

第3編

めっき研究のための電気化学の基礎

§ 1 めっきと電気化学のかかわり

めっきは、表面に電気化学的手法を用いて主に金属または化合物の薄膜をつける手法である。このことから、金属学的なアプローチとして、その結晶構造や組成を取り扱わねばならない。これらは、硬さ、導電性、触媒能力といった性質に大きく影響を与える。工業用めっきとしては錆止めや外観といった能力も問われる。し

かしめっきは比較的低温で行われるために、全体として均一化されにくいと言う問題点も抱えていて、めっき研究者を悩ませる。このような均一化されにくいと言う性質は逆に通常では考えられにくい性質や意外な現象を引き起こす可能性を持っていることでもある。いろいろな性質が期待できるとは言ってもそれを作る過程は電気化学的手法である以上電気化学的研究はさけて通れない。

電気化学は、応用物理化学の一分野として電子の移動によるエネルギーの変化を取り扱う学問である。従って、いろいろの学問の境界領域を含む非常に広範囲なものである。

めっきをつける過程（電気めっき、無電解めっきを問わず）や腐食現象は、電気化学現象の応用が全てであると言っても過言ではない。ただし、めっきにおいては、理論電気化学のように単純化された系を用いることが少ないのでまだ全てのプロセスが明らかになっているとは言い難い。めっきはやってみなくてはわからないと言われるゆえんでもある。めっきを研究するにあたっては、トライアンドエラーの手法も捨てるわけにはゆかないが、平行して電気化学的アプローチ、金属学的アプローチ、錯塩化学的アプローチ、分析化学的アプローチなどが必要である。ここでは、筆者がこれまでに行った実験手法を中心にいくつかの文献を参考にして電気化学部分に限ってまとめてみた。

§ 2 必要な予備知識

この章では、水溶液の電気化学の中から必要と思われるものを抜き出して簡単に解説する。従って、最近の理論や考え方は別の機会に譲りたい。

1 イオン

1 mol（分子集団の基本単位）の化合物の中には 6.022×10^{23} 個の分子が含まれている。この6... という数をアボガドロ数またはロシュミット数と呼ぶ。気体の場合には、温度や圧力が等しければ1molの体積は種類によらず等しいが、固体や液体では密度が大きいため互いに引き合ったり反発したりして同じ体積ではない。1molの質量は、構成原子の質量数の総和となる。通常、無機化合物は+電気を持った粒子と-電気を持った粒子が電氣的に中性になるように集まって1分子を構成している。+電気を持った粒子や-電気を持った粒子がなぜできるかを考えると、原子の構造にまで議論がゆくが、ここではとりあえず、原子の種類によって電子を放出しやすいものと電子を集めやすいものがあるため、電子を放出したものは+の電気を帯び、電子を取り込んだものは-の電気を帯びるとしておく。+の電気を帯びたものをカチオン、-の電気を帯びたものをアニオンと呼び、原子一個当たりの電子の過剰または不足数をイオンの価数と呼ぶ。アボガドロ数は N 、価数は z で表す約束

になっている。

2 ファラデーの法則

水溶液、またはある種の非水溶液中ではイオンの集まりからなる分子（塩）は溶媒（以下水で代表する）によってバラバラのイオンとなる。この中に電極を挿入して外部から電流（原則として直流）を流すと、カチオンはマイナス側の電極で不足していた電子を受け取って原子になり、アニオンはプラス側の電極で余分な電子を放出して原子になるか陽極を溶かして釣り合うだけのカチオンを作り出す。いま1 molの塩が全部イオンになっているとすれば、これを全部原子に変えるためには1 mol中に含まれるアニオンまたはカチオンの数（電極で片方は電子を出し、片方はもらうのであるからどちらかに注目するだけでよい）にイオンの化数と電子の持っている電気の量を掛けてやれば必要な電気量が求まる。先に述べたように1 molの塩中に含まれるアニオンまたはカチオンの数は、アボガドロ数 $N = 6.022 \times 10^{23}$ 個、価数は z である。電子1個が持つ電気量は 1.602×10^{-19} クーロンであることがわかっている。ここでクーロンという単位がでてきたが、これは、電流（アンペア A）× 時間（秒 s）= 電気量（クーロン C）で与えられる。すなわち $z \times (6.022 \times 10^{23}) \times (1.6022 \times 10^{-19}) = 1 \text{ mol}$ のイオンを酸化または還元するに必要な電気量（C）となるから、 $z = 1$ とすると答えは96485 Cである。この値はファラデー定数と呼ばれ F で表す。 z という表現は電気化学ではほとんどの式に用いられる重要な値である。 $z \times 96486 \text{ C}$ と言うことで1違うのは小数点以下の値のせいである。

「1 molの1価の塩を電気分解するには96500 Cの電気量が必要である」

というのがファラデーの法則で、電解色厚み計、電流効率の計算、定量分析に利用される。

3 . 電池

我々が日常使っている乾電池や蓄電池も電池である。しかし、めっきや腐食現象に関係のある“電池”とはもっと広い意味を持っている。言葉で定義するならば、「複数の化学変化が異なる場所で起きるとき、これの組み合わせによって電子の流れを生じうるもの」を電池と呼ぶ。従って、腐食現象も、酸による溶解現象も、無電解めっきや置換めっきも全て電池である。ここで、電子の流れ出す方をカソード（-極または陰極）、流れ込む方をアノード（+極または陽極）と呼ぶ。ここで間違いやすいことは、乾電池の+、-と腐食やめっきの+、-は丁度逆になっている点である。紙に書いた文字の左右が表から見たときと裏から見たときが逆になるのと同じ理屈である。この反応を片方だけ取り出したものを半電池と呼ぶ。半電池として、安定で再現性のよいものを基準電池（電極）として、種々の測定に利用する。

4. 標準電極電位

半電池として、活量 1 (薄めたときの 1 molではなく、反応に有効な濃度として 1 mol、すなわち、イオンとして 1 mol) での水素のカソード反応 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ を取り、これを $\pm 0\text{V}$ と決める。これを測定したい電極の反応と組み合わせて、電流 0 の時の両端電圧()を測る。このときの値を起電力と呼ぶ。半電池に水素の反応をとっているので測定された値は $(0 + \quad)\text{V}$ を測定した反応の電極電位と呼ぶ。電極電位は、反応の温度、反応に与かる物質の濃度 (正確には活量) によって変わる。言い換えると温度、濃度を指定した上でこの電極電位を

$$/ \text{V vs. NHE}$$

のように表現する。ここで、NHE は活量 1 の水素電極を基準としたことを表わす。反応の温度が 298.15K (25°C)、反応に与かる濃度を活量 1 としたときの NHE 基準の時の電極電位の値を標準電極電位または標準電位と呼び E° で表わす。

標準電極電位の値は、化学便覧や多くの電気化学の本に記載されているので参照されたい。よく知られているイオン化傾向は、この値を金属について - の大きい方から順に並べたもの (卑な方から貴な方へ) である。ただし、古い本では、反応の方向を逆に記したものがあり、この場合には + と - が逆になるので気をつけねばならない。

標準電極電位は、以下の方法で計算できる。

反応式を決める。たとえば、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ のような銅の還元反応のようにである。

化学便覧などのデータブックから両辺のギブス自由エネルギー ($-G$) を各成分ごとに求める。上記の例では、 Cu^{2+} が $65.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ で e^- と Cu^0 は基本物質であるから $0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。式の左側を反応系、右側を生成系と呼ぶ。

反応系、生成系のおおののギブス自由エネルギーの和を求める。上記の例では、反応系が $65.5 + (2 \times 0)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、生成系は $0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。

反応系の値から生成系の値を差し引く。この値はこの反応が右に進むために必要なエネルギーの値を表している。上記の例では $65.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となる。

この値を反応に係わる電子の数 z で割り、さらに、ファラデー定数 F ($=96486\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$) で割ると求める電位が得られる。

文章で書くとこのようになるが通常は次のような式で表されている。

$$E^\circ = -G / (zF)$$

ここで気をつける必要があるのは、データブックによってはギブス自由エネルギーの表示が - でない場合があるので、記号が反対にならないように確認が必要である。

上の例の値をこの式に入れると $-G = 65.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $z = 2$ 、 $F = 96486\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるから、 $0.0003394\text{kV} = 0.339\text{V}$ となる。ちなみに、標準電極電位の表の値は 0.337V である。

ギブス自由エネルギーの値が得られないときは、定圧熱容量から計算するが、ここでは触れないことにする。

また、 ΔG° の値と温度の関係はエントロピー変化で定義されているが、後述のネルンストの関係式で充分なのでここでは省略する。

5. 活量

標準電極電位は前述のように、活量(a)が1の時のみ成立する。活量は、非常に希薄な溶液(無限希釈)ではおよそ濃度に等しい。しかし現実の溶液では、溶質の種類や濃度によって活量は異なる。この補正のための係数を活量係数(γ)と呼ぶ。すなわち濃度に活量係数を掛けると活量が求まる。活量係数は、一部のものをのぞき平均活量係数の形でハンドブックや便覧に記載されているのでこれが利用できる。しかし、溶媒である水と共通のイオンを持つ酸やアルカリの場合には平均活量でなく、個々のものについてのテーブルを利用しなくてはならない。例えば、水素電極では活量1の酸が必要であるが、これには $1.18 \cdot \text{dm}^{-3}$ のHClを用いればよい。もし硫酸だと、 $4.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ にしても活量は0.42位にしかならない

6. 電極電位と式量電位

現実の電極電位はいろいろの濃度や温度の環境でその値を必要とするから、標準電極電位に対して補正が必要である。物質ごとにその活量を求め、さらに、電位の測定結果から濃度を求めるのでは分析化学などでの利用に不自由である。そこで、あらかじめ反応物質ごとについて標準電極電位に活量係数による補正を加味しておくことと便利である。これを式量電位と呼ぶ。式量電位は特別の用途に使うものであるから、以下普通の電極電位に話を戻す。

計算の手順を以下に示す。

反応式を作り、おのおのの平均活量係数を調べる。活量係数がわからないときにはとりあえずaに添え字をしておく。

求める電極電位は、酸化と還元反応の反応速度が等しいときの値であるから質量作用の法則を適用して、平衡定数を調べる。

平衡定数とギブス自由エネルギーの関係式(後述)を用いてこれを電位に直す。この値は E_x で表す

標準電極電位に加える。 $E_x = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_x$

例として酸性溶液における $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ の反応を見よう。この式の各項の活量係数は手元の文献類では見つからない。したがって、複雑な計算をするかもしくは実測しなければならない。そこで、前に述べたように $a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, $a(\text{H}^+)$, $a(\text{Cr}^{3+})$ とし、水と電子は大量にあるから $a = 1$ とする。

