[001]_{matrix})とは母相との方位関係が45°異なる。

本研究の一部は昭和52年度文部省科学研究費によって購入された高分解能電子顕微鏡によって行なわれたことを付記する。

文 献

(1) たとえば G. Thomas : J. Inst. Metals, **90**(1961~62), 57.

(2) たとえば M. H. Jacobs : Phil. Mag., **26**(1972), 1.

(3) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久 : 軽金属, **28**(1978), 233.

(4) D. K. Chatterjee and K. M. Entwistle : J. Inst. Metals, **101**(1973), 53.

(5) G. Busch and U. Winkler : Helv. Phys. Acta, **26**(1953), 578.

1N硫酸溶液中における β -ZnS懸濁電解浸出時の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 電極のアノードック・インピーダンスについて*

国 枝 義 彦** 沖 猛 雄***

Yoshihiko Kunieda and Takeo Oki : A Study on the Anodic Impedance of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ Electrode during Suspension-Electrolysis Leaching of β -ZnS in 1N H_2SO_4 Solution.
Anodic reaction of a $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ electrode in suspension-electrolysis of β -ZnS was studied by the interfacial impedance method.

The experimental results obtained are as follows :

(1) The double layer capacitance of the $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ electrode prepared is very high. The equivalent circuit at the interface consists of a frequency-dependent polarization resistance and the double layer capacitance in parallel.

(2) On the anode of suspension-electrolysis, the graphite particles are oxidized electrochemically to (C-O) or (C-OH) at the surface of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode and the oxidation current increases with increasing suspension amount.

(3) The $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode reaction in the electrolyte suspending only β -ZnS is the oxidation of H_2S with the active oxygen generated by the discharge of water. In a low electrode potential region, the oxidation is controlled by both the charge-transfer process of the producing the active oxygen and the diffusion process of the product H^+ . In a high electrode potential region, the anode reactions are dominated by the first order chemical reaction process of the oxidation of H_2S by the active oxygen and the diffusion process of the product H^+ .

(4) In the case of the suspension system β -ZnS+graphite powder with the addition of Fe^{3+} , the oxidation current is remarkably larger than the electrolyte without these substances. The reactions are mainly the oxidation of Fe^{2+} and the oxidation reaction of H_2S , which is generated by the leaching of β -ZnS in acidic solution, with the subsequently produced Fe^{3+} . The processes of the first order chemical reaction of the oxidation of H_2S by Fe^{3+} and the diffusion of Fe^{2+} dominate the anode reaction.

(Received July 29, 1978)

I. 緒 言

金属硫化物の懸濁電解法は、直接浸出法⁽¹⁾⁽²⁾の重要な一手段と考えられる⁽³⁾。 β -ZnSのPt電極による懸濁アノード電解について前に報告⁽⁴⁾したが、陽極材料の選択も重要な課題である。二酸化鉛電極はほとんど金属に近い電気伝導性を備え、アノードックな安定性と高い酸素過電圧を持ち、経済的に安く、科学的にも技術的にも電気化学に重要なものである⁽⁵⁾。そこで本研究では、純鉛電極を前電解酸化

して作成した鉛基体の二酸化鉛陽極の挙動およびこの陽極による β -ZnSの懸濁アノード電解反応機構について、陽極界面インピーダンス挙動および分極挙動から検討した。

II. 電極界面反応と複素インピーダンス平面プロット図形の原理

電解質溶液/電極界面の構造や反応機構などを知る重要な一手段である界面インピーダンス法では、その測定インピーダンスを周波数の関数として種々の複素平面上にプロ

** 鈴鹿工業高等専門学校金属工学科(Department of Metallurgy, Suzuka College of Technology, Suzuka)

*** 名古屋大学工学部金属学科(Department of Metallurgy, Faculty of Nagoya University, Nagoya)

* 1977年4月日本金属学会東京大会に一部発表; ZnSのエレクトロロディクス(第7報)

