0}{b} \quad \dots\dots\dots (4.66)$$

(2) 測定回路の制御帯域幅の影響

領域Ⅲの高域側は、図4.9にみられるように、分極速度 10^9 付近に生じた $K\tau$ の急激な低下によって終わった。

定電流値の過渡応答をみると、スイッチオンとともに、規正電流値の2～3倍の電流が約 10^{-4} secの間不規則に流れ、この過渡状態が過ぎてから制御状態に達した。分極速度が高くなって遷移時間が 10^{-4} 秒に近くなるとともに、実際の電解電流が規正值を上まわる期間が長くなり、遷移時間が規正電流値に対してみかけ上短かくなったと考えられる。このように、

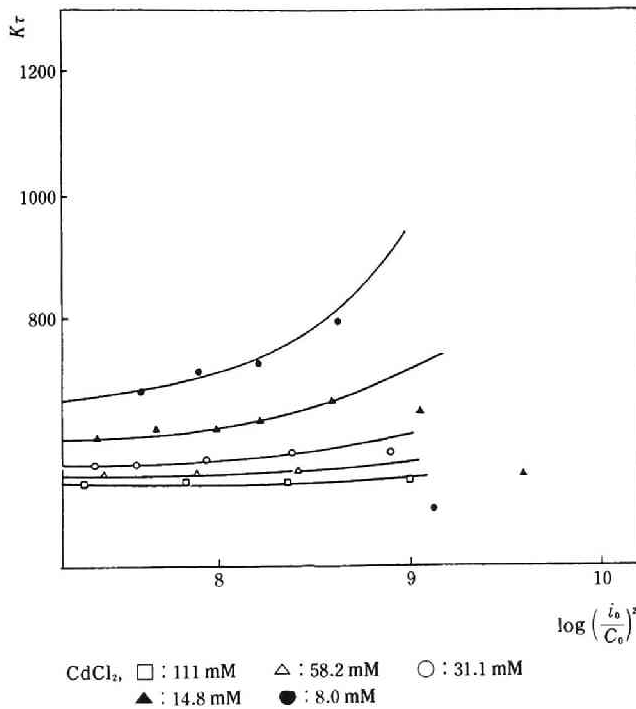


図4.22 領域Ⅲにおける $K\tau$ と濃度 (2)

オーバシュートが生じる代りに、立ち上がりに遅れが生じる場合は、逆に K_τ の急な上昇がみられるであろう。

要するに K_τ 線図の高分極側の終点はダミーセルからの切り換えリレー（図3.1 rk₂）のチャタリングおよび定電流回路の制御帯域の2つで決まる。今制御の立ち上り時間を T (s) とし、これが遷移時間 τ の5%に達するような分極速度の上限は(4.69)式で与えられる。

$$20T < \tau \quad \dots\dots\dots (4.67)$$

したがって

$$(20T)^{1/2} < \left(\frac{C^0}{i^0}\right) \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2}}{2} \quad \dots\dots\dots (4.68)$$

$$\therefore \sqrt{\left(\frac{i^0}{C^0}\right)^2} < 3.83 \times 10^4 \frac{D^{1/2}}{T^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (4.69)$$

(3) 電極の表面アラサの影響

分極速度が高くなると拡散層が図4.23に示すように、aからcへと薄くなって電極の表面アラサが拡散場に影響を与える可能性が生じてくる。拡散層の厚さは分極速度のみに依存するので、比較的高い濃度の溶液を用い、遷移時間の測定精度を上げた状態でこの影響をたしかめる実験を行った。

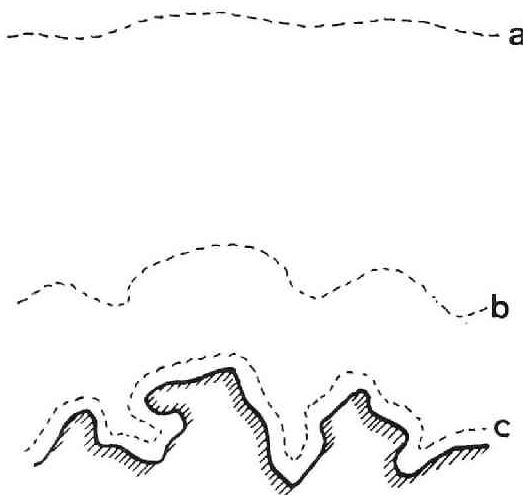


図4.23 表面アラサと拡散

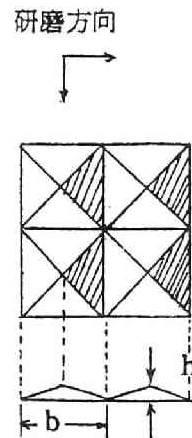


図4.24 表面アラサの理想曲面

電極のアラサとしては、復極に際して析出金属によって生じるものと、指示極の素地金属の研磨面がもともともっているものとの2つが考えられる。

まず前者に関する測定を、固状析出の Ag, Ni, Zn(380°C)、液状析出の Cd, Pb, Zn(450°C) について行なった。析出量の多い低分極速度領域では拡散層は厚く、拡散層の薄い高分極速度領域では析出量は小さく、いずれも析出物のアラサの影響に有利に働くため、このままではその影響をみることができない。そこで、最大析出量を与える臨界状態(4.4.4(1)参照)で予め分極し、電流を切って濃度分極の回復をまって直ちに分極速度を上げて1ms弱の遷移時間を測定し、これを通常の測定で得たものと比較したところ差はいずれの復極剤についても生じなかった。

このことから図4.9で示される分極速度の範囲では、析出物により生じる表面アラサは、遷移時間の値に影響を与えていないといえる。

次に電極素地のアラサの影響について、析出物の生じないCr^{II}/Cr^{III}系を用い測定した。遷移時間を1msec弱に設定し、粒度番号が500, 800, 1600, 2000のエメリ紙で電極を研磨して、それぞれにおける遷移時間を測定したところ、実験誤差以内で変化は認められなかった。

遷移時間が1msにおける有効拡散層厚さ x_{ef} は、(4.10)式、(4.12)式、(4.43)式より、

$$x_{ef} = \sqrt{D\pi\tau} \dots\dots\dots (4.70)$$

であるから約 1.77×10^{-4} cmである。一方、500番のエメリ紙の粒径は 34×10^{-4} cm、200番でも 7.9×10^{-4} cmであり拡散層の厚さよりはるかに大きい。それにもかかわらず、遷移時間に変化がみられないのは次のように説明できる。

電極研磨面を触針式表面アラサ測定機タリサーフで観測した結果、研磨面は次の性質をもつことがわかった。

① エメリ研磨によって生じたかなり規則的な1次アラサが支配的で、これよりこまかい2次アラサからはっきり区別された。1次アラサと2次アラサの空間周波数が接近した図4.23のような形はしていなかった。

② 1次アラサの山と山との距離、すなわちピッチはエメリ番号が120から2000にわたって、それぞれの粒径の約1/2から1/3ぐらいであった。

③ 1次アラサの山の高さは、ピッチの大体1/10以下であった。すなわち山の頂角は大凡150度以上であった。

以上のことから次のような推定が可能である。

まず①の性質により、2次アラサ面を電流密度を算出するための基準面とすることができ
る。このこと、および②、③より電極表面は頂角が150°ほどの山がならんだ図4.24のよう
なモデルで代表させることができる。また図中 b は使用粒径の1/2~1/3である。

このような面における表面積と、上部より観測される、図では底面積となる実測面積との
比を K_r とすると、その値はピッチに無関係になり、頂角のみに依存する。

$$K_r = \frac{\text{表面積}}{\text{底面積}} = \sqrt{1+4\left(\frac{h}{b}\right)^2} \dots\dots\dots (4.71)$$

さて、高分極速度において拡散層が表面に密着すると、電流密度は図4.24の a の場合にく
らべて $1/K_r$ 倍されて小さくなり、遷移時間は増大することになる。

したがって実測される遷移時間定数 $K_{\tau_{obs}}$ は実測面積に対して与えられる K_{τ_n} より計算さ
れる値より大きくなり、次式で与えられる。

$$K_{\tau_{obs}} = K_r K_{\tau_n} = K_{\tau_n} \left(1+4\left(\frac{h}{b}\right)^2\right) \dots\dots\dots (4.72)$$

K_r はエメリ番号に依存せずやく1.02である（頂角を150°とした）ために、粒径が $K_{\tau_{obs}}$
にほとんど影響を与えないことがわかる。

4.5 文 献

- 1) 西, 一瀬: 溶融塩, **7**, 395 (1964).
- 2) H. A. Laitinen, W. S. Ferguson: *Anal. Chem.*, **29**, (1957).
- 3) 西, 一瀬: 溶融塩, **8**, 326 (1965).
- 4) 端野, 西: 京大工研彙報, **23**, 16 (1963).
Y. Saito; *Rev. Polarogr. (Japan)*, **15**, 177 (1968).
K. Aoki, J. Osteryoung: *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 19 (1981).
M. Kakihana, H. Ikeuchi, G. P. Sato: *J. Electroanal. Chem.*, **117**, (1981).
- 5) A. J. Bard: *Anal. Chem.*, **35**, 340 (1963).
- 6) H. A. Laitinen, R. P. Tisher: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 546 (1970).
- 7) P. Delahay: "New Instrumental methods in Electroanalytical Chemistry" Interscience Publ. N.Y.
(1954).
- 8) F. Caligara, L. Martinot, G. Duyckaerts: *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 335 (1968).
坂倉, 桐原: 電気化学, **34**, 780 (S.41), **36**, 452 (S.43).

- K. Cho, T. Kuroda : DENKIKAGAKU, **39**, 206 (1971).
- J. C. Poignet, M. J. Barbier : *Electrochimica Acta*, **17**, 1227 (1972).
- 9) S. Sokolnikoff, "Numerical Solution of Differential Equation" J. Wiley. N. Y. (1960).
- 10) L. Martinot, J. Reul, G. Dyekaerts : *Anal. Lett.* **8**, 233 (1975).
- 11) N. P. Bamsal, J. A. Plambeck : *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1036 (1977).
- 12) M. L. Deamhardt, K. H. Stern : *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2600 (1980).
- 13) A. N. Fletcher : *J. Electrochem. Soc.* **131**, 286 (1984).
- 14) F. Lantelme : *J. Electrochem. Soc.*, **191**, 343 (1985).

第5章

溶融塩ボルタンメトリーの 定性機能に関する研究

5.1 はじめに

本章では溶融塩ボルタンメトリーの定性機能の基礎的な挙動をとり上げた。その問題点について以下簡単に説明し、また、研究手段として Randles 型ボルタンメトリー（以下RS）を採用した理由について説明する。

ポーラログラフイー、ボルタンメトリーによる定性は、一般にボルタモグラム上の、半波電位など、特性電位によって行なわれる。この数値を決める第1因子が復極反応の熱力学的平衡値-標準単極電位 E_0 であるためである。しかし、ポーラログラフイー、ボルタンメトリーは本来非平衡法であるため、この特性電位は、基本方程式から明らかなように、電極界面での酸化体濃度 $C(0,t)$ 、還元体濃度（金属活量 a ）の比ならびにその変化を支配する拡散現象によって定まるボルタモグラムの波形を第2因子として決まってくる。ボルタモグラムのピーク電位 E_p が濃度によらず物質に固有の数値となるのは、 E_p を決める第一項、 E_0 に加算される、第2因子による寄与分が定数になるよう波形が定まるために他ならない。

固体指示極を用いて観測される溶融塩ボルタモグラムの波形については4.1で述べたように Kolthoff-Lingane (K-L) 型、または Heyrovsky-Illkovic (H-I) 型をとるという2つの説がみられる¹⁾が、この差は、第2因子中の折出金属活量の、復極中の変化に対する見方の違いに基づいている。第1の説は、指示極が折出金属で覆われているとみて、その活量を復極中は1として導いたボルタモグラムに近いものが観測されるというもの、第2のそれは、折出金属原子は、高温のため指示極内へ拡散するとみて、金属活量が時々刻々の電流差に比例するとして導いたボルタモグラムが観測されるというものである。両型では波形も異なり、したがって特性電位であるピーク電位 E_p と E_0 との関係もそれぞれ異なっている。

今回実際に観測した波形はもっと複雑で、たとえば図5.20、24みられるように、 Cd^{II} 溶液の同一浴であっても、タンゲステン指示極ではピークは一つであるにも拘らず白金の指示極では複数のピークを示すなど異常な形を示した。このような複雑な波形になる原因は、活量変化の異常にのみ求められる。すなわち第2の因子中の $C(0,t)$ は、(3.28) 式によって、たとえ図5.23のように電解電流が複雑に変化しても、この電流変化の履歴に従属して一義

的に与えられることは3.3.2.(2)ii)においてわれわれが明らかにしたところである。すなわち $C(0,t)$ を決めるのは溶液内の Cd^{++} の拡散のみであって、しかもこれについては4.4ですでに観測したように異常な現象は生じていない。したがって異常の原因は金属活量が復極の過程を通じて複雑に変化することにあると考えざるを得ない。

以上のことから、定性機能の問題点に対する基礎的研究としては、特性電位の変動を漠然と取り上げるのではなくてボルタモグラムの波形の解析が重要であってボルタモグラムの変形を拡散現象を定量的に踏まえながら活量変化の関数として取り上げるというものでなければならない。

次にRSを用いた理由について述べる。Randles型ボルタモグラムは電磁波分析のスペクトル波形のようにピーク状であって、ピーク電位として与えられる特性電位に関する見かけ上の分解能が高い。これは、電位規正法では規正信号が、酸化体・還元体界面濃度から電流へと伝達されるが、(3.28)式などにみられるようにこの伝達が微分 ($S^{1/2}$, 半階微分) であることと、Randles型では規正波形が鋸歯状波形であることの2つのためである。研究対象である折出金属活量の変化の異常は、Randles型ボルタモグラムの縦軸である電流の変化に極めて敏感に(微分的に)反映されることになる。本章のような研究のための手段としてこの型がもっとも適しているといえる。(クロノポテンシオグラムの波形は積分的で、この意味では鈍感である。)

以下、5.2では、活量変化がボルタモグラムの波形におよぼす影響をとり上げる際、いたずらに数学的な複雑さをまねく非定常拡散問題を考慮の外におくことができるよう、線型拡散のシミュレータを作成した。5.3では、これを用いて実際の活量変化の様子を実測のボルタモグラムから逆算して測定し、単純なH-I型でもK-L型でもないことを明らかにした。この結果に基づき、活量変化に関するいくつかのモデルを作成し、シミュレータを用いてそれぞれが与える無次元化ボルタモグラムを作成しそれらの特徴を明らかにした。5.4では、このボルタモグラムを基本作業パターンに用いて種々の実測ボルタモグラムの挙動を解析し、種々の分極条件における定性機能について考察した。

5.2 Randles型ボルタンメトリーにおける拡散

5.2.1ではRSの境界値問題を無次元化してRSにおける分極速度を導く。そして濃度分布曲線に基づいて相当分極状態なる考えを導入し線型拡散を与え得るRSの分極速度の値を、すでに得られているクロノポテンシオメトリーのそれから換算によって求める。ついで5.2.2では線型拡散を模擬しうるシミュレータを作製する。目的は次節5.3で行なう波形解析

