

原 著 論 文 (1)

シュウ酸銀の過飽和溶液から銀電極上への シュウ酸銀皮膜の生成

梶 田 勉

名古屋市工業研究所 〒456 名古屋市熱田区六番三丁目4番41号

(1989年6月19日 受理)

Formation of Silver Oxalate Films on Silver Electrodes from Supersaturated Silver Oxalate Solutions

Tsutomu KAJITA

Nagoya Municipal Industrial Research Institute
3-4-41 Rokubancho, Atsuta-ku, Nagoya 456

(Received June 19, 1989)

Silver oxalate films have been formed on silver electrodes by polarizing them slightly cathodically in dilute aqueous solutions containing Ag^+ ions and dimethyl oxalate. The solutions were supersaturated with silver oxalate which was produced as a result of the hydrolysis of dimethyl oxalate and was sparingly soluble. The supersaturation was maintained during the film formation.

The potential of the silver electrode with silver oxalate formed at a very low current density, showed a linear response to the oxalate ion concentration between 10^{-4} and 10^{-1} M.

1. 緒 言

塩化銀電極の様に、金属をその金属イオンを含む難溶性塩で覆った型のイオン電極は電位の安定性が良く、代表的な比較電極でもある。また、この型の電極は金属表面に皮膜を生成するだけの簡単な構造であるので、微小で、安価なイオン電極の作成も期待できる。しかし、良好な皮膜生成の困難さから、イオン電極として実用化された例は少ないので、この型のイオン電極として利用するため、良好な皮膜生成法の開発は有用である。特に、天然の有機化合物イオン測定用の電極は用途も広いと推定される。

既に、著者は、難溶性塩の過飽和溶液中で微小電流により、ステンレス鋼をカソード分極する方法で、Co-Mn複合酸化物皮膜^{1,2)}、シュウ酸カルシウム皮膜^{3,4)}を生成できた。そこで、シュウ酸イオン選択性電極として応用する目的で、同様な方法により、銀電極表面にシュウ酸銀皮膜を生成する方法とその電極のシュウ酸イオン応答性を検討した。

過飽和溶液の調製原理を以下に示す。銀イオン含有水溶液中で、シュウ酸ジメチルエステル (DMO) の遅い加水分解反応によりシュウ酸を生成し、シュウ酸銀の過飽和溶液を調製した。そして、シュウ酸生成の継続で、皮膜生成中、溶液を過飽和状態に維持した。

2. 実験方法

1) 電極及び皮膜生成溶液

銀電極は銀の線材 (径 1mm, 99.9%) を使用した。皮膜生成溶液は DMO 及び硝酸銀をそれぞれ純水に溶解してから反応直前に混合した。

2) 皮膜生成方法

皮膜生成溶液に銀電極を浸せきし、皮膜生成中、白金を対極としてポテンショスタットあるいはガルバノスタットを用いて電位あるいは電流を一定に保持した。

3) 皮膜生成量

皮膜生成前後の銀電極の重量差を皮膜生成量とした。

4) 電位測定

高入力抵抗の電位差計により、飽和甘こう電極を比較

電極として皮膜生成した銀電極のシュウ酸イオン溶液中の電位 (25°C) を測定した。銀電極は褐色のガラス管の中に入れ、光による変化を避けた。シュウ酸イオン標準液はシュウ酸ナトリウムを純水に溶解し、調整した。

3. 結果及び検討

3.1 銀電極の電極電位

溶液中で、銀電極の電極電位は(1)式で示され、銀イオンの活量の関数である。



$$E = 0.799 + 0.0591 \log (\text{Ag}^+ \text{の活量}) \text{ (vs. NHE)}$$

(1)

従って、DMO と硝酸銀を含有する水溶液中で、銀電極の電位は添加した銀イオン濃度に依存し、Fig. 1 に示す様な電位を示す。電位は不安定で、短時間でも、約 5 mV min^{-1} の変動があり、かつ、時間の経過に従って低下する。特に、約 50 分以後、時間の経過に従って、電位は大きく低下する。

