



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	コバルトのアノード酸化皮膜に関する研究
Author(s)	大塚, 俊明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第1135号
Issue Date	1976-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32623
Type	doctoral thesis
File Information	1135.pdf



コバルトのアノード酸化皮膜に関する研究

昭和 50 年 12 月

大塚 俊 明

目 次

	頁
第1章 序 論	1
1.1 金属の不働態化現象と不働態皮膜	1
1.2 本研究の目的	5
1.3 コバルトのアノード酸化に関する従来の研究	8
1.4 コバルト酸化物およびコバルトの高温スケールに関する従来の研究	14
1.5 コバルトのアノード酸化に関する従来の研究の問題点と本論文の概要	18
REFERENCES	22
第2章 中性溶液中におけるコバルトのアノード酸化	28
2.1 はじめに	28
2.2 実験方法	30
2.2.1 溶液の調製	30
2.2.2 試料の調製	31
2.2.3 電解研磨	31
2.2.4 電解セル	32
2.2.5 測定装置のブロックダイヤグラム	33
2.2.6 Co(II) イオン溶出量の定量	33
2.2.7 実験手順	36
2.3 結果	37
2.3.1 前処理条件	37

2.3.2 アノード酸化挙動	39
(A) 電流-時間変化	39
(B) アノード分極曲線	39
(C) 溶解量-電位曲線および皮膜電気量-電位曲線	43
(D) 酸素発生域でのアノード分極曲線と溶出フバルト量	45
(E) 不働態皮膜の溶解電流	47
2.3.3 アノード酸化皮膜の還元挙動	52
(A) 還元電位曲線	52
(B) 還元溶出フバルト量の測定	55
2.4 考察	61
2.4.1 1次不働態皮膜	61
2.4.2 2次不働態皮膜	63
2.5 まとめ	72
REFERENCES	73

第3章 中性溶液中におけるフバルトアノード不働態 皮膜の厚さと層構造—エリフソメトリーによる構造解析	75
3.1 はじめに	75
3.2 エリフソメトリーの理論	77
3.3 実験方法	80
3.3.1 測定セル	80
3.3.2 エリフソメーター	80
3.3.3 実験手順	82

3.4 結果および考察	83
3.4.1 光学的基準面	83
3.4.2 アノード分極挙動	85
3.4.3 電位による SP- SA 軌跡の変化	86
3.4.4 1 次不働態皮膜の光学定数	88
3.4.5 2 次不働態皮膜の層構造と光学定数	92
(A) 2 次不働態皮膜の層構造	92
(B) 2 次不働態皮膜の外層の光学定数の変化	98
3.4.6 不働態皮膜の厚さ	106
3.5 2 層皮膜の過電圧分布と皮膜の成長性	111
3.5.1 問題提起	111
3.5.2 2 層皮膜内の過電圧分布	113
(A) 内層 CoO 内の不可逆電位差	113
(B) 皮膜内の過電圧の分配	117
3.5.3 成長モデルの提出	119
3.5.4 定常状態の皮膜厚さ	121
3.5.5 非定常皮膜成長	122
(A) 2 段酸化	122
(B) アノード電析による皮膜生成	129
3.6 まとめ	131
REFERENCES	133

第4章 アルカリ溶液中のコバルトのアノード酸化	135
4.1 はじめに	135

4.2	実験方法	138
4.3	結果	139
4.3.1	アノード定電位酸化	139
4.3.2	アノード定電流酸化	145
4.3.3	エリフソメトリーによる光学的表面変化の測定	145
4.4	考察	148
4.4.1	アノード電位経時変化曲線	148
4.4.2	定電位および定電流酸化皮膜の関係	155
4.4.3	定電位アノード前処理によるアノード定電流電位曲線の変化	157
4.4.4	アルカリ溶液中の1次不働態皮膜の光学定数と皮膜厚さ	165
4.4.5	2次不働態皮膜の層構造と皮膜厚さ	169
4.5	まとめ	176
	REFERENCES	179

第5章	リン酸酸性溶液中でのコバルトのアノード酸化とコバルト不働態のFlade電位	180
5.1	はじめに	180
5.2	実験方法	182
5.2.1	試料電極および電解液	182
5.2.2	実験手順	182
5.2.3	Flade電位の測定	183

5.3	結果	184
5.3.1	アノード分極曲線と皮膜溶解電流	184
5.3.2	不働態皮膜の厚さ	186
5.3.3	Flade 電位の測定	188
5.4	考察	195
5.4.1	分極曲線と不働態化電位	195
5.4.2	Flade 電位と皮膜組成	197
5.4.3	不働態皮膜の厚さ	200
5.5	まとめ	201
REFERENCES		202

第6章 コバルト不働態皮膜に対する溶液 pH による影響

6.1	はじめに	203
6.2	コバルトのアノード分極曲線と溶解電流曲線	204
6.3	コバルトの不働態皮膜組成と電位領域	206
6.4	1次不働態皮膜に対する溶液 pH の影響	207
6.5	2次不働態皮膜に対する溶液 pH の影響	209
6.5.1	Co_3O_4 生成域	209
6.5.2	Co_2O_3 生成域	211
6.5.3	2次不働態皮膜内層の厚さ	215
6.5.4	2次不働態皮膜外層の厚さ	216
6.6	皮膜組成に対する溶液 pH-電位線図	219
6.7	まとめ	220

REFERENCES

221

第七章 コバルトの不働態皮膜と鉄およびニッケル
の不働態皮膜との比較

222

7.1 はじめに

222

7.2 中性溶液中の分極曲線と皮膜厚さ

223

7.3 MeO 型皮膜

226

7.4 Me₂O₃ 型皮膜

230

7.5 まとめ

233

REFERENCES

234

総 括

236

謝 辞

244

第1章 序 論

1. 1. 金属の不働態化現象と不働態皮膜

不働態 (passive state) とは金属が電気化学的系列では卑な位置にあるにもかかわらず、白金で代表される貴金属と同様な挙動を示し、非常に遅い速度で腐食する金属の状態をいう。この不働態は、熱力学的 (平衡論的) には腐食するはずのアルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、ステンレス鋼などの多くの金属材料が自然環境下で使用に耐える程の耐食性を示す原因となっている性質である。⁽¹⁾

ほとんどすべての金属は常温において酸素あるいは水と反応して、酸化物・水酸化物あるいは水和イオンを作る傾向がある。これは、これら腐食反応の自由エネルギー変化が負であるという事実に基づいている。⁽²⁾ ここで、これらの反応の自由エネルギー変化をさらに負に大きくすることは、環境内に酸化剤を加えたり、金属に溶液中でアノード分極を加えることにより可能である (金属にアノード分極を加えた場合には、自由エネルギー変化ではなく、それに電気ポテンシャルをも加えた電気化学ポテンシャルの変化として示される)。自由エネルギー変化を大きくすることにより腐食速度すなわち反応速度が増加するのが化学反応とし

では普通であるが、金属腐食の場合には、自由エネルギー変化がある値以上大きくなると腐食速度が逆に減少し非常に小さくなるという現象が起こることがある。これは金属が不働態化したためであり、前者の自由エネルギー変化の負の増加とともに反応速度が増加する状態は活性態と呼ばれる。化学反応速度論における触媒の作用と比較すると、自由エネルギー変化の増大により反応速度が小さくなることは、反応経路にあるエネルギーバリアーがある自由エネルギー変化以上で非常に大きくなることを暗示している。次にこの大きなエネルギーバリアーの原因が何であるのかを不働態の今までの研究を簡単に述べながら考察してみよう。

金属の不働態現象について、すでに1782年にWenzel⁽³⁾が濃厚な HNO_3 中では鉄の溶解が停止するという事実を報告している。その後、Schönbein⁽⁴⁾は硫酸溶液中の鉄にアノード電流を加えると、アノード電流が小さい場合には溶解反応が進行するが、電流密度が大きい場合にはある時間後に突然鉄のアノード溶解が停止してしまうことを見出し、この現象を不働態という言葉で表わした。その後鉄以外の金属でも、ニッケル⁽⁵⁾、コバルト⁽⁶⁾およびクロム⁽⁷⁾などの遷移金属が不働態化現象を示すことが知られるようになった。上記のWenzelおよびSchönbeinの観測した現象は、各々化学的不働態および電気化学的不働態と呼ばれ区別されていたが、Bonhoeffer⁽⁸⁾らの電気化学的研究より、本質的に同じもので

あることが明らかにされている。

不働態化金属が、金属光沢を持ち、しかも表面観察しても何らの変化が認められないことは初期の電気化学者たちにとり、不働態化を理解するための大きな障害となっていた。Faraday⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は鉄表面に極めて薄く目で見ることが不可能な酸化物皮膜が生成して金属を被ってしまうために腐食反応が抑制されて不働態化されるという酸化皮膜説を唱えた。一方Hittorf⁽¹¹⁾は金属の価数が変化することにより不働態化を示すという電子配置説を提案した。このHittorfの理論は、その後Tammann⁽¹²⁾らの合金の不働態化に関する理論、および不働態化が金属上への酸素の化学吸着のためとする吸着説へと変化していった。この酸化皮膜説と電子配置説(吸着説)はその後多くの論争を招いたが、20世紀になってFreundlichら⁽¹³⁾は偏光反射による光学的測定で、不働態化鉄の表面には皮膜が存在することを定性的に示した。さらにTronstad⁽¹⁴⁾らは同様な偏光を用いた測定法(偏光解析法; エリプソメトリー)を開発し、鉄の不働態皮膜が硝酸溶液中で25 Å程度であることを報告した。Tronstadの報告と同じ頃、Evans⁽¹⁵⁾はヨウ化カリウム溶液を用いて鉄表面から不働態皮膜を剝離させることに成功し、不働態化金属上には皮膜が存在することを具体的に示した。これら鉄について得られた結果は不働態化が表面皮膜のためとする酸化皮膜説を支持するものであった。一方、吸着説を支持していた人たちは、酸化物皮膜は金属面への酸素の吸着

の結果でしかなく不働態とは間接的な関係しかないと主張している。しかし原因であれ、結果であれ、不働態化金属上に酸化物皮膜が生成していることは事実であり、最近では種々の金属、あるいは合金の皮膜の組成や、厚さが報告されるようになってきた。

上に述べたように、不働態化金属には、不働態皮膜（酸化物皮膜）が生成し、その皮膜が腐食反応の抑制に大きな役割を示す、つまり、腐食反応に対するエネルギーバリアーとして働くと考えられる。したがって不働態皮膜の厚さおよび構造さらにはその機能を明らかにするための研究は、金属材料の耐食性向上あるいは耐食性金属材料の開発に不可欠である。また、この種の研究の社会的意義を考えると、金属材料の耐食性向上の結果は、資源およびエネルギーの節約という面で非常に多くの利益を招くであろうことは疑いない。

1. 2. 本研究の目的

コバルトは、その化合物がきれいな青色となることから着色原料として紀元前から用いられてきた。しかしコバルトを純金属として取り出したのは1735年スウェーデンの化学者G.Brandtである。その後、コバルトは酸化物触媒、着色用添加物あるいは磁性材料などの形の化合物として利用される一方、純金属あるいは合金添加物元素として、金属材料としても広く利用されている。現在、コバルト系合金としては、超合金鋼 (superalloy) として知られる高温用合金、W-Cobaseの高速度鋼あるいは硬質合金などの他、永久磁石、Vitaliumとして知られている歯科あるいは外科用合金などを挙げることができる。さらに金属材料の装飾あるいは耐食性向上のためのメッキ用金属としても利用されている。このように広い用途に用いられるようになるに従って、種々の環境下にコバルト材料が置かれるようになり、コバルトの種々の条件下での耐食性の研究が重要となってきた。コバルト系超合金鋼が高温での蒸気タービンやガスタービンに利用されていることから、コバルトの耐食性の研究は乾食 (高温酸化腐食) という面で以前からなされている。しかし、溶液中での利用や室温下での利用を考えるとさらにコバルトのアノード酸化挙動および生成不動態皮膜の研究も必要となってきた。しかし、コバルトのアノード酸化皮膜を対象とした研究は少なく、鉄およびニッケルアノード皮膜の研究の片手間にコバルトのそ

れを研究しているというのが現在の現状である。そのため、コバルトのアニード不働態皮膜を種々の条件下で研究はほとんどなく、また不働態皮膜の厚さなども知られていない。そこで本研究ではコバルトのアニード不働態皮膜をとり上げ、その不働態化挙動および金属表面に生成するアニード不働態皮膜の組成・厚さおよび構造を明らかにすることを目的として、実験を行なってきた。コバルトの不働態皮膜を詳細に調べることは次に示す点から考えて、腐食科学の立場から極めて意義がある。

従来、金属表面の不働態皮膜の研究は(1.1)節でも述べたように主に鉄について行なわれてきた。そのため、今までに提出されている不働態皮膜の理論は鉄についてのみである。現在、鉄およびニッケルについてはかなりの研究量があり、皮膜厚さや分極電流と電位の関係を統一的に解釈しようとする試みがなされている。しかし、鉄不働態に適用される理論からはニッケルを説明できず、また、その逆の場合もあるというのが現状のような気がする。この原因として、他の種々の金属の不働態皮膜についての研究が遅れていることを挙げることができる。つまり、比較する対象が少なすぎるためと思われる。本研究でとり上げたコバルトは鉄、ニッケルとともに鉄属元素を構成し、金属および酸化物の物理化学的性質は、鉄、ニッケルと似ている。著者はコバルトの不働態皮膜の構造あるいは厚さが測定されるならば、鉄属金属の不働態化挙動に共通な性質、および

異なる性質を見出すことができると考え、この研究を進めてきた。

1. 3. コバルトのアノード酸化に関する従来の研究

1904年, Hollis⁽⁶⁾はコバルトの不働態化に関して次のように報告している。“発煙硝酸中, コバルト, ニッケルおよび鉄はある臨界温度以下で不働態化する。その臨界温度は鉄では100°C, ニッケルでは80°C, コバルトでは10°Cである”。これがコバルトの不働態に関する最初の報告である。続いて1908年, Byers⁽⁷⁾はHollisの化学的不働態に基づいてコバルトが電気化学的に不働態化するかどうかを実験で確かめた。かれは, 種々の溶液, 種々の温度でアノード酸化を行ない, コバルトが多くの溶液, 特に酸性溶液では, どんな高電流を与えても不働態化を示さず, 水酸化カリウム溶液, 中性炭酸溶液, 重クロム酸溶液でのみ不働態化することを経験した。この二つの初期の研究で, コバルトが鉄, ニッケルに比べて非常に不働態化しにくいことが明らかにされた。Byers⁽¹²⁾はさらに実験を行ない, 酸性溶液(0.2N硫酸)でも10 A/dm²の電流で長時間分極してやると不働態化が起こることを報告した。以上は主に酸性溶液での結果であったが, 1922年Grube⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾は水酸化カリウム溶液中でのコバルトの定電流分極時の電位経時変化を検討し, その停滞電位より低電位領域でCo₃O₄, 高電位領域でCo₂O₃, 酸素発生域では低級酸化物中に固溶しているCoO₂が存在することを推定した。El Wakkad⁽²¹⁾も同様の測定を行なったが, それらの各々の電位停滞をCoO, Co₂O₃およびCoO₂の生成に対応するものと考えた。酸性溶液中での定電流分極曲線はGeorgi⁽²²⁾により測