ットしたプロフィールでもって、その内容を吟味する方法がよく用いられる⁽⁶⁾。しかし、種々の要因が重なる複雑系では、解析に困難を伴う場合が多いが、ここではアノード反応として遷移反応、1次化学反応および拡散過程について検討する。

電極界面の電氣的等価回路は、電気化学二重層容量(C_{dl})とファラデーインピーダンス($\dot{Z}_F$)との平行回路であり、電極や電解質などのオーミックな抵抗(R_o)は、これらと直列回路で表現される。電極反応が遷移反応過程で律速されている場合、複素インピーダンス($\dot{Z}=R_s-j/\omega C_s$) 平面プロットにおいて、次式(1)で表わされる円弧軌跡が与えられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$\left(R_s - R_o - \frac{\theta}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2 = \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \quad (1)$$

ここに θ は遷移反応抵抗を示す。この円弧の頂点の角周波数($\omega_{\max}$)と直流電流(i_{dc})との関係は、遷移反応過電圧(η_i)が、 $|\eta_i| \gg RT/nF$ の条件下で、つぎのように与えられる。

$$\frac{1}{\theta} = i_0 \frac{\alpha n F}{RT} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_i\right) = \frac{\alpha n F}{RT} i_{dc} \quad (2)$$

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\theta \cdot C_{dl}} = \frac{\alpha n F}{RT} \cdot \frac{1}{C_{dl}} i_{dc} \quad (3)$$

ここに α と i_0 はそれぞれ遷移係数と交換電流密度である。また R_o は、等価回路において電極反応のインピーダンスとは直列回路で表現されるので、複素インピーダンス平面プロットにて周波数無限大への外挿値として求められる。このように決定した R_o を、複素インピーダンスの実数項 R_s から減算した後の複素アドミッタンス($\dot{Y}=1/R_p + j\omega C_p$) および複素容量($\dot{Y}_w = \dot{Y}/j\omega = C_p - j/\omega R_p$) でもって表現するつぎの関係が得られる。

$$C_p = C_{dl}, \quad R_p = \theta \quad (4)$$

つぎに、以下の1次化学反応過程が律速する場合、

$$A = B + ne \quad (5)$$

$$B \xrightarrow{k_1} C \quad (6)$$

つぎの関係が与えられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

$$R_r = \frac{\nu RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_{dc}} \quad (7)$$

$$R_s = R_r \frac{k_1^2}{k_1^2 + \omega^2}, \quad \frac{1}{\omega C_s} = R_r \frac{\omega k_1}{k_1^2 + \omega^2} \quad (8)$$

$$\left(R_s - \frac{R_r}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2 = \left(\frac{R_r}{2}\right)^2 \quad (9)$$

$$\frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{1}{k_1} + \frac{\nu RT}{nF} \cdot \frac{C_{dl}}{i_{dc}} \quad (10)$$

$$C_p = \frac{nF}{\nu RT k_1} i_{dc} + C_{dl}, \quad R_p = R_r \quad (11)$$

ここに、 k_1 、 R_r 、 ν はそれぞれ化学反応速度定数、化学反応抵抗および化学量数である。したがって、1次化学反応過程律速と遷移反応過程律速は、共に複素インピーダンス平面プロット図のプロフィールは円弧となるが、 C_p や $\omega_{\max}$

の i_{dc} に対する関係や式(2)の θ の電位に対する関係などから区別される。

つぎに、拡散過程が律速の場合、ワーブルグインピーダンス($W(\omega) = R_d - j/\omega C_d$)としてよく知られ、複素平面上で45°の直線軌跡として示される。

III. 実験方法

懸濁電解槽および電極界面インピーダンス測定は、前報⁽⁴⁾と同じであり、測定周波数は20 kHz から0.04 kHz の範囲で行なった。懸濁電解時の試料陽極は、棒状の99.999%鉛の表面積を1 cm² とし、1N 硫酸溶液中で2.0 V 定電位電解酸化を常に約630 クーロン通電し、表面に二酸化鉛を形成させ、実験の都度、純鉛から上述と同様にして作成した。以後このような電極を $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ と記す。粉末黒鉛は150 メッシュ以下のものを使用した。