この反応が平衡状態にあるためには次式が成立することが必要である。平衡定

数をKとすると

$$K = a(\text{Cr}^{3+})^2 / \{ a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times a(\text{H}^+)^{14} \} = (a_R / a_O)$$

平衡定数とギブス自由エネルギーの間には

$$G = R T \cdot \ln K$$

の関係がある。ここでRは気体方程式(ボイルシャルルの法則)でおなじみの気体定数で $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、Tはセルシウス温度()に273.15を加えた値で、単位はケルビン(K)である。SI単位系ではKしか使えないので気をつける必要がある。すなわち、標準電極電位は298.15Kでの値である。

ギブス自由エネルギー差と電位の関係は、前に詳しく述べたように、 $E^0 = -G / (zF)$ であるから、Gに上の値を代入して $E_x = -RT / (zF) \cdot \ln K$ または常用対数にして

$$E_x = -2.303 RT / (zF) \cdot \log K$$

故に

$$E_x = E^0 + E_x = E^0 - 2.303 RT / (zF) \cdot \log (a_R / a_O)$$

対数の性質からlogの項の分母分子を逆に書くと符号が変わるから

$$E_x = E^0 + E_x = E^0 + 2.303 RT / (zF) \cdot \log (a_O / a_R)$$

の形に書くことができる。この式はネルンストの式と言って重要な式のひとつである。

もとの反応例に話を戻して、 $z=6$ であるから298.15Kでは、わかっている定数を入れて

$$E_x = 1.33 + 0.00986 \{ \log a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 2 \log a(\text{Cr}^{3+}) + 14 \text{pH} \}$$

この E_x の値が、廃水処理薬品注入前の空気を含まないクロムめっきやその洗浄水を水素電極を基準としてORPメータで測定したときの指示値である。排水のように非常に希薄な場合は、活量の代わりに $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で表わした濃度で代用できる。

この例のように反応系も生成系もともにイオンとして液中に存在する場合の電極電位を酸化還元電位(ORP)と呼ぶ。

無限希釈の時活量系数が1になることから、ネルンストの式を逆に利用すると、活量系数やギブス自由エネルギーを求めることもできる。その方法は、

・反応系と生成系の濃度を変えた液を数種類の濃度用意する。この濃度差で活量系数がほぼ同じと仮定できる程度の違いにすることが大切である。

・この液を使って E_x を実測する。 $-2.303 RT / (zF)$ はどの浴でも一定であるから、ネルンストの式に濃度 m (既知) m (未知)の積を代入して連立方程式を解けば E^0 と E_x を求めることができる。

・ E^0 だけを求めるならば、 $\log (m_O / m_R) = 0$ まで補外すれば、 $E_x = E^0$ となるから、そのときの E_x の値がである。

・ E^0 が求めれば $-E^0 / (zF) = G$ からギブス自由エネルギーが得られる。

ここまでの議論は平衡状態における電位を取り扱っており、電位 - pH 図もこのような計算で作ることができる。物質の吸着や移動、電子の注入などによって電位がずれるがこれについてはおのおのの項で述べる。

7. 基準電極

先に電極電位の計算方法を述べた。しかし、電極電位は片方の電極面だけの反応であるから、電気信号として検出するにはもう1つ電極反応を使って電池を構成する必要がある。この目的で用いられる電極を基準電極と呼ぶ。基準電極は測定条件に左右されないものを用いる必要がある。正確な基準電極としては前に定義したように活量1（薄めたときの1 molではなく、反応に有効な濃度としての1 mol、すなわち、イオンとして1 mol）での水素のカソード反応 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ を取り、これをどの温度でも $\pm 0\text{V}$ とする。電極は、 H^+ として $1.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の HCl ($a=1$) を用い、生成系を1とするために分圧 (p_{H_2}) = 1 すなわち $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 気圧) の水素を用いる。信号を取り出すためには白金黒を電気めっきでつけた白金を半分気相に出し半分液中に浸して、水素を吹き込みながら用いる。

しかし、現実には水素電極の場合気体と水溶液の平衡であって、携帯ができないとか気体の圧力の調整が必要とかの点で扱いにくい。そこで、液体または固体と難溶性の塩からなるものから適当な反応を選び、水素電極に換算することが多い。多くの種類があるが、昔からもっとも多く使われているのは、飽和かんこう電極 (SCE) で、電極反応は $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ である。少し結晶の残るくらいに濃い KCl 水溶液にかんこう (塩化第2水銀) を混ぜ、水銀と接触させて作る。外部との電線は水銀に挿した白金線である。測定する溶液とは飽和 KCl 溶液でシントードグラスを介してつなく。間に塩橋と呼ばれるものをもう一つつけることが多い。この反応の E° は 0.286V である。 Cl^- が飽和であるから電極電位はこの値と異なり、 298.15K で 0.2412V である。温度が異なると、ネルンスト式の T だけでなく KCl の溶解度が変わって Cl^- 濃度も変化する。このときの電位は、あるが次式に従う。
$$E = 0.241 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) - 1.75 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 9 \times 10^{-10}(t-25)^3$$

飽和の KCl でなく $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の KCl (NCE) や $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl (1/10NCE) も用いられ、この方が KCl の濃度が一定なだけ温度変化の補正がしやすいが作り方や取り扱いに難がある。

最近では水銀の取り扱いを嫌って、SCE をさけて Ag/AgCl 電極が用いられるようになった。この電極の欠点は電気抵抗が小さく電流が流れやすいことである。正規の Ag/AgCl 電極は $a=1$ の HCl (水素電極参照) 中に塩化銀をコーティングした銀線を浸して作る。 E° は 298.15K で 0.2223V である。温度の違いに対しては E 単位で、

$$E = 0.2369 - 4.8564 \times 10^{-4}t - 3.4205 \times 10^{-6}t^2 + 5.869 \times 10^{-9}t^3$$
 である。ところが最近では、市販電極では HCl の代わりに飽和 KCl 溶液を用いられていることが多い。

この電極電位は市販図書にはまだ記載されていない(1990現在)が、 $4.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のKClを使ったとすると $a_{\text{Cl}^-} = 0.579$ であるからネルンスト式から計算すると 0.200V が得られる。これ以外の温度については各自計算されたい。

その他にもいくつかの基準電極が知られているが、あまり使われていないのでここでは省略する。

8. の測定

測定したい電極反応を起こす溶液中に基準電極と反応電極を浸して電池を作る溶液を汚さないために寒天などで塩を固めた塩橋を間に挟むことが多い。

この電池の出力は普通の電圧計では、電流が流れるため正しい値が得られない。検出は、補償法と呼ばれる方法で出力が0になるための外部電圧から求める。このための計器をエレクトロメータと呼ぶ。ポテンシオガルバノスタット、pHメータ、ORPメータ、イオンメータなどの電気化学装置には全て組み込まれている。

9. 導電率

金属中での電気は電子によって運ばれる。半導体中では電子とホールによって運ばれる。水溶液中ではイオンによって運ばれる。と言うのが電気の流れ方だと言われている。細かく見ると、このような荷電粒子が電気を持って端から端へ移動するのではなく、金属の場合には一方から電子が入ると全体として余るので他方から電子が飛び出すので見かけ上電子が走り抜けたように見えるだけである。半導体では電子の存在状態が偏るため、ホールのような電子の少ない点が移動するように見える。水溶液では、片方の電極で電子がイオンに渡され、反対の電極でイオンから電子を受け取って、外部の金属中を電子が走り抜けたように見える。水溶液中のイオンはよほど高い電圧でない限り、電極から離れたところではかつてな動きをしているが、どの部分をとっても(原子の大きさではなくもう少し大きい範囲以上で)電気的には中性になるような方向に動いている。従って、この場合の電気の流れ方は、電極の形、表面状態、容器の形状などが影響する。容器の形状は、イオンの補給や離脱に影響がある。イオンの補給離脱がスムーズに行われないと電気抵抗が増すことになる。このことは、実際にめっきを行ってそのときの電流と電圧から抵抗を計算しても電気の通り易さ、すなわち導電率にはならないということである。導電率は、通常周波数のやや高い交流を用いて、イオン分布をあまり変えないようにしながらその抵抗をはかって次の式から決められる。

$$= k / R$$

ここで、 k は導電率($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 R は検出された電気抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)、 k は のわかっている溶液を使って求めた容器定数(普通はKClの溶液を使って求め、計器の方で1になるように調節してある)である。ここで得られる値は、測定値そのもの

であって水の純度の検出などに用いられるが、データとして保存しても汎用性がないので、通常はこれをモル濃度でわったモル導電率 $\kappa = \lambda / c$ ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) が以下に述べる当量導電率が用いられる。ここで S はジーメンズと読み導電率の単位である。(古い単位モ-と 1 : 1 で対応している)

当量導電率は、電圧 1 V あたりのカチオン及びアニオンの移動速度から求める。具体的な測定方法は省略するが、高い電圧下で無関係電解質中をイオンが移動する速度を求める。(高い電圧を掛けないとそばにあるイオンからの力の方が強いので移動しない)。移動速度のデータはよほど複雑なイオンでない限りデータブックに記載されているからこれを利用すればよい。カチオンまたはアニオンの移動速度(移動度とも言う)が u_i ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) である時これにファラデー定数を掛けたものをイオンの当量イオン導電率と呼ぶ。式で書くと $z = 1$ あたり

$$\lambda_i = F u_i \quad (\text{S}\cdot\text{cm}^2)$$

$$= \lambda_a + \lambda_c \quad (\text{S}\cdot\text{cm}^2)$$

この式、の添え字は a がアニオン、 c がカチオンを表す。 λ_i は電荷 1 個あたりの値で計算する。例えば、 NiCl_2 の当量導電率は、化学便覧から λ_i を調べると、 Cl^- が 76.35、 $1/2 \text{Ni}^{2+}$ が 53 であるから、 $\lambda_a + \lambda_c = 76.35 + 53 = 129.35 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$ となる。なお、化学関係の国際会議で、当量なる単位や用語は削除されたので、この項に関しては慣用的なものであることを付記しておく。

λ も κ も濃度当たりで与えられているので、濃度が変化すると値が変わる。この関係は実験的に次のような式で与えられている。ここで c は濃度、 a, b は実験的に求めた定数で、データブックや便覧に与えられている。

$$\lambda = \lambda_0 (1 - a \cdot c^{1/2} + b \cdot c)$$

λ_0 は濃度を 0 としたときの λ の値である。この式をコールラウシュの式という。実際の導電率は、濃度が上がってゆくとあるところで極大を生じて逆に導電率が下がるが、めっき工場で使われている程度の濃度では、酸やアルカリ以外は濃度とともに増加するので、浴の管理や水洗水の管理にこの式は便利である。しかし、溶けている成分によってその値が違うので、成分の変動のあるものでは導電率は使えない。