定された。かれは、酸性溶液中でも $\text{pH} > 2$ 以上なら室温でも不働態化を示すが、種々のハロゲン塩溶液中では中性溶液中でも不働態化しないことを明らかにした。この後、定電位分極装置の開発までの間は、コバルトのアニード酸化に關しての研究はほとんどない。

一方、Göhrl⁽²³⁾等が、鉄の Flade 電位を酸化物間の平衡電位であることを発表して以来、各種金属の腐食挙動を熱力学的に計算される酸化物間の平衡電位と結びつけて推定することとが Pourbaix⁽²⁴⁾ を中心に推し進められた。コバルトに關して、かれらは、低電位領域では CoO から $\text{Co}(\text{OH})_2$ の生成があるが、酸性およびアルカリ溶液中では 2価イオンの激しい溶出のために不働態化せず、中性溶液中でのみ不働態することとを推定している。また、酸性およびアルカリ溶液中では Co_2O_3 および CoO_2 が生成するような高電位域でのみ不働態化を起すだろうと報告している。また、同様な計算が H. Göhrl⁽²⁵⁾ により行なわれ、コバルトの不働態皮膜組成として、 $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$, および $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$, および $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}/\text{Co}_2\text{O}_3$ の 3 つのものが熱力学的には可能であると推定されている。

1950年代の後半、鉄の活性溶液の機構⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾について、Bockris らが提出した“中間体機構”⁽²⁶⁾と Heusler⁽²⁷⁾らが提出した“触媒機構”⁽²⁸⁾の 2_つが報告され、この 2 つの機構についての論争が行なわれた。これに次いでコバルトの活性溶解も研究されるようになったが、ここでもまた 2 つの機構に従う 2 種類の結果が報告されている。Kravtsov⁽²⁹⁾ら, Murtazaev⁽³⁰⁾, および

Tikkanen⁽³¹⁾はTafelの傾きが $\left(\frac{2E}{2\log i}\right)_{\text{pH}} = 40\text{mV/decade}$, 電流のpHの依存性は $\left(\frac{d\log i}{d\text{pH}}\right)_E = 1$ という中間体機構に従う結果を, Heusler⁽³²⁾およびIofa⁽³³⁾らはTafelの傾きが27-29mV/decade, 電流のpH依存性が2という触媒機構に従う結果を報告している。しかし, Hiber⁽³⁴⁾は鉄の溶解機構を鉄の表面調製法と関係付けて調べ, 表面が活性な場合には触媒機構, より不活性な場合には中間体機構に従うとの結論を出した。この結果はコバルトにも適用できるものと考えられ, 2つの異なる結果が表面調整法の違いのためと推定される。

60年代に入ると, 定電位分極装置の開発に伴い, コバルトの定電位分極曲線が測定されるようになった。Myers⁽³⁵⁾⁽³⁷⁾はコバルト系合金の一連の研究を行ない, 純コバルトの硫酸溶液中の定電位分極曲線を測定した。またHeusler⁽³³⁾⁽³⁹⁾は種々のpHのリン酸塩溶液中での定電位分極結果を報告している。両者ともコバルトは低電位領域では不働態化せず, 酸素発生が始まり出すような高電位側でのみ不働態化することを報告し, 不働態化の原因として, Myersは吸着酸素を, Heuslerは CoO_2 の皮膜を挙げている。また, Epelboin⁽⁴¹⁾は, かれらの開発した独特の電位走査分極装置を用いて, 硫酸溶液中でのコバルトのアノード分極曲線を測定している。

さらにTikkanen⁽³¹⁾は, 溶液pH範囲を酸性からアルカリ性まで広げ, コバルトの分極曲線を電位走査法で測定した。かれらには分極曲線中の3つの電流ピークが各々 $\text{Co/C}_2\text{O}$ (or $\text{Co/C}_2(\text{OH})_2$), $\text{CoO/C}_2\text{O}_3$, および $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_3$ (or $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$)

に対応することを推定し，コバルトのアノード酸化挙動は鉄およびニッケルとは明らかに異なると報告している。

またEl Wakkadらの研究以来述べていたアルカリ溶液中のコバルトのアノード酸化挙動を定電位分極下でも測定されるようにな，⁽⁴²⁾ T. Cowlingらは水酸化ナトリウム溶液中ではコバルトの不働態保持電流が 10^{-7} A/cm²以下まで減少することを見出している。またBehlら⁽⁴³⁾およびJayaramanら⁽⁴⁴⁾は種々の濃度の水酸化カリウム溶液中の分極曲線を電位走査法で測定した。かれらは，低電位で生成した厚い $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜は順次 Co_3O_4 ， CoOOH に酸化されてゆくが，コバルトの不働態化は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相と金属の間に生成する CoO によりなされると推定している。またpHが高くなるとコバルトがコバルト酸イオン⁽⁴⁵⁾ (CoO_4^{2-} or HCoO^-)として溶出することをRing-Disk電極を用いて測定し，報告している。⁽⁴⁶⁾

以上の電気化学的測定結果より推定されている皮膜組成をまとめたのがTable 1-1にある。アルカリ溶液中では低電位側でGrube以外 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の生成を予測しており，高電位側には Co_2O_3 を推定している。ここで注目されることは酸素発生域で CoO_2 が生成するらしいとGrube，El Wakkadらの初期研究者たちが報告していることであるが，この CoO_2 なるものがはたして化学的に存在するものかどうか疑しい。事実，かれらの電気化学的測定以外の方法で確かめられた報告もなく，停滞電位だけから推定して， CoO_2 と予測するのは無理があるように思われる。最近では，更に光学的方法あるい

Table 1-1. Composition of anodic passivation film on cobalt presumed by previous papers.

	Potential region		
	less noble ←		→ more noble
<u>Alkaline solution</u>			(Oxygen evolution)
Grube et al. ¹⁹⁾	Co_3O_4	Co_2O_3	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO}_2$
El Wakkad et al. ²¹⁾	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Co_2O_3	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO}_2$
Cowling et al. ⁴²⁾	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2 / \text{Co}_3\text{O}_4$	
Behl et al. ⁴³⁾	$\text{CoO} / \text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{CoO} / \text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{CoO} / \text{CoOOH}$
<u>Acid solution</u>			
Myers et al. ³⁵⁾	active		adsorbed oxygen
Heusler ³⁸⁾	active		CoO_2
Epelboin ⁴¹⁾	active		passive*

* He did not report the film composition.

は放射線を用いた方法をアノード不働態皮膜に適用した報告もある。Bockrisら⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾は、エリプソメトリーと光の反射強度測定法を組み合わせ、コバルトの中性溶液中の不働態皮膜が $10 \sim 15 \text{ \AA}$ と極めて薄いものであることを報告している。またLeidheizer⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾はメスバウアー分光法によりコバルトの表面皮膜の組成を検討し、低電位側では溶解性の皮膜、高電位側ではるばるのコバルトからなる皮膜の存在を推定している。

1.4. コバルト酸化物およびコバルトの高温スケール

に関する従来の研究

アノード不働態皮膜がコバルトの酸化物、あるいは水酸化物よりなると考えられることより、コバルトの酸化物あるいは水酸化物に関する知識が必要である。また、コバルトを酸素ガス雰囲気下で温度を上げると、コバルト上に“スケール”と呼ばれる酸化物皮膜が生成する。このスケールは、気相と溶液相の違いこそあれ、アノード不働態皮膜と類似な酸化物皮膜であるので、このスケールに関する知識も必要である。本節で、コバルト酸化物に関する従来の研究をまとめておこう。

コバルトは酸素ガス雰囲気中では、 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で放物線成長則に従う皮膜の成長があり、その速度はニッケルに比べて25倍大きいことが知られている。⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾ 900°C 以上の高温スケールが酸化コバルト CoO の単一相⁽⁵²⁾となる領域では、放物線速度定数 K_p と $1/T$ ($^\circ\text{K}^{-1}$) の関係は直線となり、その成長機構として、 CoO 中のカチオン空孔を通じた拡散と考えられている。 CoO は酸素過剰型の P 型半導体の性質を示す非化学量論組成の化合物⁽⁵⁴⁾であり、その構造は NaCl 型であることが知られている。⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾ CoO の量論組成からのずれは同じ鉄族元素の NiO よりかはるかに大きく、また FeO より小さい。⁽⁵⁷⁾ また、 CoO 中の固相内拡散が主に過剰酸素の格子への組み入れにより生成するカチオン空孔を経由するカチオンの拡

数に支配されていると考えられ、電気伝導性あるいは k_p と酸素圧との関係より、 900°C 以上ではカチオン空孔が1価の荷電を持ち、⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾ていることが推定されている。 CoO 中のカチオン空孔を経由する拡散常数はたくさんの研究者により種々の方法で測定されている⁽⁶¹⁾が、 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲でKofstad⁽⁶²⁾は次の値を報告している。

$$D_{V_{\text{Co}}}^{\text{Co}} = 10^4 \exp(-32,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

900°C 以下の温度領域での k_p と $1/K(^{\circ}\text{K})$ の関係は、簡単な直線では表わせず、いささが複雑となる。この原因は 900°C 以下では、スケールが外層(気相側)として Co_3O_4 、内層(金属側)として CoO の二層構造を示すためである。⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾さらに 300°C 以下で Co_2O_3 の生成が信じられている。 Co_3O_4 と CoO の二層構造を示す温度域での各層の皮膜厚さはPaiddassi⁽⁶⁵⁾およびPhalnikar⁽⁶⁶⁾により測定されている。Paiddassiによると、二つの層の厚さの割り合いは、10時間以後で一定の定常割り合いになる結果が出されている。また、両者とも、 500°C から 600°C では皮膜厚さの半分以上は Co_3O_4 であるが、 600°C 以上では温度とともに Co_3O_4 の厚さの割り合いが減少し、 900°C で完全になくなることとを報告している。たとえば、Gulbran⁽⁵⁹⁾senは 700°C を境に k_p の温度依存性が異なることから、 700°C 以下では律速段階が Co_3O_4 中のカチオンと電子の拡散であるのに対して、 700°C 以上では律速段階が CoO 中のカチオンと電子の拡散に変化するためであるとして二層の厚さの割り合いの変化を説明した。また、Yurek⁽⁶⁶⁾らは、二層の界面

でのカチオンの分配を考慮に入れ、多層皮膜内のある層の成長に対する放物線速度定数 k_p は、その層が単独で金属上に存在する場合の k_p とは異なることを明らかにした。また、そのカチオンの分配を支配する因子は、各層が単独である時の k_p を含む複雑な式で表わされることを示した。しかし、 Co_3O_4 がコバルト金属上に単独で存在することはないので k_p が求められず、この理論を確かめることはできないようである。外層に生成する Co_3O_4 は、その電子伝導性が Fe_3O_4 に比べてはるかに小さいこと⁽⁵⁷⁾ より、一般には室温では正スネル型として信じられている。また配位子場理論から予想されるカチオンに配位する酸素イオン分布から、正スネル型の方が安定と考えられる⁽⁵⁸⁾。しかし、同一金属の価、3価イオンからなるスネル型酸化物の場合、電子の移動により容易にカチオンの荷電を変化できると考えられるので、 Co_3O_4 が正であるいは逆スネルどちらでもあまり変わりはないと思われる。

割り合い低い低い温度で存在する Co_2O_3 は、従来水を含む形のみ安定であると報告されてい^(59,60)る。そのため、溶液の沈黙物から生成された $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ あるいは CoOOH を加熱しても、無水の Co_2O_3 にはなら^(61,62)ず、水と一緒に酸素も抜けて Co_3O_4 になってしまう。事実、Gulbrandsen は 200℃ でコバルトを酸化し、表面に生成した皮膜の電子回折をと⁽⁵⁹⁾っても CoO と Co_3O_4 のパターンしか得られないことを示した。しかし、Natta ら⁽⁶²⁾は六方晶の無水の Co_2O_3 ($a=4.64\text{\AA}$, $c/a=1.24$) が存在すること

を報告してゐる。また Le Blank⁽⁷³⁾ は Co_3O_4 が O_2 を吸収し、 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot n\text{O}_2$ の化合物を作り、之らに吸収酸素量が酸素圧に依存して大きくなることを報告した。 Co_3O_4 に吸収された O_2 が格子に組み込まれるとしたら、Schmalzried⁽⁷⁴⁾ が鉄のスピネル型酸化物 Fe_3O_4 の欠陥についての研究で報告してゐる $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 遷移と同様な観察が Co_3O_4 に関しても行なうことができる。最近、ホ内ら⁽⁷⁵⁾ はツバルトの高温酸化の実験より、六方晶の Co_2O_3 が必ずしも線回析では Co_3O_4 と区別できない Co_2O_3 (立方晶) の存在を報告してゐる。

1.5. コバルトのアノード酸化に関する従来の研究の問題点、 と本論文の概要

第1.3.節でコバルトのアノード酸化に関する従来の研究の報告をした。ここで、コバルトのアノード酸化に関するいくつかの不明な点について述べておこう。従来の研究例より、まず最初に気が付くことは、アルカリ溶液中と酸性溶液中とのアノード酸化の結果が極端に異なることである。Fig. 1-1はCowling⁽⁴²⁾により測定された1N水酸化ナトリウム溶液中のコバルトの定電位アノード分極曲線である。図より、コバルトはアルカリ溶液中では容易に不働態化することがわかる。Cowlingらは長時間の定電位分極でアノード電流が 10^{-7}A/cm^2 以下まで減少することを報告している。一方、Fig. 1-2に示す、1N硫酸溶液中のCrow⁽³⁵⁾の結果によると、コバルトは酸性溶液中ではほとんど不働態化を示さない。この酸性とアルカリ性溶液との極端なアノード挙動の相違については何れも考察を加えていないが、同じコバルトのアノード酸化挙動であるのだから、両者の結果を結びつけて解明する必要がある。

次の問題点として皮膜厚さの測定あるいは推定が今までに全くなされていないことである。これは従来の研究が電位-電流曲線、つまり分極曲線にのみ着目しているためである。現在、鉄、ニッケル^{(77)~(79)}およびクロム⁽⁸⁰⁾の不働態皮膜が中性および酸性溶液中では非常に薄く $100\text{\AA}$ 以下であることが

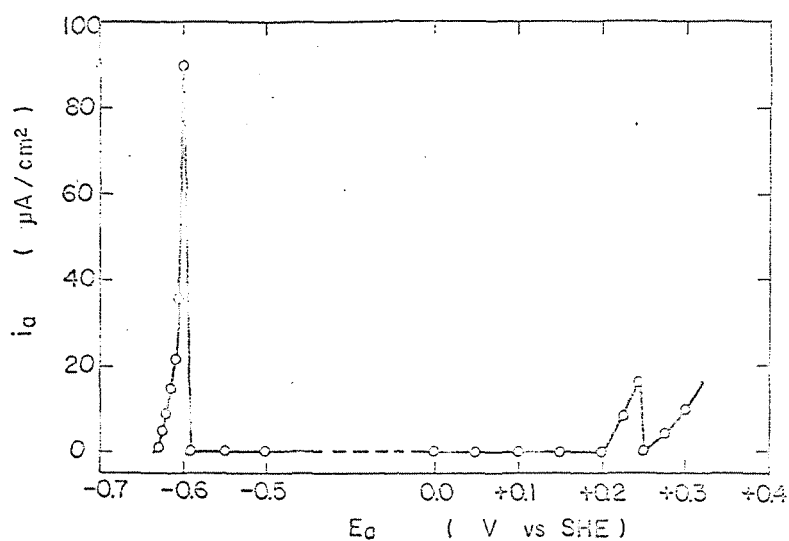


Fig. 1-1. Potentiostatic anodic polarization curve for cobalt in 1 N NaOH saturated with nitrogen⁴²⁾.