IV. 実験結果および考察

1. $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 電極のインピーダンス挙動

$\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 電極による β -ZnS 懸濁アノード電解のインピーダンス挙動を検討するに当たり、まず Pb と PbO_2 の電気化学的特性については、数多く研究がされているが^{(10)~(31)}、そのインピーダンス挙動は複雑でまだ十分に明らかではない。そこでまず、窒素ガス雰囲気中の1N 硫酸溶液中の純鉛電極のサイクリックな分極挙動と種々な反応を Fig.1 に示す。また Pb 電極の貴な分極時の電位に対する微分容量 C_s と抵抗 R_s の関係を Fig.2 に、1.7 V からリターンさせた時の関係を Fig.3 に示す。Fig.1 の分極曲線では Pb 電極の典型的なピーク電流が現われ、-0.6 V より貴方向への分極下では、 PbSO_4/Pb ($E^\circ = -0.359 \text{ V}_{\text{SHE}}$) の反応による PbSO_4 の生成が起こり、この絶縁性被膜の漸

Fig.1 Cyclic voltammetric i-v curves on pure Pb electrode at various sweep rates in 1N H_2SO_4 at 30°C.

Fig.2 Dependences of differential capacitance C_s and resistance R_s upon the potential of Pb electrode in 1N H_2SO_4 at 30°C.

Fig.3 Dependences of differential capacitance C_s and resistance R_s upon the potential of $PbO_2(Pb)$ electrode as returned to negative in 1N H_2SO_4 at 30°C.

次増大に伴い、 C_s の減少、 R_s の増大となる。1.45 Vからの電流の増加は、 $PbO_2/PbSO_4$ ($E^\circ = 1.68 V_{SHE}$)の反応による多相構造のアノード被膜⁽³¹⁾上に電導性の良い PbO_2 の形成によるものであり、急激な C_s の増大と R_s の減少となる。電極表面に形成した PbO_2 は酸性溶液中で貴な高電位になると β - PbO_2 が主体となる⁽²⁹⁾。また同時に酸素ガ

ス発生も起こる。 Pb 電極のこのアノード挙動のモデルがPavlov⁽¹⁶⁾, Ruetschi⁽²³⁾, や Valeriotte⁽³¹⁾らにより提案されている。卑な電位方向へリターンすると1.1 V付近に還元ピークが現われ、 R_s の増大と C_s の減少となる。これは、 PbO_2/Pb^{2+} ($E^\circ = 1.45 V_{SHE}$)の反応であり、 Pb^{2+} は $PbSO_4$ として電極被膜を形成する。-0.7 V付近の還元ピーク電流は $PbSO_4/Pb$ の反応により、 Pb の生成で、さらに卑な電位における還元電流の増大は水素発生である。

つぎに、前電解酸化処理した $PbO_2(Pb)$ 電極の微分容量 C_s および抵抗 R_s と電位の関係をFig.4に示す(この時の分極挙動はFig.8に示す)。この電極の自然電極電位では C_s は小さく R_s は大きい。これより貴になると C_s は増大し、 R_s は減少する。この $PbO_2(Pb)$ 電極は一般に多孔性⁽²⁰⁾となるため C_s は数千 μF と非常に大きい値となる。また PbO_2 電極の酸素過電圧は高い⁽²²⁾が、1.75 V付近では酸素ガス発生が起こり、このガスによる C_s の変動

Fig.4 Dependences of differential capacitance C_s and resistance R_s upon potential of $PbO_2(Pb)$ electrode in 1N H_2SO_4 at 30°C.

Fig.5 Complex impedance plane plots of $PbO_2(Pb)$ anode in 1N H_2SO_4 at 30°C.