10 . その他

そのほかにも、複合めっきに関係する 電位とか、廃水処理や不純物除去に関係する電気透析、電気浸透などの理論もあるがこれらは実用面の方が問題なので後に譲る。

§ 3 分極曲線

1. はじめに

分極曲線の解析を電気化学だと思いこんでいる人もいるくらいに、めっき関連の企業では分極曲線への関心は高い。しかし、分極曲線は、説明をする側にとっても、測定を実行し解析する側にとっても、これほど難しいものはない。つまり、測定前の理論構成をしっかりとておかないと得られた分極曲線は再現性のない何の意味も持たないものになってしまう。なぜならば、1本の分極曲線の中に含まれる情報の数は非常に多く、もしかすると未知の現象に関わる情報まで含まれているかもしれないからである。ただ、仮にあるめっき工場から液を持ってきて測定装置に入れ1Vだけ平衡電位からカソード側へずらしたとき $0.4\text{kA}\cdot\text{m}^2$ の電流が得られて安定になったとすると、このことに関しては紛れもない事実である。そしてこれがこの液の特性であることも間違いない。しかし、この特性は、どのような現象がくみ合わさって得られたものかを把握していないと、別の装置では違う値が得られるかもしれないし、まして現場では $0.1\text{kA}\cdot\text{m}^2$ しか電流が流れないなどと言うこともあり得るわけである。現場管理などでは、分極曲線でなく一定の分極を与えておいて変動を監視するような用途の方が向いている。

しかし、電解や腐食の機構を解明したり、新しい浴組成を開発しようと言うときには分極曲線が有力な武器の1つとなる。複雑な情報のうち、どれを強調して取り出すか、との工夫をすることによって電解の機構を推論するのである。機構さえわかれば、現場との違いを考慮しさえすれば実際にどうすべきかがわかる。そこで分極曲線の内容に少し踏み込んでみよう。

2. 分極

前章で平衡状態における電極電位の話をした。このときの電極電位を平衡電位と呼ぶこととする。平衡状態にある電極に無理やり電子を押し込んだり、引き抜いたりすると平衡状態が崩れて新しい条件で平衡になろうとする。この電子を押し込んだり、引き抜いたりすることを分極するという。電子を押し込むときはカソード分極と呼び、電位は-の方向にシフトする。逆に電子を引き抜くときはアノード分極と呼び電位は+の方向にシフトする。現実には、液中の電子の総数を一定に保とうとするから、アノード反応とカソード反応は同時に起きる。めっきなどの場合の浴電圧はカソード反応のエネルギー変化、アノード反応のエネルギー変化、浴の抵抗、イオン分布によるポテンシャルエネルギーの傾き、ジュール熱など数多くの変化の総和である。一般には、基準電極を使ってどちらか一方の電極での変化のみを電位差の形で検出しながら電子の押し込み、または引き抜きを行う。これを分極するという。

分極現象は必ずしも外部電源のあるときだけに起きるとは限らない。異なる場所で電子の出入りが起き、その場所同士が短絡した状態では、電子の液への入り口

ではカソード分極が、出口ではアノード分極が起きる。この現象の典型的なものが腐食である。測定にあたっては、必ずこの現象が起きていることを考慮して、装置や条件を決めなくてはならない。

3. 水溶液電解

ここまでは電極反応を簡単に書いてきたが実際にはもっと複雑である。酸性の銅めっきを例にとってカソード反応のみに限定して考えてみよう。見かけ上の全反応は $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ である。素材は銅であってめっき中の表面状態の変化は無視できるとし、かつ電流密度の分布も均一であるものとする。(この条件を整えるためにそれぞれ工夫がなされる。例えば表面状態の変化を無視するためにこの液でめっきをした後に測定を開始するとか、電流密度分布を均一にするためにできるだけ小さい試験片を用いるとか)。外部から分極しない場合にはアノード、カソードの両反応が同時に起こっていて平衡状態を示している。このときには平衡電位が検出される。外部からカソード分極すると上に述べたような全反応のみならず、いろいろな現象や反応が起きることが考えられる。例えば銅の電着のみを見ても、 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ が起きて引き続き $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ の2段反応も考えられる。このように全反応が何段階かの電極反応を経由するときこれらの反応を素反応と呼ぶ。素反応は電子の出入りのない単なる化学反応のこともある。水中にあるイオンの状態を直接見ることはできないので、ほかにもいろいろな変化が起きていることも考えられる。後は測定データを解読して妥当性を議論することになる。上の素反応の起きる場合には全反応が $z=2$ であるにもかかわらず、測定においては $z=1$ に相当するデータになる可能性が強い。

このようにいろいろの現象を含むのでどこまで正しいかはわからないが、数々の研究データから正しいとされている議論を紹介する。

外部からカソード分極すると、表面にいるイオンは、その電子を受け取ろうとするが、イオンの状態と還元された状態では電子の並べ替えが起きねばならない。これにはエネルギーが余分に必要となる。丁度床の上にあるものを台の上に持ち上げるときに台より一度高く上げる必要があるのと似ている。この余分なエネルギーを受け取った状態(台よりも上に上がった状態に相当)を活性錯合態と呼び、余分なエネルギー(台との高さの差に相当)を活性化エネルギーと呼ぶ。活性化エネルギーは温度の逆数に反比例するエネルギーから求めることができるがここでは求め方は省略する。このように活性錯合態を経由して電子を受け取る反応(アノードの時は電子を放出する反応)を活性化反応と呼ぶ。

大気中の金属は、酸素を仲介としてほぼ単分子の水が吸着した状態であるとされているが、外側に大量の自由水があると、水の置き換わりや酸素の拡散などがあって、部分カソードや部分アノードができています。脱酸素した水中では、電子の多い

部分に水素が、少ない部分に酸素が向いて、並ぶが、電子が動き回っているので、場所が常に変動しているの見かけ上平均しているはずである。カソード方向に分極しようとする、表面の電子密度が大きくなり電子が - の電気を帯びているから + の電気と引き合う。水は極性分子と言って水素側が + の、酸素の部分が - の電気を帯びやすい。このため見ず分子は水素をカソード側に、酸素を沖合向きにして整列する。この力は距離の自乗に反比例するからそんなに遠くまでは届かず1nm以下である。そのため表面近くは、あたかもコンデンサーができたような形になる。この中にある種のイオンが取り込まれることがあり、これを特異吸着イオンと呼ぶ。この外側にイオンの濃度勾配ができ、この厚みはせいぜい

1 μm程度であって、電子の受け渡しはこの中のどこかで起こっているとされている。この層のことを電気2重層またはヘルムホルツ層と呼ぶ。この層の中で活性化反応例えば $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ が起きるとすれば、この近傍の Cu^{2+} の欠乏が起きる。そこで沖合から Cu^{2+} を補給しないと電氣的なバランスがとれない。沖合から Cu^{2+} がヘルムホルツ層に到達するには消耗速度が速いほど濃度勾配が大きくなるから距離が一定なら移動速度が速くなるし、速度が一定ならば距離が長くなる。この濃度勾配のある層を拡散層と呼び厚さは数mmであるとされる。普通は拡散速度の方が一定であると考えられている。ただ、この層の中ではカチオンのみならずアニオンや水が動いており、単純に拡散方程式を当てはめて良いかどうかは疑問であるが一般には普通の拡散と同じ扱いがなされている。筆者の経験では、拡散層は普通のめっき条件で5mmくらいあるのではないかと思われる。拡散層とヘルムホルツ層をあわせて2重層と呼ぶこともある。

めっきの場合はさらに表面に電着した原子の表面拡散や核の生成、成長の過程が加わるのでもっと複雑になる。

これまで変化する領域を電極面から逆にたどってきたが、拡散、ヘルムホルツ層の形成、化学反応や素反応、核の形成成長などは独立して起こるわけではなく、分極の条件や変化の種類に応じて連続して起きている。我々が検出できるのは、変化の途中を区切ってとらえる方法が見つからない限りこれらの中で一番遅い変化によって全体の測定値が決まる。追い越しのできない道路での車の列の速度が一番遅い車の速度で決まるようなものである。この一番遅い変化のことを律速段階という。定常状態の測定で検出される電位や電流はこの律速段階の変化による値である。

定常状態では、このようにいろいろの現象が混在するが、これが分離できるといういろいろのことがわかる。幸いなことに、これらの現象はスピードが皆違うのでスイッチONの瞬間からの現象を見ると不完全ではあるが、その一部を垣間見ることができる。反応がただ一つだけである場合には、スイッチを入れた瞬間（電源の立ち上がり）が電気化学現象に比べ充分早いと仮定した場合には、最初に電気抵抗による立ち上がりがあり、続いて電気2重層ができる（充電）のが観察され、その後拡散層

ができ、核の形成に関わる現象が起きる。図1に電子の押し込まれる速度を一定にした場合の電位変化と押し込む力（電位）を一定にした場合に上の変化がどのようになるかを模式図として示す。

さらに核生成がさある場合には図2のようなこぶができることもある。活

電流規制の場合

電位規制の場合

第1図、スイッチをONにしたときからの変化

性が律速段階になるときには、拡散層の影響がでない。2重層の容量からは吸着などの情報が得られる。電流一定の時の立ち上がりの瞬間は全体の電気抵抗を表すから、測定にあたっては補償用に必ずこれを求めておかななくてはならない。

第2図、核生成を伴う場合の変化

4. 過電圧

これまでにたびたび述べたように、平衡状態にある電極を分極すると、新しい平衡状態を生じようとする。このときの変化に要する電位の大きさを過電圧と呼び、添え字をつけで表わす。内容は活性化過電圧（ η_a または η_c ）、濃度過電圧または拡散過電圧（ η_d ）、反応過電圧（ η_{ac} ）、結晶化過電圧（ η_k ）、抵抗過電圧（ η_{ohm} ）等がある。

定常状態では、律速段階の過電圧が主に検出されるが、平行して複数の律速段階に相当する変化があるときにはその総和が検出される。電気抵抗分の過電圧は常に加算されるから見落とさないようにしなくてはならない。詳しく述べる紙面もないが、重要な事項であるから、複雑な計算は単純化された場合のみとして説明してみよう。

A. 活性化過電圧とターフェル線

電極表面にしても、イオンにしても外部からエネルギーが与えられなければ、安定な状態で存在する。この電極表面で電子の出し入れをするためには前に述べたように活性化エネルギーが必要である。活性化エネルギーと反応速度の関係は普通の化学反応の場合はアレニウスの速度式で与えられる。この式に電気化学反応の性質を加味して計算すると、途中を省略して次の式が得られる。

$$j_- = k_- a'_o \cdot \exp \left\{ - \left(\eta_- zF \right) / \left(RT \right) \cdot \right\} \quad (1)$$

ここで、 j_- はカソード反応の電流密度、 k_- は還元反応の速度定数、 a'_o は表面のカチオンの活量、 η_- は透過係数、 η_- は分極の大きさである。