この点について、前報で示した様³⁾に、DMO の加水分解速度は、反応開始から時間の経過に従って増大し、60°C で約 40 分後から急激に増大する。その結果から推定して 50°C では、約 50 分後から加水分解速度が急激に増大するため、シュウ酸銀の沈殿反応速度が急激に増大すると推定される。このため、沈殿生成量の増大に従って、銀イオン濃度が減少するため約 50 分後から急激に電位も低下し、その後、時間の経過に従って更に低下する。

3.2 皮膜生成溶液

Fig. 1 に示す試薬濃度の溶液は反応開始後、30 分から 40 分で白濁する。その後、白色の沈殿を生ずると

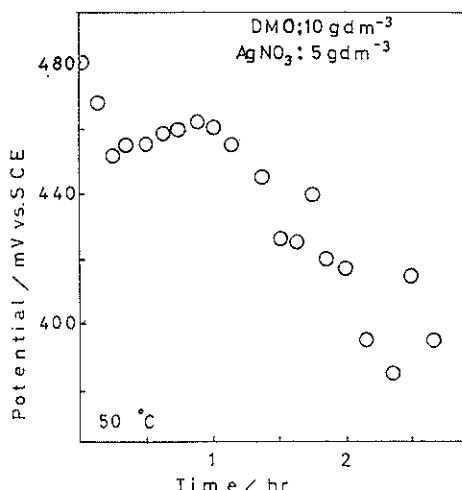


Fig. 1 Relation between potential of silver electrode in solution containing DMO and AgNO_3 and time.

もに、時間の経過に従って、急速に濁度は減少し、沈殿量は時間の経過に従って増大する。この点はシュウ酸銀の溶解度が、 0.034 g dm^{-3} (18°C) と小さく、シュウ酸カルシウム皮膜生成の場合と同様、沈殿生成する時点で溶液は飽和に達し、その後、時間の経過に従って、過飽和度は増大し、皮膜生成できる過飽和度に達する。沈殿の生成を継続している間、溶液は過飽和状態を維持していることを示す。ただし、濁度の減少度合が小さい場合、過飽和度の増大は小さく、大きな速度で皮膜生成できる過飽和度に達しないことをシュウ酸カルシウム皮膜生成で示した³⁾が、濁度の減少度合から、この溶液の場合、過飽和度は十分大きくなっていると推定される。

シュウ酸カルシウム皮膜生成の場合、生成速度は過飽和度に律速されたが、過飽和度の増大には pH 低下が必要であった。pH の低下により、DMO の加水分解速度とシュウ酸カルシウムの溶解速度が増大する結果、過飽和度が増大する。従って、皮膜生成できる過飽和度に達するには pH 低下が必要であり、pH が約 2 になり、皮膜生成できることを前報³⁾で示した。シュウ酸銀溶液の場合、Fig. 2 に示す様に、時間の経過に従って、pH は低下する。pH が 2 以下に達してから皮膜生成が開始し、その後、溶液は十分大きな過飽和度に維持されると推定される。ただし、ステンレス鋼の場合、pH 低下により金属が溶出するので、溶出を防止できる大きさの電流密度が必要であった。しかし、銀の場合、溶出してもシュウ酸銀を生成するので微小電流で十分である。

シュウ酸銀皮膜とシュウ酸カルシウム皮膜生成の両方の沈殿生成、濁度、pH 変化の状況を比較した結果、溶液は皮膜生成中、過飽和状態を維持していることを示す。

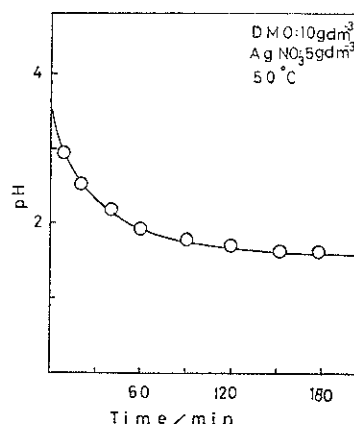


Fig. 2 Relation between pH of solution and time.