が認められる。 $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 電極の複素インピーダンス平面プロット図を Fig. 5 に示す。その軌跡はほぼ直線関係で示される。また周波数無限大への外挿値 R_0 が電位が貴なほど小さくなるのは、電極被膜の多相構造が PbO_2 主体に変化することによると思われる。この直線軌跡について調べるために、 R_s から R_0 を減じた後の複素アドミタンスの実数項の逆数 R_p と角周波数の逆数 $1/\omega$ との関係を図 Fig. 6 に示す。抵抗 R_p は $1/\omega$ と直線関係がある。このことは電極が多孔性であるため二重層容量が大きいこと、この電位領域では直流電流が小さいのでフェラデーインピーダンスは大きいことなどから、電極界面におけるイオンや双極子の配向が微小な交流電圧によって影響を受け、界面でのこれらの電荷量は変化しないが、交流周波数の逆数に比例する分極抵抗として加わるためと考えられる。この分極抵抗 R_c/ω は二重層容量と並列な等価回路が考えられる。この R_c の値は数千 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であると思われる。

そしてこの電位における複素容量平面プロット図を Fig. 7 に示す。図に示されるように低電位側では、 C_p は

Fig. 6 Dependences of the reversed angular frequencies upon the component R_p of complex admittance $\bar{Y}$ subtracted R_0 from R_s for $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ electrode under the low anodic polarization in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ at 30°C .

Fig. 7 Complex capacitance plane plots of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ at 30°C .

約 35 F/m^2 前後で周波数に依存なくプロットされる。したがって、若干のパラツキは在るが、 C_p は二重層容量と思われる。非常に大きな値を取るのは形成 $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ が多孔性に起因すると考えられる。また高電位側において、 $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極の酸素発生反応速度は遷移反応に他の速度も関係するとの報告⁽²²⁾もあり、この複雑な軌跡を一義的に決定するには、この電極の多相構造性からするとこの結果のみでは不十分と思われる。

2. β -ZnS 懸濁アノード電解について

β -ZnS 懸濁アノード電解中の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極界面インピーダンス測定時の種々な分極挙動を図 Fig. 8 に示す。まず β -ZnS 単味の懸濁アノード電解時の複素インピーダンス平面プロット図を図 Fig. 9 に示す。1.32 V での軌跡は 45° の直線と円弧であり、1.39 V 以上では 45° からずれた直線

Fig. 8 Anodic polarization behaviours of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode under the suspension β -ZnS (50 g) and/or graphite powder (20 g) and Fe^{3+} (0.05 mol) in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ at 30°C .

Fig. 9 Complex impedance plane plots of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ solution suspending β -ZnS (50 g) at 30°C .

Fig.10 Complex capacitance plane plots in the low frequencies region of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ solution suspending $\beta\text{-ZnS}$ (50 g) at 30°C .

と傾きを持った円弧の軌跡を示している。これらの軌跡を検討するため、前述のように R_0 を減算した後、複素容量平面上に直線領域の周波数範囲をプロットした図を Fig.10 に示す。1.32 V では 45° の直線軌跡を示し、1.39 V 以上では複素変換に伴う一定角の直線で示されている。この複素平面プロットにおける偏りは、誘電体の場合コイル・コイル円の偏りとして現われ、複素誘電率 ϵ_r^* が、

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad (12)$$

で表現され、この β に相当する。この β の物理的内容は十分に明らかではないが、誘電体の緩和時間 (τ_0) の分布によるとされ、 $\beta=1$ の時、デバイの式となる⁽³²⁾。電極界面インピーダンスにしばしば現われるこの偏りについては、まだ十分に明らかでないが、電極界面におけるイオンや双極子の配向が、印加交流電圧が微小であっても影響を受け、界面でのそれらの電荷量は変化しないが交流周波数によって変化する分極抵抗要素として加わってくる。そしてこの分極抵抗は、Fig.6 の結果より $1/\omega$ と比例関係があると考えられる。そこで等価回路として、二重層容量に並列にこの周波数に依存する分極抵抗 R_c/ω を考慮し⁽³³⁾、電極反応を伴った時の複素平面プロット図について調べる。電極反応が遷移反応過程により律速される場合、複素アドミタンスは、