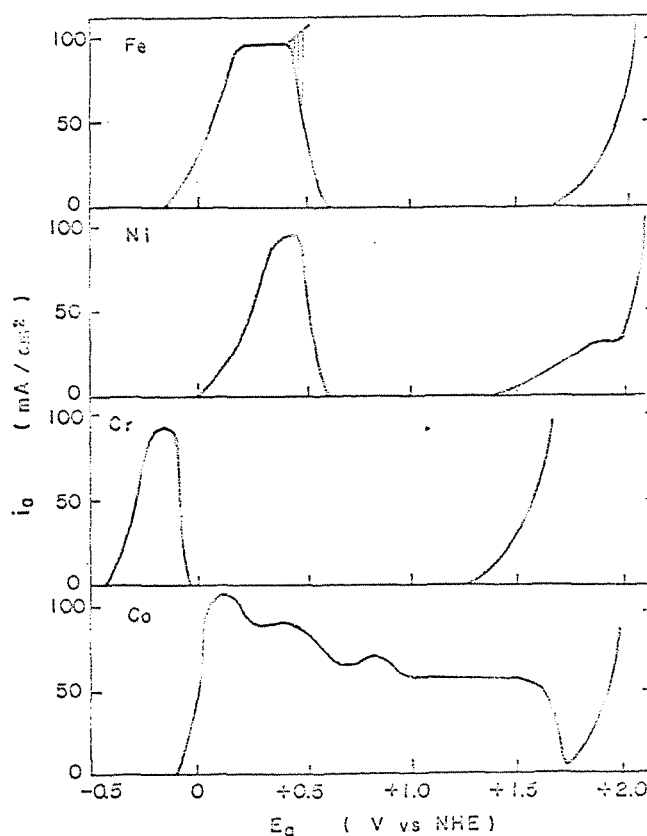


Fig. 1-2. Potentiostatic anodic polarization curve for various metals in 1N sulfuric acid solution. Data was referred to Franck⁸²⁾ for Fe, to Sato⁸³⁾ for Ni, to Kolotyrkin⁸⁴⁾ for Cr, and to Crow et al.³⁵⁾ for Co.

知られているがコバルトに対する同様な測定結果は報告されてはいない。

3 番目として、皮膜の層構造が挙げられる。Göhrtz⁽⁸²⁾は熱力学データよりコバルト表面不動態皮膜が多層構造を持つ可能性のあることを指摘しているし、また、乾食の場合には広い温度領域で二相構造をとることも知られている。事象、アルカリ溶液中でアノード定電流分極した時にいくつかの電位停滞が認められることや、電位走査法でアノード分極した時に酸化物間の平衡電位近傍で電流ピークが現われることが観察されており、皮膜組成が電位により変化していることがわかる。しかし、 $100\text{\AA}$ 以下の非常に薄いと予想されるアノード不動態皮膜において、熱力学的に予見される多層構造が成立するかどうかは疑問である。もし多層構造を示す場合にはどのような過電圧分布を示すのかという点にもさらに興味が持たれる。

以上、コバルトのアノード酸化に関する問題点を指摘したが、さらに鉄、ニッケルおよびコバルトの二つの鉄族元素の不動態皮膜を結び付ける要因を求めることまで着目した問題は広げてみたい。Fig. 1-2 は Frank⁽⁸²⁾らの測定による鉄、クロム⁽⁸⁴⁾、ニッケル⁽⁸²⁾および Crow⁽³⁵⁾らの測定によるコバルトの分極曲線である。図に示すように、各金属の分極曲線は各々特長があるが、これらの差異を生む原因⁽⁸⁰⁾について未だ明らかではない。しかし、鉄⁽⁷⁸⁾、ニッケルの不動態皮膜の構造がかなり明らかにされてきたので、これにコバルトの

皮膜構造が測定されれば、各金属間のアノード挙動の差も、かなり明らかにされると思われる。

以上に述べた観点より、著者はコバルトのアノード酸化挙動と生成不働態皮膜を電気化学、化学分析、および光学的手法を用いて研究した。本論文は次のような構成となっている。第1章では、金属不働態の工学的意義、およびコバルトのアノード酸化挙動の従来の研究について報告する。第2章では、コバルトのアノード酸化に関する基礎的な知見を得るために、今までに測定されていない中性溶液中での電気化学的測定を行ない、コバルトのアノード分極挙動および生成不働態皮膜の組成と厚さを検討する。第3章では、第2章の結果に加えて、エソプソメーターを用いて中性溶液中のアノード不働態皮膜の厚さおよび層構造を推定し、さらには二層皮膜内の過電圧分布と皮膜成長性を定性的に議論する。第4章では、アルカリ溶液中での生成不働態皮膜の厚さおよび組成と電位の関係を推定する。第5章では、リン酸酸性溶液中のコバルトのアノード分極曲線およびアノード不働態皮膜の厚さを報告し、さらにはこの溶液中でのFlade電位を測定した結果を考察する。第6章では、2章から5章までの結果に基づき、コバルトのアノード酸化挙動および生成不働態皮膜とpHの関係をまとめる。第7章では、鉄、コバルトおよびニッケルの鉄族金属の不働態皮膜の類似性と差異について考察する。

REFERENCES

- 1) H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", J. Wiley and Sons Inc., New York, (1962).
- 2) W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Ed.", Prentice-Hall Inc., New York (1953).
- 3) C. F. Wenzel, Lehre vander Verwandschaft der Körper, 108, Dresden (1782).
- 4) C. Schönbein, Annalen der Physik. u. Chem., 37, 590 (1836).
- 5) W. Hittorf, Z. phys. Chem., 34, 385 (1900).
- 6) H. C. Byers, J. Amer. Chem. Soc., 30, 1718 (1908).
- 7) V. V. Andreeva, Corrosion, 20, 35 (1964).
- 8) K. F. Bonhoeffer, Z. Metallkunde, 44, 77 (1953); Angew. Chem., 67, 1 (1955).
- 9) M. Faraday, Phil. Mag., 9, 122 (1836).
- 10) M. Faraday, ibid., 10, 172 (1837).
- 11) W. Hittorf, Z. phys. Chem., 25, 729 (1898); 30, 481 (1899).
- 12) G. Tammann, A. Anorg. Chem., 169, 151 (1928); 127, 257 (1923).
- 13) H. Freundlich, G. Patscheke and H. Zocher, Z. phys. Chem., 128, 321 (1927).
- 14) L. Tronstad and C. W. Borgmann, Trans. Faraday Soc., 30, 349 (1934).
- 15) U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1024 (1927).

- 16) Hollis, Trans. Camb. Phil. Soc., 12, 462 (1904).
- 17) H. G. Byers, J. Amer. Chem. Soc., 30, 1718 (1908).
- 18) H. G. Byers and C. W. Thing, *ibid.*, 41, 1902 (1919).
- 19) Von G. Grube and O. Feucht, Z. Elektrochem., 28, 568 (1922).
- 20) Von G. Grube, *ibid.*, 33, 389 (1927).
- 21) S. E. S. El-Wakkad and A. Hickling, Trans. Faraday Soc., 46, 1820 (1950).
- 22) Von G. Georgi, Z. Elektrochem., 39, 209 (1933).
- 23) H. Göhr and E. Lange, Z. Elektrochem., 50, 814 (1952).
- 24) E. Deltombe and M. Pourbaix, "Proc. 6th Meeting CITCE", Butterworths, London, 153 (1955); M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, 322 (1966).
- 25) H. Göhr, Electrochim. Acta, 11, 827 (1966).
- 26) J. O'M. Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry, No.3", Butterworths, New York, 271 (1964).
- 27) E. J. Kelly, J. Electrochem. Soc., 112, 124 (1965).
- 28) K. E. Heusler, Z. Elektrochem., 62, 582 (1958).
- 29) V. J. Kravstsov and O. G. Lokshtanova, Russian J. Phys. Chem., 36, 1281 (1962).
- 30) A. Murtazaev, Chem. Abstr., 48, ref. 316g (1954).
- 31) M. H. Tikkanen and T. Tuominen, "Proc. 3rd Intern. Cong. of Metallic Corr., Vol. I.", Ed. by M. Kolotyrkin, MIR, Moscow, 489 (1969).
- 32) K. E. Heusler, Z. Elektrochem., 66, 177 (1962).

- 33) Z. A. Iofa and Wei Pao-Ming, Russian J. Phys. Chem., 36, 1395 (1962).
- 34) F. Hibert, Y. Miyoshi, G. Eichkorn and W. J. Lorez, J. Electrochem. Soc., 118, 1919 (1971).
- 35) W. B. Crow and J. R. Myers, "Proc. 3rd Intern. Cong. Metallic Corr., Vol. I.", Ed. by M. Kolotyrkin, MIR, Moscow, 501 (1969).
- 36) G. T. Seaman, J. R. Myers and R. X. Saxer, Electrochim. Acta, 12, 835 (1967).
- 37) M. M. Mottern and J. R. Myers, Corrosion, 24, 197 (1968).
- 38) K. E. Heusler, Ber. Bunsengesel. phys. Chem., 71, 620 (1967).
- 39) K. E. Heusler, Corr. Sci., 6, 183 (1965).
- 40) H. Göhr and H. Krüger, Electrochim. Acta, 11, 835 (1966).
- 41) I. Epelboin, C. Gabrielli and Ph. Morel, *ibid.*, 18, 509 (1973).
- 42) R. D. Cowling and A. C. Riddiford, *ibid.*, 14, 981 (1969).
- 43) W. K. Behl and J. E. Toni, Electroanal. Chem. and Interface Electrochem., 31, 63 (1971).
- 44) T. R. Jayaraman, V. K. Venkatesan and H. V. K. Udupa, Electrochim. Acta, 20, 209 (1975).
- 45) K. H. Gayer and A. B. Garret, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3921 (1950).
- 46) W. Paik and J. O'M. Bockris, Surface Sci., 28, 61 (1971).
- 47) R. C. O'Handley, *ibid.*, 46, 24 (1974).
- 48) H. Leidheiser, Jr., G. W. Simmons and E. Kellerman, J. Electrochem. Soc., 120, 1516 (1973).

- 49) G. W. Simmons and H. Leidheizer, Jr., "Extended Abstracts of Short Presentations for the Japan-USA Seminar on Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys" Honolulu, Hawaii, USA (1975).
- 50) E. A. Gulburansen and K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 98, 241 (1951).
- 51) C. R. Johns and W. M. Baldwin, Jr., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 185, 720 (1949).
- 52) C. A. Phalnikar, E. B. Evans and W. M. Baldwin, Jr., J. Phys. Chem. Solids, 36, 269 (1975).
- 53) W. J. Moore and J. E. Lee, J. Chem. Phys., 19, 255 (1951).
- 54) B. Fisher and D. S. Tannhauser, J. Electrochem. Soc., 111, 1194 (1964).
- 55) M. S. Farag, I. F. Hewaidy, N. A. A. Kader and A. M. El-Shaabiny, Z. phys. Chem., Leipzig, 246, 324 (1971).
- 56) E. A. Gulbransen, Rev. Metal., 45, 181, 287 (1948).
- 57) G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess and D. P. Whittle, Werk. u. Korr., 21, 901 (1970).
- 58) E. Fryt, S. Mrowec and T. Walec, Oxid. Metals, 7, 117 (1973).
- 59) R. F. Carter and F. D. Richardson, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 200, 1244 (1954).
- 60) J. M. Wimmer, R. N. Blumenthal and I. Bransky, J. Phys. Chem. Solids, 36, 269 (1975).
- 61) S. Mrowic, T. Walec and T. Werber, Corr. Sci., 6, 287 (1966).

- 62) P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley Interscience, New York, 238 (1972).
- 63) G. C. Wood, I. G. Wright and J. M. Measor, *Corr. Sci.*, 5, 645 (1965).
- 64) B. Chattopadhyay and J. C. Measor, *Nature*, 220, 1319 (1968).
- 65) J. Paidassi, M. G. Vallee and P. Pepin, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 789 (1965).
- 66) G. J. Yurek, J. P. Hirth and R. A. Rapp, *Oxid. Metals*, 8, 265 (1974).
- 67) C. Wagner and E. Koch, *Z. phys. Chem.*, B, 32, 439 (1936).
- 68) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学 I (共立全書 16)", 共立出版, 146, 259 (1964)
- 69) L. Orgel, "An Introduction to Transition-Metal Chemistry Ligand-Field Theory, 2nd Ed.", J. Wiley and Sons Inc., New York, 72 (1967).
- 70) G. F. Huttig and R. Kassler, *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, 184, 279 (1929).
- 71) J. J. Richardson and I. W. Verson, *J. Phys. Chem.*, 62, 1153 (1958).
- 72) G. Natta and M. Strada, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 419 (1928).
- 73) M. Le Blanc and E. Möbius, *Z. phys. Chem.*, 142, 151 (1929).
- 74) H. Schmalzried, *Z. phys. Chem. NF.*, 31, 184 (1962).

- 75) H. Schmalzried and J. Tretjakow, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 180 (1966).
- 76) 木内清、橋本功二、下平三郎、18回腐食防食討論会講演要旨集、札幌市、275 (1971).
- 77) N. Sato and K. Kudo, Electrochim. Acta, 16, 447 (1971).
- 78) 野田哲二、工藤清勝、佐藤敬男、日本金属学会誌、37, 1088 (1973).
- 79) K. J. Vetter and F. Gorn, Z. phys. Chem. NF., 86, 13 (1973).
- 80) N. Sato and K. Kudo, Electrochim. Acta, 19, 461 (1974).
- 81) 工藤清勝、佐藤敬男、防食技術、21, 24 (1972).
- 82) U. F. Frank, Werk. u. Korrr., 8, 504 (1958).
- 83) 佐藤敬男、学位論文、北海道大学 (1961).
- 84) Y. M. Kolotyrkin, Z. Elektrochem., 62, 664 (1958).