同様にアノード反応は添え字を+、酸化反応、アニオンと読み替えて、

$$j_+ = k_+ a'_R \cdot \exp \left\{ \left(\eta_+ zF \right) / \left(RT \right) \cdot \right\} \quad (2)$$

物質移動速度の速い、すなわち活性化反応が律速の時には、 a'_O 、 a'_R はそれぞれ沖合の活量 a_O 、 a_R と置き換えることができる。また、透過係数の意味は諸説あってはっきりしないが、 $\alpha + \beta = 1$ で、実測データでは多くのものについてそれぞれ0.5である。外部から分極しない状態すなわち平衡状態 ($j = 0$) では、両反応の速度が等しいのでこのときの電流密度を j_0 とすると、

$$j_0 = k_+ a'_R \cdot \exp \left\{ \left(\frac{\alpha z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} = k_- a'_O \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{\beta z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} \quad (3)$$

j_0 は交換電流密度と呼ばれる。平衡状態から η だけ分極したときの電流密度は、(1)と(3)または(2)と(3)から k と a を消去して両反応の差をとると、

$$j = j_0 \left[\exp \left\{ \left(\frac{\alpha z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} - \exp \left\{ - \left(\frac{\beta z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} \right]$$

この式は古典的なファルターボルマーの式として知られている。

$\left| \eta \right| \gg (RT) / (zF)$ すなわち、反対反応が無視できるくらい大きく分極すると、

$$\text{アノード側では } j = j_0 \left[\exp \left\{ \left(\frac{\alpha z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} \right]$$

$$\text{カソード側では } j = j_0 \left[- \exp \left\{ - \left(\frac{\beta z F}{RT} \right) \cdot \eta \right\} \right]$$

どちらの式を整理しても符号が違うだけで同じ形の式が得られるから、あとのカソード反応の式を書き直すと、

$$\ln j / \ln j_0 = \left(\frac{\beta z F}{RT} \right) \cdot \eta$$

で整理し直すと、

$$\eta = - (RT) / (\beta z F) \cdot \ln j_0 + (RT) / (\beta z F) \cdot \ln j$$

ここで、 $\ln j = 2.303 \cdot \log j$ であるからこの式は

$$\eta = a + b \log j$$

の形に書くことができる。この式はターフェル式と呼ばれる実験式であるが、活性化律速の理論式と一致している。ターフェル式の a, b は j_0 と β なる2つのパラメータによって決まることがわかる。この他にこの反応が成立するために通る素反応の回数も利いてくるがここではこの程度にとどめておく。 $b = (RT) / (\beta z F)$ 、 $a = -b$ であるから η と $\log j$ をプロットすると $j = 1$ の時の切片が a 、傾きが b となり交換電流密度 j_0 が得られる。 b の解析からは、理論的に考えられる反応機構のうち正しいのはどれかの判断ができる。水素電極反応などでは、電極の材料や作り方によって反応機構が違っていることが知られており、 b の値から電極の触媒能力などが論じられている。電気めっきでは j_0 が大きいので大部分は後に述べる拡散などが律速となる。ただニッケルめっきなどはかなりの範囲でこの式が使えるようである。

B. 拡散律速の過電圧

拡散律速の場合は、電極表面（正しくはヘルムホルツ層の外側と言われている）に活性錯合体がいくつ存在するかで流れる電流密度の大きさが決まる。つまり、表

面に到達するイオンの量が一定になればいくら分極を大きくしても一定の電流から増すことができなくなってしまう。完全な拡散律速の場合には、電荷の移動速度の方が早いから、見かけ上表面濃度は0になる。この状態の時の電流密度を限界電流密度(j_L)と呼ぶ。

拡散律速の場合の分極曲線は、3項に述べたように時間とともに変化する。時間を充分にとって定常状態になってから得られる分極曲線は、沖合の濃度が一定であるから、分極する度合いが大きくなるほど表面濃度との差が大きくなり、 j との関係も電流を小さくする方向にシフトする。はじめの $\eta = 10\text{mV}$ 位までは電極反応の量も小さいので活性化過電圧が有力であるが、次第に拡散の影響が大きくなり、ついには限界電流密度に達する。言い換えると、分極曲線の形は η 字型になる。限界電流に達した後さらに分極すると、反応物質が変わったり、溶媒の電気分解が起きたりと言った新しい反応が起こり、何段も積み重ねたような形の曲線が得られる。これを利用したのが直流ポーラログラフィーである。限界電流密度では、表面の濃度が0に近いから単純な溶液からのめっきでは、粉末状の金属が得られる。

拡散速度は通常フィックの第1法則または第2法則と呼ばれる偏微分方程式に従う。第1法則は単位時間に単位断面積を通過する量を、第2法則は拡散によって生じる濃度変化を示したものである。精密な取り扱いを要するときにはこれを解かなくてはならないが、通常はネルンストの近似解

$$j = \{ zFD (C_0 - C_s) \} /$$

で間に合わせることの方が多い。ここで、 D は拡散定数と呼ばれる物質による定数であって、だいたい $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の大きさである。 δ は拡散層の厚さであって、対流の影響を受ける。対流が無視できるときには、 $\delta = (Dt)^{1/2}$ のように時間 t の平方根に比例して厚みが増える。 C_0 は沖合の濃度 C_s は表面の濃度である。かき混ぜ等の対流の影響は流体力学などの複雑な計算が必要であるが、測定法のところで必要に応じ触れることとして、ここではこの影響を無視する。いろいろな条件を加味して計算すると複雑になるので、単純化したときの計算結果のみを示すことにすると

$$= 2.303RT / (zF) \cdot \log \{ j_L / (j_L - j) \}$$

すなわち、分極曲線の整理のためには、限界電流密度 j_L の値を知る必要がある。めっきの場合には液が濃厚であり、おまけに無関係電解質が少ない。対流も無視できない。限界電流密度付近では粉末が電着するので表面状態が変わる。化学変化も無視できない。化学変化の場合、錯体の分解などイオン補給の遅れがある場合には同じような式が成り立つ。等の理由で、測定値が必ずしもこの式に従うとは限らないが、拡散の部分に関してはこの式で間に合う。拡散層の厚み δ はかき混ぜによって小さくすることができる。定常状態で層流を仮定すれば、この値は流速の平方根に反比例する。

C. 化学反応が律速段階の場合

めっきの場合には、電極との間で電子のやりとりをする反応のほかに単なる化学変化を伴うことが多い。例えば、錯イオンの解離、重合反応による皮膜の形成、溶存酸素による酸化、アノード反応物との反応、不均化反応など枚挙にいとまもない。このような反応が律速段階になった場合、簡単には取り扱えないが、イオンの供給速度が一定になるならばこの場合は拡散と同じように限界電流が観察され、分極曲線の様子は拡散律速の場合と同じになる。拡散律速との違いは温度の影響が大きく、かきまぜの影響が異なる点である。もし化学反応自体がアーレニウスの式に従うような活性化律速であれば、分極曲線はターフェル線となる。つまり化学反応律速の場合は得られたデータを良く吟味しないと誤りを犯すことになる。活性化律速で化学反応を素反応として伴う場合にはターフェル線の係数をその素反応の回数で補正することも行われる。場合によっては、反応生成物がある電位だけしか安定に存在しないこともあり、この場合には複雑な曲線となる。

このように化学反応が律速の場合はあらかじめ予想しなかったようなデータが得られることが多く、データを逆に解析して理論構成をした方がよい場合が多い。「めっきはやってみなくてはわからない」と言われるゆえんである。

D. 結晶化律速の過電圧。

めっきは放電したイオンがまず吸着原子を作り、これが面状を移動していくつかが集まって核を作る。この核に移動してきた原子が集まって結晶が成長してゆく。との考え方が定説となっている。この考え方が常に正しいかどうかは疑問であるが、それは別として、結晶の成長が律速となる場合もあり得る。計算を省略するが、分極曲線は次のような形となる。

1. 2次元の成長の場合 $\log j = a + b/\eta$
2. 3次元の成長の場合 $\log j = a - b/\eta^2$

§ 4 電気化学測定法

1. 測定装置

装置は、なにを測定するかによって選ぶ基準が異なる。しかし、普通の測定は、電源とセンサと計器類で成り立っており、測定項目は電流と電圧のみである（場合によっては周波数やインピーダンスを測定するともある）。これらを組み合わせたり、改良したり、何かを付け加えて情報を記録解析すれば答えが得られる。センサ部分と検出記録装置の部分が最も大切である。

現在は半導体部品が安価に手にはいるから電源部や検出部の増幅などは手製する事ができる。場合によっては手製のほうが良いデータが得られることも多い。

最近コンピュータ制御がはやっているが、測定条件の設定と生データの記録には便利であるが、データの解析には、めっきの場合には前に述べたように複雑な変化の組み合わせであることが多いので自分でプログラミングするのであれば、単純な反応以外には役に立たない。むしろデータ解析用に別のコンピュータを用意して予想される変化をプログラミングしておき、組み合わせシミュレーションとつきあわせる方がよい。

ここでは、一般的な測定項目について、簡単に必要な装置を示すことにする。中には既製品のないものもあり、買うと高価なものなどもあるが、各自工夫で補ってほしい。

A. 導電率

工程の管理、等の日常的な測定には市販の電気伝導率計が比較的安価に入手できるからこれを使えばよい。研究的要素が強く精密な測定を必要とするときには、ブリッジ抵抗を精密に手で動かして調節するポテンシオメータ形の方がよい。手製の方法は昔からのコールラウシュブリッジを使うやり方が知られている。これは極初歩の本にも書かれているので説明は省略する。

電極は、工業用のものではニッケルを使ったり、平滑白金を使ったものもあるが、普通は白金黒付き白金を2枚使う。1枚の表面積は 1cm^2 以上必要である。極間距離は1cmに固定すると計算が楽である。市販品を使う場合も手製を使う場合も電極面を乾かさないようにすることが大切である。うっかり乾燥させてしまった場合にはエタノール中に1晩つけておくとほとんどの場合復活する。それでもだめな場合には白金黒めっきをつけ直す必要がある。白金黒めっき液は $30\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩化白金酸に $0.2\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ の酢酸鉛を加えたもので、試薬だと1g入りがあるからそのまま30cmの純水にとかし酢酸鉛を加えて作ると良い。電気はなるべく平滑な(電池など)直流を用い4Vで1分サイクルのPR(+と-を交互に入れ替える)を用いる。ビロードのような色になるまで10分くらいかかる。後処理として $40\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ 位の硫酸中で同じ電解をして吸着イオンなどを除く。