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{R_c} \quad (13)$$

$$\omega C_p = \omega C_{at} \quad (14)$$

となり、この複素平面プロット軌跡は、縦軸(虚数項)と角 ϕ をなす直線軌跡であることが、次式(15)で示される。

$$\omega \tau_p = \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{\theta} \right) \cot \phi, \quad \cot \phi = R_c \cdot C_{at} \quad (15)$$

そしてこの時の複素インピーダンス平面プロットにおける円弧軌跡は、横軸(実数項)より相差角 ϕ だけ負に偏る。複素容量平面プロットも複素変換による互換性の有る角 ϕ をなす直線軌跡を与える。

1次化学反応律速の場合も上述の遷移反応律速と同様な軌跡図で示される。

拡散過程律速の場合、この R_c/ω を考慮すると、この時の ϕ はつぎの関係を有する。

$$\tan \phi = \frac{1 + 2R_0\omega C_{at}}{1 + 2\omega R_d/R_c} \quad (16)$$

$\tan \phi$ は ω に対して、各要素の条件によりつぎの4つに分類できる。

(1) $2R_0\omega C_{at} \ll 1$, ($2C_{at} \ll C_d$) であり、

(a) $2\omega R_d/R_c \ll 1$, ($1 \ll R_c C_d$) の時、

$$\tan \phi = 1 \quad (17)$$

すなわち、一般的な 45° の傾きを持った直線軌跡を示す。

(b) $2\omega R_d/R_c \gg 1$, ($1 \gg R_c C_d$) の時、

$$\tan \phi = R_c/2\omega R_d = R_c/2\sigma\sqrt{\omega} \quad (18)$$

ここに σ は濃度に依存した定数である。 $\tan \phi$ は $\sqrt{\omega}$ に反比例する。

(2) $2R_0\omega C_{at} \gg 1$, ($2C_{at} \gg C_d$) であり、

(c) $2\omega R_d/R_c \ll 1$, ($1 \ll R_c C_d$) の時、

$$\tan \phi = 2R_0\omega C_{at} = 2\sigma\sqrt{\omega} C_{at} \quad (19)$$

$\tan \phi$ は $\sqrt{\omega}$ に比例する。

(d) $2\omega R_d/R_c \gg 1$, ($1 \gg R_c C_d$) の時、

$$\tan \phi = R_c \cdot C_{at} \quad (20)$$

$\tan \phi$ は一定値であり、複素平面プロット図の軌跡は、直線となる。

以上の考察より、Fig.9,10 に示される直線軌跡は、式(20)で示される拡散過程支配に起因すると考えられる。また円弧軌跡の偏りは、周波数依存分極抵抗 R_c/ω の要素に起因すると考えられる。

ところで $\beta\text{-ZnS}$ 単味の溶解反応は、酸性溶液中では次式(21)の H_2S 発生型である。

したがって、電極界面では水の放電による活性酸素(O) (式(22))と H_2S との酸化反応(式(23))が起こると考えられる。

Fig.9 の 1.32 V の円弧は 1.39 V 以上の場合より小さいが、Fig.8 に示されるように直流電流は電位が高くなるほど大きくなっている。また 1.39 V 以上では、直流電流の増大に伴って漸次小さくなっている。1.32 V の電極反応は 1.39 V 以上とは異なっていると考えられる。したがって、1.32 V での陽極反応は、 $\beta\text{-ZnS}$ の溶解により発生した H_2S の電解活性酸素による酸化反応であり、式(22)の遷移反応と生成 H^+ の拡散とによって支配されている。1.39 V 以上の電極反応は、つぎの 3. の Fig.15 に示される関係から、1次化学反応律速による円弧であり、すなわち電位が高くなり式(22)の遷移抵抗は小さくなり活性酸素の活量が増大し、 H_2S との反応(23)の1次化学反応律速とこの反応によって生成した H^+ の拡散過程律速による直線軌跡をも伴う混合支配である。周波数依存分極抵抗を含むので、 45° から偏りを生じたと考えられる。