第2章 中性溶液中におけるコバルトの アノード酸化

2.1, はじめに

従来のコバルトアノード酸化皮膜の研究は、酸性および強アルカリ性の溶液が主に研究されている。このような酸性および強アルカリ溶液のもとでは、コバルトの腐食反応が、大きすぎるため、本研究の目的である不働態皮膜に注目した測定を詳細に、行なうことは難かしい。この10年程の間に、鉄およびニッケルの不働態化挙動が、非常に明らかになってきた原因の1つとして、中性溶液中の研究⁽¹⁾⁽²⁾が上げられる。というのは、中性溶液中での不働態皮膜が、酸性のそれに比べて非常にコントロールしやすく、また電解を切断後、長時間、不働態化状態に保っておくことが、できるためである。また、アルカリ溶液中では、沈殿皮膜のために非常に皮膜が厚くなり⁽³⁾⁽⁴⁾（目に認められる程）、従来考えられている金属の不働態化状態『目に見た限りにおいては、活性化状態とは異ならず金属光沢を示す』とは異なる挙動である。

コバルトの不働態皮膜の研究が、鉄、ニッケルなどに比べて非常に遅れている原因の1つとして、中性溶液中の研究例が非常に少ないことを上げることができ、このpH領

域での研究を行なう必要がある。コバルトの中性溶液中でのアノード酸化挙動に関する研究として、Bockrisらの、エリフソメトリーによる研究⁽⁵⁾、Leidheiserらのメスバウワー分光による研究⁽⁶⁾を上げることが出来るが、両者とも主に測定装置の開発が主であり、コバルトの不働態皮膜を充分には解明していない。

本章では、コバルトの不働態化現象を明らかにする目的で、その基礎的知見を得るために中性ホウ酸ホウ砂溶液中でのコバルトの定電位のアノード挙動を調べ、不働態皮膜の溶解性の電位と溶液pHによる、変化、皮膜の電気化学的厚さ、および皮膜の還元挙動について報告する。さらに皮膜の還元時のコバルト2価イオン溶出量の測定により、皮膜組成の電位による変化も検討する。

2.2, 実験方法

2.2.1, 溶液の調製

電解用溶液としては、市販特級試薬と再蒸留水とから調整した、 0.30 mol/l ホウ酸水溶液と、 0.075 mol/l ホウ砂水溶液の混合液を用いた。溶液の pH は、混合比を変えることによつて、 $\text{pH} = 6.48, 7.40, 8.42, 9.28$ になるように調整した。また、 0.075 mol/l ホウ砂水溶液 ($\text{pH} 9.28$) に固形水酸化ナトリウムを加え、 $\text{pH} 10.00, 11.00$ に調整した溶液も使用した。ホウ酸塩溶液ではホウ酸イオンが 2 量体、3 量体を作ることが知られており、イオン強度を一定にすることが難しいので、これらの溶液中では、ホウ素原子濃度が 0.3 g-atm/l と一定になるように調整した。ここで、溶液中に存在するホウ酸イオン BO_4^{3-} が 4 量体イオン $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の形でのみ存在すると仮定すると、この混合液を $0.15N$ ホウ酸塩溶液と呼ぶことができるので、以後、この名称を用いる。

なお、これらの電解液を実験に使用する際は、市販高純度窒素ガスより、Fieser 溶液および還元銅カラムを通して精製した紙窒素ガスを溶液貯め中で 20 時間以上通気してから用いた。

2.2.2, 試料の調製.

コバルト電極試料には、Johnson-Matthey 社製の純度 99.99% の丸棒 (JMC spectrographically standardised cobalt rod) より圧延して作った、厚さが 0.6-1.2 mm のコバルト板を用いた。このコバルト試料の不純物割合は Fe; 4 ppm, Si; 3 ppm, Sn, Ag, Al, Mg; 各々 1 ppm, C, Cu; 各々 1 ppm 以下である。このコバルト板より柄つきの表面積 5, 10 cm² の大きさに切り出し、ヤスリで整形後、エミリー紙で 0/10 番まで研磨した。さらに、メタノール、ベンゼンで脱脂後、hcp と fcc の変態温度 (410°C) 以下の 390°C で 100 時間真空焼鈍した。焼鈍後、柄の部分にステンレス線を実溶接して、これをリード線とした。さらにリード線部分を、ガラス管に挿入し、密ロウにより固定した。

このようにして作ったコバルト電極は、デシケーター中に保存し、実験には、電解研磨を施してから用いた。

なお、コバルトの圧延は、金属材料技術研究所 (東京) に依頼した。

2.2.3, 電解研磨

金属上に生成するアノード不働態皮膜の研究において、金属表面がなるべく平滑であることが望まれ、金属の平滑面を得る方法の1つとして電解研磨法がある。

本実験で用いた電解研磨法は、鉄、ニッケル、アルミニウム

などの研磨に利用されている酢酸-過塩素系溶液 (Jacquet 液) を用いる方法がある。電解液は市販特級氷酢酸と 60% 過塩素酸の混合液で容量比が 1:5 のものを用いた。研磨温度は 3-5°C で、溶液を攪拌されながら約 0.45 A/cm^2 の電流密度でアノード溶解させた。研磨時間は約 5 秒で、これを 3 回以上行なうことにより平滑面を得た。

コバルトの電解研磨法としては、W.C. Elmore の正リン酸溶液による方法⁽⁷⁾、B.W. Mott らの塩酸-エタノール系溶液による方法⁽⁸⁾の 2 つが報告されている。しかし Elmore の方法では、田島⁽⁹⁾が指摘しているように、コバルトの平滑面は得られなかった。また Mott の方法では、研磨中にコバルト表面に青色の沈殿 ($\alpha\text{-Co(OH)}_2$ とと思われる) が生成するため、それ以後のアノード不動態皮膜の測定には不適当であると思われる。Jacquet 液を用いて、コバルトを電解研磨する方法は報告されていないが、他の 2 つの研磨法よりは、はるかに良い平滑面が得られた。

2.2.4. 電解セル

Fig. 2-1 に電解セル、およびそれに付属する溶液貯めの配列を示す。電解セルは、内容積 約 50 cc のパイレックスガラス製である。セル内部には、表面積 約 5 cm^2 の白金対極がガラスフィルターを隔てて取り付けられている。また電解セルは 4 個の 2 L 容量の溶液貯めとコックを介して連絡されており、セル内を窒素雰囲気を保ったまま電解液を

交換することが出来る。実験温度はセルの外套に恒温水を循環させ $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。電位照合電極には飽和銀電極 (SCE) を用いた。なお、本実験の結果は、標準水素電極 (SHE) 照合に換算してある。

$$E(\text{V vs SHE}) = E'(\text{V vs SCE}) + 0.245 \quad (2-1)$$

2.2.5. 測定装置のブロックダイアグラム

Fig. 2-2 に、電気化学的測定を行うためにブロックダイアグラムを示す。測定回路は、定電位電解装置、定電流電解装置、および2台のペン書き記録計からなる。定電位電解装置には日亜計器製 HP-E 型ポテンショ スタット、定電流電解装置には電池 (90V) と抵抗よりなる回路、電流および電位の測定には、日立製作所製 QPD-73 型 2ペン卓上記録計と、日立製作所製 VKP-21H 型 (応答速度 $250 \text{ mV}/0.25 \text{ sec}$) を用いた。

2.2.6. Co(II) イオン溶出量の定量

本実験では、電解実験中に溶出するコバルト 2価イオン溶出量をニトロソ R 塩法を用いて比色定量した。コバルトは水溶液の中では、2価イオンおよび3価イオンとして存在する。しかし、3価イオンは安定化するためのキレート剤がない時には、直ちに H_2O を酸化して、2価イオンに還元されることが報告されている^{(10)~(14)} ことより、溶出したコバルトがすべて2価の状態になると考えられる。

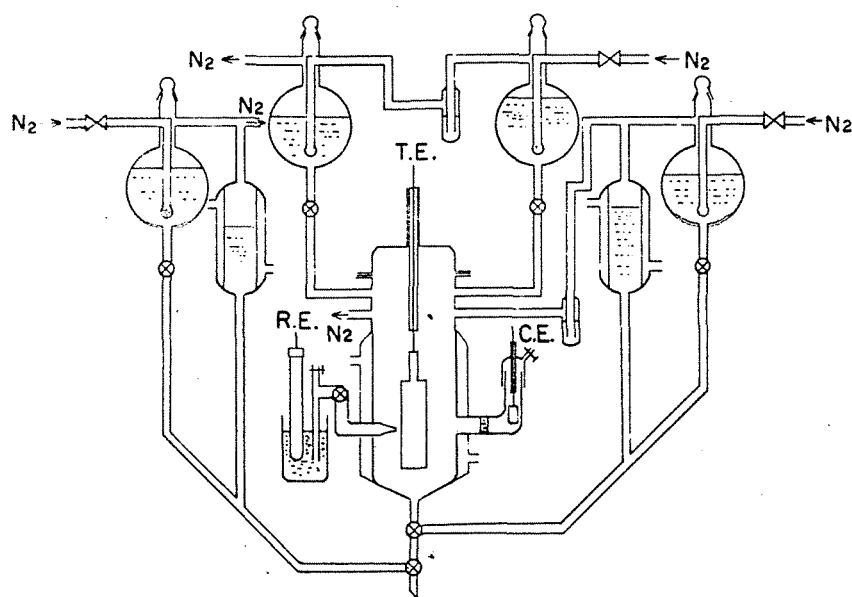


Fig. 2-1. Electrolytic cell for electrochemical measurement. R. E., C. E., and T. E. represent the reference electrode, counter electrode and test electrode respectively.

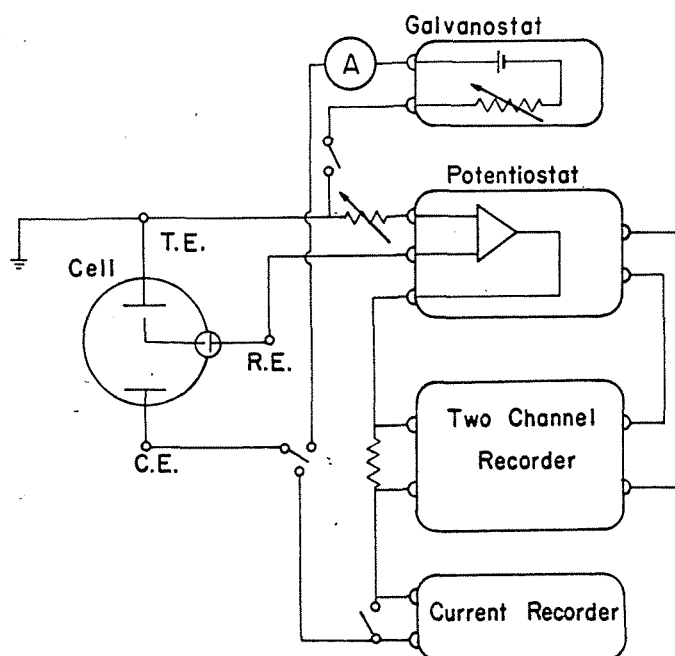


Fig. 2-2. Electric wiring diagram for electrochemical measurement.

以下にその操作法を示す⁽¹⁵⁾。

試料液, 約 50 ml を 100 ml ビーカーに取り, 0.02 wt % ニトロソ R 塩水溶液 5 ml と酢酸イオン濃度が 3.5 mol/l となるように調製した酢酸-酢酸ナトリウム混合液を 20 ml 加える (ここで, 酢酸塩溶液を加えた後に pH が 5-5.5 になるように, 酢酸と酢酸ナトリウム溶液の混合比を変化させなければならぬ)。この後, かスバーナーで加熱し, 約 1 分間沸騰させた後, 市販特級硝酸 10 ml を加え, 再び 1 分間沸騰させる。この液を室温まで冷却した後メスフラスコで 100 ml にする。この着色されたコバルト錯体は, 最低 10 時間は安定である。

このようにして作られたコバルトのニトロソ R 塩錯体は日立製作所製 EPU-2 型分光光度計で, 100 mm セルを用いて, 500 mμ の波長で測定した。コバルトのニトロソ R 塩錯体の最大吸収は 450 mμ であるが, この波長では未反応ニトロソ R 塩の吸収が大きく, 本実験で測定するような微量の時には大きな誤差となるため本実験では, 未反応ニトロソ R 塩による吸収が少ない 500 mμ の波長を用いた。通常コバルトの定量には 1 wt % のニトロソ R 塩水溶液を用いるが, 本実験で 0.02 wt % と非常に薄いニトロソ R 塩水溶液を用いたのも, ブランクの吸収を小さくするためである。この測定法により, 0.02 ppml のコバルト量の測定まで可能であった。

2.2.7. 実験の手順

電解研磨後のコバルト電極試料は、水溶液-ガス界面での腐食をさけるために、エポキシ系樹脂、スーパーセメンタインで柄の部分被い、約半日デシケーター中で放置してから実験に用いた。放置後、試料を電解セルに取り付け、まず pH 8.42 のホウ酸塩溶液中でカソード還元 ($i_c = 10 \mu A/cm^2$) して、電解研磨後に生成する酸化物皮膜を除去した。この面を実験の出発基準面(後述)とし、ただちに所定の溶液に交換後、種々の電位において1時間アノード酸化を行ない、この酸化時の電流変化、および溶出コバルト量を測定した。アノード酸化後、再び溶液を交換し、定電流カソード還元を行ない、電位変化および溶出コバルト量を測定した。

2.3. 結果

2.3.1. 前処理条件

電気化学的測定により、不働態皮膜の厚さを問題にする場合には、基準表面が完全に清浄であることが望ましく、測定を始める前に試料の基準表面を決定する必要がある。Fig. 2-3 は電解研磨面から出発し、 $\text{pH } 8.42$ の $0.15N$ ホウ酸溶液中で定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) と定電流酸化 ($i_a = 22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を繰り返した時の電位変化を電気量の関数として示したものである。電解研磨後の還元曲線 (C_1) と、アノード酸化後の還元曲線 (C_2) を比較すると、 C_2 の方には、初期の約 1 mC の、電位が直線的に変化する電位停滞および、それ以後の 0.55 V での停滞の 2 つが存在し、アノード酸化皮膜の還元に対応する。一方 C_1 の電解研磨後の表面の還元曲線には、顕著な停滞はない。しかし、両者とも最終的には -0.62 V の停常値になり、還元により同じ表面状態が得られる。また、アノード酸化曲線 (A_1 および A_2) を比較すると、1 回目と 2 回目の曲線は、ほぼ同じである。 A_2 の方が、不働態化するのに、 A_1 よりは若干多い電気量を必要とするが、これは、 0.2 V 付近の活性溶解に対応する停滞を通る度に、表面粗度が増すためであろう。

次に、電解研磨面から出発し、 $\text{pH } 8.42$ のホウ酸塩溶液中での定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 30 分間) と $\text{pH } 10.0$ の弱アルカリ性ホウ砂溶液中での定電位酸化 ($E_a = 0.75 \text{ V vs SHE}$)

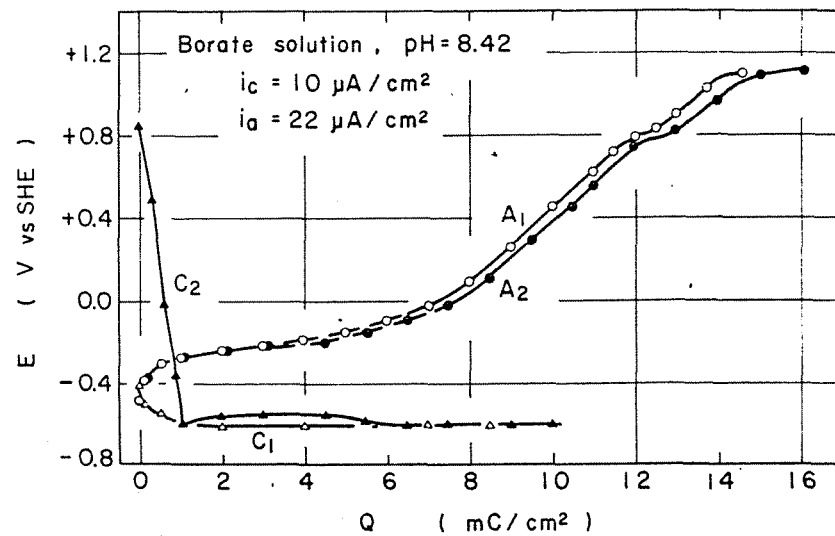


Fig. 2-3. Change in potential with charge passed Q during galvanostatic cathodic reduction and anodic oxidation of cobalt in borate-buffer solution of pH 8.42. C_1 : galvanostatic reduction of electropolished surface at $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, A_1 : oxidation of reduced surface at $i_a = 22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following C_1 , C_2 : reduction at $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following A_1 , A_2 : oxidation at $i_a = 22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following C_2 .