において拡散問題特有の数学的煩雑さを回避するためである。

5.2.1 境界値問題の無次元化, 相当分極状態, および線型拡散を与える分極速度

(1) 境界値問題の無次元化と分極速度の導入

RS の基本式はたとえば K-L 型では次のように与えられ, (5.5) 式の解が得られることはよく知られている²¹⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

$$\text{初期条件} \quad C(x, 0) = C^0 \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

$$\text{境界条件} \quad C(0, t) = C^0 \exp\left(-\frac{nF}{RT} vt\right) \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

$$C(\infty, t) = C^0 \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

ここで v (V/s) は鋸歯状波電圧掃引速度であり, また掃引開始電圧は濃度 C^0 に対する平衡電位に, 還元体活量は 1 にとってある。解は,

$$i = \frac{2n^{3/2} F^{3/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2} T^{1/2}} C^0 D^{1/2} v^{1/2} \Phi\left[\left(\frac{nF}{RT} vt\right)^{1/2}\right] \quad \dots\dots\dots (5.5)$$

ただし $\Phi(\lambda)$ は次式で与えられる。

$$\Phi(\lambda) = \exp(-\lambda^2) \int_0^\lambda \exp(Z^2) dZ \quad \dots\dots\dots (5.6)$$

しかしてピーク電位 E_p は

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0 - \frac{0.0218}{n} \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

つぎに, RS における分極速度 (分極速度の定義については 4.2.1 参照) を導入し, かつシミュレータ導入の準備のため上記基本式の無次元化を行う。

無次元化された濃度, 時間, 電極からの距離をそれぞれ q, ρ, S とすると, それらは (4.9), (4.10), (4.11) の各式で与えられ, この条件で拡散方程式 (5.1) あるいは (4.4) が無次元化されて (4.17) となるのはすでにみたところである。

ここで RS の境界条件 (5.3) を無次元化するため (4.10), (4.11) 式中の分極速度 P は, 次式で与えなければならない。

$$P = \frac{nF}{RT} v \quad (\text{分極速度}) \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

すなわち RS の分極速度 P は, 文字通り, 電圧変化速度 v (V/s) に比例する。

このように P をおくと、(4.9)、(4.10)、(4.11) 式によって初期、境界条件は次のように無次元化され、無次元化された解 (5.12) 式が得られる。

$$\text{初期条件} \quad q(S, 0) = 1 \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

$$\text{境界条件} \quad q(0, \rho) = \exp(-\rho) \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

$$q(\infty, \rho) = 1 \quad \dots\dots\dots (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{s=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Phi[(\rho)^{1/2}] \quad \dots\dots\dots (5.12)$$

但し Φ は式 (5.6) で与えられる。

(2) 相当分極状態、および線型拡散を与える分極速度

電位規正法であるRSでは、電位変化によって与えられる、酸化・還元両体の界面濃度・界面活量比が拡散の駆動源となっている。このため、ボルタモグラムの定性パラメータのみならず定量パラメータであるピーク電流も、CPの遷移時間の場合とは異なって、拡散および界面活量変化の両方の影響を直接的にうける。すなわち波形は界面活量変化と拡散（酸化体界面濃度は拡散流束-電流によって伝達関数を通じて一義的に定まる）の2つの因子に規正される。拡散は4章で定量の問題としてとり上げた。本章では定性情報としてボルタモグラム波形をとり上げこれにおよぼす活量変化の影響だけとり上げる。このため拡散におけるエッジの異常効果などの影響は波形から予め除去しておかなければならない。すなわちRSにおいて線型拡散の生じる分極速度の範囲内でボルタモグラムを測定する必要がある。混合した両効果の影響を受けるピーク電流の挙動だけからこの条件がみつけれられないことは明らかである。本章に先立って4章で線型拡散を与える分極速度の範囲を確認したのはまさにこのためである。そのためまず相互に独立した電解形式であるCPとRSの分極速度の間を橋渡しする必要があり“相当分極状態”なる分極状態を、両ボルタンメトリーの濃度分布図を用いて設定した。

次節5.2.2における図5.4, a, bはアナログコンピュータによって得られた濃度分布図で、aはRS, bはCPのそれを示す。縦軸は無次元化濃度、横軸は無次元化距離、曲線上の数字はマシンスケールの無次元化時間である。a, b両図において無次元化時間30における分布は、aでは電流がピーク電流の2/3まで減少した状態での、bは遷移状態でのそれぞれの分布を示す。すなわち分極が終了し、ボルタモグラムがそれぞれ全部描き切られた時点での分布である。

この時点での濃度分布をみると、5%の濃度減少が生じている無次元化距離 S は、図より、ほぼ a で4、 b で2であることがわかる。対応する実距離を x_{sRS} 、 x_{sCP} とし、分極速度を CP, RS でそれぞれ P_{CP} 、 P_{RS} とすると、 S 、 x 間の変換式 (4.10) を用いて、次式が成立する。

$$RS : 4.0 = \sqrt{P_{RS}/D} \cdot x_{sRS} \dots\dots\dots (5.13)$$

$$CP : 2.0 = \sqrt{P_{CP}/D} \cdot x_{sCP} \dots\dots\dots (5.14)$$

なお、 P_{CP} 、 P_{RS} はそれぞれ (4.12) 式、(5.8) 式で与えられる。

今、CP と RS で相互にほぼ等しい濃度分布の生じている状態、すなわち5%の濃度減少が生じている実距離が等しい状態を“相当分極状態”として次式で定義する。

$$x_{sRS} = x_{sCP} \dots\dots\dots (5.15)$$

このようにすると相当分極状態を生じさせる、両ボルタンメトリの分極速度の間には (5.16) 式の関係が成立することになる。

すなわち、(5.13)、(5.14)、(5.15) より

$$4.0 \sqrt{\frac{D}{P_{RS}}} = 2.0 \sqrt{\frac{D}{P_{CP}}}$$

$$\therefore 4 P_{CP} = P_{RS} \dots\dots\dots (5.16)$$

P_{CP} 、 P_{RS} に (4.12)、(5.8) を代入すると、相当分極状態を与える CP の $(i_0/C^0)^2$ と RS の v との間には次の関係が成立す。

$$\frac{v}{\left(\frac{i_0}{C^0}\right)^2} = \frac{4RT}{n^3 F^3 D} \dots\dots\dots (5.17)$$

45°C、 $D = 10^{-5}$ 、 $n = 2$ の条件では、 $(i_0/C^0)^2$ と v との間には次の関係がある。

$$\frac{v}{\left(\frac{i_0}{C^0}\right)^2} = 8.37 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (5.18)$$

すでに4.4.4で線型拡散を5%の精度で保つ $(i_0/C^0)^2$ の下限を与える (4.50) 式を導いた。直径0.4mm ϕ ($R = 2 \times 10^{-2}$ cm) の標準形の電極であればこの値は、 2.60×10^6 となる。これを (5.18) 式左辺分母にいと、

$$v = 8.7 \times 10^{-1}$$

が得られる。

すなわち本熔融塩系で 0.4mm^2 の指示極を使ってRSにおいて線型拡散を維持するためには、掃引速度 v を、原則的にこの値以上に選ばなければならないことがわかる。

$$v \geq 8.7 \times 10^{-1} (\text{V/s}) \quad \dots\dots\dots (5.19)$$

なお v の上限値であるが、RSの充電電流は加成性があるためCPと異なってボルタモグラムで分離できる。しかしあまりに大きくなれば、波形の勾配が大になったり、スケールアウトが生じる。

5.2.2 線型拡散のアナログシミュレータ

前節で与えたような条件で測定するかぎり原則的に線型拡散が生じていると考えてよいが、線型拡散といえども非定常での数学的処理は極めて煩雑である。このため次節の波形解析においては拡散に関する処理は即時性のあるアナログシミュレータにまかせることにした。

本節では、電気化学系の研究においてはじめて導入された拡散のアナログシミュレータの作成について述べる。作成したシミュレータには2種あり、第1のそれは、大型のアナログコンピュータを利用し、距離の関数としての拡散場をも含めて拡散を完全に模擬するものである。第1のそれによってRSにおける濃度分布の様子がはじめて計算され、上記の相当分極状態の考えを導入することができた。このシミュレータは5.3.2において熔融塩ボルタンメトリーの活量変化の様子を実際に観測するのに用いた。第2のものは拡散における流束と界面濃度の相互変換のため、半階微積分変換モジュールをはじめて実現したもので、5.3.3のモデル実験に用いた。

なおこれらのシミュレータは任意波形(疑似・実測)の電流変化、界面濃度変化のいずれを入力信号に選んでも他を出力として与え得ることから、本章の解析に有用であるのみならず、一般に電気分析、あるいは電極反応解析に極めて有用であって、たとえば第2のそれは千田らによってリアルタイム半階積分ポーラログラフとして電気分析において混合物のボルタモグラムの波形分解のため利用された¹¹⁾。

(1) アナログコンピュータによる線型拡散の模擬¹¹⁾

低速度形の大型アナログコンピュータ、ALS-1000(日立製作所)を使用した。アナログ量の上限值は100ボルトで、また演算時間は30秒ぐらいになるのが望ましい。マシンタイム、マシン濃度をこの範囲におさめるため、これらをあらためて ρ 、 q とおき、スケールファク

タを α , β とする。次式中の q' , ρ' は従来は無次元化濃度 q , 無次元化時間 ρ である。
 (4.9), (4.10), (4.11) に対応して,

$$q = \alpha q' = \alpha \frac{C}{C^0} \quad \dots\dots\dots (5.20)$$

$$S = \sqrt{\frac{P}{D}} x \quad \dots\dots\dots (5.21)$$

$$\rho = \beta \rho' = \beta P t \quad \dots\dots\dots (5.22)$$

また拡散方程式 (4.16) は

$$\frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 q}{\partial S^2}$$

$$\text{または} \quad \frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial f}{\partial S} \quad \dots\dots\dots (5.23)$$

$$q(0, S) = \alpha, \quad q(\rho, \infty) = \alpha \quad \dots\dots\dots (5.24, 25)$$

ただし f は流束 (*flux*) である。

$$f = \frac{\partial q}{\partial S} \left(= \frac{\alpha}{C^0} \cdot \sqrt{\frac{D}{P}} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right) \quad \dots\dots\dots (5.26)$$

また, RS, CP の境界条件, 解はそれぞれ次式で与えられる。

境界条件:

$$\text{RS} \quad q(0, \rho) = \alpha \exp\left(-\frac{\rho}{\beta}\right) \quad \dots\dots\dots (5.27)$$

$$\text{CP} \quad \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{s=0} = \alpha \quad \dots\dots\dots (5.28)$$

解:

$$\text{RS} \quad \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{s=0} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \Phi\left[\left(\frac{\rho}{\beta}\right)^{2/1}\right] \quad \dots\dots\dots (5.29)$$

$$\text{CP} \quad q(0, \rho) = \alpha \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\rho}{\beta} \right)^{1/2} \right] = 1 - \sqrt{\frac{\rho}{\rho_\tau}} \quad \dots\dots\dots (5.30)$$

$$\rho_\tau = \frac{\pi}{4} \beta \quad \dots\dots\dots (5.31)$$

つぎに拡散方程式 (5.23) を, アナログコンピュータで模擬のできる, 時間に関する常微分方程式に分解するため, S を階差に置き換える。すなわち, 分極によって濃度 q に変化の認められる範囲の, 電極からの距離を ΔS_e とする。これを100等分し, それらの n_i 個ずつより作った ΔS_i で ΔS_e を N 区間に分け, 各区間内では, q_i は距離によらず一定とす

る。このようにすると、(5.23)は S に関する $N+1$ 個の常微分方程式に分解できる。こ
 こで

$$\Delta S_i = \frac{\Delta S e}{100} \times n_i, \quad \sum n_i = 100$$

である。

なお、上記の分解において、 f_i と q_i が区間内で占める位置は図5.1のように3つの場合が
 考えられる。 a は境界において流束、すなわち f_0 が規正される電流規正ボルタンメトリー
 の模擬に適している。 b は界面で濃度 q_0 が規正される電位規正ボルタンメトリーに適して
 いる。 c は f と q の特定の関係が規正される問題に便利である⁴⁾。ここでは (5.23) 式によ
 うな放物型偏微分方程式の境界条件の型によってそれぞれを便宜的に N (Neumann) 型、
 D (Dirichlet) 型および N - D 型と呼ぼう。CP は N 型に、RS は D 型に分解する必要が
 ある。

N 、 D 型のそれぞれの階差常微分方程式を次に示した。

N 型：

$$\frac{dq_0}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_0} (f_1 - f_0^*) = \frac{1}{\Delta S_0} \left[\frac{q_1 - q_0}{\beta \left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_0}{2} \right)} - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{s=0}^* \right] \quad \dots \quad (5.32)$$

$$\frac{dq_1}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_1} (f_2 - f_1) = \frac{1}{\Delta S_1} \left[\frac{q_2 - q_1}{\beta \left(\frac{\Delta S_2 + \Delta S_1}{2} \right)} - \frac{q_1 - q_0}{\beta \left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_0}{2} \right)} \right] \quad (5.33)$$

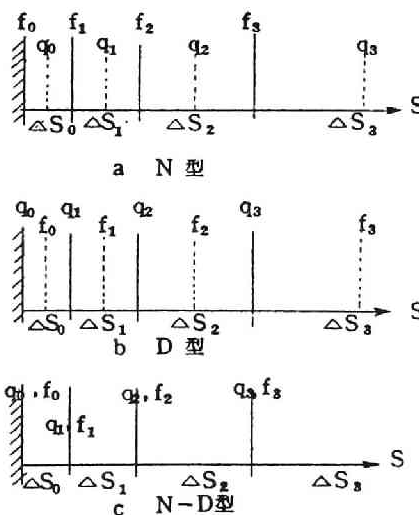


図5.1 拡散場の区分法

$$\frac{dq_n}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_n} \left[\frac{q_{n+1} - q_n}{\beta \left(\frac{\Delta S_{n+1} - \Delta S_n}{2} \right)} - \frac{q_n - q_{n-1}}{\beta \left(\frac{\Delta S_n + \Delta S_{n-1}}{2} \right)} \right] \dots \dots \dots (5.34)$$

$$\frac{dq_{n+1}}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_{n+1}} \left[0 - \frac{q_{n+1} - q_n}{\beta \left(\frac{\Delta S_{n+1} + \Delta S_n}{2} \right)} \right] \dots \dots \dots (5.35)$$

$$\text{ただし, } q = 0 \text{ で } q_0 = q_1 = \dots \dots q_{n+1} = \alpha \dots \dots \dots (5.36)$$

ここで (5.32) 式中の

$$f_0^* \left(= \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{S=0}^* \right)$$

は、任意の波形をした境界条件であって、実測あるいは擬似の流束すなわち電流曲線であるボルタモグラムを入力しなければならない。また (5.35) 式の右辺第一項の 0 は (5.25) 式によっている。また (5.36) 式は初期条件である。