3. β -ZnS 懸濁アノード電解への粉末黒鉛および Fe^{3+} 添加について

粉末黒鉛の懸濁アノード電解時の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極のアノード分極への添加量の影響を Fig.11 に示す。顕著な限界電流が現われ、懸濁黒鉛粉末量の増加に応じて増大を示す。電極電位がさらに貴に大きくなると電流がふたたび増大するのは酸素ガス発生によると思われる。懸濁黒鉛粒子は $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極で電気化学的に酸化され、ハイドロキノンのようなグループ(C-OH)やキノンのようなグループ(C=O)を表面に形成し⁽⁷⁾、高電位を保有するようになる⁽⁴⁾(ただし、本分極測定時では、電極面積は小さく通

Fig.11 Effects of the amount of suspension graphite powder upon the anodic polarization behaviour of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ electrode in 1N H_2SO_4 at 30°C.

Fig.12 Complex impedance plane plots of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in 1N H_2SO_4 solution suspending graphite powder (20 g) at 30°C.

電電気量は少ないから懸濁溶液の電位変化はほとんどなかった)。つぎにこの粉末黒鉛粒子懸濁アノード電解時の複素インピーダンス平面プロット図と複素容量平面プロット図をそれぞれ Fig.12,13 に示す。この電位領域では酸素ガス発生も起こると思われる。Fig.12 の軌跡は直線関係を示すが、複素容量平面上でのプロット軌跡は、前述の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極だけのプロファイルに近い。

Fig.13 Complex capacitance plane plots of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in 1N H_2SO_4 solution suspending graphite powder (20 g) at 30°C.

黒鉛粉末と Fe^{3+} を同時に加えた β -ZnS の懸濁アノード電解においては、その分極は著しく小さく酸化電流は大きいことが Fig.8 に示される。この時の複素インピーダンス平面プロット図を Fig.14 に示す。この軌跡は高周波領域で円弧、低周波領域で直線を示した。前述 Fig.9 の場合も円弧軌跡が示された様に、 β -ZnS を懸濁アノード電解した時のみ円弧が示された。この円弧の吟味のため、おのおのの円弧の頂点の角周波数 ($\omega_{\max}$) と i_{dc} の関係を Fig.15 に示す。 $\omega_{\max}$ は 300 A/m² から限界値に達する。このことは前述の式(10)の関係で、 i_{dc} が大きくなれば右辺第 2 項は影響がなくなり、 $\omega_{\max} = k_1$ となるためである。したがって、 $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極反応は 1 次化学反応過程の律速と考えられる。 Fe^{3+} が加わった場合、次式(24)の S° 生成型反応が主反応となる⁽¹⁾。

Fe^{3+} と黒鉛粉末を加えた β -ZnS の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極による懸濁電解浸出時の Zn^{2+} の溶解電流効率は高く S° 生成反応が主反応である⁽³⁾。この時の陽極反応は、つぎのような反応が考えられる。

すなわち、溶液中で生成した Fe^{2+} の酸化が陽極で起こり、 β -ZnS は H_2S 発生により浸出し、この生成 Fe^{3+} と H_2S との反応(26)の 1 次化学反応過程が律速となる。

また黒鉛粒子の酸化反応も起こり、酸化黒鉛粒子は溶液

Fig.14 Complex impedance plane plots of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ solution suspending $\beta\text{-ZnS}(50\text{g})$ and graphite powder (20g) and added $\text{Fe}^{3+}(0.05\text{mol})$ at 30°C .

Fig.15 Relation between $\omega_{\max}$ and the direct current density i_{dc} .

Fig.16 Complex capacitance plane plots in the low frequencies region of $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ anode in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ solution suspending $\beta\text{-ZnS}(50\text{g})$ and graphite powder (20g) and added $\text{Fe}^{3+}(0.05\text{mol}\%)$ at 30°C .