を4回繰り返した際のアノード通電電気量は 5.65 ± 0.15 mC/cm^2 と実験誤差内で一致した。この結果は、1回目より4回目までの出発面が同じであることを示している。

以上の結果より、コバルト電極上の表面酸化物は $\text{pH} 2.42$ の溶液中で定電流還元することにより完全に除去でき、コバルト金属の清浄面が得られるものと考えた。そこで、本実験では、電解研磨面を上条件 ($\text{pH} 2.42$ の 0.15N ホウ酸塩溶液中で $10\mu\text{A/cm}^2$ で20分間定電流還元) で得られる面を基準表面に取った。

2.3.2. アノード酸化挙動

(A) 電流-時間変化

上の述べた基準表面から出発し、種々の一定電位で1時間アノード酸化を行なった時の電流-時間曲線の例を Fig. 2-4, Fig. 2-5 に示す。Fig. 2-4 は、活性態域および1次不働態域(後述)の例、Fig. 2-5 は2次不働態域(後述)の例である。活性態域では、約10分で、1次不働態域は、約45分で定常電流値となるが、2次不働態域では電流は時間と共に減少し、1時間でも定常電流には到らない。

(B) アノード分極曲線

上述の基準表面から出発し、種々の pH 値のホウ酸ホウ砂溶液中で、コバルトを1時間定電位酸化した時の最終電流値を電位に対してプロットしたアノード分極曲線を Fig. 2-6 に

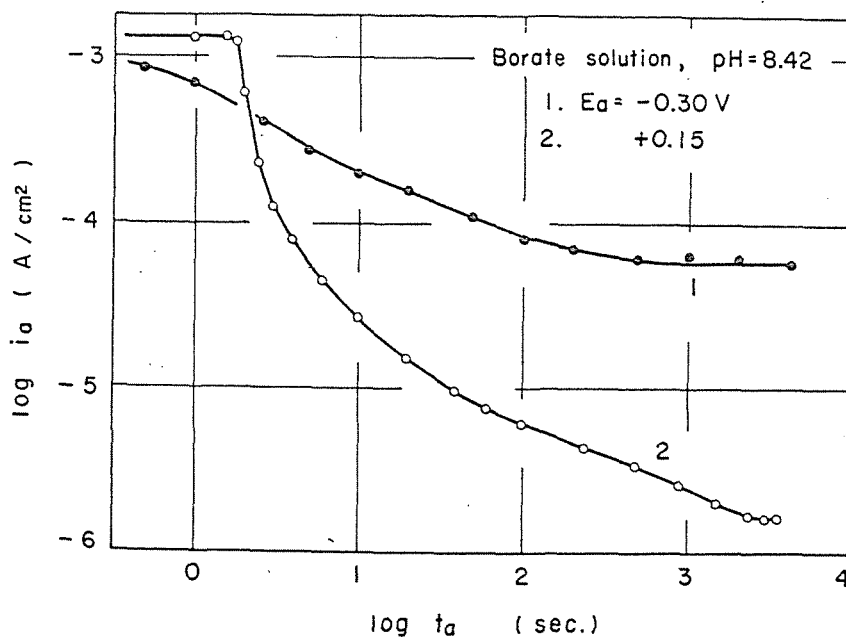


Fig. 2-4. Change of anodic current i_a with time during potentiostatic oxidation in the active-dissolution region ($E_a = -0.30\text{V}$), and in the primary-passive region ($E_a = +0.15\text{V}$) in borate buffer solution of pH 8.42.

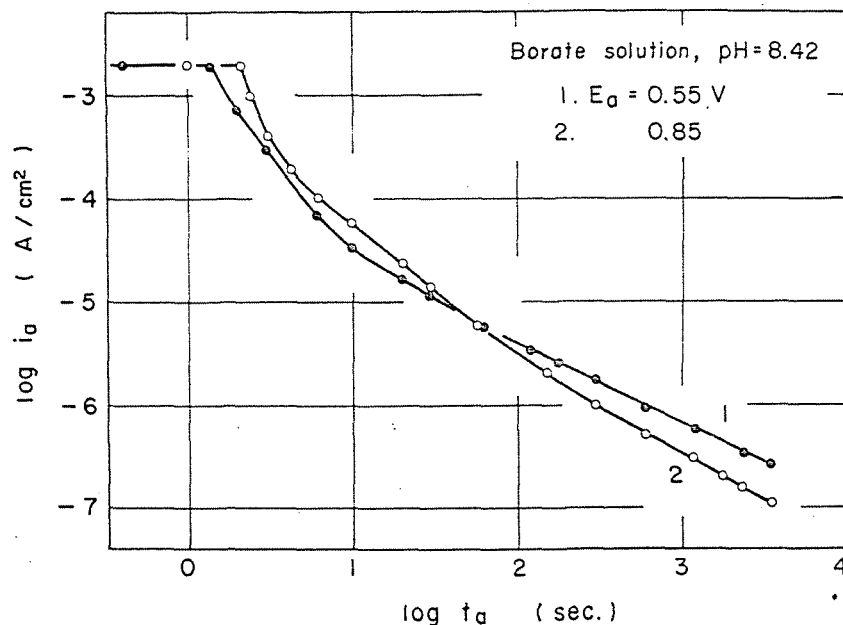


Fig. 2-5. Change of anodic current i_a with time during potentiostatic oxidation in the secondary-passive region in borate-buffer solution of pH 8.42.

示す。図より、中性溶液中でのコバルトのアノード分極曲線には、低電位側より、活性態域、2つの不働態域および酸素発生域の4つの電位領域が存在することがわかる。

定電位分極曲線において、2つの不働態域が認められるのは、コバルトに特徴的なことと思われるが、以前には、比較しうる測定結果が報告されていない。ここで、この2つの不働態域を各々、1次不働態域（低電位側）、2次不働態域（高電位側）と呼ぶことにする。1次不働態域の高電位領域では電位とともに電流が増加し、過不働態溶解（1次過不働態）が起こる。ここで、活性態域より1次不働態域へ、1次過不働態域より、2次不働態域へ、および、2次不働態域から、酸素発生領域へ移行する電位が pH が小さくなる程、高い電位になることがわかる。

Fig. 2-7は、種々の溶液 pH における分極曲線を同一 pH において比較する目的で pH 0 の溶液に基準化した電位 $E_{pH=0}$ に対し、Fig. 2-5 の結果を再プロットしたものである。

$$E_{pH=0} = E_a + 0.058 \text{ pH} \quad (\text{V vs SHE}) \quad (2-2)$$

Fig. 2-7 より、2次不働態化電位 ($E_{p,2}$) と酸素発生電位 (E_{O_2}) が一定電位（一定過電圧）であることがわかる。

$$E_{p,2} = 0.86 \text{ V} \quad (\text{V}_{pH=0} \text{ vs SHE})$$

$$E_{O_2} = 1.44 \text{ V} \quad (\text{V}_{pH=0} \text{ vs SHE})$$

一方、1次不働態化電位 ($E_{p,1}$) は、pH が低くなると、pH 補正分より高い電位が移行するため、1次不働態域は、pH

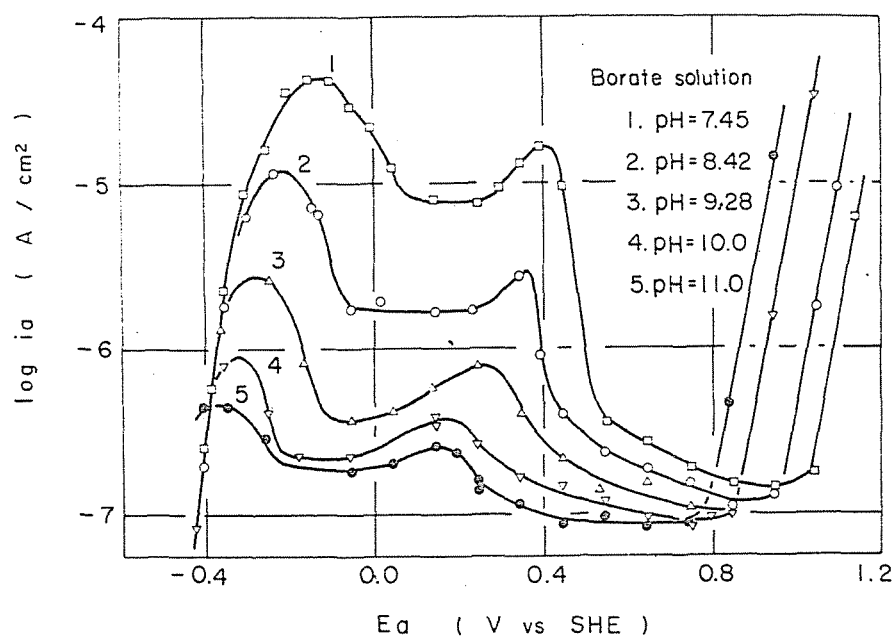


Fig. 2-6. Anodic polarization curves of cobalt in borate buffer solutions. The anodic current was measured in one hour after the onset of potentiostatic oxidation.

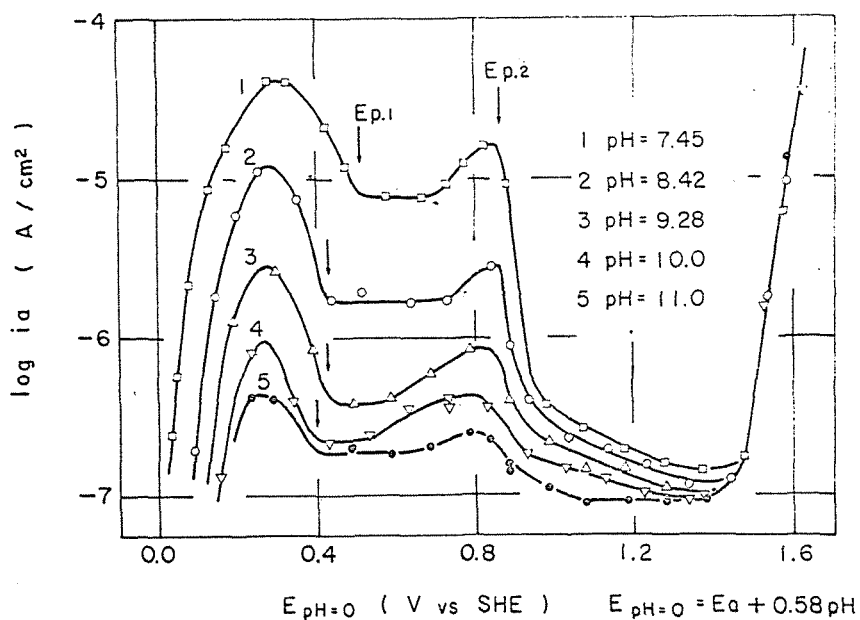


Fig. 2-7. Anodic polarization curves of cobalt in borate-buffer solutions: the potential is normalized with respect to solution pH.

が低い程、狭くなる。

Fig. 2-8 は、不働態化電流 $i_{c.1}$, 1次不働態保持電流 $i_{p.1}$, 2次不働態化電流 (1次過不働態の最大電流) $i_{c.2}$, 2次不働態保持電流 $i_{p.2}$ ($E_{pH=0} = 1.25V$) と pH の関係を示す。 $i_{p.2}$ は pH に対する依存性が小さいのに対し $i_{c.2}$, $i_{c.2}$ および $i_{p.1}$ は pH に大きく依存する。各電流値と pH の関係は、 $pH = 7.4 \sim 9.4$ の範囲内で、次のように与えられる。

$$\log i_{c.1} = 0.34 - 0.63 pH \quad (A/cm^2) \quad (2-3)$$

$$\log i_{p.1} = -0.44 - 0.63 pH \quad (A/cm^2) \quad (2-4)$$

$$\log i_{c.2} = -0.13 - 0.63 pH \quad (A/cm^2) \quad (2-5)$$

$$\log i_{p.2} = -6.62 - 0.08 pH \quad (A/cm^2) \quad (2-6)$$

(c) 溶解量-電位曲線 および 皮膜電気量-電位曲線

Fig. 2-9 は、1時間アノード酸化時に溶出したコバルト2価イオン量 W_d と、基準化した電位 $E_{pH=0}$ との関係を示す。活性態域では、溶解が非常に多く、アノード電流がほとんど溶解に使われることを示している。1次不働態域でも、まだかなりの溶解が起まり、1次過不働態では、アノード電流の上昇とともに溶解量も増加する。さらに電位を上げ2次不働態域に入ると、溶解量は、アノード電流と同様、急激に減少し、特に1.2V以上では、非常に少なくなる。また pH が高くなる程溶解量は少なくなり、 $pH 11.0$ の弱アルカリ溶液中では、活性態域でも

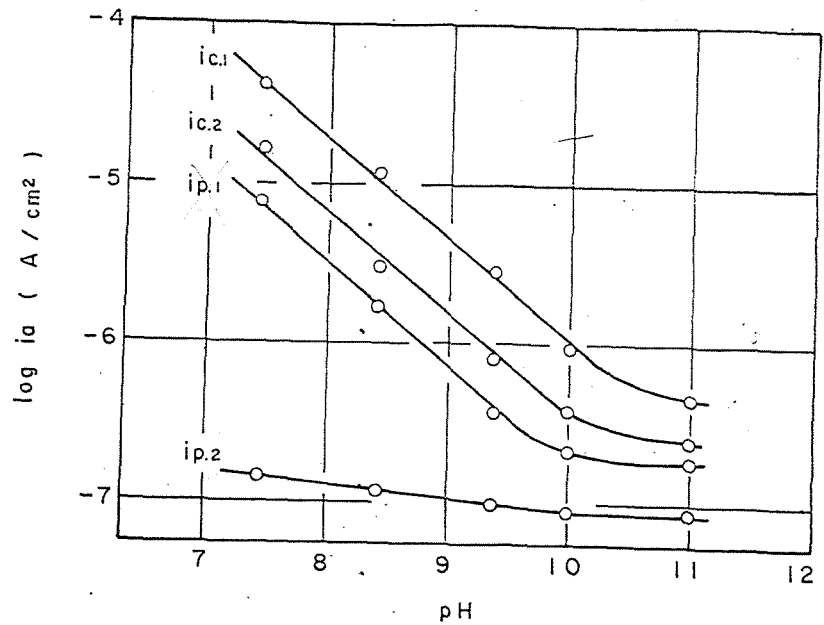


Fig. 2-8. Primary passivation current $i_{c.1}$, secondary passivation current $i_{c.2}$, primary passive current $i_{p.1}$, and secondary passive current $i_{p.2}$ as a function of solution pH.