容器定数はKCl溶液で求める。ここで注意しなくてはならないのは使用する水である。水に注意しなくてはならないのはなにも導電率に限らず電気化学測定に共通することであり、工業用とて例外ではない。普通純水のpHをたずねると誰もが7と答える。そう答えた人は測って見てください。特別に作った新品の純水でない限り5.8になれば正解で、それより高いときは不純物を含んでいるか容器が溶けている。通常きれいな大気中には0.3%程度の二酸化炭素を含んでいる。これが純水に溶けて炭酸水ができpHを下げています。この水は電気化学の測定には使えない。電気化学理論の研究をしているところでは、純水器からでた水をさらに2~3回蒸留ししかも垂れ流しにしている。めっき関係の研究をするにはここまでの精製は必要でないが、

せめて新しい純水で、酸素と二酸化炭素を含まないものでなくてはならない。ここで必要な程度の水を得るには、新しい蒸留水（イオン交換水は有機物を含むので注意）にアルゴンなどの不活性ガスを数時間から一晩くらい流して、溶けている空気や二酸化炭素を置き換えてしまう。我々は安価な窒素ガスを精製して使っている。この水にKClを溶かすのであるが、温度などの条件があるのでハンドブックなどで調べてほしい。大体の見当としては、76.63gのKClを1000cm³の水に溶かすと室温でほぼ0.1S・cm⁻¹である。腐食などを調べるとき空気飽和のものがほしいときがあるがこのときは、窒素やアルゴンの代わりに空気を吹き込めばよい。

B. pH

メータ部分は、高入力インピーダンスの電子電圧計と対数変換器でできている。手製もできないことはないが、計量法で検定が必要なため購入するしかない。ただ、この部分はイオンメータの検出部とか改造すれば分極曲線の解析装置として使える。センサとしての電極部分は、リチウムガラスと呼ばれる特殊ガラスの極薄い膜でできている。膜の内外に吸着したH⁺の活量差を電位差として測るように、同一の基準電極が内外に2本セットされる。2本を1本のガラス管に組み込んだものと別に並べたものがあるがどちらでも良い。壊れたガラス電極は基準電極として使える。

C. 分極

a. ポテンシオガルバナスタット

市販品は非常に種類が多いが、単なる電源であるから驚くほどの価格ではない。購入にあたってのチェックポイントは、定常状態専用を使うのであればノイズと安定性だけを見ればよいが、汎用性を考えるときは他の特性が非常に重要になる。特に発信器をつないだときの応答速度は重要で、現在使われている測定法では2 μs以内に終了する電気2重層の充電状態が追跡できる速度が要求される。将来はpsが要求されるような測定法が見つかるかもしれないので、早ければ早いほど研究方法の検討範囲が広がる。後はノイズとかコントロールできる電位幅、電流幅が実験に必要なだけあるかどうか等をチェックすればよい。ただ、コントロールできる電位幅、電流幅は充分あっても、対極との間の電圧の小さいものがまま見られるので注意が必要である。対極との電圧が小さいと、抵抗の大きい場合にコントロールが利かなくなる。後は、目的に応じて自由な外付け部品が付けられるように、高インピーダンス低インピーダンスの2種類の入力端子や出力端子がある方が自由になる。デジタル端子もあると便利であるし電流は電圧に変換されていると記録計などがつなぎやすい。

最近では差動増幅器（オペアンプ）が安く手にはいるから、自作すれば非常に安価なものができると思われる。回路などについては専門の図書（例えば実験化学講

座-電気など)を参考にされたい。デュアルタイプなどが欲しいとき、一方が固定でよいときなどには余分な回路がないだけ良い場合もある。

b.発振器

手動で定常分極曲線を抵抗補正なしでとるのならば必要ないが、よほど小さな電流でIRドロップが無視できる場合でないとは最低限矩形波の立ち上がりを検出したい。チャタリングのないスイッチをつかってやれば、発振器がなくてもよいが、形の良い矩形波を使ったほうが楽である。電流または電位を走査する場合定常状態に近い値を得ようとするとは非常にゆっくりの走査が必要となり、ポーラログラフに使われたような機械式のものがよいがこれは錆びや埃によるノイズを拾いやすい。この点三角波の発振器が非常によいが、市販品は勾配が急すぎる欠点があり、吸着のような半定常測定には良いが定常状態の測定では少し改造するか自作のほうがよい。このほかに欲しい波形は、界面の2重層の状態を知るために周波数可変のサイン波、非定常と半定常の情報を得るための階段波、2重パルスそれと非定常測定のための形の良い矩形波である。これらを満足するのは市販のファンクションジェネレータであるが、選ぶときにはノイズに注意する必要がある。ノイズレベルは、電子機器の場合フルスケールで許容幅が決められるが、電気化学測定の場合ステップ高さは5mV位であり、条件の変化時間はns、測定は μ s以上で行われる。2重層の変化は非常に早いので1つのノイズによって誤った判定をしかねないからである。その意味で購入した発振器はシンクロスコープなどを使って波形を十分確認する必要がある、ノイズが出ていけば、ノイズに対する応答を調べると新しい事実が見つかるかもしれない。自作する場合も、下手なNAND回路のようなものを使うより単純なトランジスタやオペアンプを使うほうがよい場合がある。経験によると、矩形波は単純なAスタブルマルチバイブレータを使ったときがいちばん波形がきれいであった。もっときれいな立ち上がり、たち下がりが欲しければ水銀リレーを使うとよいが、繰り返しが不自由である。遅い三角波はオペアンプに小さな直流を加算させると作ることができる。発振器の出力が十分あれば、アッテネータで最大値を落とすことで遅い三角波を作ることにも可能である。

c.検出器

たびたび述べているように、通常の測定においては配線の抵抗はポテンシオガルバノスタットで補償されているが接点からルギン細管までの抵抗は補償されていない。これを差し引くためには、スイッチONの瞬間の電位降下(抵抗分極)を検出する必要がある。シンクロスコープ、デジタルメモリ、FFTアナライザなどのようにnsの変化を検出する装置は定常、非定常を問わず必要である。シンクロスコープは観察によいが記録が不自由である。記録計はX-Yレコーダが使われるが、最近ではA/D変換器とパソコンが使われることが多い。走査法による定常分極曲線の時にはIRドロップを差し引いたり、対数変換をしたりの加工ができて便利であるが、自分

でプログラミングしないと、小さな変化がスムージングされてしまったり、緩やかな変化に乗った短時間の変化を見落とししたりするのでアプリケーションプログラムを使うときにはX - Yレコーダと併用することをお勧めする。特にめっきのように化学過程を含む可能性のあるものは、良いプログラムを使う必要があるので、プログラムに自信のない場合には、パソコンに頼らないようにしなくてはならない。通常は、電流と電位と周波数などが同時に測定できればよいから電子工学の計測器がそのまま使える。そのほかにも測定項目によっていろいろと工夫が必要である。筆者は学生実験で真空熱電対で伝導度滴定の終点検出をしたことがあるが、そこらに転がっているようなものが検出器に使えることも多い。

d. その他の計器、機器等

あると便利なものはクーロンメータである。これは直流の積算電流計すなわち使った電気量を測るもので、三角波を作るものと同じ原理でできている。これに一定の電流を流すと出力は三角波の片側になる。電流効率の計算にはなくてはならないものである。使い方によっては定量分析や、めっき厚みの測定にも使えるし、光沢剤の管理に使うことも多い。

便利そうに見えて使いにくいのは対数変換器である。これは、めっきのようにターフェル線が直線に乗るのがせいぜい1桁のものには向かない。特に化学過程を含むものについては全く役に立たない。これはパソコンのお世話になった方が良さそうである。注意しなくてはならないのは、測定値のどの範囲がターフェル線に乗るかを良く見極めてからパソコン操作をすべきである。

高速めっきや、光沢剤の検討をするためには回転電極装置が必要である。しかし市販品で満足できるものはなかなか見つからない。回転数は0.1Hzから1kHzの間で、回転数が表示または出力され、ぶれがなく安定して回るものを選ばねばならない。タービン形や風車のようなモータを使わないものも工夫されている。回転軸のシールや、電気の供給、検出でノイズを拾わない、等の条件を満足しなくてはならない。電極の作り方も条件にあったものを自分で作らないと市販品は電気化学測定に使うことを無視して作られた（文献調査の不足と実験量の不足による）ものが多い。このことについては後述する。自作するか市販品を改造して使う必要がある。

後、装置ではないが不活性ガスのボンベとレギュレータが必要である。不活性ガスは窒素でよいが、純度によっては洗気瓶が数本必要である。空気を吹き込むときはエアポンプが必要である。

e. 電解そう

なにを測定するかによってその形が決まるのでこれが良いというものはない。文献や図書には基本セットのスキーマが書かれているだけである。汎用性のある電解層を設計すると素人のガラス細工では手に負えないようなものができる。ごく普通の分極曲線をとる場合を想定して必要な条件を羅列すると、

- . 容器が密閉できること
- . 試料が楽に出し入れできること。
- . 対極液と試験液がなるべく分離できること。
- . ルギン細管（後述）の先端が試料の近くに置けること。
- . 脱ガス給ガスができること。
- . 両極で発生したガスが混じらないこと。
- . 温度調節の可能なこと。（基準電極も同じ温度にする必要があるので注意）

等が満たされている必要がある。5口のセパラブルフラスコと恒温水槽を使えば共通摺りあわせにガラス管やシンタードグラスをつなぐ程度のわずかな細工ですむ。ただし、このものは試料挿入口があまり大きくとれないので、回転電極などを使うときは別の器具を流用した方がよいかもしい。

めっき程度のあまり制度を要求されない場合には、ビーカにゴム栓をして、これに適当な大きさの穴を5つ以上あける。使わない穴はゴム栓でふたをしておく。対極はシンタードグラス付きのガラス管をこの穴にきちんと差し込み、この中に入れる。他のものはゴム栓にセットして穴に差し込む。外気との遮断はウオーターシールを使い、排気をして外気が入らない工夫が必要である。このものは必要なセンサや電極の追加が容易であるが、ゴムから不純物がでるおそれがあること、機密性がやや劣ることなどの欠点がある。対極はガラスに白金線や白金板を封じ込んだ市販品を使うことが多いが、ほう珪酸系のガラスに封じ込んだものがあるから注意が必要である。これは膨張係数の違いで必ず漏れるから、並ガラスで封じ直す必要がある。

f. テストピース

測定目的に応じ種々の形、大きさのものが用いられる。電流を流しながら測定を行うものは、電流密度分布を考えると点に近いことが望ましい。ところが、観察が必要なものは大きい方がよい。試料の角は電流密度が集中するのでない方が望ましい。細長いと先端と付け根で電気抵抗のため電流密度が異なることがある。

電流密度分布に関する経験の乏しい人は正方形に電極をしがちであるが、これはよろしくない。計測器のメーカですら、マニキュアで正方形に電極面を残して測定している場合がある。マスキングは円形に近い方がまだ良いがテスト面が大きいとマスキングとの境と中央で電流密度が異なる。コーナーや電流密度の影響を見るためであればできるだけ小さい円か球形にすべきである。筆者がよく使うのは、6mm位のガラス管の先を60度から直角に曲げ、ここにリード線をつけた1~3mmの針金をエポキシ樹脂の接着剤で埋め込んで断面を磨いた円盤状のものである。