D 型：

$$\frac{dq_1}{d\rho} = \frac{1}{\beta \left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_0}{2} \right)} (f_1 - f_0) = \frac{1}{\Delta S_1 + \Delta S_0} \left(\frac{q_2 - q_1}{\beta \Delta S_1} - \frac{q_1 - q_0^*}{\beta \Delta S_0} \right) \dots \dots (5.37)$$

$$\frac{dq_n}{d\rho} = \frac{1}{\Delta S_n + \Delta S_{n-1}} \left(\frac{q_{n+1} - q_n}{\beta \Delta S_n} - \frac{q_n - q_{n-1}}{\beta \Delta S_{n-1}} \right) \dots \dots \dots (5.38)$$

$$\frac{dq_{n+1}}{d\rho} = \frac{1}{\Delta S_{n+1} + \Delta S_n} \left(0 - \frac{q_{n+1} - q_n}{\beta \Delta S_n} \right) \dots \dots \dots (5.39)$$

$$\text{ただし } \rho = 0 \text{ で, } q_0 = q_1 = \dots \dots q_{n+1} = \alpha$$

ここで (5.37) 式中の q_0^* は D 型の境界条件で任意の波形をした実測、あるいは擬似濃度変化を入力しなければならない。

上式をそのまま結線した N 型と D 型のプログラムを図 5.2 に示した。ALS-1000 は加算器を 20 個しかもっていないので N は 10 とした。なお図中、たとえば第 3 番目の積分器の入力の係数 $k_{3,0}$ 、 $k_{3,1}$ および出力の k_3 は、N 型を例にとると、(5.34) 式から次式のようになることは明らかである。

$$k_{3,0} = \frac{1}{\beta \frac{\Delta S_3 + \Delta S_2}{2}}$$

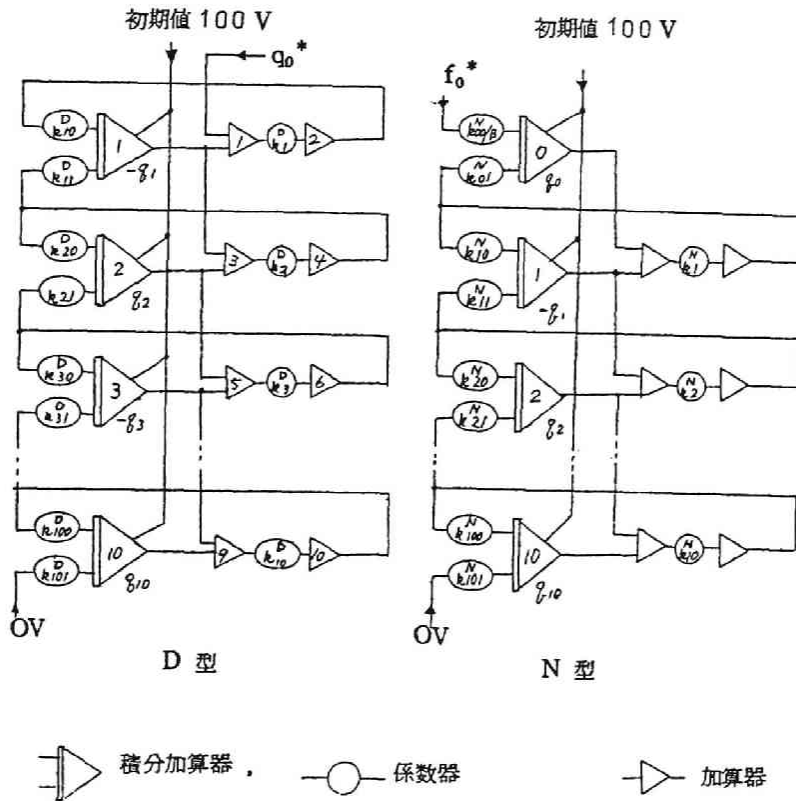


図5.2 アナログコンピュータによる拡散場の模擬

$$k_{3,1} = \frac{1}{\beta \frac{\Delta S_4 + \Delta S_3}{2}}$$

$$k_3 = \frac{1}{\Delta S_3}$$

本シミュレータの動作を説明すると、予め、(5.36)式によって初期条件として各積分器出力を $\alpha = 100$ ，すなわち100ボルトに設定する。ついで、入力（境界条件）としてN型では f_0^* ，D型では q_0^* を慾する波形をもたせて入力することによって回路を駆動すると、各積分器の入出力として、時々刻々変化する、各区間における流束および濃度が得られる。ただし積分器 No.10の入力は、無限大の距離における濃度（ $\cong q_{11}$ ）は変化しないという境界条件に応じて、0ボルトにセットしておく。CPであれば(5.28)式に従って f_0^* に100ボルトの一定値を、RSであれば(5.27)式にしたがって q_0 に指数関数を入力すれば、出力として前者では界面濃度変化 q_0 が第1番目の積分器出力に、後者では電流変化 f_0 が第一積分器入力端子に現われるのみでなく、拡散場の各区間における流束と濃度が得られる。

なお、スケールファクタ α 、 β と各係数器の値は次のようにして選んだ。

まず α は、ALS-1000の最高出力が100ボルトであることから100とした。また β は、全分極時間が、ALS-1000の最適演算時間30秒になるように決めた。すなわち RS では (5.29) 式の理論ボルタモグラムにおいて f_0 がピークを過ぎてからピーク値の2/3、即ち $2/3 \cdot \Phi_p$ になるまで演算することにした。(5.6) 式から、 $\Phi_p = 0.541$ であるからこの時点における Φ は、 Φ_p の2/3すなわち0.360である。このときの変数は、 $\Phi (1.75) = 0.360$ から1.75である。したがって、 $1.75 = (\rho/\beta)^{1/2}$ においてマシンタイム ρ をほぼ30秒にするため β を10とした。また CP では遷移時間 ρ_t を30秒にするため、(5.31) 式より β を38.2とした。次に各係数器の値であるが、濃度変化の生じている区間を十分にカバーすることのできる ΔSe の値は、アナコンを予備的に駆動した結果、RS では20、CP では6もあれば充分であることがわかった。電極からの距離が遠くなるほど q の変化量は小さくなるから、N 個の区間は電極からの距離が遠くなるほど大きくとる方が得である。そこで n_i の値を下のように選び、これに基づいて各係数値求めた。

区間番号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n_i	0.5	1.0	1.5	2.1	3.0	4.0	6.0	9.0	14.0	19.0	40.0

つぎに、これらの模擬の妥当性を検査するため RS と CP における拡散を、それぞれ (5.27) 式と (5.28) 式を入力にして模擬し、出力をそれぞれの解析解、(5.29)、(5.30) と比較した。

図5.3 a, b は、それぞれ RS, CP の模擬回路において各区間における濃度 q 、すなわち各積分器出力、を時間 ρ に対して記録したもの、図5.4 a, b は、図5.3のそれぞれを電極からの距離に対してプロットし直して得た濃度分布図で、曲線上の数字は時間である。RS の濃度分布図は従来の理論ボルタンメトリーにおいても数値計算の困難さのため得られていなかったものである。これと CP の濃度分布との比較によってすでにみたように相当分極状態を定義することができた。

図5.5は RS の模擬において各区間の流束 f_0, \dots, f_{10} を時間に対して記録したものである。

図5.3 b および図5.5の点線はそれぞれの図より外挿によって求めた界面における濃度および流束であり、点線上の黒丸は (5.30) および (5.29) 式による解析解である。両者の一致は良好であって模擬が正しく行なわれていることがわかった。

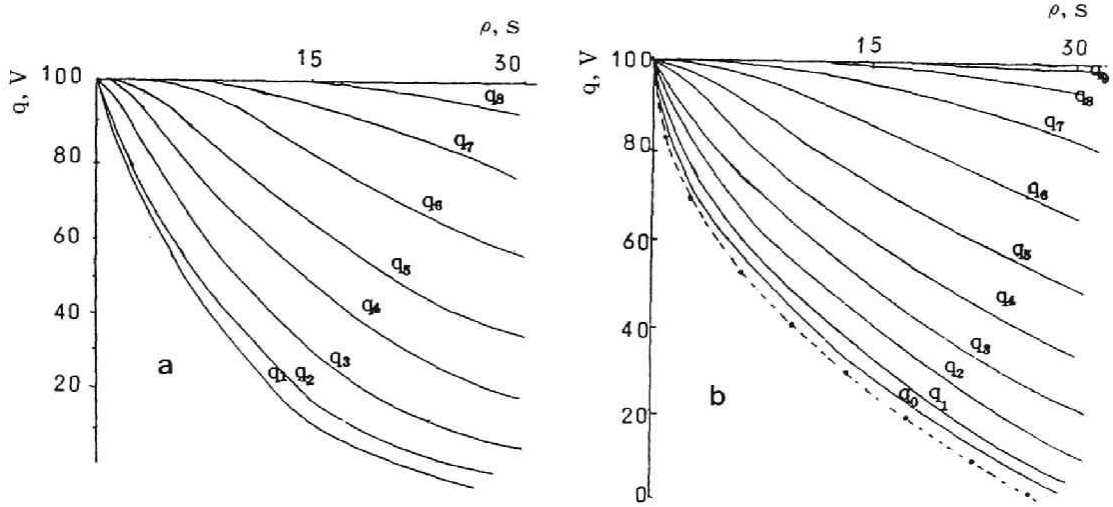


図5.3 拡散場における濃度の経時変化

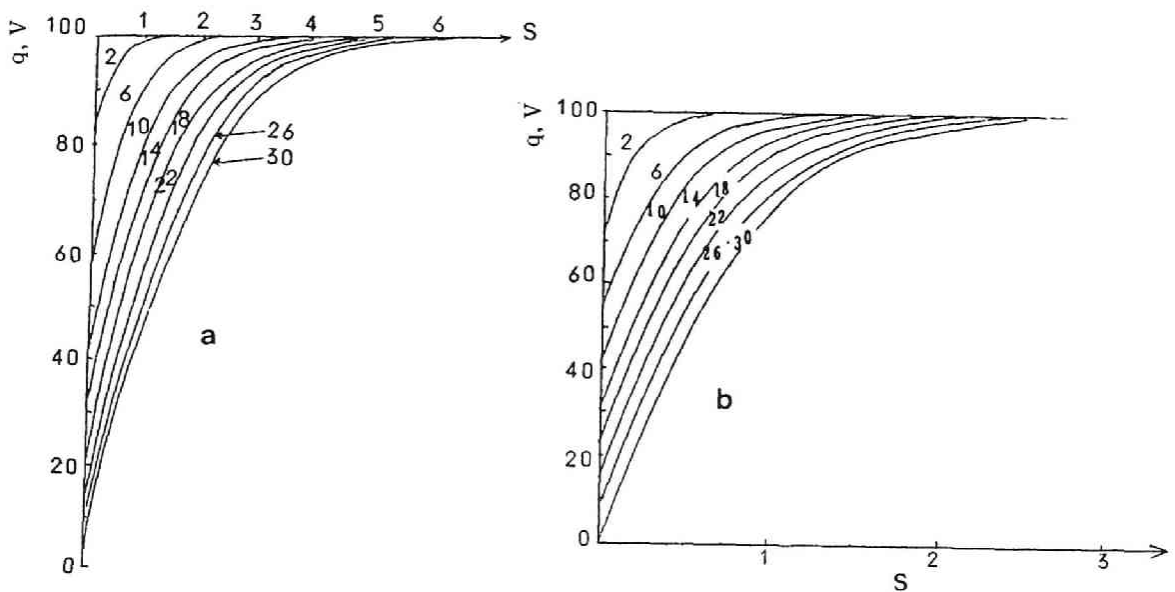


図5.4 濃度分布曲線

(2) アクティブフィルタによる線型拡散の模擬

3章で、拡散過程では、電流信号 $i(t)$ と界面濃度変化信号 $\Delta C(0,t)/C^0$ との間に、どちらを入力信号にえらんでも、任意の入力波形に対して他方が一義的に定まった形で出力されるということを明らかにした (3.3.2, (2)ii) ③)。

この信号伝達は伝達関数で表現することができ、線型の単純拡散の場合には、電流から界面濃度変化への伝達は (3.27) 式で、その逆の伝達は、逆数、すなわち (3.29) 式で与えら

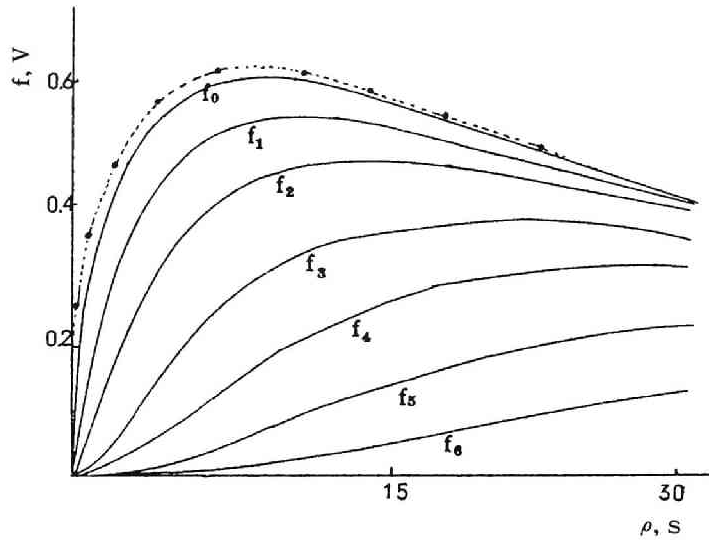


図5.5 RSにおける流束の分布

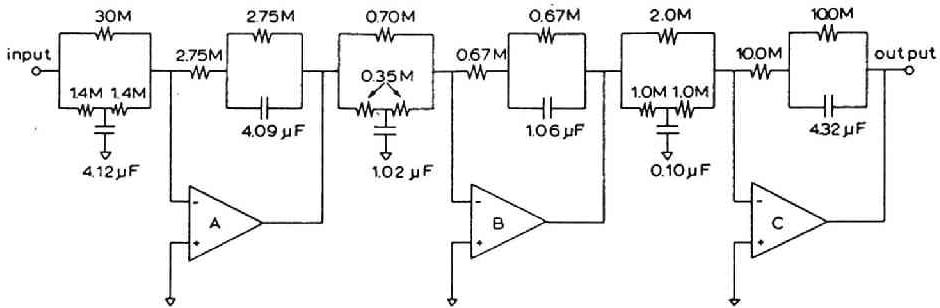


図5.6 T型トランスファインピーダンスを用いたアクティブフィルタ

れる。それぞれの式の変数は $s^{-1/2}$ と $s^{1/2}$ である。 $s^{1/2}$ はボード線図上では $\pm 10\text{dB/dec}$ 、 $\pm 45^\circ$ のゲイン、位相特性をもつ。

このような周波数特性をもったフィルタをもし作ることができれば、いずれかの信号がいかに複雑に変化しても、フィルタ出力として他方が得られることになり、大型アナコンが不要になるばかりでなくリアルタイム処理も可能になる。

このような半階の微・積分伝達モジュールをはじめて実際に実現することができた⁵⁾ので次にその概要を記す。

回路は図5.6に示すように、T型RCネットワークを用いたアクティブフィルタを基本要素としてこれをカスケードにつないでいくもので、要はRCネットワークにより実現できる通常の $\pm 20\text{dB/dec}$ のゲイン特性曲線を用い、折線近似によって中途半端な $\pm 10\text{dB/dec}$

の勾配を実現していくものである。図5.6では3個つないであって、図5.7に示すように3
 デイケードの帯域にわたって $\pm 0.2\text{dB}$ の精度で目的を達成することができる。RSボルタモ
 グラムの模擬結果と解析解との一致は極めて良好であった。詳細は、回路のパラメータの計
 算法などとともに原報⁵⁾を参照していただきたい。

本モジュールの利点は、(1)のアナコンのように距離の関数としての分布こそ与えないが、
 拡散や熱伝導において実際に重要な量となる界面流束と界面濃度（温度）との間の信号変換
 を、簡単な方法で、しかも必要なリアルタイムで実行できる点にある。

5.3 固体指示極によって得られるボルタモグラムの波形解析⁵⁾

本章では定性情報であるボルタモグラムの波形そのものを研究の対象としているが固体指
 示極の場合これはすでに述べたように拡散と折出金属の活量変化によって規正される。溶融
 塩ポーラログラフィでは、指示極の、折出金属による被覆のためK-L型が得られるという