3.3 定電位法による皮膜生成

定電流法の場合、皮膜生成中、銀電極の電位が変化するので、金属銀の析出を避けるためには定電位法が望ましい。しかし、定電位法の場合、銀電極の電位変動が大きいため、反応開始の電位より 50 mV 以上カソード分極しなければ皮膜生成中、銀電極をカソードに維持できない。このために、この溶液中で、50 mV 以下でカソード分極する定電位法の皮膜生成では、部分的に灰黒色部分が存在する白色の皮膜が生成する。この点は銀電極の電位が不安定なため、銀電極の電位が設定電位よりアノードとなった時に、酸化銀が部分的に生成したと推定される。

また、70 mV カソード分極する定電位法で皮膜生成した場合、白色の皮膜が生成する。この皮膜は導電性を示し、金属銀が析出したと推定される。この点は(1)式に示す様に、銀の平衡電位から推定し、金属銀の析出電位とこの溶液中の銀電極の電極電位が接近しているため、金属銀の析出電位より設定電位が低い電位となり、金属銀が析出したと推定される。

定電位法ではいずれの電位でも良好な皮膜生成はできない。このため、微小な定電流法による皮膜生成を検討した。その場合、可能な限り電流密度を小さくして、金属銀の共析を避ける必要があった。

3.4 定電流法による皮膜生成

皮膜生成溶液中の銀電極の電位は Fig. 1 に示す様に高く、この溶液中でカソード分極した場合、水素イオンの還元反応は起きないが、(2)式に示す酸素の還元反応が起き、水素イオンの消費により表面近傍の pH は上昇すると推定される。



10 mAdm⁻² 以上の電流密度で皮膜生成した場合、Fig. 3 に示す試薬濃度の溶液は反応開始直後から皮膜生成を開始し、時間の経過に従い、皮膜生成量は増大する。この皮膜は導電性であり、金属銀が析出したと推定される。

6 mAdm⁻² 以下の小さな電流密度で皮膜生成した場合、Fig. 3 に示す様に、60 分経過後、この溶液は皮膜生成を開始する。10 mAdm⁻² の電流密度の場合の様に、反応開始直後から皮膜生成はなく、金属銀が析出しないことを示す。また、電流密度の差による皮膜生成開始時間の差は小さい。この点は、前述の様に、溶液の沈殿生成状況、pH の変化から、溶液は反応開始後 60 分で皮膜生成できる過飽和度に達し、その後過飽和度は時間の経過に従って増大すると推定した様に、過飽和度の増大に従い皮膜生成を開始すると推定される。

シュウ酸カルシウム皮膜生成の場合と同様、シュウ酸

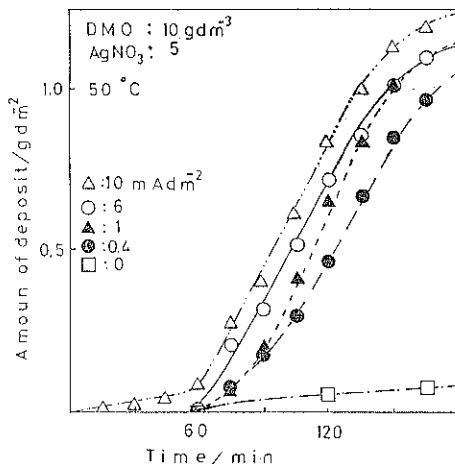


Fig. 3 Relation between amount of deposit and time for the formation of films at various current densities.

銀皮膜生成の場合も溶液は懸濁を開始しても皮膜生成を開始しないし、また、皮膜生成開始時間もシュウ酸カルシウム皮膜生成の場合の開始時間から推定される時間と一致する。また、皮膜生成開始直後の皮膜生成速度は小さく、その後、時間の経過に従い増大する。この点はシュウ酸カルシウム皮膜生成の場合と同様、沈殿生成時点で飽和に達するが、皮膜生成には十分でなく、溶液の pH 低下に従って、皮膜生成できる過飽和度に達し、その後、pH 低下に従って過飽和度は増大し、皮膜生成速度も増大することを示す。