中で $\beta\text{-ZnS}$ をガルバニックな相互作用により S^0 生成型溶解させる⁽⁷⁾と考えられる。また、活性酸素による酸化も考えられるが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電位の方が低いため、 $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極上では式(25)、(26)の反応が主反応となる。Fig.14の直線領域の周波数範囲でプロットした複素容量平面プロット図を Fig.16 に示す。いずれの軌跡も直線を示し、拡散

過程の律速によると考えられる。これは $\beta\text{-ZnS}$ との反応により生成した Fe^{2+} の陽極への拡散である。したがって、この懸濁系における陽極反応はこの拡散と前記の1次化学反応過程とによって支配される。

V. 結 論

$\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極による $\beta\text{-ZnS}$ 懸濁アノード電解浸出挙動について、電極界面インピーダンスを測定し検討した。

(1) 用いた $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 電極の二重層容量は非常に大きい。電極界面の等価回路として二重層容量と並列に、周波数に依存する分極抵抗要素が考えられる。

(2) 黒鉛粉末の懸濁アノード電解で、黒鉛粒子は $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極上で電気化学的に $(\text{C}-\text{O})$ や $(\text{C}-\text{OH})$ に酸化され、酸化電流は懸濁量が増す程大きくなる。

(3) 懸濁 $\beta\text{-ZnS}$ 単味の $\text{PbO}_2(\text{Pb})$ 陽極界面反応は、水の放電による活性酸素と H_2S との酸化反応が起こる。電位の低い時の電極反応は、活性酸素生成の遷移反応と生成 H^+ の拡散とによって支配される。高電位側では活性酸素と H_2S との酸化反応の1次化学反応過程と生成 H^+ の拡散とによって電極反応は支配される。

(4) Fe^{3+} を添加した $\beta\text{-ZnS}$ + グラファイト粉末懸濁系で、酸化電流はこれらがない場合より著しく大きい。この時の電極反応は主に Fe^{2+} の酸化と酸性溶液中での $\beta\text{-ZnS}$ の浸出によって発生した H_2S の生成 Fe^{3+} による酸化反応である。この Fe^{3+} による H_2S の酸化反応の1次化学反応過程と Fe^{2+} の拡散過程がアノード反応を支配する。

文 献

- (1) F. Habashi : *Extractive Metallurgy*, vol. 2, Science Pub. Paris, (1970), 97.
- (2) D. F. A. Koch : *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 10, Ed. by J. O' M. Bockris and B. E. Conway, Plenum Press, New York, (1975), 211.
- (3) R. Kammel und T. Oki : *Erzmetall*, **29** (1976), 218; *Trans. of SME of AIME*, **258** (1975), 343.
- (4) 国枝義彦, 沖 猛雄 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 22.
- (5) A. T. Kuhn : *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier Pub., New York, (1971), 525.
- (6) M. Stuyters-Rehbach and J. H. Sluyters : *Electroanalytical Chemistry*, vol. 4, Ed. by A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, (1970), 1.
- (7) 国枝義彦, 沖 猛雄 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 123.
- (8) K. J. Vetter : *Electrochemical Kinetics, Theoretical Aspects*, Academic Press, New York, (1967), 252.
- (9) S. Iseki, K. Ohashi and S. Nagaura : *Electrochim. Acta*, **17** (1972), 2239.
- (10) P. Ruetschi and R. T. Angstadt : *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 1323.
- (11) D. Pavlov : *Electrochim. Acta*, **13** (1968), 2051; *Ber. Bunsen.*, **71** (1967), 398.
- (12) T. F. Sharpe : *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 1639.
- (13) D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaja and N. Iordanov : *ibid.*, **116** (1969), 316.