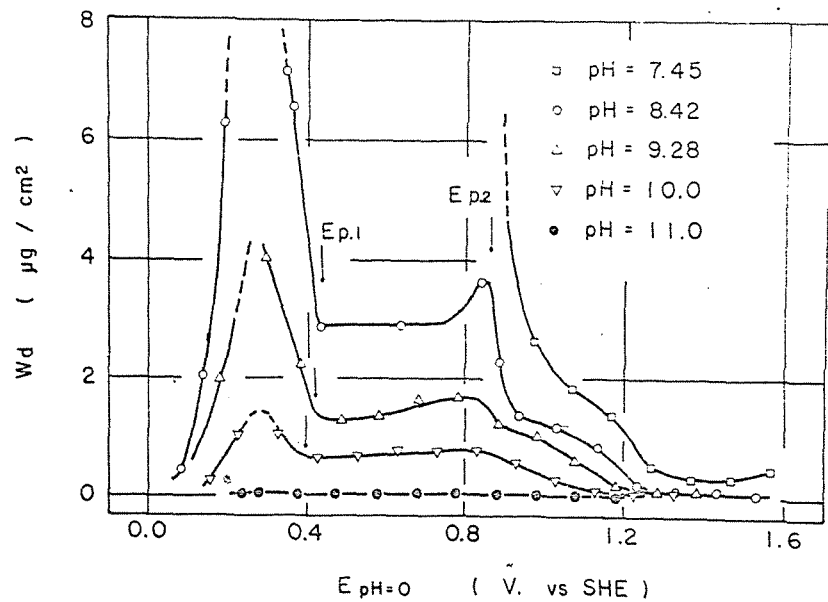


Fig. 2-9. Amount of Co^{2+} dissolved W_d from cobalt during potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solutions as a function of the normalized potential.

$0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。

次に、Fig. 2-4 および Fig. 2-5 に示した電流経時変化を時間で積分することにより得られるアノード通電電気量 Q_a より、Fig. 2-9 に示した溶解量 W_d の等価溶解電気量 $Q_d = 3.274 W_d (\text{mc}/\text{cm}^2)^*$ を差し引くと、皮膜蓄積電気量 Q_f が求まる。この Q_f と電位 $E_{\text{pH}=0}$ の関係を Fig. 2-10 に示す。なお、 pH 7.45 の溶液中での 1 次不動態域では、溶解量が多すぎるので、皮膜蓄積電気量は求められなかった。1 次不動態域では、溶解量が非常に少ない pH 11.0 の溶液 ($Q_d \div 0.1 \text{mc}/\text{cm}^2$) を除いて、 Q_f はほとんど pH に依存せず約 $2 \text{mc}/\text{cm}^2$ であり、また溶解量および最終電流の増加が認められる 1 次過不動態域では、 Q_f も増加する。2 次不動態域の皮膜蓄積電気量 Q_f は、 $E_{\text{pH}=0} = 1.15 \text{V}$ 以下では $\text{pH} = 11.0$ の溶液を除けば、溶液 pH に依存せず一定となるが、 1.15V 以上の電位域では pH が低いほど、皮膜蓄積電気量は増大する。

(D) 酸素発生域でのアノード分極曲線と溶出コバルト量

Fig. 2-11 は、酸素発生域での分極曲線を示したものである。横軸の電位には、溶液 pH に対する基準化は行われていない。低電位側では、電流と電位の間には、Tafel

* 溶出コバルトを 2 価とすると、 $Q_d/W_d = 3.274$
 $(\text{mc}/\mu\text{g})$ である。

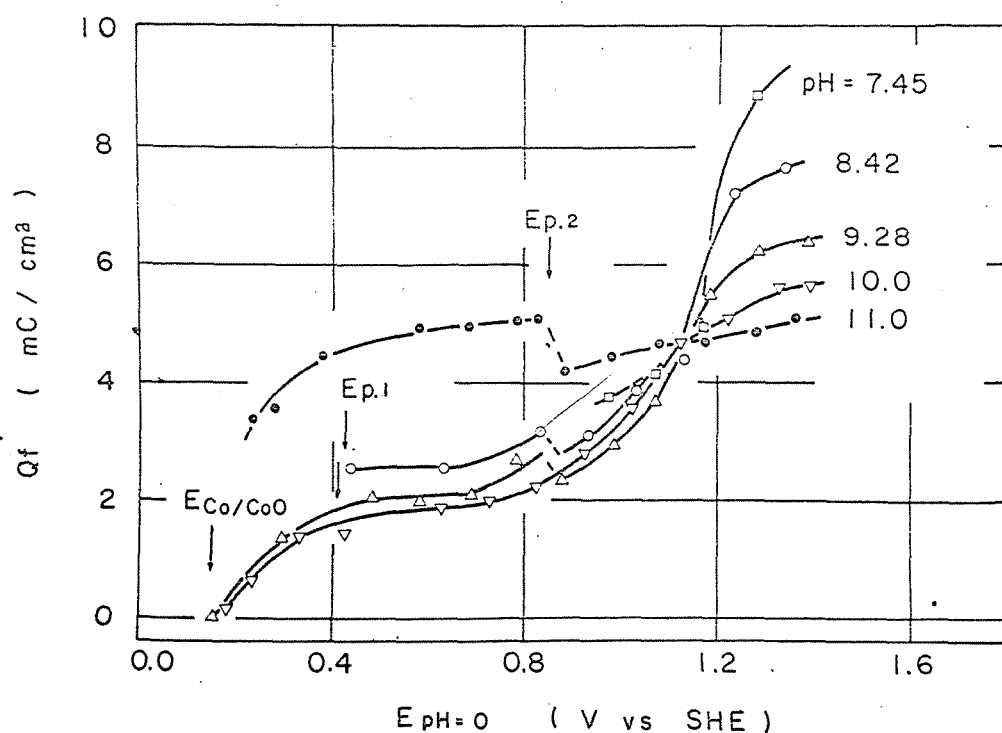


Fig. 2-10. Anodic charge Q_f accumulated in the anodic oxide film formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solutions as a function of the normalized potential.

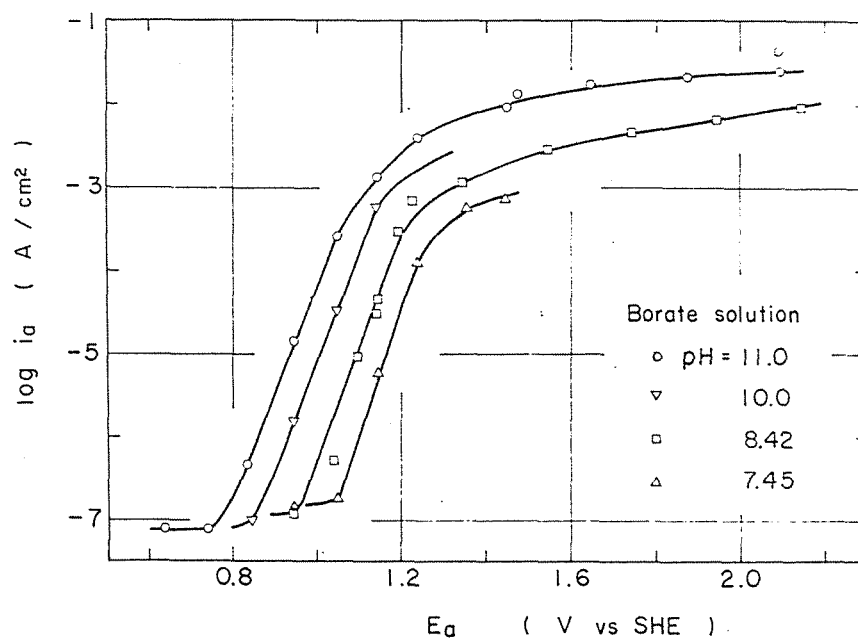


Fig. 2-11. Anodic polarization curves of cobalt in borate-buffer solutions in the potential region where oxygen evolution occurs. The anodic current was measured in one hour after the onset of potentiostatic oxidation.

の関係が成り立つが、電位が高くなると拡散支配の領域となる。図より、コバルト電極上の酸素発生反応に対し、Tafel 係数は、 pH 7.45 ~ 11.0 の範囲で次のようになる。

$$\left(\frac{2E}{2 \log i} \right)_{\text{pH}} = 0.075 \pm 0.003 \text{ V/decade} \quad (2-7)$$

Fig 2-12 は、酸素発生電流の pH 依存性を示したものである。Tafel の関係が成立する 1.05V では、 $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{E=1.05\text{V}} = 0.9$ となるが、より電位の高い拡散領域では $(\partial \log i / \partial \text{pH})_{E=1.45\text{V}} = 0.3$ と非常に pH 依存性が小さくなる。しかし、拡散電流が pH に依存することより、この拡散を支配しているのは OH^- の濃度であることが推定できる。

Fig 2-13 は、酸素発生域におけるコバルト溶解量を酸化電位 E_a に対しプロットしたものである。図に示すように酸素発生域の低電位側では、溶解が非常に少なく、二次不動態皮膜により不動態化されているが、 1.2V 以上の電位領域では、溶液 pH に依存せずに溶解量が増大する。つまり、二次不動態皮膜の過不動態溶解が起こっていることを示している。

E) 不動態皮膜の溶解電流

不動態領域でのアノード電流は、通常、皮膜生成電流 i_f と溶解電流 i_d の二つからなっており、酸素発生領域には、さらに酸素発生電流が加わる。定常状態になると、

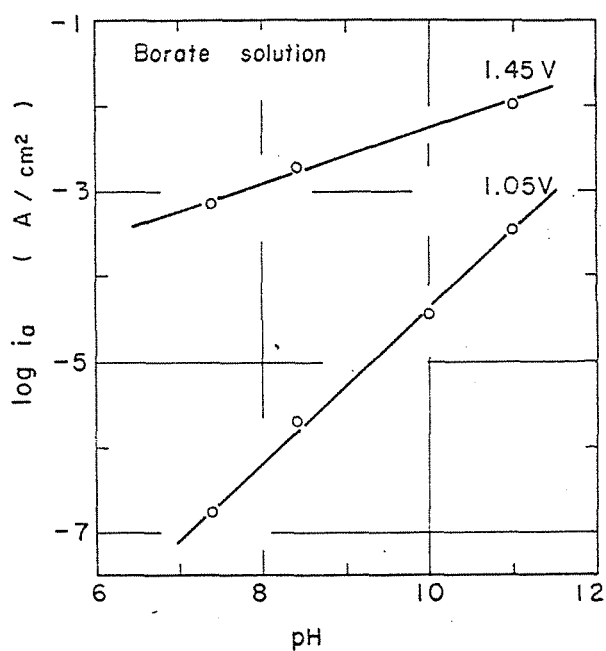


Fig. 2-12. Anodic current density at constant potential of $E_a = 1.45$ V and $E_a = 1.05$ V as a function of solution pH.

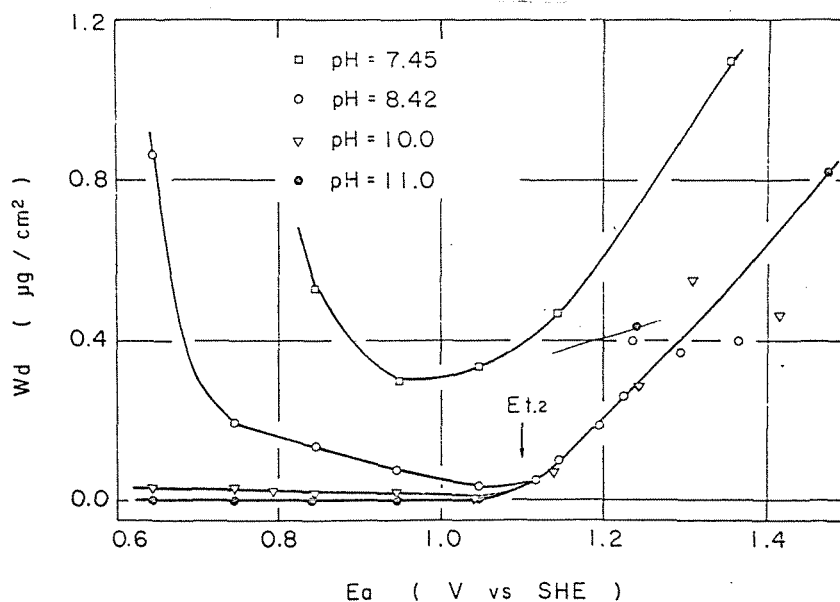


Fig. 2-13. Amount of Co^{2+} dissolved W_d during potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solutions as a function of potential in the secondary passive and oxygen evolution region.

i_d と i_{dl} は等しくなり、アノード電流は、時間に対しては一定となる。⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

ここで、Fig 2-4 において、 $\text{pH} 8.42$ の溶液中の、活性状態では、約15分後、1次不働状態では約45分後定常電流に達することより、この領域での1時間後のアノード電流値が皮膜の溶解電流に等しいことがわかる。しかし、2次不働状態では、Fig. 2-5 に示すように、1時間酸化後でも、アノード電流は減少し続け、皮膜の溶解電流がアノード電流と等しいとは限らない。Fig. 2-14 は、 $\text{pH} 8.42$ の溶液中、2次不働状態の低電位側の電位 0.55V で1時間アノード酸化した後、溶液を1時間ごとに交換し、再び同じ電位でアノード定電位酸化した時のアノード電流の経時変化と溶解量の測定値より求めた、その1時間内の平均の溶解速度を示している。

$$i_d^{\text{Co}^{2+}} = \frac{W_d \times 3.274}{3600} \quad (\text{mA/cm}^2) \quad (2-8)$$

ここで、 W_d の単位は、 mg/cm^2 であり、コバルトは2価イオンとして溶出するとした。この図より、2回目の酸化における平均溶解電流は、その測定時間の平均電流として、選ぶ30分後のアノード電流に等しく、アノード酸化1時間以後のアノード電流値が溶解電流とほぼ等しいと考えられる。

一方、Fig 2-15 に示すように、2次不働状態の高電位側の電位、 $E_a = 0.85\text{V}$ においては、2回目の酸化の平均溶

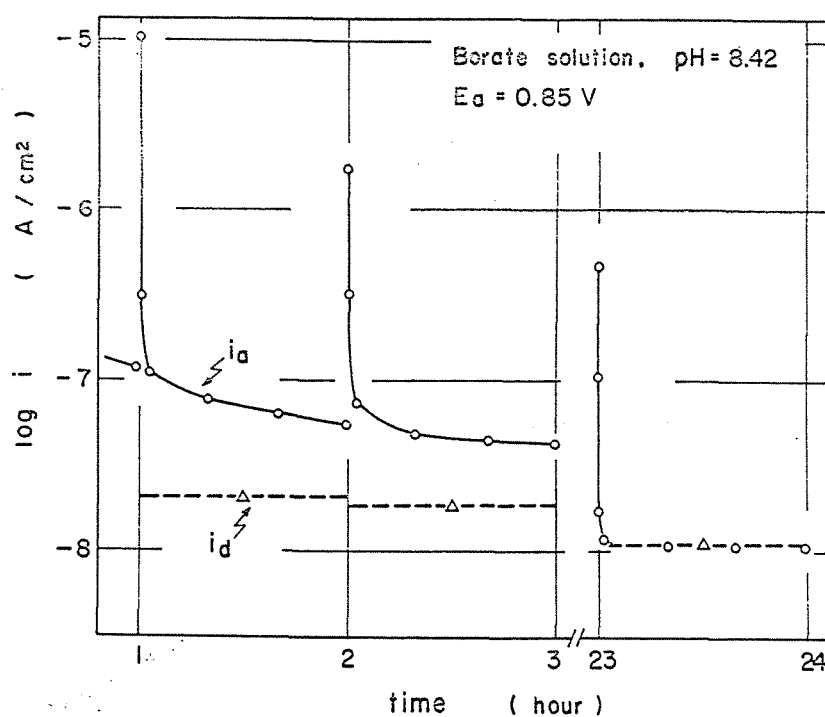


Fig. 2-14. Change in anodic current i_a and dissolution current i_d with time during potentiostatic oxidation. The dissolution current was estimated from the amount of dissolved Co^{2+} during oxidation for one hour.