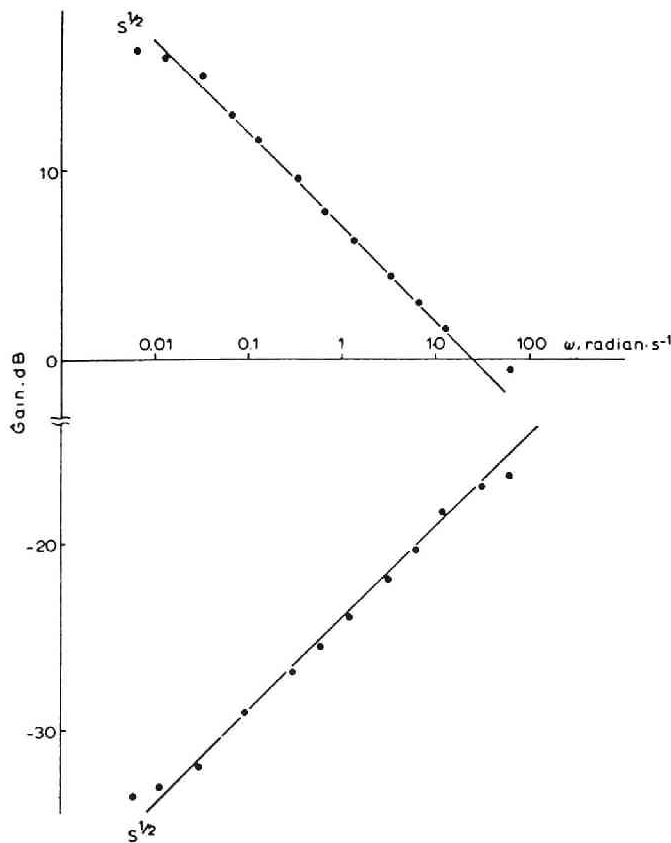


図5.7 $s^{\pm 1/2}$ 変数モジュールの周波数特性

説と、高温において析出金属の指示極内への拡散のため H-I 型が得られるという説があるこのはすでに述べた¹⁾。本節では、予め析出金属活量とボルタモグラムの関係式を導いたのち 5.2 で作成したシミュレータを用い、実測の RS ボルタモグラムをこれに入力して復極中に実際に活量がどのように変化しているかを演算計測した。そしてこれが単純な K-L 型でも H-I 型でもないということを明らかにし、この所見に基づいて、活量変化に関するいくつかのモデルをつくった。ついでシミュレータを用いて、それらのボルタモグラムを出力しそれぞれの特徴を明らかにした。

5.3.1 析出金属活量とボルタモグラムの関係

還元反応 $O + ne = R$ において、適当な分極速度の範囲では、系が高温であることともあいまって、析出金属 R の活量の時間変化信号 $a(t)$ 、酸化体界面濃度のそれ $C(0, t)$ および指示極電位のそれ $E(t)$ との間には次式が成立していると考えられる。^{*}

$$E(t) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma C(0, t)}{a(t)} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(0, t)}{a(t)} \dots\dots\dots (5.40)$$

いま、バルクの金属 R の活量を 1 とし、酸化体 O のバルク濃度 C^0 に対してこの系が示す平衡電位の実測値を Ee とすると

$$Ee = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^0}{1} \dots\dots\dots (5.41)$$

となり (5.40) 式は次式のようになる。

$$E(t) = Ee + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(0, t)}{C^0} = Ee + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{\Delta C(t)}{C^0} \right) \dots\dots\dots (5.42)$$

ここで $\Delta C(t)/C^0$ は、界面濃度変化信号であって (3.27) 式によって電流信号と一義的に関係づけられている。

$$E(t) = Ee + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ 1 - L^{-1} \left[\frac{L|i(t)|}{nFC^0 D^{1/2} s^{1/2}} \right] \right\} \dots\dots\dots (5.43)$$

すなわち、ボルタモグラムである $E(t) - i(t)$ 、および $a(t)$ の 3 つの信号の間には (5.43) 式の関係が存在する。

(5.43) 式を模擬したシミュレータを作ると、この 3 信号間の関係を、任意の組み合わせの 2 入力 - 1 出力の 3 端子系として実際に実現し、把握することができる。この方法によれば、拡散にもとづく数学的な煩雑さにとらわれることなく活量変化とボルタモグラムの関係だけ

* 1 159頁 補記を参照

を、任意の入力波形において即時的に把握することができる。

ここで入力の一つ $E(t)$ は RS では常に鋸歯状波である。

$$E(t) = E_i - vt \quad \dots\dots\dots (5.44)$$

ただし E_i は掃引開始電圧、 v は掃引速度、第 2 項負号は還元をそれぞれあらわす。

たとえば溶融塩ポーラログラムとして問題になっている K-L 型ボルタモグラムは、第 1 入力としての $E(t)$ 端子を鋸歯状波形電圧で駆動しつつ、第 2 入力として $a(t)$ 端子を 1 に保持しておけば、何らの数学的処理を経なくても複雑な (5.5) 式の波形が $i(t)$ 端子に簡単に得られる。

また実測のボルタモグラム $i(t) - E(t)$ 曲線を 2 入力として馳動すれば、実際の活量変化の様子を $a(t)$ 端子で観測することができ (5.3.2)、逆に、 $E(t)$ と $a(t)$ とを入力として、 $a(t)$ に特定の波形を入力すれば、そのようなときに得られるはずの RS ボルタモグラムを $i(t)$ 端子に得ることができる (5.5.3)。

5.3.2 活量変化の予備的測定、結果の解析⁶⁾

本節では、復極中に固体指示極が示す活量変化に関する予備的な知見を得ることを目的として、実測のボルタモグラムをシミュレータに入力し、実際の活量変化の様子を測定した。

いま ψ をマシンスケールの活量信号、 $\psi = a/a$ とすると (5.8, 20, 21, 22, 42, 44) の各式によって ψ は次式で与えられる。

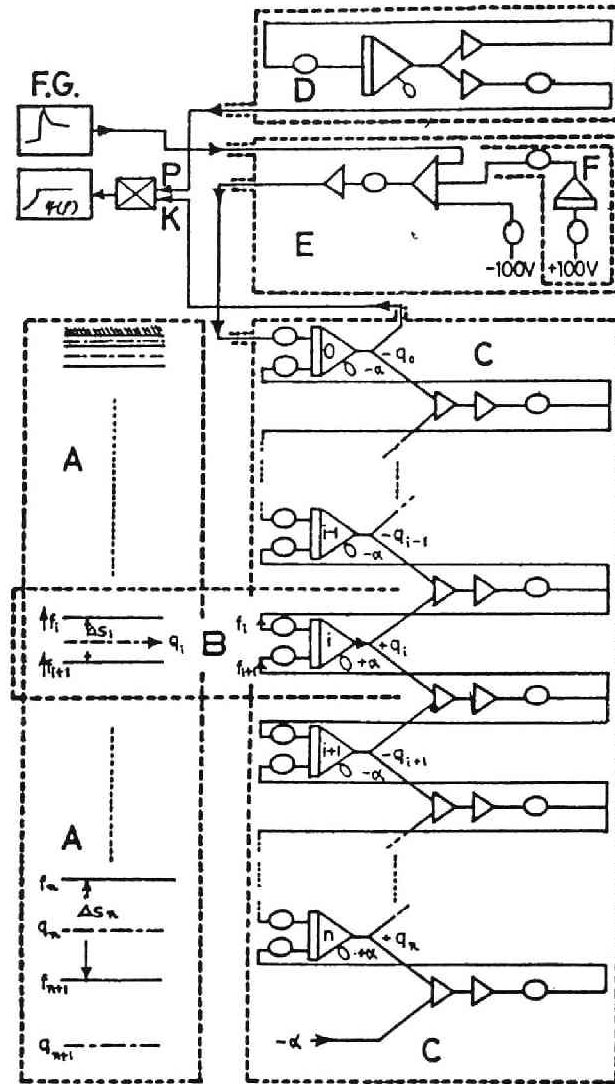
$$\psi(\rho) = q_0 \times \exp\left[-\frac{\rho_0}{\beta} - \frac{\rho}{\beta}\right] = K \times P \quad \dots\dots\dots (5.45)$$

ここで

$$\rho_0 = \beta \frac{nF}{RT} (E_i - E_e) \quad \dots\dots\dots (5.46)$$

である。式中の K は q_0 、すなわち界面濃度信号 $\alpha C(0, \rho)/C^0$ 、 P は RS 型の電解条件式 (5.44) の指数関数表現である。

(5.45) 式の模擬回路を図 5.8 に示した。図中、F.G. は、正規化された実測ボルタモグラムの入力部で、フィルム上の実測ボルタモグラムを電導性インキで転写したチャートを入力とするカーブホロワー (Moseley 2D-3M) である。F.G. の出力は、図中の E 部で残余電流補正したのち、界面流束として、C 部の N 型アナコンの第 1 積分器の入力とする。この流束に対する界面濃度信号 q_0 は、第 1 積分器の出力として得られ、これが K となる。この K と、D 部で発生させた指数関数 P とがアナログ乗算器に給せられ、その出力が求める活



$$\sum \Delta s_i = 20, n = 10, \alpha = 100, \beta = 5.80$$

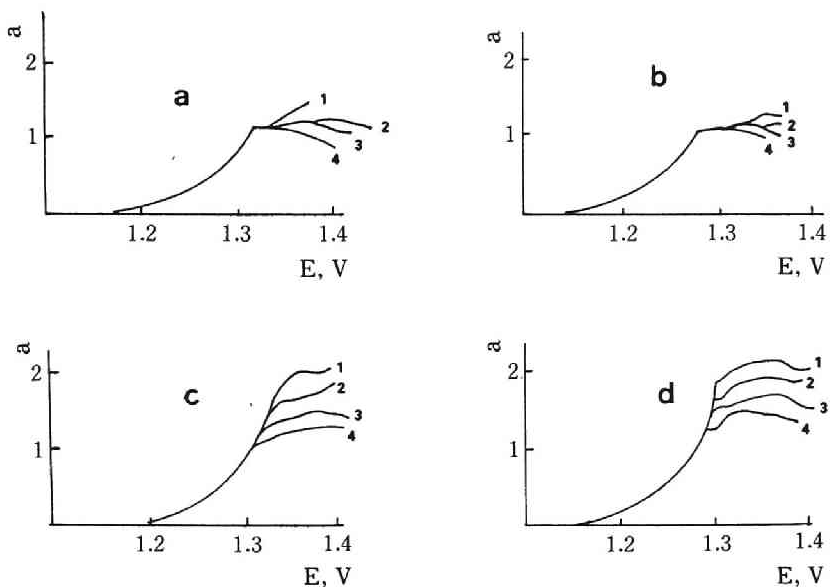
図5.8 析出銀活量の実測回路

量信号 $\psi(\rho)$ となる。

白金およびタングステン指極上での400°Cにおける銀の復極についてこれを測定して図5.9に示した。

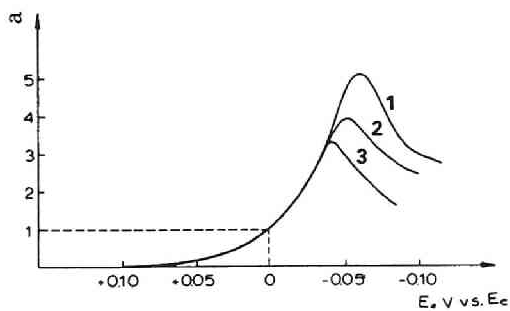
タングステンでは銀の活量は1を越えてなお上昇し、その後ゆるやかな曲線をえがいて下降している。活量が1を越える度合は分極速度が高いほど大で、また活量は最大2に達している。

白金では、活量はタングステンの場合よりゆるやかに上昇し、1に達した後はほぼ一定値



v(V/s), 1 : 6.9 2 : 1.5 3 : 0.28 4 : 0.10 E(V), vs. 塩基電極
 a, Pt-Ag(29.5mM) b, Pt-Ag(45.2mM) c, W-Ag(29.5mM) d, W-Ag(45.2mM)

図5.9 実測活量曲線



AgClO₄(10mM)-1M HClO₄(25°C), v(V/s),
 1 : 0.56 2 : 0.336 3 : 0.112

図5.10 実測活量曲線⁵⁾

を保っている。図5.10は同じ測定を水溶液系で行なって得た結果を示す⁵⁾。

タングステン上の活量変化、すなわち活量が1以上にいったん上昇し、ついで下降する変化は、H-I, K-L型いずれでも説明することができない。これに似た現象に、たとえば銅板上へのカドミウムの蒸着などでみられるいわゆる **spontaneous nucleation** がある¹⁾。1を越えて活量が増加する現象は一種の過飽和の状態を想像させる。すなわち最初、微量の電析原子はバラバラにタングステン素地表面に沿って動きまわり、一種の2次元溶液（または気体）の状態をとり、この溶液の活量がある臨界値をこえると、電析金属の不均一核が急速

に発生し、以後はこれを核として、新相が安定に成長し（必ずしも表面上一様でなく、島のよ）に）2次元溶液の活量は平衡値1に下がる。電圧変化速度が高い時ほど過飽和比が増大しているが、この値と、電流が流れはじめるまでの誘導時間との関係から、時間を無限においても核の生成しない状態があるこのがわかる。これはいわゆる spontaneous nucleation に似た挙動である。この型の復極を以下では S 型と呼ぶ。新相形成に関して S 型が考えられるのであれば、指示極素地となじみやすい金属が析出する場合にはいわゆる gradual nucleation⁷⁾（以下 G 型）も考えられよう。これはガラス板上へのアルカリ金属の蒸着のように金属の凝集力が、下地との付着力にくらべて小さいときにみられるもので新相の層が析出量に比例して連続的に表面上で拡大してゆき（活量は析出量に比例する）、以後は大体均一に膜厚が増加していく。

なお、白金指示極上では銀の活量は析出がはじまるや1に近い値を保ちつづけており、K-L 型に近い復極をしているものと考えられる。

この予備的な実験により活量が1を越えて増加しつつで減少する現象や1を維持しつづける様子を実際に観測することができた。この結果、従来考えられていた H-I 型、K-L 型に加えて新たに S 型と G 型の、計4つのパターンがあり得ると考えられることが明らかになった。

5.3.3 固体電極ボルタモグラムの基本波形⁵⁾

活量変化に関する前節での予備的な所見に基づくと、従来の K-L、H-I の両型に加えて、指示極上での析金属の何等かの新相形成による G 型と S 型の2つがあり得ると考えてよいことがわかった。

本節ではこの4つの基本形のボルタモグラムをシミュレータを用いて求め、波形上の特徴を明らかにして5.4での解析に備えた。

(1) 4基本型のシュミレーション

G 型では、指示極上の活量は、析出金属量、すなわち電流の積分値に比例して増加し、ある時点で飽和して1に達し以後は K-L 型に移行するであろう。この現象は G 型の模擬回路を示した図5.11中の飽和要素によって実現した。すなわち、図中の電流信号 i を s^{-1} の積分要素によって析出量にかえ、定数 K を乗じて活量信号にかえたのち比例・飽和要素に入力した。回路全体の入力左端の鉅菌状波形をもつ E であり、これを \exp 変換したのちアクティブフィルタによる拡散模擬回路 $s^{1/2}$ を通して、電流に変換する。ボルタモグラムは E と i とを XY コーダで記録して得られる。図中の K は実験上のパラメータで次式で与え