これならば磨くことによって何度でも使うことができる。1mmの場合はルギン細管を近づけるのに苦労するが3mmもあれば充分測定に耐える。少し大きい表面がほしいときはボールベアリングの玉にエナメル線を銀ろう付けしてこれにめっきした

ものを使う。リード線はPTFEなどでマスクする。

いずれの試料を使うにしても外観検査は大きい試料で別の電解を行って参考にする必要がある。

g. ルギン細管、塩橋

試料表面近くと沖合では液の状態が違うので、できるだけ試料の表面近くの電位を測定したい規制したりしたい。そのためには、先に述べたヘルムホルツ層の中に挿入してしかも電場を乱さないようにしたい。このための道具としてルギン細管と塩橋がある。

ルギン細管は6mm位のガラス管の先を引き延ばして0.3～0.6mmとし直角に切断したものであって、普通は塩橋の先端を引き延ばし、試料と垂直になるように曲げて作る。

塩橋は文字通り塩の橋であって、逆U字型のガラス管に1～3%の寒天でKClやNa₂SO₄等を固めて詰めたもので、飽和もしくは1molのものがよく使われる。使われる塩は、カチオンとアニオンの移動速度の等しいものを選ぶ。塩橋の片方はルギン細管に、他方は基準電極とHClやKClをセットした小さなそうにつなぐ。このとき基準電極と測定液の温度が同じになるようにすることが必要である。測定液を汚したくないときには、基準電極側だけ寒天を詰めた半塩橋が使われることもある。このときには基準電極と試料の間のIRドロップが大きくなることを念頭に置く必要がある。

以上a～gまでをそろえれば大体の標準的な電気化学測定はできるのであるが、ほしい情報によってはいろいろの工夫が必要となる。

D. 酸化還元電位、平衡電位

装置は分極測定に使うものと同じでよい。これだけの専用機も市販されている。FET入力のおペアンプで差動増幅器を造っても良い。要するに計器は外部回路に電流を流さない状態での電圧がmVの桁まで測れるならば何でも良い。

電極は、酸化還元電位の場合には測定液に溶けないものを使う。平衡電位の場合には電極反応生成物を使う（例えば銅と銅イオンの平衡電位を知りたいときは銅板か銅めっきをつかう）。大きさは電流が流れないから大きくても、角があっても良い。後は塩橋と基準電極が必要であるが、ルギン細管は必ずしも必要ない。

E. 腐食

単一金属の腐食は、分極曲線の解析によって求めるのでCに述べた装置が必要である。ただし、腐食の場合にはあまり大きな分極をしないことが多いので（不働態化する場合には当てはまらない）テストピース上の電流密度分布を無視することが多い。

異種金属の接触による腐食は、両金属を液外で無抵抗電流計でショートして求めるので無抵抗電流計が必要である。普通の電流計は抵抗を通るときのIRドロップを検出しているので使えない。通気差電池などの腐食速度推定にはこの方法と高インピーダンスの電圧計を併用することもある。

腐食は空気の存在に非常に敏感なので、ガスや空気の供給装置は欠かせない。同時に溶液を造る水にも神経を使わなくてはならないから、高純度の純水装置（蒸留水か合成水である必要がある。イオン交換水は不可）が必要である。

F.その他

ここまで述べた設備で直接得られる情報は、電流、電位、電気量、導電率くらいしかないし、制御できるものは液組成、雰囲気、電極のほかには時間、温度、周波数、流速程度である。これらの情報の組み合わせを数学的に処理して理論と照合することで解析が行われているので、実際に起こっている状態を完全に把握するには、情報が少なすぎる。そこで、水晶発振子を使ったり、偏光やレーザーを使ったり、トンネル電流を利用したり、電極の形や配置を変えたり、と言った工夫がなされている。しかし肝心のヘルムホルツ層の中身を詳しく知る装置はまだ見つかっていない。ここでは、そのほかの工夫された装置や、高温現象、半導体などに関する装置は省略するが、分極測定装置があれば工夫次第でいろいろの測定ができる。

2. 分極曲線測定のための結線と計測法

A. 結線上の注意

市販の装置のみの時は取り扱い説明書に従って結線する。これは機器のハードウェアによってインピーダンスや極性の違いがあるから同じ入力でもつなぐ位置によってうまく作動しないことがある。例えば、Y社製のポテンシオスタットとH社製のポテンシオスタットではコモン（アース）の取り方が違うので、基準電極とテストピースのつなぎ方を逆にしなくてはならない。この2台を組み合わせるとリングディスク電極の時には都合がよいが片方の時には注意が必要である。普通はH社型が多いのでこちらで説明する。ポテンシオガルバノスタットから電極類をセットした電解そう（セルと呼ぶことにする）につなぐときに重要なことが2つある。1つは必ず付属のコードを使うことである。やむを得ず別のコードを使うときは、なるべく短いシールド線を使い外側をアースする。2つ目は、本体とセルをつなぐコードはメーカーにより分岐点が変わっても、counter、referance、work1、work2の4本あるはずで、それぞれ対極（白金）、基準電極、試料につなぐのであるがこれに必要な線は3本である。つまり試料につなぐ線が2本ある訳で、1本は配線による抵抗を補償するためにある。もし3本しかない場合は測定値に信頼が置けないから改造が必要である。この補償用の線は必ず他の1本よりも可能な限り試料に近づけてつな

ぐことである。これを間違えると接続部分の抵抗が補償されないし、配線を忘れると全体の抵抗が測定値に含まれる。

アースの必要な機器は全て1つのアース線につなぎ、0のレベルをそろえ、一括してアースする。

電源は可能ならば独立させ、他の大型機器からのノイズをさけるようにしたい。

B. 定常分極曲線の測定。

めっきの場合には表面状態の変化を伴うので、余りよい方法とはいえないが、先に述べたように、安定した状態が取り扱われており理論構成がしっかりとできているのでよく使われる。

最もよく使われる方法は、電位または電流をステップする方法と、これを走査する方法である。電解は、スイッチをONにしてから、定常状態になるまでに2重層の充電や拡散層の形成に時間を要する。めっきの場合にはさらに核の形成と成長の過程が加わる。従ってそれに十分な時間経過してからの値を測定しなくてはならない。時間は電解液の性質や濃度によって異なるが、めっき液くらいの濃度になると2分から10分ぐらい経過した後の値を用いる。経験によると1時間近くも変化を続けたこともある。電位を規制するか電流を規制するかは反応の性質を予測して決める。つまり、ある電流でピークのような理論から離れた現象がでる場合には電位規制では見つからないし、これが電位に依存する場合には電流規制では見つからない。電気化学反応や、化学反応はある特定のエネルギー値のところで検出されやすいので電位規制の方がよく使われる。以下電位規制での測定を例にとって説明する。

測定に先立ってポテンシオガルバノスタットの0点を正確に調整しておく。電位ステップ法は、まず平衡電位を測る。ネルンストの式を使っておおざっぱな値の見当をつけておき（活量が1でないため）配線を済ませ、マルチダイアルをその値にセットする。スイッチをONにして、電流計の針を見ながらマルチダイアルを動かして電流を0にする。表面でなにも変化が起きなければすぐに安定した値になるはずで、安定しないときは表面で何かが起きていると考えて良い。めっきで作った表面は再現性の良い安定した値が得られやすい。このときのマルチダイアルの読みが平衡電位であるからこれを記録しておく。次にマルチダイアルを5mVだけ上げ電流が一定になるまで放置する。電流値は2重層の充電と拡散層の完成、核の生成などが終わるまで曲線を描いて減少するはずである。一定になったらこのときの電流値を記録しさらに5mVマルチダイアルを上げ、同じように一定になるのを待ち電流を記録する。これを繰り返して所定の電位までの電位と電流値の関係を求める。これでIRドロップを含んだ測定値が得られるから。別途定電流の非定常法で求めた抵抗で各電位を割って測定された電流から差し引くと生データが得られる。電位に対して電流をプロットすると電位電流曲線が得られ、平衡電位を0とすると分極曲線が得られる。

電位走査法は、上のステップする代わりに平衡電位にセットしたポテンシオス

タットにステップと同じくらいの速度で三角波を使って走査する。三角波を与える方式は機械式と電子式があるが、電子式の法が多く使われる。装置のところで述べたように普通の発振器の走査速度は速すぎるのでアッテネータで速度を落としてやる必要がある。人手を要しないこと、コンピュータへの取り込みが容易であることからよく使われるが、速度の選定が悪いと他の要素が入りやすい。表面の変化がなければ遅い程良いが、普通は2~10分で5mV上がる位の走査速度を使う。この方法はあらかじめいろいろの速度で走査してみて往復の値が同じになるものを選ぶのがコツである。しかしめっきなどでは表面状態の変化があるので大きく分極すると同じ値とならないことが多い。このようなときは、少し立ち上がったところで折り返して同じ値となるところを選ぶ。IRドロップの補正は、ステップ法と同じ方法で求めた抵抗Rを用い、手動で解析する場合は電位と電流の関係を勾配Rの直線としてグラフにしておき、記録紙に重ねて電流値を差し引く。コンピュータを使うときは $I=V/R$ を使って電流値から差し引いて記録する。

変な反応を見落とさない限りこの2つの方法は同一の曲線が得られるはずである。

なお、この曲線は活性化律速のみの場合を除き試料表面の流速の影響を受けやすいから普通はかき混ぜを止めて行う。

このようにして得られたデータは生データとして観察するほか、前に述べた理論と照合するため次のような処理をおこなう。

1.電流密度を対数目盛に、過電圧（平衡電位を差し引いた電位）を真数目盛りにしてプロットする。水素電極反応のような活性化律速の場合とある種の化学反応律速の場合にはターフェル直線が得られる。その勾配から、前に述べた式のパラメータを求め反応機構を議論する。また、 $\log j = 0$ の時の過電圧から j_0 を計算することができる。化学反応律速の場合には限界電流密度が観測される。

2.電流変化がなくなったときの電流密度（限界電流密度）から各点の電流密度を差し引き、この値で限界電流密度を割る。この答えを対数目盛に、過電圧を真数目盛りにしてプロットすると拡散律速や化学反応（分解）が律速の場合には直線に乗る。拡散律速の場合は、強制対流（後述）で限界電流密度が変化する。

現実にはこのようなきれいな解析できる曲線が得られることはまれである。文献等にはきれいな曲線が示されているが、これは理論の証明のためにきれいな曲線の得られるものを選んで使ったもので、現実のサンプルではなかなかこうはゆかない。ことにめっきのように高濃度で、無関係塩を含まない場合にはいろいろの変化や反応が重なり合っているいろいろの傾きのものができたり、ピークができたり、変曲点を持ったりする。強制対流法、非定常法、半定常法などを組み合わせて細かく解析することによって情報量を増やしてやる必要がある。