- (14) E. J. Richie and J. Burbank : *ibid.*, **117**(1970), 299.
- (15) J. P. Carr, N. A. Hampson and R. Tayler : *J. Electroanal. Chem.*, **27**(1970), 201; **28**(1970), 65; **32**(1971), 345; **33**(1971), 109.
- (16) D. Pavlov and N. Iordanov : *J. Electrochem. Soc.*, **117**(1970), 1103.
- (17) A. C. Simon, C. P. Wales and S. M. Caulder : *ibid.*, **117**(1970), 987.
- (18) G. W. Mao, T. L. Wilson and J. G. Larson : *ibid.*, **117**(1970), 1323.
- (19) W. O. Butler, C. J. Venuto and D. V. Wisler : *ibid.*, **117**(1970), 1339.
- (20) E. Skoluda, J. Kwasnik, K. Nowk and J. Kranska : *Electrochim. Acta*, **17**(1972), 1353.
- (21) K. Wiesener, W. Hoffman und O. Rademacher : *ibid.*, **18**(1973), 913.
- (22) R. Mraz, V. Srb and S. Tichy : *ibid.*, **18**(1973), 551.
- (23) P. Ruetschi : *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 331.
- (24) A. C. Simon, S. M. Caulder, P. J. Gurlusky and J. R. Pierson : *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 463; *Electrochim. Acta*, **19**(1974), 739.
- (25) D. Simonsson : *J. Appl. Electrochem.*, **3**(1973), 261; **4**(1974), 109.
- (26) E. Skoluda, St. Olszanski, B. Szczesniak and St. Tabat : *Electrochim. Acta*, **19**(1974), 235.
- (27) M. P. J. Brennan and N. A. Hampson : *J. Electroanal. Chem.*, **54**(1974), 263.
- (28) D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov and E. Bashtavelova : *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 854.
- (29) T. F. Sharp : *ibid.*, **122**(1975), 845.
- (30) A. N. Fleming and J. A. Harrison : *Electrochim. Acta*, **21**(1976), 905.
- (31) E. M. L. Valerioti and L. D. Gallop : *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 370, 380.
- (32) V. Daniel : *Dielectric Relaxation*, Academic Press, London and New York, (1967), 104.
- (33) S. Iseki, K. Ohashi and S. Nagaura : *Electrochim. Acta*, **17**(1972), 2249.

等原子比合金CuPtの規則化に及ぼす焼入れ温度の影響

久恒 邦博* 太田 道雄* 山根 正次*

Kunihiro Hisatsune, Michio Ohta and Masaji Yamane : The Effects of Quenching Temperature on the Ordering in Equiatomic CuPt Alloy. The effects of quenching temperature on ordering in equiatomic CuPt alloy were investigated by means of electrical resistivity measurements during anisothermal annealing. The quenching temperature does not change three elementary processes of ordering, namely stage I_a (migration and annihilation of quenched-in excess monovacancies), stage I_b (annihilation of secondary defects) and stage II (migration of the thermal equilibrium vacancies). The higher the quenching temperature, the less the fractions of reaction in stage I_a. The decrease in stage I_a may be attributed to the concentration of quenched-in excess monovacancies. A divacancy in a locally ordered region has less mobility than a monovacancy.

(Received August 7, 1978)

I. 緒 言

転移温度 (T_c) 以上から急冷された等原子比合金 CuPt の昇温焼鈍過程における規則化は 3 段階で達成される。すなわち、低温側から過剰凍結空孔の移動・消滅(ステージ I_a)、2 次欠陥の消滅(ステージ I_b)、平衡濃度の空孔拡散による規則化(ステージ II)である⁽¹⁾。特にステージ I_a は全反応量の半分以上を占め、CuPt の規則化にとってその重要性が注目される。このステージに寄与する過剰空孔は高温からの急冷、冷間加工および放射線照射によって試料内に導入することができ、またその量を制御することも可能である。規則化の初期段階における過剰空孔の相違は以後の反応速度を大きく変化させるものと思われる。しか

し、この点について本合金に関しては全く報告されていない。本報は規則化の速度を支配と思われる焼入れ温度の影響について、昇温焼鈍過程における電気抵抗測定により検討した。

II. 実験方法

試料は 99.95%Pt と 99.99%Cu を真空溶解し、 $\phi 20$ mm の金型に铸込んだ後、真空中での焼鈍・水冷・スエージングを繰返し行ない、最終的に $\phi 1$ mm に線引加工したものである。分析結果は 49.37 at%Cu, 50.63 at%Pt であり、等原子比合金 CuPt よりわずかに Pt 側にずれた合金であった。

試料を高純度アルゴン気流中で T_c (約 824°C) 以上に加

* 九州大学歯学部歯科理工学教室 (Department of Dental Engineering, Faculty of Dentistry, Kyushu University, Fukuoka)