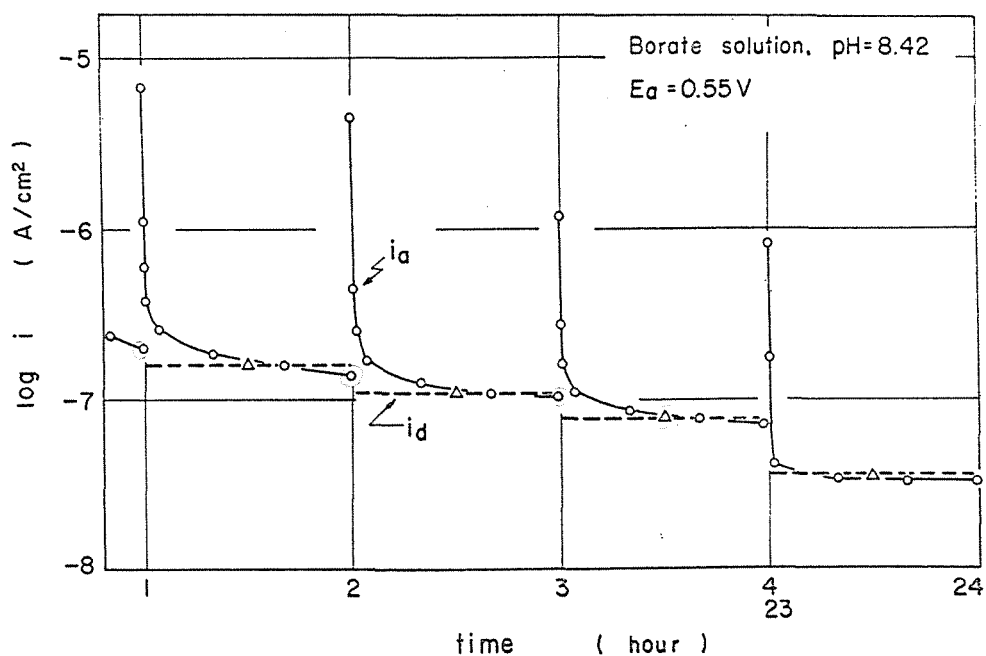


Fig. 2-15. Change in anodic current i_a and dissolution current i_d with time during potentiostatic oxidation. The dissolution current was estimated from the amount of dissolved Co^{2+} during oxidation for one hour.

解電流は、その時間内のアノード電流に比べ、はるかに小さい。ここで、平均溶解電流はコバルトが3価(後述)として溶解するとして計算してある。

$$i_d^{Co^{3+}} = \frac{W_d \times 4911}{3600} \quad (\text{mA/cm}^2) \quad (2-9)$$

上の二つの結果より、二次不働態域の1時間酸化後の溶解電流は、低電位側では1時間後のアノード電流にほぼ等しいが、高電位側では1時間後のアノード電流よりはるかに小さいことがわかる。この結果は、二次不働態領域での定電位酸化1時間では定常状態が得られず、皮膜生成電流と皮膜溶解電流が異なっていることを示している。ここで、皮膜生成電流は観測されるアノード電流に対応しているだろう。皮膜溶解電流は図に示すように時間とともに変化するが、1時間後の皮膜溶解電流としては、酸化1時間から2時間までの間を測定された平均溶解電流を採用することにしよう。また、酸素発生域においては、アノード電流の大部分が酸素発生に消費されるが、同様の測定より、1時間後の溶解電流を推定することが出来る。

Fig. 2-16 は、前述の方法より測定された1時間後の溶解電流 i_d およびアノード電流 i_a を酸化電位の関数として示したものである。この図より、同じ二次不働態域でも、 0.7 V ($E_{p,2}^0$) を境にして、皮膜の溶解電流が急激に変化しており、これより高い電位領域では、 10^{-8} A/cm^2 まで溶解電流が下がる事がわかる。ここで、 $E_{p,2}^0$ より低い電位域を不完全二次不働態域、 $E_{p,2}^0$ より高い電位域を完全二次不働態域と呼ぶことにする。また、酸素発生域の $+1.12 \text{ V}$ 以上

では、急激に溶解速度が大きくなり、明らかに皮膜の不働態溶解が認められる。

2.3.3. アノード酸化皮膜の還元挙動

(A) 還元電位曲線

Fig 2-17 は、活性態域、1次不働態域の電位が1時間アノード酸化により生成した皮膜を pH 8.42 の溶液中で定電流カソード還元 ($i_c = 10 \mu A/cm^2$) した時の電位変化をカソード通電電気量に対してプロットした還元電位減衰曲線である。図より、わかるように、電位はカソード分極後、ただちに $-0.56V$ ままで下がり、この電位で停滞を示す。さらにカソード電流を流すと、電位を徐々に下がり出すようになり、出発基準面の電位 $-0.61V$ で定常状態となる。また活性態域で生成した皮膜には、顕著な停滞は認められず、電位は徐々に下がるのみである。

Fig 2-18 は、2次不働態皮膜を上と同じ条件で還元した時の還元電位曲線を示している。この還元曲線の初期には1次不働態皮膜の場合とは異なり、高電位側に一つの還元電位の停滞が認められ、その長さは酸化電位とともに増加する。この停滞が続いて、低電位側に、さらに一つの還元電位の停滞が現れ、この停滞電位は、 $-0.58V$ である。さらに還元を続けると、電位は最終的に $-0.61V$ で定常状態となる。

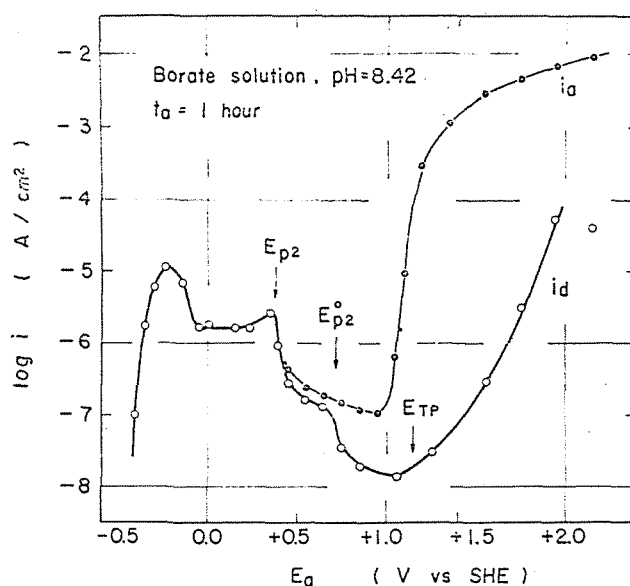


Fig. 2-16. Anodic current i_a and dissolution current i_d as a function of potential. i_a was measured in one hour of potentiostatic oxidation and i_d was estimated from the amount of Co^{2+} dissolved during one-hour oxidation at constant potential following an initial one-hour oxidation at the same potential.

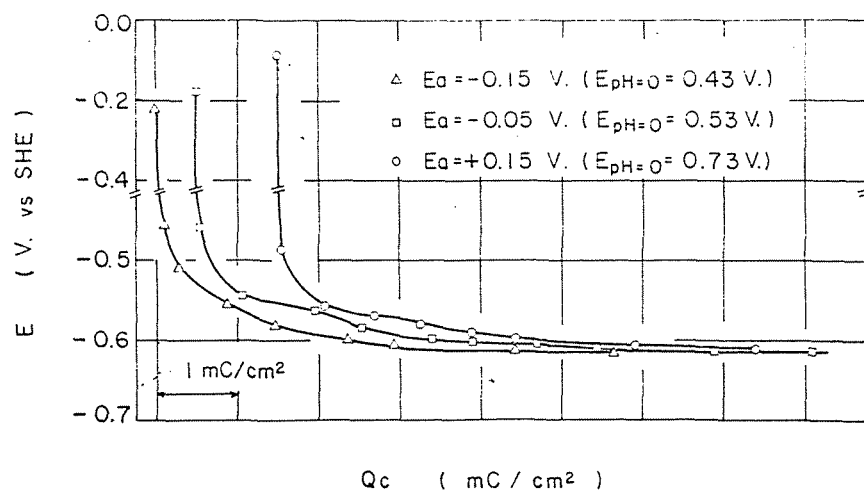


Fig. 2-17. Cathodic potential decay of the anodic oxide film during galvanostatic-cathodic reduction at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42. The anodic oxide films were formed in the primary-passive region by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solution of pH 10.0.

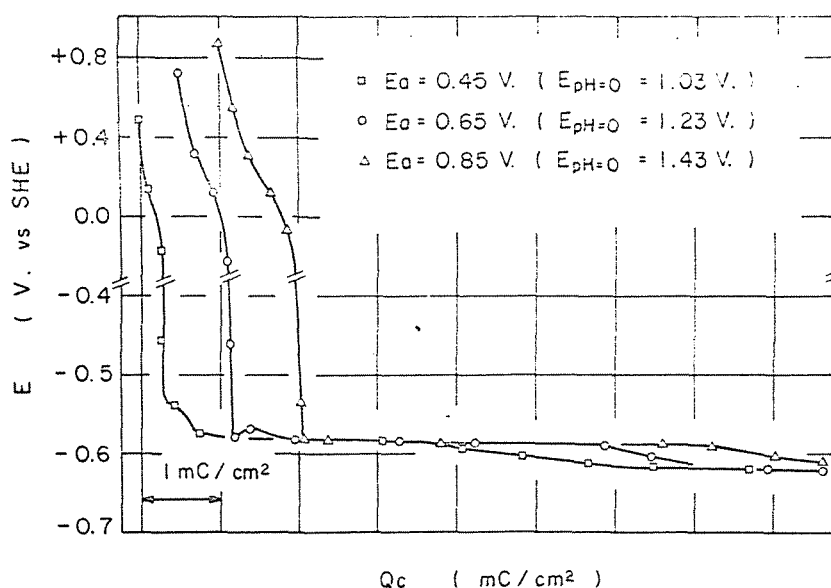


Fig. 2-18. Cathodic potential decay of the anodic oxide film during galvanostatic-cathodic reduction at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42. The anodic oxide films were formed in the secondary passive region by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solution of pH 10.0.

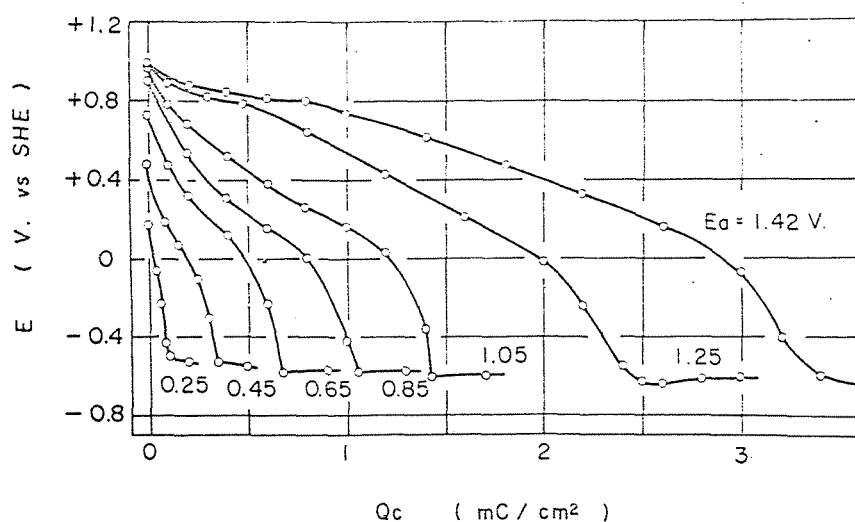


Fig. 2-19. Cathodic potential decay during galvanostatic reduction of the anodic oxide films formed at various potentials by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solution of pH 10.0. The galvanostatic reduction was made at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42.

Fig 2-19 は、二次不働態域 および酸素発生域で生成した種々の二次不働態皮膜を定電流還元した時の還元電位曲線の初期の高電位側の電位停帯を示している。酸素発生域の皮膜でも、酸化電位 $E_a = 1.10V$ 以下の場合には、二次不働態皮膜と同じ還元液が現われる。しかし、 $1.12V$ 以上の二次不働態溶解 (Fig 2-18, Fig 2-16) が起るとなる電位領域で生成した皮膜の還元電位曲線には、還元初期に $+0.80V$ 程度の電位停帯が現われる。

(B) 還元溶出コバルト量の測定

Fig 2-20 に示すように、二次不働態皮膜を還元すると還元電流量に依存したコバルト価イオンの溶出が認められる。一方、一次不働態皮膜は、カソード分極を受けない状態に自然に溶解するか、カソード電流を通すと、溶解は停止する。明うかに、一次不働態皮膜と二次不働態皮膜の還元反応が異なることを示している。

Fig. 2-21 は、 $PH 10.0$ の溶液で、 $E_a = 0.75V$ で生成した二次不働態皮膜の $PH 8.42$ の溶液中での還元溶出量に対するカソード電流密度の影響を示したものである。図中の破線は、コバルトのスピネル型酸化物 Co_3O_4 が 100% の電流効率で Co^{2+} として還元溶解する場合の予想曲線を表わす。還元溶解反応は、図に示すように初期に電流密度と依存するとはなく、ある一定電流量を必要とする遅れ現象が認められる。この初期の遅れ現象は、鉄の不働態皮膜の

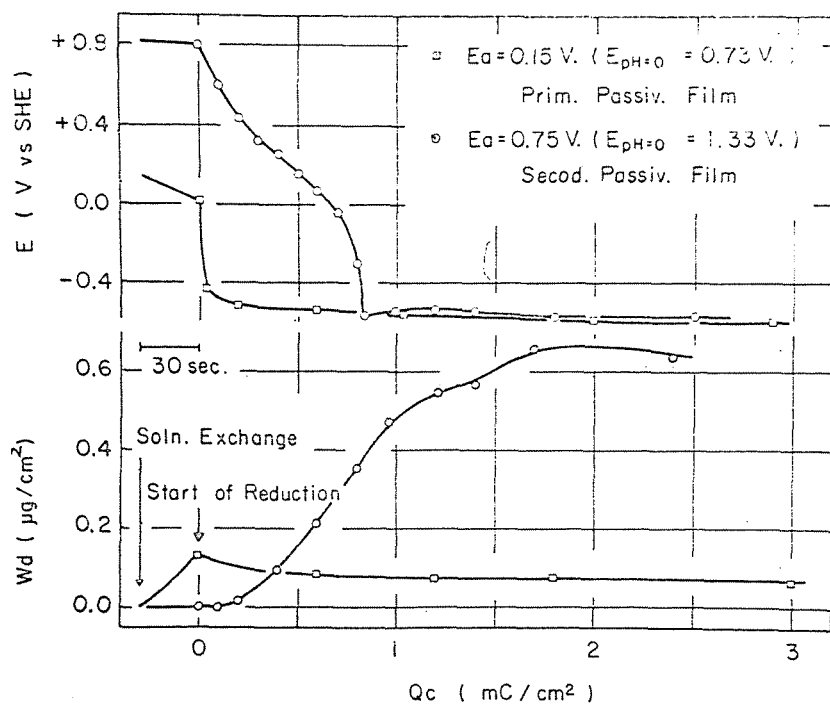


Fig. 2-20. Cathodic potential decay and amount of Co^{2+} dissolved W_d from the anodic oxide film during galvanostatic cathodic reduction at $i_c = 10 \mu A/cm^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42. The anodic oxide film was formed by potentiostatic one-hour oxidation in borate-buffer solution of pH 10.0.