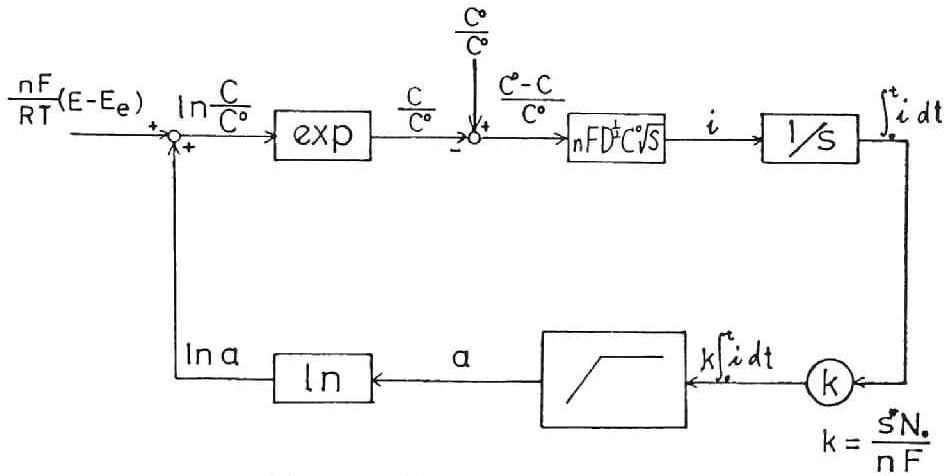


図5.11 G型ボルタンメトリーのシミュレーター

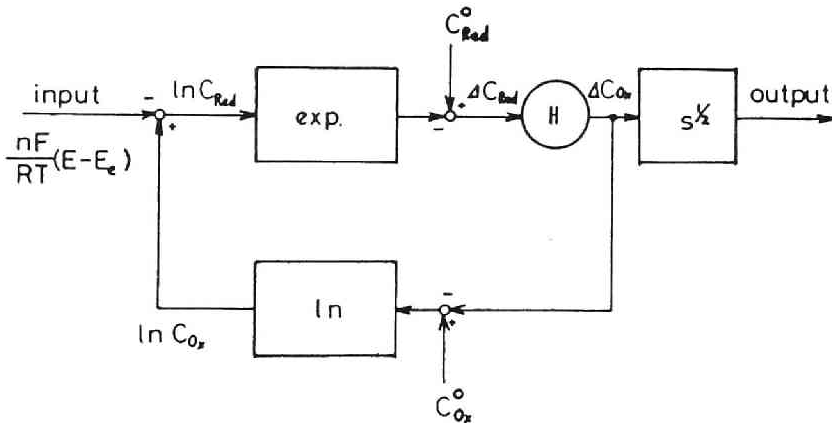


図5.12 H-I型ボルタンメトリーのシミュレーター

られる。

$$K = kAC^0(nFRD/v)^{1/2} \dots\dots\dots (5.47)$$

Kの値は分極速度 v が低いほど、また濃度が高いほど大きくなり、 i の積分値は早く飽和に達してK-L型のボルタモグラムが観測されることになる。G型はK-L型の前段階と考えられる。式中の k は、折出原子が、活量へ実効的に寄与する程度を表わし、原子の断面積などに関係すると考えてよい。

H-I型の模擬回路を図5.12に示した。H-I型では折出金属の電極表面での活量は指示極内への拡散の割合によって規正される。いま活量の代りに還元体の表面濃度変化 ΔC_R を用いると、 ΔC_0 と ΔC_R の間にはよく知られている次の関係が成立する。

$$\frac{\Delta C_R}{\Delta C_0} = \frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{D_R}} = H \quad \dots\dots\dots (5.48)$$

ここで D_R は析出金属原子の、指示極内における拡散定数である。図中の実験パラメータ H は $\sqrt{D_0}/\sqrt{D_R}$ であって、 H は D_R が小さいほど大きくなり、析出金属は電極表面に滞留して K-L 型を観測することになる。

S 型の回路は省略するが核発生のための過飽和比を種々にかえ、また結晶成長速度の差を示す 3 通りの過飽和度減少勾配をもった図5.13のような疑似活量曲線を入力して S 型のボルタモグラムを得た。図5.13で過飽和度は活量の低下点が右へいくほど大きく、結晶成長速度は活量低下の勾配が大のほど高いことを意味する。

K-L 型の模擬は、H-I と G 型の極限 (H や K が無限大) として与えられる。

(2) 基本型のボルタモグラムの性質

G 型のボルタモグラムを図5.14に、S 型のそれを図5.15に、H-I 型を図5.16に示した。これらの図で横軸は正規化した電位軸で、0 は平衡電位 E_e を示す、また図5.14, 16の曲線上のパラメータはそれぞれ (5.47), (5.48) 式による K と H を示す。図5.14, 16では掃引開始電圧の影響をも示してある。図5.15の各ボルタモグラムは図5.13の各活量曲線に対応している。

これらの 4 基本形に関して次のような性質のある事がわかった。

G 型ボルタモグラム (図5.14) の性質：

- ① 分極速度が低く、濃度 C が高いほど、すなわち K が大 (図中の $K=100$) になるほ

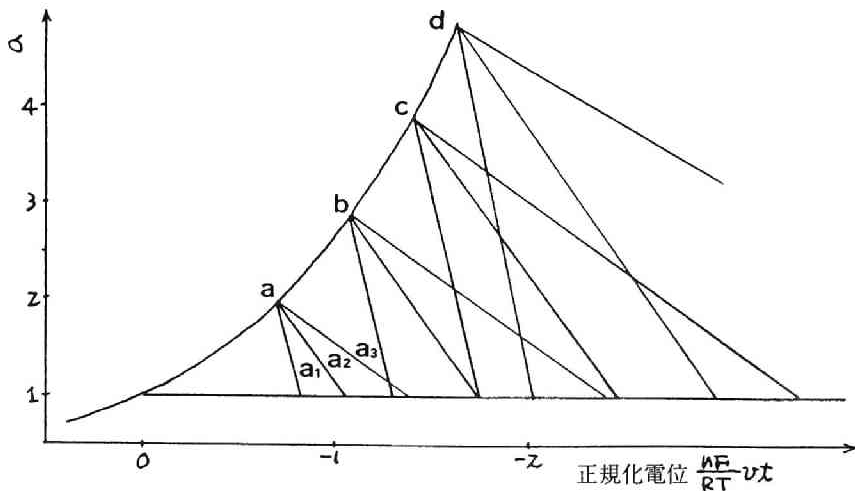


図5.13 S 型活量変化信号

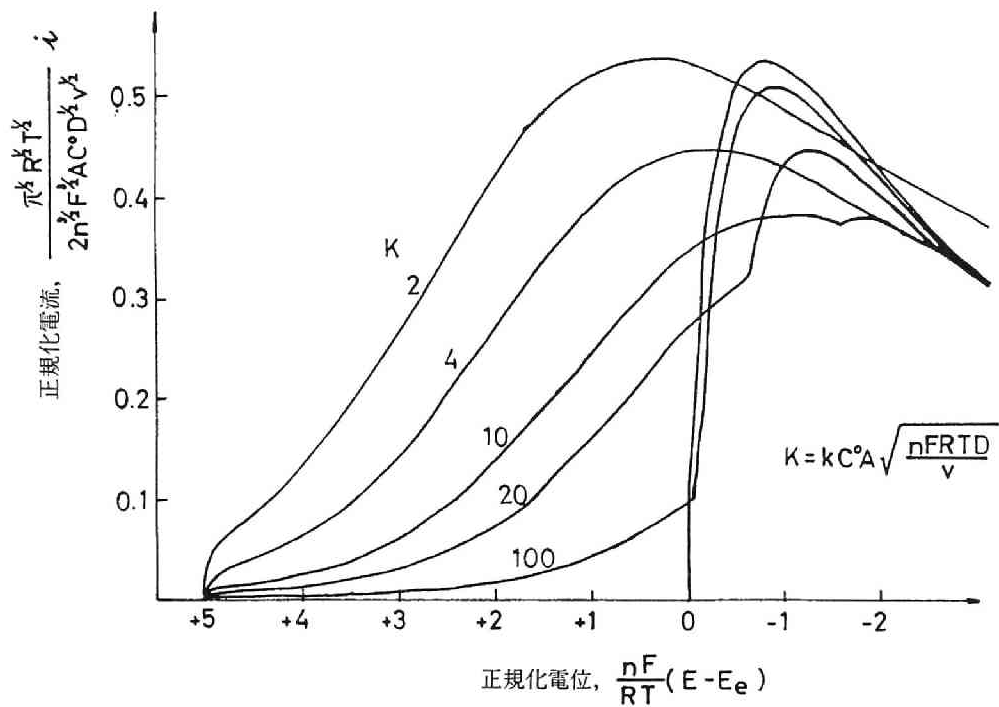


図5.14 G型ボルタモグラム(1)

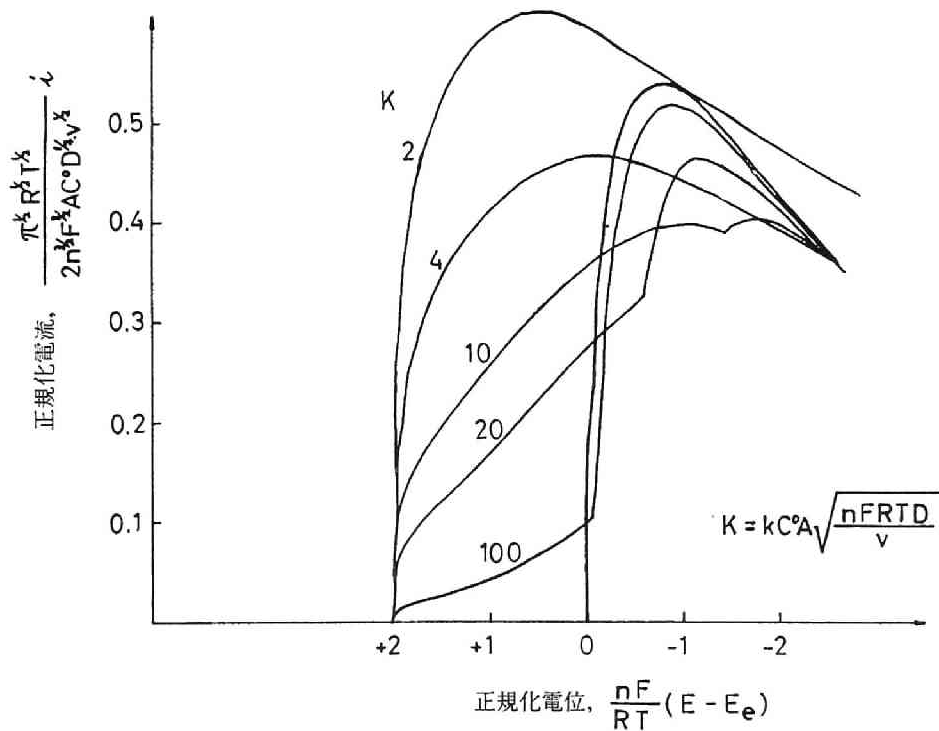


図5.14 G型ボルタモグラム(2)

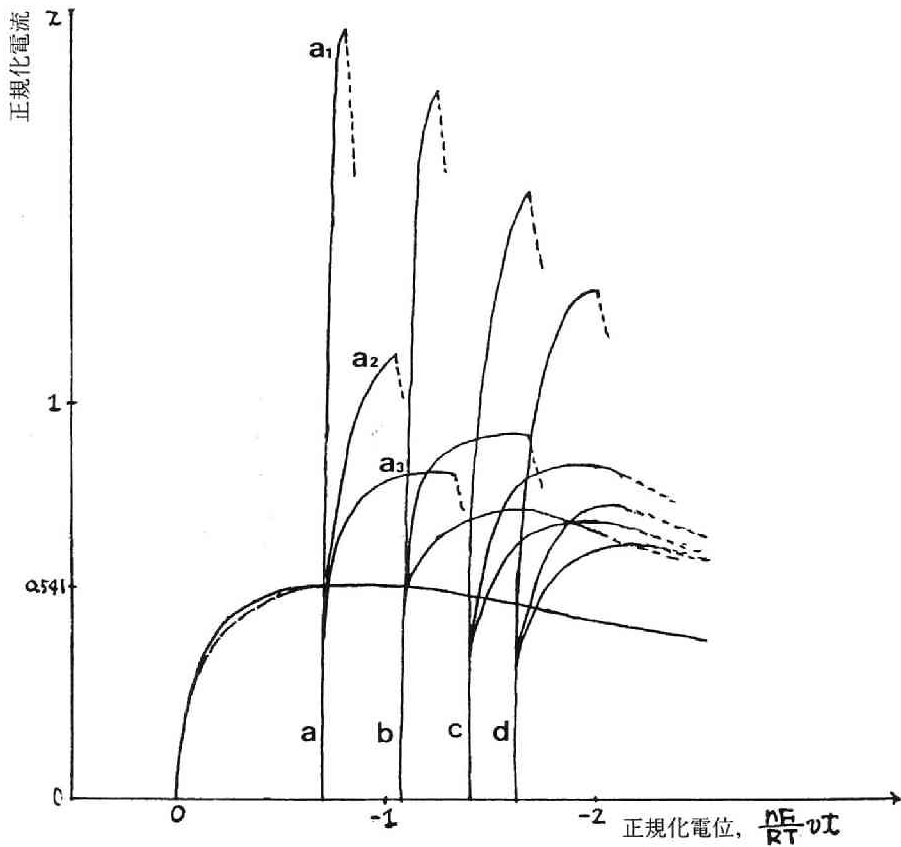


図5.15 S型ボルタモグラム

ど、わずかの電流によって活量がすぐ1に達する。ボルタモグラムにみられる急な立ち上り（以下、この電位を立ち上り電位 E_R ）は活量変化に折点のような急激な変化が生じたこと、ここでは1に飽和したことを示す。 E_R までに流れる、G型に基づく電流（以下前電流と略称）の、全体の電流に占める割合は小であり、この前電流によって生じる濃度分布変化はわずかである。したがってこの拡散履歴は次の②の場合と異なって主ピークに殆んど影響を与えない。 E_R より右に生じる主ピークは、活量が1の状態が発生しているのであるから、その波形が前電流の履歴の影響をうけて変形しているにしても、性格上、K-L型であるといえる。パラメータ K が大きくなって前電流が流れなくなると、はじめてその波形は純全たるK-L型に収束する。

② K が小さくなるほどK-L型のピーク電位 E_p は平衡電位から卑の方向によりずれ、ピーク電流 i_p はより小さくなる。活量生成のために必要となった前電流の、全体に占める割合が増大し、この拡散履歴がメインピークに影響を与えた結果である。G型電流である前電流は、図5.14(1)に示すように一見、メインピークから差し引くべきバックグラウンドの