皮膜生成開始後、しばらくの間は電流密度が大きい程、皮膜生成速度は大きい、時間の経過に従い、その差は小さくなる。この点について、シュウ酸カルシウム皮膜生成機構で検討した結果³⁻⁴⁾、皮膜生成速度の律速段階は過飽和度であり、過飽和度が十分大きくなれば、微小な電流密度でも十分皮膜生成可能であることがわかった。シュウ酸銀の場合も同様な機構であり、過飽和度が小さい場合は、電流密度の大きさにより皮膜生成速度に差が生じるが過飽和度が十分大きくなれば、微小な電流密度でも十分大きな速度で皮膜生成が可能であり、電流密度による差は小さくなる。

6 mAdm⁻² 以下の電流密度で皮膜生成した場合、反応開始後 60 分までは皮膜生成が認められないのでその間金属銀の析出はない。しかし、皮膜生成は銀電極表面の全面で同時にシュウ酸銀が析出するのではなく、部分的にシュウ酸銀皮膜が生成し、皮膜部分が拡大していくと推定され、銀電極の電極電位はすでに銀の析出電位に接近していて、電気抵抗が大きいシュウ酸銀皮膜の部分的な生成により、未生成部分に電流が集中する。このため

に、皮膜生成量が増大するに従って、金属銀が共析する可能性が大きくなる。電流密度が大きいほど、この可能性は大きいと推定される。

分極しない場合でも、生成速度は小さいが、皮膜生成を示す。この点は、極めて小さい速度であるが、銀の溶解反応をアノード反応として、酸素の還元反応が生じるため、銀電極表面のカソード領域でシュウ酸銀が析出すると推定される。これはシュウ酸銀の過飽和度が大きいため生じる結果である。しかし、生成する皮膜は薄く、シュウ酸銀電極として良好な皮膜は生成できない。

シュウ酸と硝酸銀を含有した懸濁水溶液中で、銀電極をカソード分極しても、皮膜生成は認められず皮膜生成には DMO の加水分解反応による過飽和状態が必要である。また、非常にわずかなカソード反応による表面の pH 上昇があれば、シュウ酸銀の過飽和溶液から、その化合物の皮膜を生成できることを示す。

3.5 皮膜の X 線解析及び顕微鏡写真

皮膜を剝離してアンモニア水溶液に溶解し、その溶液を金属イオンは原子吸光光度法、陰イオンはイオンクロマトグラフィー法で定性分析した結果、主成分として銀イオンとシュウ酸イオンが検出された。また、Fig. 4 に示す様に、皮膜の X 線回折パターンは $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と一致する。

皮膜は Fig. 5 に示す様に、よく発達した針状の結晶が観察される。しかし、結晶の集合は均一でなく、空間も存在している。

3.6 シュウ酸銀電極のシュウ酸イオン応答性

Fig. 6 に示す様に、 0.4 mAdm^{-2} の電流密度で皮膜生成した電極は、シュウ酸イオンの各濃度に対して、浸せき直後から、一定電位に達し、時間が経過しても安定な電位を示す。

Fig. 7 に示す様に、 1 mAdm^{-2} の電流密度で皮膜生

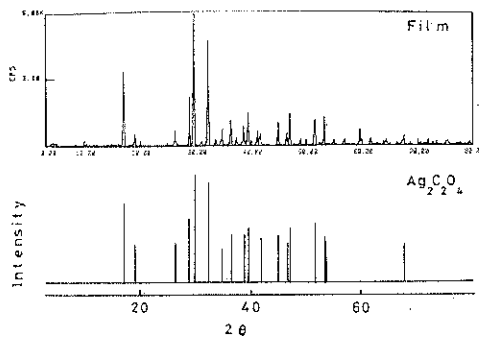


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of film formed from solution containing 10 gdm^{-3} DMO and 5 gdm^{-3} AgNO_3 at current density of 0.4 mAdm^{-2} .