過電圧でなく電位を使うと合金めっきの可能性やプロセスに関する知見が得ら

れる。定量的取り扱いが必要なときは、加工データでなく生データから解析が必要になる。

C. 強制対流による方法

強制対流というのは、かき混ぜのことである。高速度めっきの研究には不可欠な検討事項の一つである。普通のかき混ぜだと流れの状態が定まらないから装置にいろいろの工夫を凝らして流体力学的解析ができるような条件で測定が行われる。層流と乱流では取り扱いが異なるが、一般には解析しやすい層流領域が用いられる。細長い流路を使ったり、ノズルを使ったりなどの方法もあるが、空気との遮断とか、他の測定装置の併用などの意味で回転円盤とリングディスクが良く用いられる。後者は反応生成物が流れに乗って移動したものを捕まえるのに用いられ、めっきの光沢剤の研究などに用いられ、スリット電極に近い使い方である。リングとディスクを別の電位にするため特別のポテンシオスタットが必要なのでここでは省略し、回転円盤電極での測定を説明する。

電極は作り方が面倒なので再生の利く白金が用いられることが多いが特に決まっているわけではない。円盤の大きさや周りの絶縁部の大きさ、全体の形などに関して旧チェコやポーランドで盛んに研究され数多くの文献がある。これらを参考にして一例を挙げると、形はくぎの頭型よりラッパ型がよいようであるが回転軸はぶれない程度に細くする。円盤は、電極部分の直径が0.5～1cmで中心が回転軸と一致していなくてはならない。電極の外側は樹脂で作し、電極部分の4倍ぐらいの直径とする。樹脂と電極の表面は段差のない鏡面とし、回転軸と直角である必要がある。回転軸はリード線をかねる。この寸法だと直径1cmの電極を使うと回転面の直径は4cmにもなるのでこのようなものは市販品にもないから自作が必要である。0.5cmの円盤で2cmであって、このくらいが作りやすい。筆者は樹脂幅を少し狭くして使っているが他の工作精度を考えると、回転速度さえ適当にとれば差し支えないようである。これをウオータシールを介して回転させ回転軸に電気を供給しなくてはならないが、普通のブラシではノイズが大きい。文献はほとんどがウオータシールの代わりに水銀シールが使われているのでこの水銀を介して給電を行っている。筆者はブラシをアマルガムにして使っているが軽くなるとはいえノイズに悩まされている。ウオータシールを酸かアルカリにしてブラシ給電すると良いがシールを特製しないと電解液を汚すおそれがある。ルギン細管の位置は、円盤に組み込んだ報告もあるが加工が難しいから、塩橋の先を引き延ばして下から上に向けてセットする。このとき円盤の中心にないと流線が乱れるおそれがあるから、分極曲線の場合より離しておき、非定常法で抵抗補正を行う。

測定に先立って不活性ガスで空気を追い出し、ガスを止めて静かになったところで円盤の回転を始める。回転速度が一定となったところで定常分極曲線を取り、限界電流密度を求める。あらかじめ、限界電流の見当がつけられるならば、分極曲

線は全域をとらなくてもその近所から始めても良い。液の流れは中心から螺旋方向になる。回転速度が層流領域（1～数100Hz）にあるときには、次の式で解析する。

$$j_L = \pm 0.6205 z F D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} (C_0 - C_s)$$

ここでDは拡散係数で水溶液中では約 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 位である。 ν は液の動粘度で、薄い水容器では $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度である。 ω は回転速度（Hz）、 C_0 は沖合濃度、 C_s は表面の濃度である。この式からわかるように、限界電流密度と回転数すなわち流速の平方根が比例する。拡散層の厚みは前に述べたネルンストの解を使って

$$\delta = \{ z F D (C_0 - C_s) \} / j_L$$

であるから、これに上の式をいれて

$$\delta = 1.61 (D / \nu)^{1/3} \cdot (\nu / \omega)^{1/2}$$

から拡散層の厚みが求まる。

D.非定常分極曲線

a.矩形波パルスによる測定（カレントインタラプタ法）

電流パルス法と電位パルス法がある。電位パルス法では前章の図に見られるように電流が急激に上がって降りてくるため、抵抗分極の分離が難しい。このため定電流パルス法がよく使われる。定電流法は、電流=0すなわち平衡電位にセットした電極に矩形波の電流パルスを連続的に与える。以前は定電流で電解中に水銀リレーを用いて周期的に電流を遮断する方法を採ったのでカレントインタラプタ法と呼ばれる。この方法の方が現在使われる電子式より精度はよい。無関係電解質を多量に含んだ希薄溶液ではスイッチが入る（パルスが立ち上がる）と前章の図のように電位が瞬間的にステップし、対で直線的に変化した後緩やかなカーブを経過して一定になる。パルスが終わる（スイッチが切れる）と裏返したような変化をして元に戻る。瞬間的な立ち上がりは電子電導によるものであるから、この値（V）を電流で割って装置の抵抗が求まる。この値は分極曲線の解析の際補正に使う。通常はこれが繰り返されるのでオシロスコープなどで観察できるのであるが、めっきのような濃厚で無関係電解質の少ない場合はこうはゆかない。このような場合には繰り返しパルスを与えると次第に高分極側にシフトして時間軸を圧縮するとあたかも全体が一つのパルス応答のようになる。これは定常状態にならない内に電流が切れ、回復しない内に次のパルスが立ち上がるためである。これを解析した人は居ないが、うまく解析できればおもしろい事実が発見できるかもしれない。それはさておき、このことは、めっき液のような場合には拡散層の完成に時間がかかることを示しており、イオン間の力や泳動、化学反応、面拡散、核の生成などが絡んでいることを示している。このような場合には、電流OFFの時間を無限にとることで解決できる。すなわち、いろいろの幅のパルスを1個だけ使って解析する。反応中間体の蓄積など、立ち上がり時とOFFの時の変化が違ふことがあり、このときにはOFF時の変化

を解析すると新しい知見が得られる。OFF時には電極からの力による泳動の影響がないのでこちらの方がおもしろいと思われるが、そのためには定常状態になるまで充分時間をとる必要がある。電子式のパルスは立ち上がり時の波形よりOFF時の方がシャープであるから、こちらで解析した方がよいと思われるが、単純な反応ばかりではないので、物理的な理論を確立する必要がある。とりあえず解析は立ち上がり時で話を進める。時間と過電圧の関係式は電流密度のあまり大きくないときでも後の方で示すように、非常に複雑な式で示されている。普通は、 j_0 の小さな反応系でないといけないが、数 μs から100 μs の範囲の値を用い次の近似式を使って解析する。

$$= - (RTj)/(zF) \cdot [1/j_0 + \{2/(zF)^{1/2}\} \cdot \{1/(C_O D_O^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2})\}] \cdot t^{1/2} \\ - (RT)/(zF)^2 \cdot \{1/(C_O D_O^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2})\}^2 \cdot C_{d1}$$

ここで、 C_{d1} は二重層の微分容量で、電気量を Q とすると dQ/dt であるから、立ち上がりから2 μs 位までの勾配から求めることができる。しかし、定電位パルスの方が解析が楽である。 C は表面の濃度、 D は拡散定数で添え字は酸化形 O と還元形 R を表わす。 t は経過時間である。この式から、第1項 $(RTj)/(zF) \cdot (t^{1/2}/j_0)$ は活性化過電圧であるから、 j と $t^{1/2}$ の関係をプロットし t を0まで補外してやると第2項の拡散の影響が無視でき、パルス電流の対数に対してプロットすればターフェル線が得られる。 j が規制されているので2重層の充電に必要な過電圧である第3項がわかれば、 j_0 を求めることができる。

近似式でなく拡散方程式に境界条件を居れて解いた解は、

$$= -j/\{C_{d1}(\dots)\} \cdot [(\dots)^{1/2} \{ \exp(-z^2 t) \operatorname{erfc}(t^{1/2}) + 2(t/\dots)^{1/2} - 1 \} \\ - (\dots)^{1/2} \{ \exp(-z^2 t) \operatorname{erfc}(z t^{1/2}) + 2(1/\dots)^{1/2} - 1 \}]$$

である。ここで、

$$= \{j_0/(2zF)\} \{1/(C_O D_O^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2})\} \\ + [\{j_0^2/(4z^2 F^2)\} \{1/C_O D_O^{1/2} + 1/(C_R D_R^{1/2})\}^2 - (zFj_0)/(RTC_{d1})]^{1/2} \\ = \{j_0/(2zF)\} \{1/(C_O D_O^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2})\} \\ - [\{j_0^2/(4z^2 F^2)\} \{1/C_O D_O^{1/2} + 1/(C_R D_R^{1/2})\}^2 - (zFj_0)/(RTC_{d1})]^{1/2}$$

で定義される

定電位パルスの解も同様に非常に複雑であるが、拡散の影響の非常に小さなところをとれば次の近似解が得られる。このステップ幅は5~10mVである。

$$j = j_0 \{ - (zF)/(RT) \cdot \dots \} \{ 1 - 2s/(zF)^{1/2} t^{1/2} \} \\ s = \{j_0/(zF)\} \{1/C_O D_O^{1/2} + 1/(C_R D_R^{1/2})\}$$

この場合も t が大きくなると拡散が有力となるから10 μs 位のところの $t^{1/2}$ と j をプロットし、 $t=0$ に補外して j_0 を求める。

b.定電気量法

小さなコンデンサ（1 μ F位）を充電しておき、平衡状態にある電極に一気に放電させてその回復の様子を解析する方法である。装置は充電用の電源とコンデンサだけの単純なものであるが、充電と放電の回路の切り替えが非常に難しい。この方法を考えた人は水銀リレーを使ったのであるが、現在水銀リレーは市販されていない。通常のリレーを使ってみたが、チャタリングや火花放電のためうまく測ることができなかつた。同じ理由で普通のスイッチも使えない。しかし、電場の乱れが瞬間的なので、通常直流分極したものに重畳できたりすればおもしろい情報が得られるかもしれない。定電流パルス法の矩形波を短い1パルス（ns以下）にして与えると、同じ解析法ができたがこれは発振装置側の抵抗や容量の影響があると思われる。半導体形のスイッチはその影響がうまくキャンセルできれば使えると思う。検出は数10 μ s程度までの変化を見る。解析は次のような式によって行う。