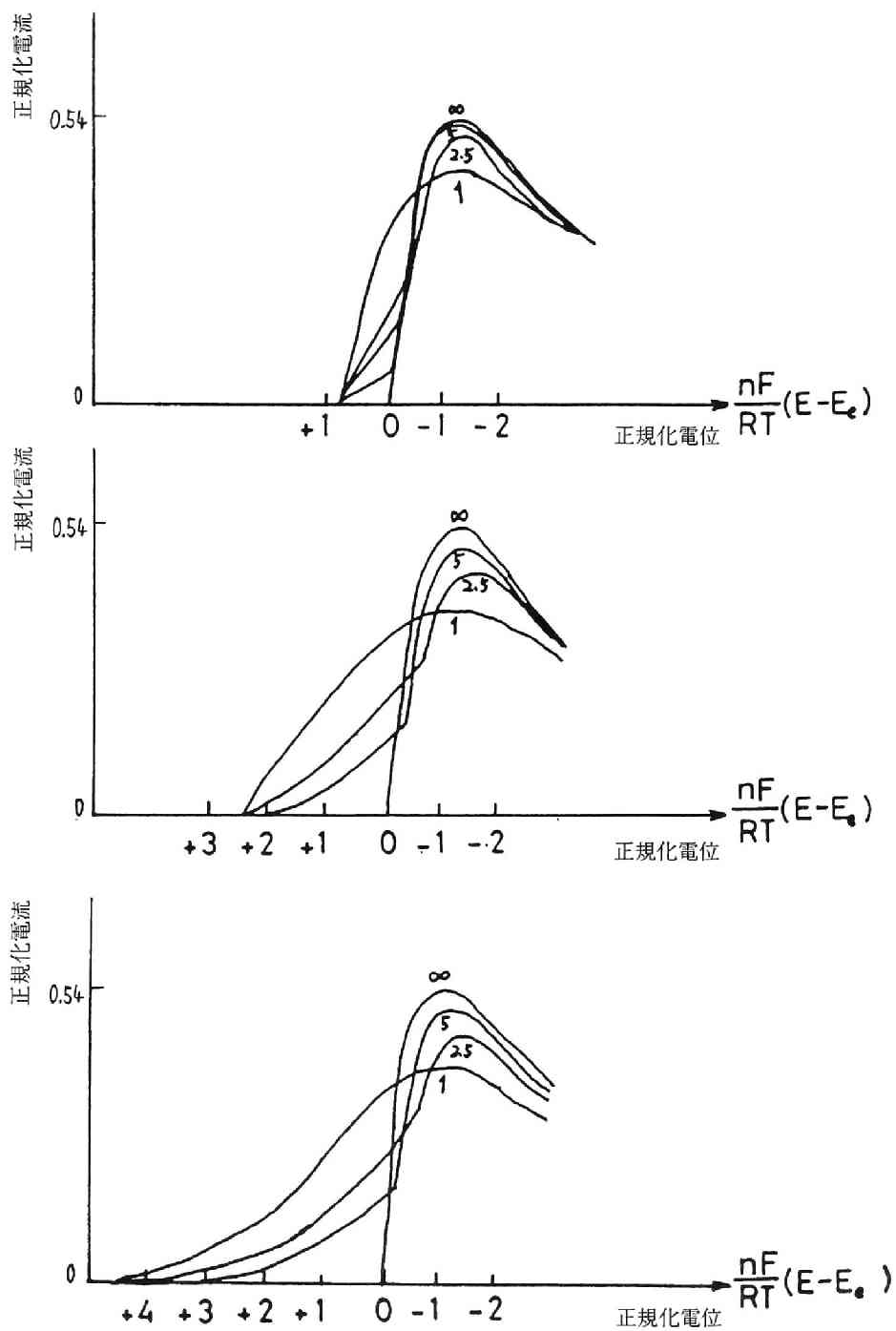


図5.16 H-I型ボルタモグラム

ような形 ($K = 100, 20$) になるが同一の復極に基因する波であることに注意しなければならない。

③ $K = 10$ ではK-L型のピークは小さくなり、一方、G型電流は、その値が大きくなるため拡散律速によるピーク状を示しはじめる。一つの復極にもかかわらず2個の小さなピークに分れる。要するにK-L型のピークの E_p や E_R はより卑に、 i_p はより小になり、G型ピークの E_p はより貴に、その i_p はより大になる。

④ $K = 4$ でK-L型は消失し、ブロードな山形の、純全たるG型ボルタモグラムだけが得られる。即ち v が大のため、指示極が折出金属で飽和する前に分極が終了するのである。G型の E_p は平衡電位(正規化電位0)よりはるかに貴なところに位置し、いわゆるunder voltage的な効果を示している。そして K が小のほど貴に移動する。

⑤ G型ボルタモグラムは掃引開始電圧によっても($K = 2$ をみよ)その E_p 、 i_p に大きな変化が生じる。

H-I型ボルタモグラム(図5.16)の性質:

① 指示極内での拡散係数が極めて小さく、すなわち H が大のときは、ボルタモグラムはK-L型に一致する。

② H が小になるにつれて立ち上り電位 E_R までのH-I型復極にもとづく前電流が増える。すなわちK-L型の E_p は卑に移動しその i_p は減少するとともにH-I型の復極に基づく前電流がピーク状を示しはじめるのはG型の場合と同様である。最後にブロードな山型の純全たるH-I型ボルタモグラムだけが得られる。G型の波形との大きな区別は、G型が著しいunder voltage的な効果を示すのに対してH-I型の E_p はあくまで平衡電位より卑な位置にとどまる点にある。またH-I型のパラメータには掃引速度 v が含まれていないため、掃引速度をかえても、G型と異って波形は変化しない。

③ 掃引開始電圧の影響を著しく受ける。

S型ボルタモグラム(図5.15)の性質:

ボルタモグラムの E_R における急な立ち上りは、結晶折出による過飽和度の低下、すなわち活量の急激な減少に対応している。

過飽和度が大のほど図5.15にみられるように E_R および E_p は卑にずれ、 i_p は減少する。また結晶成長速度が大のほどピーク電流は増大し、 E_p と E_R の間隔は小になる。すなわち波形はよりすどくなる。

以上の結果で特に重要な点は、復極剤がたとえ一種しかなくても、K-L型のピークに共存するときにはピーク状にもなり得るGやH-Iの型の前電流が生じる点である。しかも比

較的シャープでメインとなりうる K-L 型ピークが前電流によって著しい変形を受ける点である。これは前電流によって生じた濃度分布が、次に生じる K-L 型電解の初期条件となるためその波形は、前電流との動的なバランスで決まってくる。当然定性、定量のパラメータである E_p や i_p は通常に考えられる以上に測定条件（分極速度、濃度、開始電圧、あるいは還元体拡散定数や過飽和度）の影響を極めて受けやすい量になる。むしろ E_p より立ち上がり電位 E_R が、測定しやすく、しかもかなりはっきりした性格をもってくる。すなわち G 型や H-I 型では活量が 1 に達したことを示し、S 型では E_e との差 $E_e - E_R = \Delta E_R$ が次式に従って過飽和度

$$\Delta E_R = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{a^\infty} \dots\dots\dots (5.49)$$

を示し、また純然たる K-L 型では E_e に一致する。

炭素系固体電極などを指示極とする Randles 型やサイクリック型のボルタンメトリーは、熔融塩系においてますます多く利用される傾向にあり^{8)~14)}、また水系、非水系において最近もっともよく利用されているボルタンメトリーであるだけに、定性、定量の目安である E_p 、 i_p にこのような性質があることは特に注意しなければならない。各型に関する上記の図は、すべて正規化されているので、熔融塩にかぎらず、このような解析に際して基準の作業パターンとして利用できる。

5.4 タングステンと白金の指示電極によって得られるボルタモグラムとその解析、

および定性機能に関する考察

5.4.1 実験

照合電極を塩素電極とする 2 極法によった。指示極は 0.4mm^φ のタングステンおよび白金電極で、測定温度は 400°C である。溶質は、Cd^{II}、Pb^{II} を液状折出の、Ni^{II}、Ag^I を固状折出の、Cr^{III} は $Cr^{+++} + e = Cr^{++}$ としてレドックス系のそれぞれ代表に選んだ。波形の挙動を明らかにするための分極速度 v (V/s) は、769, 167, 37, 6.0, 1.4, 0.24, 0.10, 0.045 (以下、A, C, E, G, I, K, L, M で略記) と広い範囲に変え、また溶質濃度 (mM) は、2, 8, 15, 25, 50, 100 (以下、No.1, 2, 3, 4, 5, 6 で略記) のように選んだ。たとえば 2A (濃度は No.2, 分極速は A), 4G のように略記する。ただし、精確な数値は毎回、掃引速度についてはオシログラフで、濃度については、クロノポテンシオメトリー (125 μ A の定電流) で測定した。平衡電位 E_e は、復極金属を 4.5 表にしたがって一定量指示極に折出させ、その開放電位を測定して得た。シンクロスコープの電位軸 (X 軸)

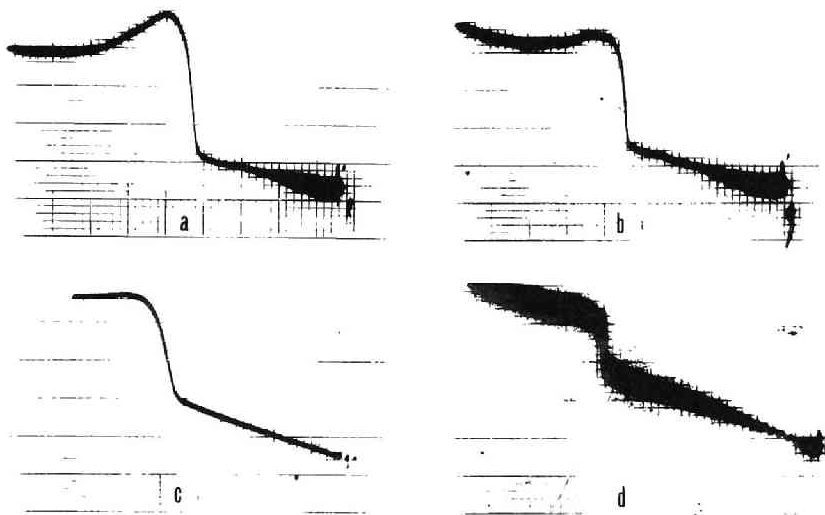
は塩素電極基準の電位を100mV/cmまたは200mV/cmの、電流軸（Y軸）は、電流測定用標準抵抗に生じる電圧降下を2.5mV/cmのスケールでそれぞれ記録した。

5.4.2 ボルタモグラムとその解析

2.3.1, 2.3.3でみたように硬質金属, 軟質金属として対照的な性質をもつ白金とタングステン。を指示極に選んでボルタモグラムを測定した。各図で a, b, ……の順に $v/^\circ\text{C}$ が大になる。

(1) タングステン指示極

銀：5G, 4G, 4C, 2I の場合を図5.17に示した。横軸は塩素電極基準（V）で-0.8から-1.8である。測定した分極速度, 濃度の範囲では図のように立ち上りの鋭いピークが一つだけ得られ一見 K-L 型または S 型の様相を示した。しかし立ち上り電位 E_r と平衡電位 E_e の差 ΔE_r (mV) は, 分極速度が高くなるほど大きくなった (ΔE_r が正の値を示すときは E_r は E_e より卑である)。たとえば濃度 4 では, 分極速度 M で 0, L で 15, K で 15, I で 24, G で 36, E で 50, C で 50, A で 50 である。分極速度が大になると核発生の誘導時間の存在が目立ちはじめると考えられ, このことから S 型と考えられる。極めて低い分極速度 M においては $\Delta E_r = 0$ となりみかけ上 K-L 型に収束する。正規化したピーク電流 ($i_p/v^{1/2}$, $\text{As}^{1/2}\text{cm}^{-2}\text{V}^{1/2}$) が分極速度の高いほど小さくなる (I で 2.40×10^{-3} , G で 2.20×10^{-3} , E で 2.00×10^{-3} , C で 1.97×10^{-3} , A で 1.33×10^{-3}) ことも S 型を示唆する。また ΔE_r は濃度が低いほど小さくなった (例えば分極速度 K において, 濃度 6 で 20, 5 で 22,



a : 5G, b : 4G, c : 4C, d : 2I

図5.17 タングステン電極による銀のボルタモグラム

4で15, 3で10, 2で10)。

ニッケル：図5.18に4E, 2K, 2G, 2Eのボルタモグラムを示した。横軸は $-0.7 \sim -1.7$ V (vs. 塩素電極)である。4Eにはピークは一つみられるが、その立ち上り部はやや鈍い。この部分は分極速度が高く、濃度が低くなると、すなわち2K, 2G, 2Eとなるにつれて拡大されてくる。すなわち本来のピーク（これを α 波と略記）はやや後退して、その貴方向に2つの波 β , γ がこの順にならんで現われてくる。

α 波については、 β , γ の目立たない比較的高い濃度4でその挙動をしらべることができる。その立ち上り電位を外挿して求め、分極速度に対する ΔE_r の変化を調べるとMで0（みかけ上K-L型である）、Lで15, Kで15, Iで20, Gで30, Eで35と、分極速度が大きくなるほど大になった。すなわちS型になった。また、同一の分極速度では、濃度が低くなるほど ΔE_r は、わずかに小さくなった。

β , γ 波の挙動は、G型の標準ボルタモグラム、図5.13において示された前電流としてのG型波の、K-L型のメインピークへの影響の様子とよく似ている。モデルの図5.13においてパラメータKが小さいほど、すなわち(5.47)式にしたがって電圧変化速度 v が大のほど、濃度Cが小のほど、前電流によるピークは拡大され、メインピークは後退し小さくなった。図5.18において2Eまでいくとピーク状になった γ 波のみがみられ、メインピークは消失する。 β , γ 波がH-I型でないことは、分極速度によって変形を受けることから明らかである。おそらく、タングステン素地の表面に、何らかの新相が連続的に形成され、より

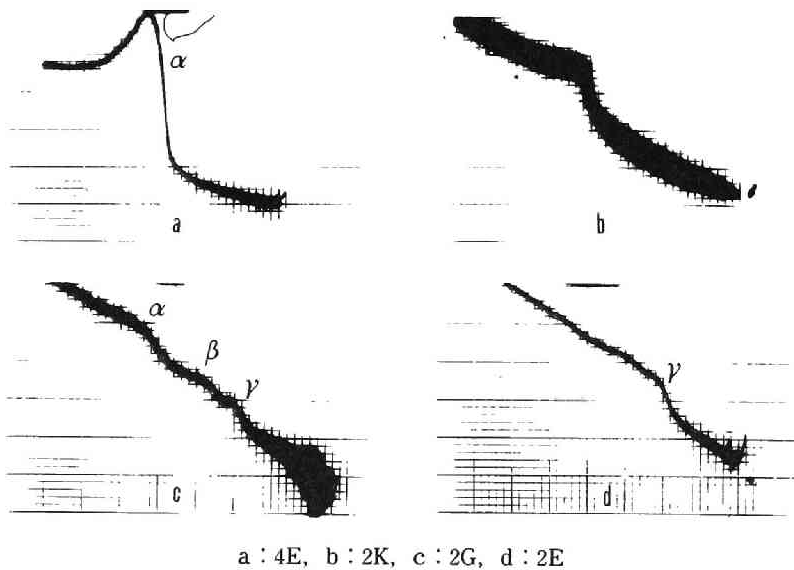


図5.18 タングステン電極によるニッケルのボルタモグラム

卑な電位でこの上に引きつづき β 波による別の相が連続的に形成され、この相の上に α 波としてニッケルの新相が不連続的に形成されるものと思われる。

分極速度の高いほど (M→A)、復極剤の濃度の低いほど (6→1) このような前電流の波形が目立ってくる現象については次のように説明することもできる。今、前電流が示す波形を、高さ i_p 、底辺 ΔE の三角形で近似し、新相の層形成に要する折出電気量を ΔQ とすると次式が成立する。

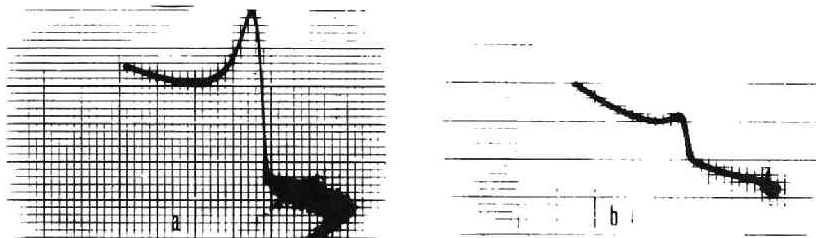
$$\Delta Q = \frac{1}{2} \cdot i_p \Delta t = \frac{1}{2} \frac{i_p \Delta E}{v}$$