成した電極は、シュウ酸イオンの高濃度に対しては、 0.4 mAdm^{-2} で皮膜生成した電極に比べ、安定な電位を示すまで時間を必要とするが、浸せき後、1～2分で一定電位に達し、時間が経過しても安定な電位を示す。しかし、シュウ酸イオンの低濃度に対しては不安定な電位を示す。

Fig. 8 に示す様に、 6 mAdm^{-2} の電流密度で皮膜生成した電極は不安定な電位となり、Fig. 6, Fig. 7 の電

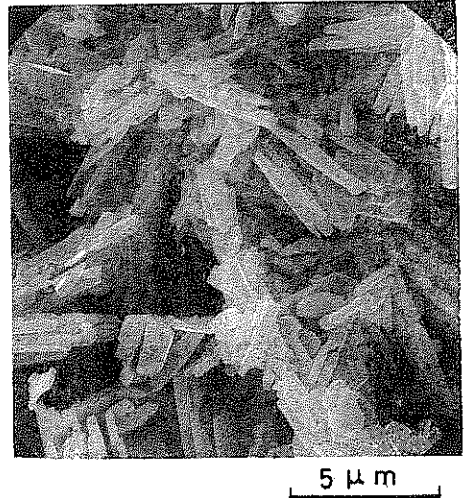


Fig. 5 SEM photo of film formed from solution containing 10 gdm^{-3} DMO and 5 gdm^{-3} AgNO_3 at current density of 0.4 mAdm^{-2} .

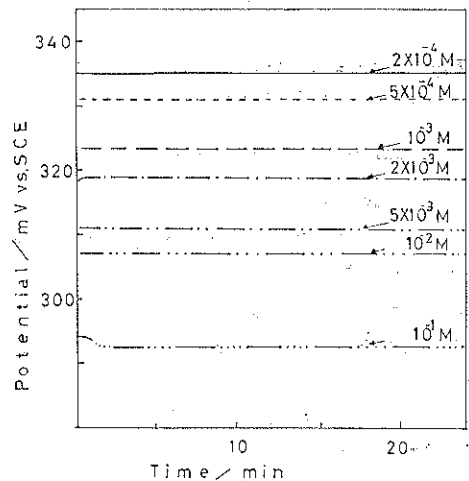


Fig. 6 Relation between potential of silver electrode with silver oxalate formed at current density of 0.4 mAdm^{-2} and time for various oxalate ion concentrations.

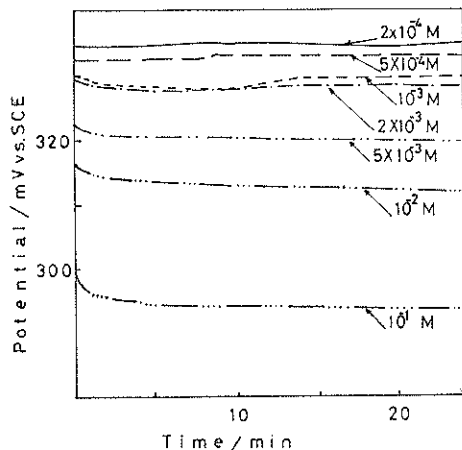


Fig. 7 Relation between potential of silver electrode with silver oxalate formed at current density of 1 mAdm^{-2} and time for various oxalate ion concentrations.

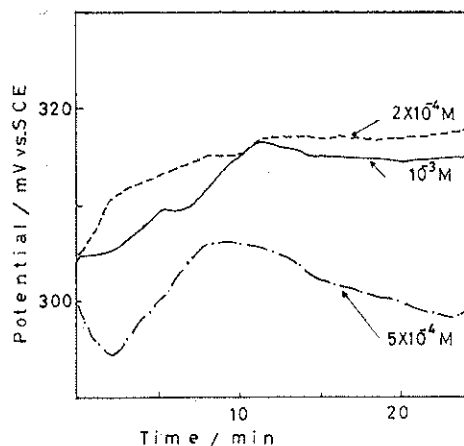


Fig. 8 Relation between potential of silver electrode with silver oxalate formed at current density of 6 mAdm^{-2} and time for various oxalate ion concentrations.