コンデンサから与えた電気量をQとするとこれによる分極は2重層の微分容量を C_{d1} として、

$$i = Q/C_{d1} \\ = i_0 \cdot \exp\{(j_0 z F)/(C_{d1} RT) \cdot t\}$$

両辺の対数をとって、

$$\log i = (j_0 z F)/(C_{d1} RT) \cdot t - \log(Q/C_{d1})$$

$\log i$ と t をプロットして、 $t=0$ に補外すると Q がわかっているので C_{d1} が求まる。傾きにこの値を入れれば j_0 が求まる。

c. 三角波による方法（サイクリックボルタンメトリー）

目的は、これまでに述べたような2重層内部での変化と言うよりは、界面に存在する物質の酸化還元に伴う電流から状態や量などを推定しようとするものである。界面に酸化態が吸着していると、それが還元できる電位または電流になると、反応が起きそれが還元されるだけの電気量を与えると反応が終結して電流が流れなくなったり、電位がステップするでピークができる。還元態が吸着するとこの逆の変化が起きる。また、酸化反応または、還元反応に伴った吸着が起きる場合には吸着物で表面が覆われたところがピークの終了点となる。そこで三角波を繰り返し与えると、可逆吸着の場合には酸化と還元が交互に起きるので同じ電位または電流の位置に対称的なピークを生じる。可逆性が弱いと非対称になる。複数のピークができるときには折り返す点を変えるとおのおののピークの性質を検出できる。また、この面積は酸化還元に伴う電気量であるから、量的な取り扱いも可能である。

使用する装置は、定常法の走査法に用いるものとほとんど同じであるが、走査速度がもう少し速いので、三角波の電源は電子式のものを用い、記録はX-YレコーダまたはA/D変換をしてコンピュータに直接取り込むことができる。定常法と同じく電位走査法と電流走査法があるが、電位依存性の場合の方が多いため主に電位規制が行われる。三角波の走査速度は10mV/sから100mV/sの間で適当な速度をとる。

この速さが早すぎるとピーク位置がずれて予想される電位との差が生じるので反応を見誤るし、遅すぎるとピーク高さが小さくなる。また、走査を繰り返すと、拡散や化学反応の影響が生じるし、吸着状態も変化するので検出される曲線の形は次々と変化する。これを測定するときは各曲線について何回目の走査かを記録する必要がある。最終的にはほとんど同じ曲線を通るようになるので、このものが論文や発表に用いられることが多いけれども、どのような表面状態を経過してこのようになったのかを認識しておく必要がある。

工業用のめっきの研究では高濃度浴で無関係電解質が少なく還元態が新しい表面となるので、あまり使われないが、アンダーポテンシャルデポジションとか、めっきで作った表面の特性とかを知るためには有力な手段である。また光沢剤の吸着挙動なども酸化還元を受ける化合物や、反応の妨害をするタイプの場合には調べられると思われる。

最もきれいな可逆波を得るのは白金上の水素電極反応であるのでチェックにはこれを用いると良い。

d.交流分極（ファラデーインピーダンス法）

平衡状態にある電極に5mV以内の小さな交流を与えると、カソード反応とアノード反応が交互に行われるため、反応速度の充分速い場合に分極の影響のない界面の状態の変化をインピーダンスとして検出できる。この計算は、等価回路なるモデルを作りこれに基づいてなされており、このモデルが正しいという保証はどこにもないが、この計算結果に従うと、物質移動と電荷移動が明確に分離できるので反応の過程がわかる。計算結果だけを示すと交流の周波数を ω として、測定されたファラデーインピーダンスの抵抗成分 R_s と容量成分 C_s を用いて、

$$Z = -j \{ R_s \sin \omega t + 1/(\omega C_s) \cdot \cos \omega t \}$$

$$R_s = (RT) / (zF) \cdot [1/j_0 + 1/(zF^{1/2} \omega^{1/2}) \cdot \{ 1/(C_o D_o^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2}) \}]$$

$$1/(\omega C_s) = (RT) / (zF) \cdot 1/(zF^{1/2} \omega^{1/2}) \cdot \{ 1/(C_o D_o^{1/2}) + 1/(C_R D_R^{1/2}) \}$$

となる。他の記号、添え字は前に用いた物と同じである。不均一な化学反応を含む場合には別の式となるが、ここでは省略する。測定された R_s 、 C_s を用いてこの下側の2つの成分を $\omega^{-1/2}$ に対してプロットすると電荷移動だけなら平行に、電荷移動と拡散があれば傾斜した直線に、化学変化があれば曲線が描ける。吸着を調べるにはコール - コールブリッジと言う方法を採用がこれも省略する。必要があれば専門書を参照されたい。

5.その他めっきに関係ある電気化学的測定法

A.電流効率

一番一般的方法は、素材の質量を精密に測っておき、クーロンメータなどで重量を量りながら決められた条件でめっきしてめっき後の質量を精秤する。その差が

めっきの質量であるから、ファラデーの法則を使って計算した質量で割る。表示は%を使うのが一般的である。この際気をつける必要があるのは、電流分布をなるべく均一にすること、特にエッジは電流集中があるのでできるだけ少なくする。電流密度にむらがあると、高電流密度部分では早くイオンを消耗するので、拡散層の濃度勾配が大きくなったり厚くなる。このため反応機構が違ったり、副反応が起きたり、限界電流に達する部分ができたりして全体の電流効率を変えてしまうのでなにを測ったのかわからなくなる。この値を温度とか電流密度とか濃度とかの条件ををパラメータとして表示するのが普通である。

工場などでちょっと知りたいときの簡易法としては、適当なテストピース（表面積が正確にわかっていなくてはならない）を選び、電気量を測りながらめっきをする。めっきが終わったら、電流密度の高そうなところや低そうなところをできるだけたくさん選び厚みを測定する。蛍光X線法などを使えばそれほど時間がかからない。測ったらこれを平均する。一方でファラデーの法則から理論電着量を求め、比重と表面積で割って理論膜厚を求めておきこれで平均膜厚を割って平均電流効率とする。この方法はエッジの膜厚が測れないから少な目にしやすいが、厚み分布、外観分布が同時に調べられる利点がある。ハルセルのような理論電流密度分布がわかっている物を使った場合には、各測点ごとの理論膜厚がわかるから、そのまま電流密度 - 電流効率曲線になる。精度は一般的方法より落ちるが電流密度が連続的に分布する場合と独立した電流密度で電気化学的变化が違う場合などに有効であるので筆者はしばしば用いている。

電着金属の質量を知る方法はこの他にアノードストリッピング法（後述）や化学分析法が行われる。合金の場合はこれらの方法によって電流効率だけでなく電流分担を知り、一つの分極曲線をおのおのの分極曲線に分離するようなことも行われる。

B.イオン電極

これはpHの測定と同じく、特定のイオンとだけ反応するような物質で電極を作り、基準電極を用いて電位を測定することにより、ネルンストの式によって計算して、成分の活量の対数を求める方法である。対数であるから、分析値は10倍ごとに1だけ増えるのでどちらかと言えば監視用である。

C.ポーラログラフィー

原子吸光光度法が普及するまでは非常に有効な分析方法であったが、水銀を電極に使うこともあって現在はほとんど使われていない。成長する水銀滴を電極として多量の無関係伝導度塩中に加えた溶液試料に対して電位規制の走査法で定常分極曲線を作る方法である。電着物は水銀中にとけ込みかつ成長しつつある滴を使うので電極面の汚染がない。このときの反応の電位からイオンの種類を、限界電流に達するまでの電流の大きさからイオンの量を知ることができる。

D.アノードストリッピング法

2つのケースが考えられる。1つは溶液中のイオンを分析する場合、今1つは表面に存在する量を分析する場合である。前者の場合は白金電極に液中の目的イオンを全部電着するまで、長時間掛けて電着した後、これを定電位で溶解してこの電気量を測る。混合イオン中の特定イオンだけを分析するのに有効である。後者の場合には、素材を溶かさないうで電流効率が100%になる液の選定が重要であるが、電着物中の特定の元素(分子)だけが溶ける電位に設定して溶解し、その電気量を測ることで分析を行う。合金めっきなどで有効である。電解式膜厚計は定電流法であるがこの原理を使っている。水素の平衡電位を使うと吸蔵水素が測れる。クーロンメータが使えない場合にはチャート紙に電流を書かせて面積を求める。

E.電気泳動など

クロムめっき液の脱鉄や排水処理には時々利用される。細かい理論は省略する。対流のほとんど起こらない状態では電気泳動と呼ばれる現象が観察される。静電力は前にも述べたように距離の自乗に反比例するから、遠くまで到達せず、めっきのような低い電圧のもとでは自然対流によって流される方が優先する。対流の起きにくい細い管や薄い膜またはゲル状の物の中に、無関係電解質を大量に含む液をおき、その中に荷電粒子やイオンを置いて高い電圧を掛けるとこれらの粒子やイオンはその電荷と反対の方向に移動する。その移動距離は、粒子の場合は形と電荷、イオンの場合は移動度で決まる。また、薄い液の膜は空間に作ることができないから、それを支えるガラスとか濾紙が必要である。これらの支持体も表面に電荷を持つから、これと粒子やイオンとの相互作用があり、それぞれが分離してくる。これを利用して分析が行われる。

素焼きのように荷電粒子の方を固定した場合には、液の方が荷電粒子の移動するはずの方向と逆に動く。これを電気浸透と呼ぶ。この現象を利用して昔フィルタープレスに組み込んで脱水効率を上げる試みがなされたとのことである。現在はファインセラミック原料の脱イオンと脱水をかねて使われていると聞いている。

この2つの現象を合わせてセラミックの隔膜を使いこの穴の中では対流が起きないこと、イオンとの相互作用があることによりアノード側にアニオンをカソード側にカチオンを集めることが行われる。これを電気透析と呼ぶ。最近では家庭用として普及している。セラミック隔膜の代わりにイオン交換膜を使うと一方のイオンだけしか通さないのが非常に有効である。セラミック膜の場合には、その成分によってイオンの通り易さ、水面の高さが両極で変化する。例えば、クロムめっきの脱鉄などのようにカチオンを通すのが目的の時はシリカ分の多い素焼きを使うと有効である。逆に排水中からクロム酸を回収したいときには、アルミナやマグネシアでできた素焼きを使うのがよい。水面の高さが違うのは電気浸透による物である。ジュール熱と相まってクロムめっき水洗水からめっき液に近い濃度のクロム酸を回収するこ

とも可能である。ただ、還元されやすい金属イオンに適用すると細孔電解と言って穴の入り口付近にめっきが着くことがあるので注意が必要である。

また荷電粒子の表面では異常に導電率が高いことがあるので、各種測定に際して荷電粒子の存在に留意しておく必要がある。

§6 おわりに

たくさんある電気化学現象の中から特にめっきに関係の深そうな物を選んだが、そのほかの物理現象と組み合わせることによってより多くの情報が得られるはずである。例えば、光とか、振動とかと組み合わせた論文も数多く発表されている。また、電流密度分布のように計算方法のあまりに難しい物は省いてある。これらについては専門書を参考にしてほしい。要は、電気化学にとってめっきはまだまだ理論の入り口にいるから、今後なにが飛び出してもおかしくないということを念頭に置いてほしい。