したがって前電流のピーク高さは次式で与えられる。

$$i_p = \frac{2v\Delta Q}{\Delta E} \dots\dots\dots (5.50)$$

すなわち、もし、新相層形成の電位領域 ΔE と、それに要する電気量 ΔQ がいずれもほぼ一定とすると、 i_p は分極速度に比例して大きくなる。事実、前電流については、タングステン、白金極を通じてこのような傾向の認められる場合が多かった。また、濃度が低いほど前電流の波形が目立ってくるのは、本来 ΔQ が小さいためで、濃度を下げて α 波を小さくしてはじめて相対的に β 、 γ 波が大きくなると説明できる。

鉛：4E、1C の場合を図5.19に示した。横軸は塩素電極基準 (V) で -1.0 から -3.0 までである。測定した分極速度、濃度の範囲では図のように立ち上がりのするどいピークが一つだけ得られ、一見 K-L 型または S 型の様相を示した。 ΔE_R は、濃度 5 では M から E まで、4 では G まで、3 では I まで、分極速度によらずほぼ 0 であり、K-L 型で復極していると考えられる。しかし分極速度が早くなると、たとえば 5 では C までに、4 では E までになると ΔE_R は 10 ほどになり、S 型の傾向を示しはじめる。 ΔE_R は、固状折出の銀、ニッケルの場合と反対に濃度が低いほど大きくなり、たとえば C の分極速度では、濃度 5 で 10、



a : 4E, b : 1C

図5.19 タングステン電極による鉛のボルタモグラム

4で20, 2で85, 1で90に増加した。

カドミウム：6K, 2Iの場合を図5.20に示した。横軸は $-1.1 \sim -2.1$ V (vs, 塩素電極)である。この場合も、図のように立上りのするどいピークが一つだけ得られた。 ΔE_R は濃度5においてMで15, Lで18, Kで26, Iで30, Gで40, Eで40, Cで65と大きく、鉛の場合に比べると顕著にS型であった。また濃度が低いほど鉛の場合と同様に大きくなった(たとえば分極速度Kにおいて濃度6で28, 5で26, 4で30, 3で45)。

(2) 白金指示極

銀：4K, 4G, 4E, 4C, を図5.21に示した。横軸は塩素電極基準 (V) で $-0.8 \sim -1.8$ である。4Kでは波が一つになってみられるが、分極速度が高く、濃度が低くなるにつれて、この波の立ち上り部の近くに第2の波 (β) が現われ、大きくなる。またかなり貴な位置にあまりはっきりしない波 (γ) もみられた。なお PtO_2 の還元は考えられない。バックグラ

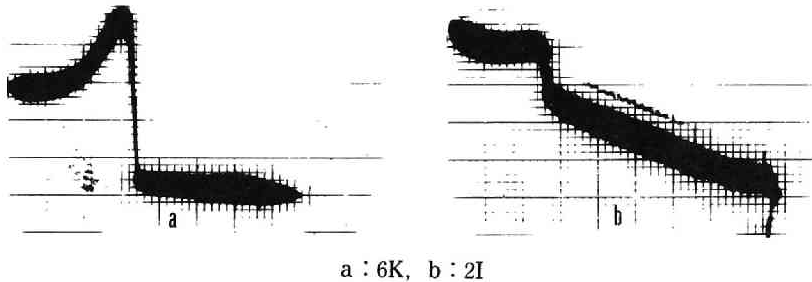


図5.20 タングステン電極によるカドミウムのボルタモグラム

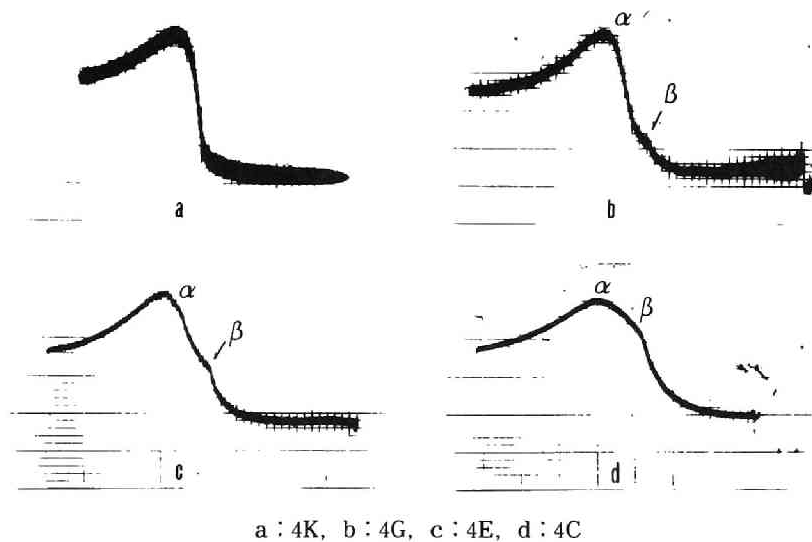


図5.21 白金電極による銀のボルタモグラム

ウンドで γ 波がみられず、また PtO_2 が高温では不安定で分解するためである。

α 波については、 β 波の生じない濃度 5, 6 において、そのピーク電位が分極速度を変化させてもほぼ一定値を保つことから K-L 型に近い波と考えられる。図の 4K, 4E, 4C で α 波の E_p が分極速度が大きくなるとともに卑な方向に動くのは、前電流による K-L 型への影響と考えられる。

β 波の鋭い立ち下り（同図 c 中の矢印）はかなり明瞭で、この点の電位は分極速度によらずほぼ一定であった。たとえば濃度 5 において、分極速度 L, K, I, G, E, C, A で、それぞれ -1.215 , -1.210 , -1.215 , -1.225 , -1.225 , -1.230 各 V (vs, 塩素電極) であった。また濃度の変化に対しては E_e の変化と同じ量だけ変化した。しかも β 波のピーク電流は、電圧変化速度にほぼ比例して変化した。このことは、すでに示したように β 波に使える電気量が分極速度によらず一定であることを示す。またこの電位ではまだ拡散律速の状態に達していないことはそのうしろにピーク状の α 波があることから明らかである。したがって電流の急な立ち下りは活量の急激な上昇が原因と考えられる。以上の事実に対応する現象は、この電位における白金-銀の中間化合物の出現である。この新相の電位はより卑であって、これが出現するや否や、活量の値が飛躍すると考えられる。

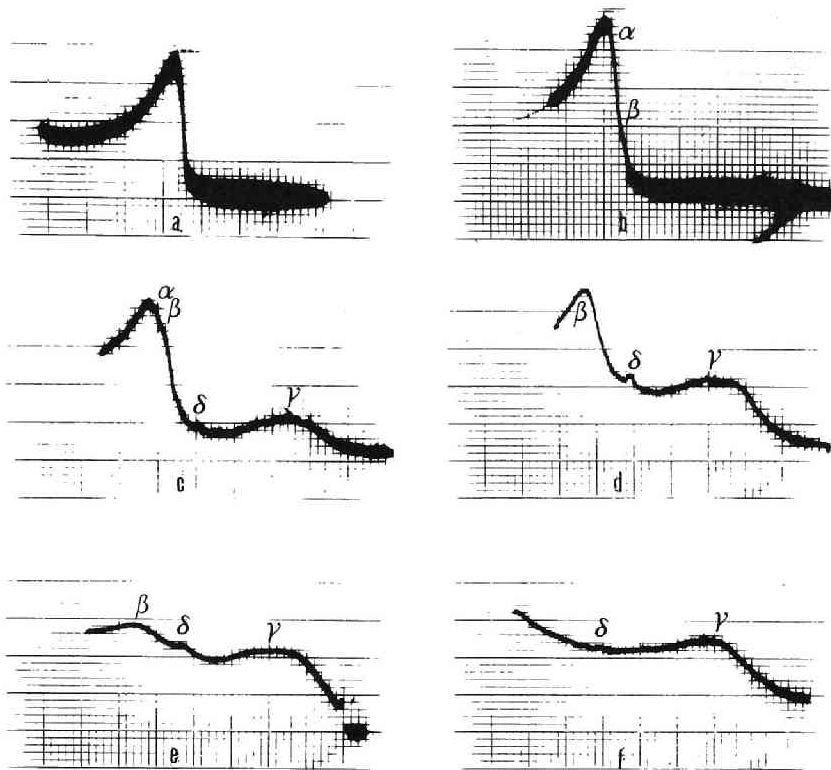
ニッケル：図 5.22 に 5K, 5G, 3G, 3E, 3C, 1E を示した。横軸は $-0.7 \sim -1.7$ V である。5K ではピークは α 波 1 つであるが、5G では α の立ち上り部に勾配の大きなランプ状の波 β が現われる。3G では β 波は大きくなって全ピーク値の $2/3$ を占めるとともに新たに小さな山 (δ) とブロードな波 (γ) が現われてくる。3E, 3C では δ , γ 波はさらに大きくなり、1E で γ 波のみとなる。

α 波の ΔE_R は、前電流のない濃度 5 において、分極速度を M, L, K, I, G, E, C, A の順に高くするとそれぞれ 10, 10, 15, 18, 20, 30, 35, 65 と増加した。 α 波は S 型と考えられる。 ΔE_R は濃度が低くなると小さくなった。

β 波は形の上から分極速度の変化に対して G 型の挙動に酷似している。すなわち G 型から S 型へ移行する例である。 δ 波は、銀、ニッケルの場合に似ており、中間化合物の生成を示唆する。

鉛：図 5.23 に 5E, 5C, 5A, 2C を示す ($-0.8 \sim -1.8$ V)。5E では α ピークが一つだけであるが、5C, 5A, 2I と立ち上り部に現われたランプ状の波 (β) が発達していく。更に貴な方向に、ひろがった δ 波もみられた。

α 波の ΔE_R は濃度 6 において、M, L, K, I, G, E, C の順に、0, 30, 35, 48, 50, 60, 60 と大きくなり S 型であった。また ΔE_R は濃度が低くなると増加する傾向を示した（



a : 5K, b : 5G, c : 3G, d : 3E, e : 3C, f : 1E

図5.22 白金電極によるニッケルのボルタモグラム

分極速度 K において、濃度 6, 4, 3, 2 にしたがって 35, 40, 35, 40, 55)。

β 波はその挙動から G 型である。

5E と 2C に開始電圧が波形におよぼす影響を示した。5E のように前電流の小さいときは影響はみられない。前電流の大きい 2C では顕著である。ピークに近いところから掃引を開始すると前電流に埋もれていた部分を拾い出すことができる。

カドミウム：図5.24に6K, 2I を示した ($-1.1 \sim -2.1$ volt)。 α 波の ΔE_R は分極速度によらずほぼ零であり、立ち上りも鋭く、K-L 型と考えられる。

β 波は6Kのような高濃度、低分極速度においても大きい。拡散律速に達していないことは α 波がピーク状を示すことで明らかであり、また β 波のピーク電位は分極速度によらずにほぼ一定であり、中間化合物の形成が考えられる。 β 波のピーク電流は、濃度が低くなるほど高くなるのは一般にみられる通りである。しかし銀やニッケルの場合と異なり、分極速度を大きくするとかえってピークが低下した。たとえば No. 6 の濃度における β/α のピーク比は I から E では約 0.25 から 0.13 に減少した。銀やニッケルの場合、電極表面上

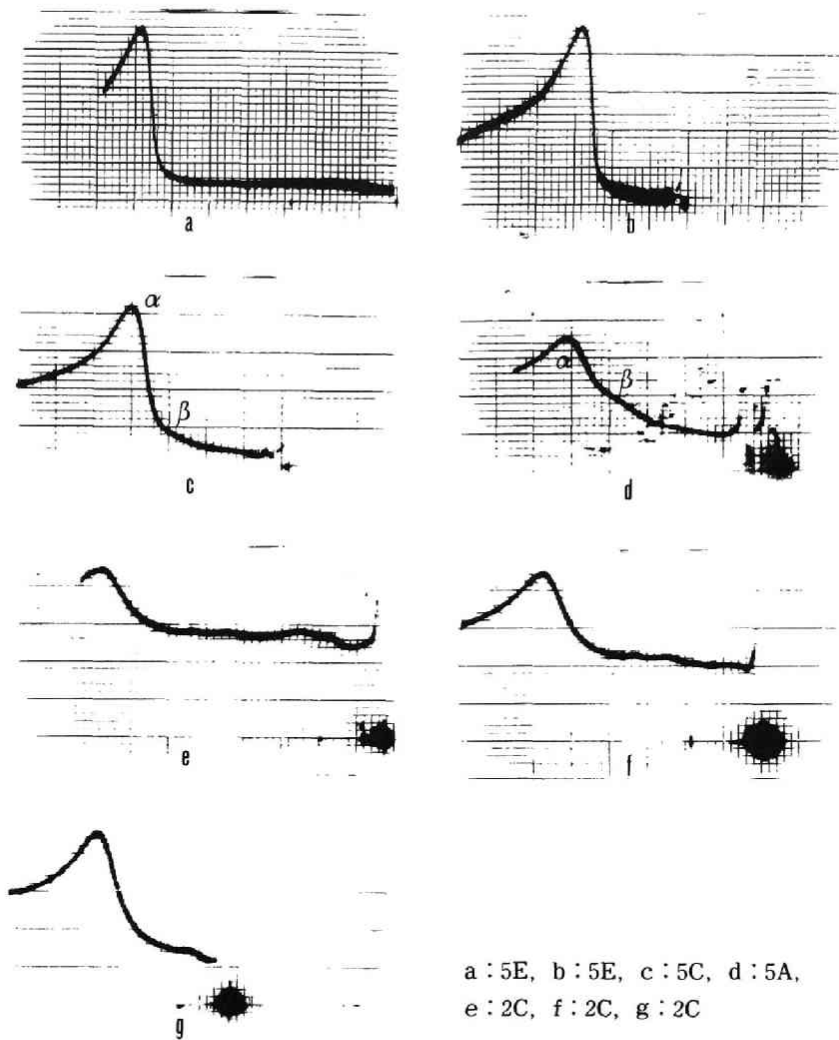


図5.23 白金電極による鉛のボルタモグラム

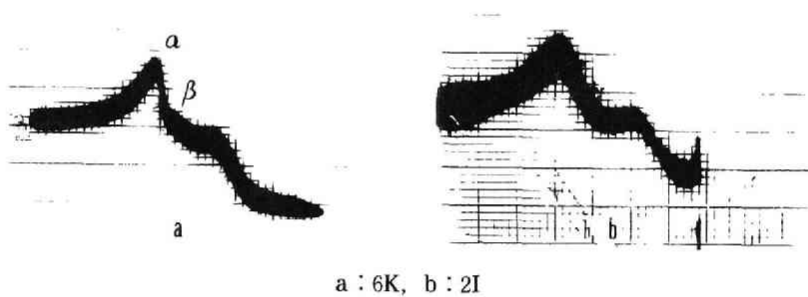


図5.24 白金電極によるカドミウムのボルタモグラム

で少量の固状中間化合物層が形成されると反応が完結するのに対して、白金-カドミウム中間化合物が液状であれば、その形成反応が分極中に完結しないことが考えられる。すなわち、低分極速度においても大電流が流れ、しかも分極速度を大きくすると反応のおくれがかえって相対的に拡大されることが考えられる。

クロム：図5.25に5M, 5Cのボルタモグラム（ $-0.5 \sim -2.5$ V）を示した。 -1.030 V (vs. 塩素電極)の波が、 $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$ の波であり分極速度のMからCへの大きな変化にかかわらずピーク電位は一定であって典型的なレドックス可逆波を示している。なお、 -2.0 Vの波は Cr^{2+} のCrへの還元波である。