位に比べ低い電位を示す。

一方、皮膜生成しない銀電極の場合、これらの濃度に対して、220 から 180 mV の低い電位を示す。これらの結果から、 6 mAdm^{-2} の電流密度で皮膜生成した電極は部分的に金属銀が共析した皮膜であると推定される。

また、金属銀の溶液中の電位は(1)式で示される。従って、シュウ酸銀で被覆されている表面は、シュウ酸銀の溶解度積で決まる銀イオンの活量により電位は決定される。しかし、同じ電極でも金属銀の析出した部分の表面に接する溶液には、浸せき直後、銀イオンは存在していないので電位は低くなる。時間が経過するに従って、皮膜生成部分から溶出する銀イオンが拡散し、溶液の銀

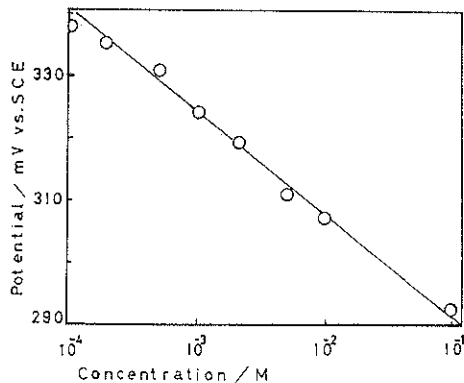


Fig. 9 Relation between potential of silver electrode with silver oxalate formed at current density of 0.4 mAdm^{-2} and oxalate ion concentration.

イオン濃度は時間の経過に従って増大する。それによって、電位も変化する。そのため、溶液の濃度が溶解度積で決まる一定濃度となるまで、電極は不安定な電位を示し、シュウ酸イオン濃度が低い程、皮膜の溶解量が大きく、一定濃度となるまでに時間を必要とし、不安定になると推定される。従って、大きい電流密度で皮膜生成した電極程、金属銀が析出している部分の割合が大きく、電位は低く、かつ、不安定になる。

Fig. 9 に示す様に、 0.4 mAdm^{-2} の電流密度で皮膜生成した電極の電位とシュウ酸イオン濃度の関係は、 10^{-4} から 10^{-1} M の範囲で直線を示す。その範囲より希薄濃度では直線からはずれる。この点は、シュウ酸イオンが濃度が小さくなるに従って、銀イオン濃度が大きくなり、濃度と活量が一致しなくなる結果であると推定される。

4. 結 論

金属をその金属イオンを含む難溶性塩で覆った型の電極を作成して、イオン電極として利用する目的で、金属銀表面へのシュウ酸銀皮膜生成を検討した。

銀イオン含有溶液中で、DMO の遅い加水分解反応によりシュウ酸を生成する方法で調製した、シュウ酸銀過飽和溶液中で、微小電流により銀電極をカソード分極して、密着性のよいシュウ酸銀皮膜を生成できた。皮膜はよく発達した結晶の集合体であり、結晶の間に空間も多い。皮膜のX線回折パターンは $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と一致する。

皮膜は微小電流密度で生成でき、電流密度が大きい場合は金属銀が生成するが、 6 mAdm^{-2} 以下の場合、シュウ酸銀皮膜が生成される。6 から 0.4 mAdm^{-2} の電流密度では電流密度の差による皮膜生成速度の差は小さい。

小さな電流密度で皮膜生成した銀電極は、シュウ酸イオン標準液中で安定な電位を示すが、大きな電流密度で皮膜生成した電極は不安定な電位を示す。この点は電流密度が大きいと、微量の金属銀が共析し、大きな電流密度程、金属銀の共析割合が大きくなると推定される。

0.4 mA cm^{-2} の電流密度で皮膜生成した電極は、安定した電位を示し、 10^{-4} から 10^{-1} M の範囲でシュウ酸イ

オン濃度と電位は直線関係を示す。

文 献

- 1) 梶田 勉：表面科学 **9**, 378 (1988).
- 2) 梶田 勉：表面科学 **10**, 52 (1989).
- 3) 梶田 勉：表面科学 **10**, 181 (1989).
- 4) 梶田 勉：表面科学 **10**, 470 (1989).