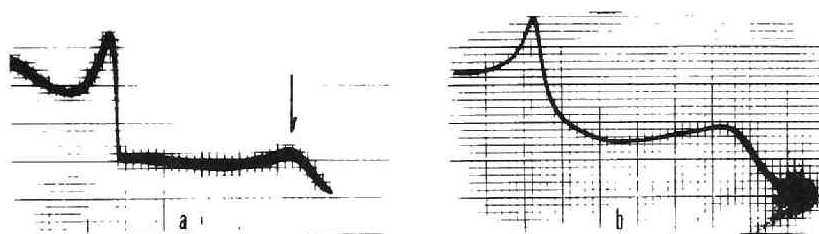
5.4.3 総括と定性機能に関する考察

5.4.2をまとめると、タングステン上では、液状、固状のいずれの折出でもおおむね1個のピークが得られ、程度の差こそあれS型であった。タングステン金属の凝集エネルギーが大きいため、新相の核の生成に大きな過飽和度を要するためと思われる。固状折出の場合は、濃度が低いほど ΔE_n は小さくなり、液状折出では逆であった。

白金では、分極速度が高く、濃度が低くなると β , γ , δ などの波が現われた。 α 波は、K-L型ないしK-L型に近いS型であった。この理由は β , δ などの波によって準備された中間的な相が新相の形成を有利にするためと思われる。 β や δ の波が α 波の波形に大きな影響を与えることはモデル実験で予想した通りであった。なお β や δ 波はG型であったり、中間化合物形成であったりした。

α 波がG型として観測された例すなわち分極速度が大きくなると α 波が前に出るような例はなかった。H-I型とみられる α 波も観測されなかった。レドックス波は高い分極速度まで可逆であった。

定性分析の観点からいえば、メインピークの α 波はH-I型が得られない以上単一のK-L



a : 5M, b : 5C

図5.25 白金電極によるクロムのボルタモグラム

型として観測されることが望ましい。しかし、すでにみたようによほどの高濃度低分極速度のときにのみ、単一のK-L型ピークが得られ、一般に β 、 γ などの波を伴ったS型かK-L型である。この意味で α 波の波形に大きな影響を与える β 、 γ 、……波にまず対処し、これを小さくしなければならない。白金電極で複数のピークが得られるときは、タンゲステンなどの中間相のできにくい硬質の金属の指示極で測定してみる必要がある。もし一つの波が得られれば、白金で得られる複数の波は溶液中の復極イオンに複数の状態があるのではなく、還元体の方にある。(このような β 、 γ ……波については合金の相図との関係が考えられ、ある程度予測がつくであろう。)もしこれが原因であれば一般に分極速度を低くすると、 β 、 γ ……波を小さくすることができる。この度合は、 β 、 γ 波の本来の性質に加えてすでにみたように濃度も関係している。濃度が低くても β 、 γ 波が大きい場合は、分極速度をうんと遅くしなければならないが、自然対流やエッジ効果の発生については4章の知識が役に立つ。

α 波とみなされる波の直前から掃引を開始するのも一つの方法である(図5.23の例)。指示極は、開始電圧に保たれるため中間相は予め形成されているから前電流は流れずに正規の波高をもった α 波のみが得られる。

なお β 、 γ ……波は、定性情報として積極的に活用することもできよう。 Cd^{2+} と Pb^{2+} は図5.23、図5.24で見られるように β 、 δ 波の様子で容易に識別できる。また指示極金属の選択によって復極剤の還元体の中間相の性質を変え、より積極的に β 、 δ 波を識別情報として利用することもできよう。

つぎにこのようにして得られる α 波がK-L型かS型かは掃引速度を変えることによって判定できる。S型であることはあまり望ましくない。 ΔE_R が掃引速度で変り、それに応じてピークが移動するのみならず、ピーク電流の相対値も著しく変ることはモデル実験でみた通りである。また、たとえ同一の掃引速度で測定しても濃度が高くなるにしたがって ΔE_R が増加(固状析出)または減少(液状析出)する場合はすでにみた通りである。たしかに分極速度を低くするとK-L型に収束するが自然対流やエッジ効果により限度が生じる。析出金属になじみやすい物質を前放電物質として予め浴に加えるなどの工夫が必要であろう。

以上のことから熔融塩ボルタンメトリーの定性機能を決定する波形について次のようにいことができる。

① H-I型の波形は一般に期待できない。

- ②メインピークである α 波が純全たる K-L 型の波形として単独に存在し得るのは、かなりの高濃度・低分極速度の条件においてである。すなわちこのような条件においてのみ、精度的に、通常のボルタンメトリーに期待できると同程度の定性機能をもつことができる。
- ③一般には、 α 波は、分極速度に依存する S 型の性格を大なり小なり帯び（特にタングステン電極で著しい）、しかも、析出金属と素地金属の組み合わせに支配される β , γ など前電流に基づく波の発生を伴い、しかもこれらによって α の波形は影響（特に白金電極で著しい）を受ける。この理由によりメインピークである α 波の定性機能は（定量機能についても）、精度的に、一般に考えられる以上に低下している場合のあることに注意すべきである。分極速度を変えて何型であるかを明らかにして対処すべきである。前電流の低減化は、完全にではないにしても、4章で得られた条件を考慮しながら分極速度、指示極材質、掃引開始電圧などの選択によって達成することができる。

【138頁註1に関する補記】

電子授受反応が非可逆で、Butler の式が成り立つ場合にわれわれの行った解析法については3章の文献18を参照して頂きたい。本章では、系が高温であるため、波形解析の第一次近似としてネルンスト式を仮定した。このため、毎回、復極剤の各濃度において、予め電析させた指示極を用いて平衡電位 E_e を測定の際、同時に、その電位から、掃引速度 v (V/s) を700から0.8まで変えてピーク電流 i_p を測定して $i_p/v^{1/2}$ の大凡の一定を確認した。4.3 (82頁) のクロノポテンシオグラムの波形解析の結果も、可逆であることを示している。

文 献

- 1) Yu, K. Delimarskii : *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 1348 (1958).
N. G. Chovnyk : *Zhur. Fiz. Khim.*, **30**, 277 (1956).
T. de' vries, F. D. Black : *Anal. Chem.*, **27**, 906 (1955).
S. N. Flengas, *J. Chem. Soc.*, 534 (1956).
- 2) P. Delahay ; "New Instrumental methods in Electrochemistry" Interscience Pub. N. Y. 1954.
- 3) 千田, 池田 : *Rev. of Polarg. (Japan)* **19**, 51 (1973).
- 4) 西, 一瀬 : 溶融塩, **7**, 395 (1964)
西, 一瀬 : 京大工研彙報, **26**, 22 (昭39).
西, 一瀬 : 京大工研彙報, **25**, 12 (昭39).
- 5) M. Icise, Y. Nagayanagi, T. Kojima : *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 253 (1971).

- 6) T. Nishi, M. Ichise : *Rev. of Polarg* (Japan), **14**, 160 (1967).
- 7) たとえば有山他 : “界面現象・格子欠陥” 共立 (昭34).
- 8) F. R. Clayton, G. Mamantov : *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1193 (1973).
- 9) C. L. Hussey, L. A. King : *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1029 (1979).
- 10) R. DeWaele, L. Heerman, W. Dolieslager : *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 137 (1982).
- 11) P. Tilman, J. P. Wiaux, C. Dauby : *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 117 (1983).
- 12) K. E. Johson, F. W. Yeshoff : *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2399 (1985).
- 13) J. C. Dobson, F. R. McLarnon, E. J. Cairns : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1607 (1986).
- 14) D. Fichou, J. Kossanyi : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1607 (1986).
- 15) M. Ichise, Y. Nagayanagi, T. Kojima : *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 468 (1972).

総 括

熔融塩ボルタンメトリーでは固体分極指示極を採用することによって、測定、定量、定性の面において多くの制約が生じる。本論文はこの問題をとり上げ、定量的な解析に十分耐え得るデータを取得するための測定条件を明らかにすることを意図した。測定対象としてLiCl-KCl 共融系における数種のカチオンの還元を選んだ。

まず第2章では従来、ややもすれば、単能的、臨時的に扱われてきたボルタンメトリーの基本技術について検討し、関連の材質やサイズ、操作手順などに関して、広く、標準的に採用し得る方法を確立することを意図した。電解セルについては気密性、耐熱性にすぐれ、しかもボルタンメトリー特有の操作性を高度に満足するセル・加熱系を構成した。固体指示極については、まず円板電極が適していることを述べ、硬質金属の代表としてタングステン、軟質金属のそれとして白金について溶封ガラスの選択、溶封法および成形法を検討し、良好なバックグラウンド特性を与える電極を作成した。照合電極としては安定で再現性がよく、かつ平衡到達時間の短い挿入型の塩素照合電極を開発し種々の特性を明らかにした。また無水浴の調成については塩化水素処理法に工夫を加え、短時間に残余電流の極めて低い浴を再現性よく調整する方法を開発し、また熔融塩のバックグラウンドの性質について考察した。

3章は測定と制御に関するものである。まず、従来の熔融塩ポーラログラフィーの測定上の問題点を解析し、再現性のよい、しかも定量的解析に耐えるデータを与える測定法として高速単掃引ボルタンメトリー（電流規正法としてはクロノポテンシオメトリー、電位規正法としては Randles 型ボルタンメトリー）が適していることをはじめ指摘し、かつ熔融塩系の物性値に適合した装置を設計・試作した。

一方、熔融塩系での高速電解では電流が大きくなり制御が必要となる。この制御解析を定量的に行うためには電極系を現代の制御理論の枠内にもち込む必要がある。化学反応を含む種々の復極過程を制御理論で用いる伝達関数に表現する方法をはじめ基本方程式から導きかつ白色雑音法によってこれが、理論スペクトルと一致する形で実測できることを証明した。ついで電極過程をうちに含む電解セルとしての伝達関数およびその通過帯域を与える式を導いた。この式によって、与えられた測定条件において制御の要・不要を判定することができる。さらに進んで、電解セルをうちに含む全制御系としての伝達関数を予測し得る式および制御帯域の、ボード線上での決定法を示した。これによって、意図した制御帯域を実現するための増幅器特性の定量的な選択が可能となりかつ実際に実現し得ることを示した。

4章では定量機能の基礎となる固体指示極上での物質移動について詳細に解析した。まず固体指示極を用いる熔融塩ボルタンメトリーでは高速単掃引法を採用し拡散を規制してもな

お、析出金属の活量変化を一義的に規制できないという問題が残ることを説明し、定量機能の研究のための指標としてこれに影響をうけず溶液内の拡散のみを反映し得るパラメータとしてクロノポテンシオメトリーの遷移時間定数（線型拡散では定数値）のあることを指摘した。ついで、クロノポテンシオメトリーの境界値問題の無次元化の過程で、他の電解形式のボルタンメトリーにおいても共通に導入し得る分極速度なる量を定義し、これを自変数（測定条件）として遷移時間定数を測定すると、物質移動に影響を与える種々の要因を定量的に把握し得るという4章における方法論を示した。

ついで実測に移り、まず再現性のよい遷移定数を得るため電極溶封材料、濃度分布の回復とかくはん、電極前処理などに関する測定条件を明らかにした。ついで、分極速度を広い範囲にわたってかえ、その低域、中域、高域における測定結果を解析して、種々の因子が物質移動に与える影響を、遷移時間定数の、一定値からのずれを分極速度を自変数として表わす関係式の形で定量的に表現した。考慮の必要があった因子は、低域側では電極のエッジ効果と低域側終端と与える自然対流、中域では浴内の不純物の存在と電極のリング効果、高域では電気二重層充電、表面アラサ、制御帯域であり、またこれらに基づいて、定量分析のための線型拡散を生じさせる分極速度（測定条件）の上・下限値を与える式を導いた。種々の因子が支配するそれぞれの分極速度の領域は5章で導いた相当分極状態の考えを利用して他の電解形式の分極速度の領域に変換することができる。

5章では、定性機能を決定するボルタモグラムの波形そのものを取り上げ、固体指示極においてこれを規制する要因を解析することによって、定性機能を維持するために必要となる測定条件を明らかにした。まず波形そのものを測定対象とする場合には Randles 型ボルタンメトリーが適していることを示し、この電解形式における分極速度を定義した相当分極状態なる考えを導入し、これらを用いて線型拡散の生じる分極速度の範囲を4章で得られた結果に基づいて推定した。

一方、溶融塩ボルタモグラムの波形は、定性（および定量）機能のはっきりしたいいわゆる Kolthoff-Lingane 型（K-L 型：析出金属活量は一定）や Heyrovsky-Ilkovic 型（H-I 型：析出金属活量は電流に比例）から一般にずれてくることがわかった。主たる理由は、高温であるため可逆性はよいにしても、析出金属の活量が上記両型の場合のように単純に定まらず、素地金属と析出金属の組み合わせや分極速度などの条件に新相の形成過程が依存する結果、活量変化が複雑となりしかもケースバイケースとなるためと考えられることを指摘した。この考えに基づいてまず、実測のボルタモグラムの波形がどのような活量変化の下で与えられるかを明らかにするため、電気化学においてはじめて、線型非定常拡散を模擬するシミュレー

タを作成し、これに実測のボルタモグラムを入力した。得られた活量信号の観測波形を検討した結果、一般に活量変化のあり得る形としては、上記の K-L 型と H-I 型に加えて、いわゆる spontaneous nucleation（過飽和現象により活量が 1 を越えてから新相が形成される）と gradual nucleation（活量が電流の積分値に比例する）によって新相が生じる結果与えられる S 型と G 型の計 4 つを少くとも考える必要のあることを明らかにした。

この結果に基づいて今度はシミュレータに上記の 4 つの型の模擬活量曲線を入力し、分極速度、濃度その他各型に特有のパラメータを種々変えて、Randles 型ボルタンメトリーの条件でこれを駆動し各型のボルタモグラムを得た。この模擬実験によって各型のボルタモグラムの波形（およびそのピーク電位とピーク電流）が、それぞれのパラメータ（測定条件）によって予想以上に大きく変化する様子を定量的に明らかにした。

ついで白金およびタングステン指示極上で、液状析出、固状析出の復極のボルタモグラムを分極速度をかえて測定しこれを、上記のボルタモグラムを基準パターンに用いて解析した。一般的な結果のみを述べると、実測ボルタモグラムは、どの場合にも H-I 型を示さず、大なり小なり S 型の性質を帯びる（特にタングステン電極で著しい）こと、かなり低い分極速度と高い濃度においてのみ K-L 型に収束することが明らかになった。またこの主ピーク（ α 波）の貴な部分には、中間相を形成するためと考えられる前電流が生じ（白金電極で著しい）、濃度を低く、分極速度を高くするとこれがピークを形成しはじめ（ β 、 γ 波など）これが G 型のモデルボルタモグラムに示されたように主ピークを小さくするよう作用することが明らかになった。 β 、 γ などの波を、定性情報として積極的に活用することも考えられるが、一般的には、4 章で得られた結果を利用しつつ、分極速度、掃引開始電位、電極材質を選ぶことによってこれを低減させ、完全ではないにしても、単一の K-L 型ピークを得ることができる。

謝 辞

本研究を行うにあたり終始御懇切な御指導をいただいて西朋太名誉教授、小島次雄教授に心から感謝の意を表わします。また種々御尽力、御好意をいただいた吉沢四郎名誉教授をはじめ旧工学研究所の諸先生に深く感謝いたします。いっしょに研究を行った9講座の卒業生の諸君に厚く御礼申し上げます。