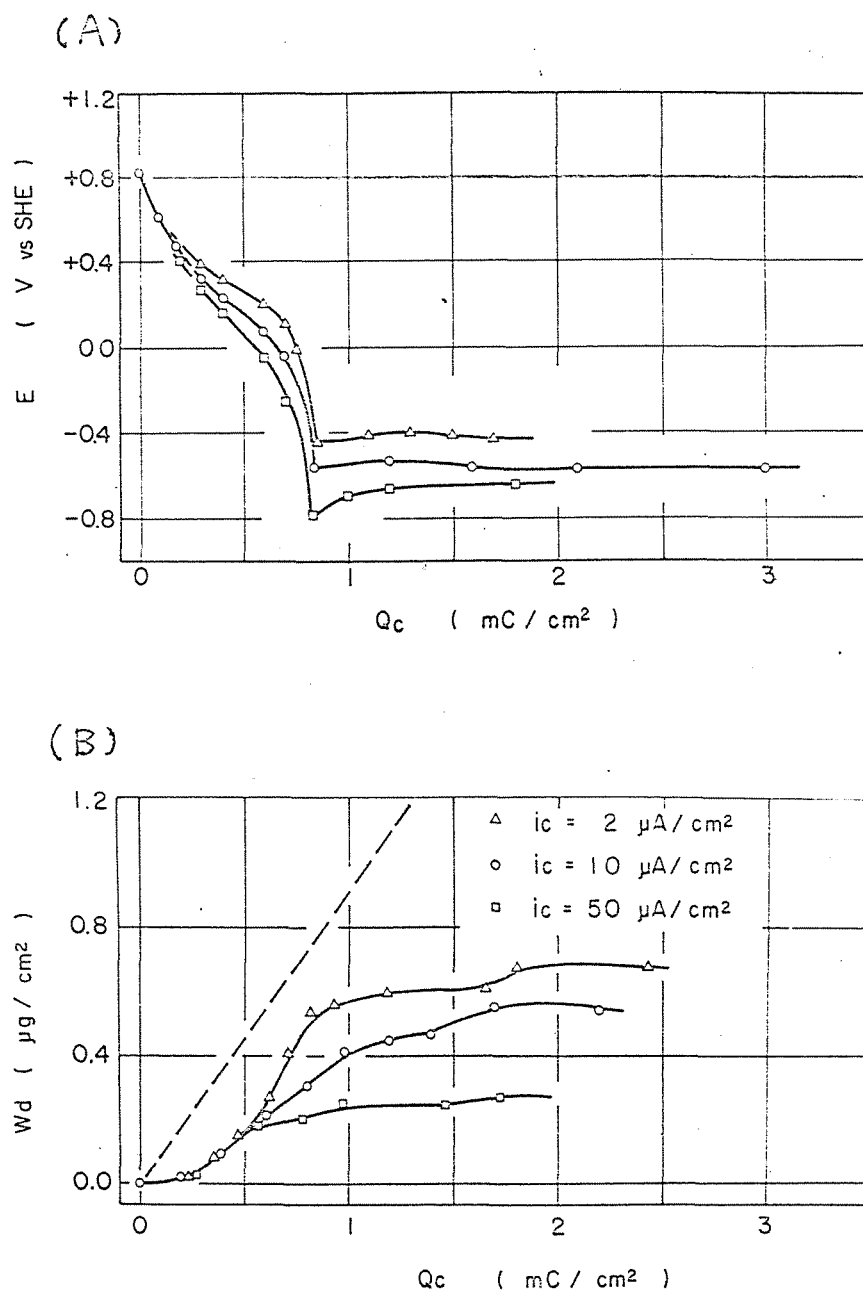


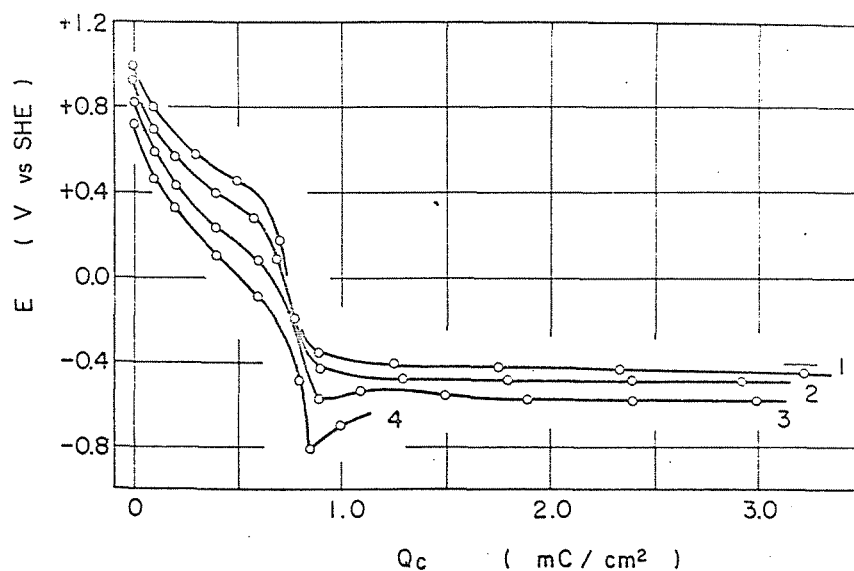
Fig. 2-21. Effect of cathodic current density on the cathodic reduction of the anodic oxide film, illustrated by the potential decay (A) and the amount of Co^{2+} dissolved W_d (B) as a function of cathodic charge Q_c . The dotted line indicates the theoretical rate of cathodic dissolution of Co_3O_4 to Co^{2+} . The film was formed by potentiostatic one-hour oxidation at $E_a = 0.75\text{V}$ in borate buffer solution of pH 10.0 and reduced at various current densities in borate-buffer solution of pH 8.42.

還元溶解時にも認められる。④ この pH 8.42 の溶液における還元溶出の速度と最大還元溶出量は、電流密度に大きく依存する。

Fig. 2-22 は、上と同じ条件で生成した二次不動態皮膜を種々の pH の溶液中で、定電流還元 ($i_c = 10 \mu A/cm^2$) した時の還元溶出曲線である。図には、同時に、その時の定電位減衰曲線も示してある。図の点線の W_d^T は、皮膜蓄積電気量 Q_f がすべて Co_3O_4 の形成に使われたと仮定した時の理論溶出曲線を表わす。ここが重要なことは、pH が下がるほど、この理論曲線の傾きに近くなり、pH 6.48 では、ほぼ 100% の傾きとなるが、最大溶出量が理論最大溶出量に比べて小さな値にとどまることである。

Fig. 2-23 は、酸化電位による二次不動態皮膜の還元溶出への影響を示している。ここが、アノード酸化は、pH 8.42 の溶液中で行ない、カソード還元は、前の図で示した Co_3O_4 が 100% 効率で溶出すると考えられる pH 6.48 の溶液中で行なった。図の点線は、前と同様 Co_3O_4 が 100% 効率で Co^{2+} へ還元される時の理論線である。この結果より、還元溶出時の速度 dW_d/dQ_c は理論線に従うが、初期の還元に使われる電気量 Q_c^0 が酸化電位とともに大きくなることかわかる。ここが、 Q_c^{out} は、理論曲線の傾きから、はずれ出す電気量を示している。

(A)



(B)

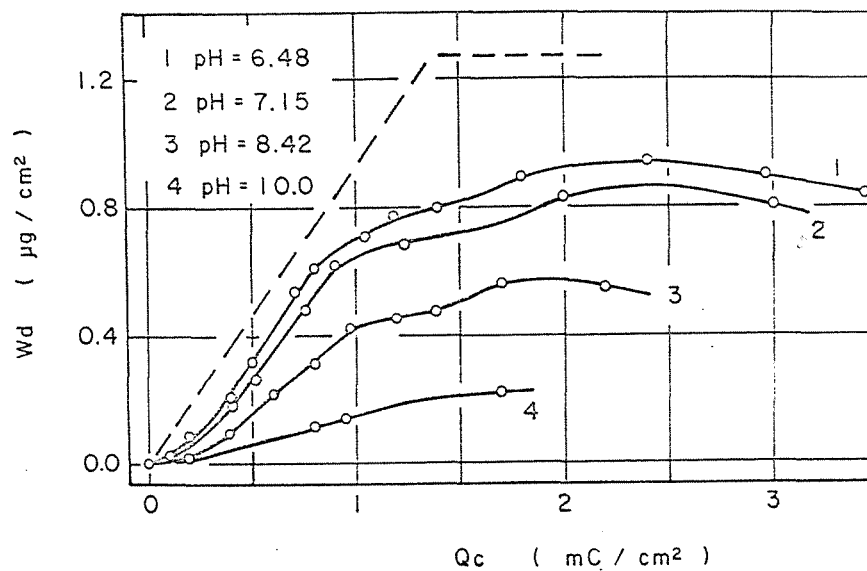


Fig. 2-22. Effect of solution pH on the cathodic potential decay (A) and the cathodic-reductive dissolution (B) of the anodic oxide film: W_d^T is the amount of cobalt calculated from the anodic charge Q_F of the film assuming Co_3O_4 . The film was formed at $E_a = 0.75\text{V}$ for one hour in borate-buffer solution of pH 10.0 and reduced at $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in various pH solutions.

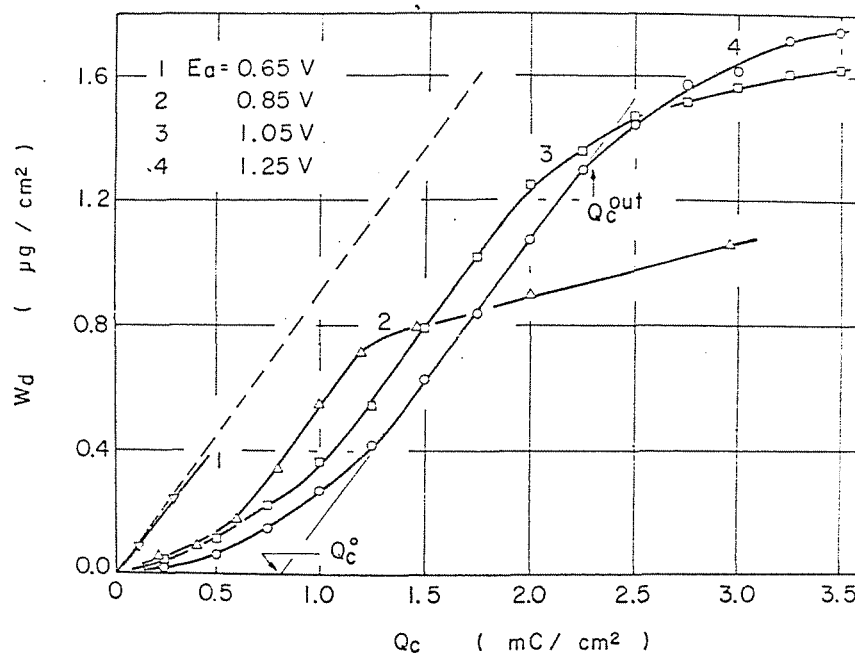


Fig. 2-23. Effect of oxidation potential on the cathodic-reductive dissolution of the anodic oxide film. The film was formed by potentiostatic one-hour oxidation in borate buffer solution of pH 8.42 and reduced at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 6.48.

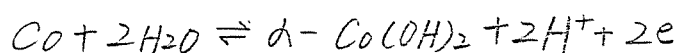
2.4. 考察

2.4.1. 1次不働態皮膜

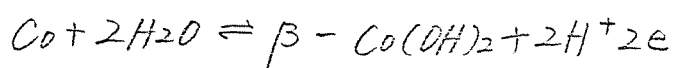
Fig. 2-10 に示したように、1次不働態域を生成する1次不働態皮膜は活性態域の電位 $E_{PH20} = 0.15V$ から2次不働態域への遷移電位 $E_{PH20} = 0.86V$ までの電位領域で生成する。

この1次不働態皮膜は、Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に示したように中性溶液中でも溶解性が高く $pH = 7.45 \sim 9.28$ 範囲で定常電流は、 $\log i_a = -0.44 - 0.63pH (A/cm^2)$ となる。

コバルトの酸化物、水酸化物の生成電位は、熱力学データより計算することかぎまる⁽¹⁹⁾ ので、これらの値と1次不働態皮膜の生成電位を比較してみよう。コバルトの2価の水酸化物としては、 α 型（不安定）と β 型があるが、これらの溶解度積より平衡電位を計算すると次のようになる。



$$E^\circ = 0.15 \pm 0.02 (V_{vs SHE})^{(20)} \quad (2-10)$$



$$E^\circ = 0.08 \pm 0.02 (V_{vs SHE})^{(21)} \quad (2-11)$$

また、コバルトの2価の酸化物 CoO の生成エンタルピー測定より求まる、 CoO の生成電位は、次のようになる。



$$E^\circ = 0.135 \pm 0.04 (V_{vs SHE})^{(22)(23)} \quad (2-12)$$

他のコバルト酸化物、水酸化物 (Co_3O_4 , $CoOOH$ etc) も同様に、Göhrn に⁽²³⁾ よって計算されいるが、これらの値

は、1次不働態皮膚の生成電位とは、大幅に異なる。1次不働態皮膚の生成電位は $\alpha\text{-CO}(\text{OH})_2$ あるいは COO の生成平衡電位に対応してゐることを、この皮膚は2価コバルトの酸化物か水酸化物と考えられる。この推論は、皮膚定電流還元時に1段の電位停帯しか存在せぬこと (Fig. 2-17) および、皮膚自体の溶解性があるにもかかわらず還元生成を全く起こさないこと (Fig. 2-20) から支持される。

(1次不働態皮膚は、固相還元により金属コバルトに還元されると思われる)。しかし、1次不働態皮膚が2価の水酸化物か酸化物かを決めることは、難しいので、ここでは、1次不働態皮膚を COO と扱うことにする。

1次不働態の皮膚蓄積電気量は、Fig. 2-10 に示したように、 $\text{pH } 8.4 \sim 10.0$ の範囲では、溶解に伴う表面粗度の変化および溶解量測定の影響を考慮に入れられ、ほぼ一定であり、その値は、 $2 \sim 2.5 \text{ mC/cm}^2$ である。電気化学的に測定した皮膚電気量 Q_f よりも、次式から不働態皮膚の厚さ L_f を推定することはできる。

$$L_f = \frac{M Q_f}{\nu F \rho_0} \quad (2-13)$$

ここで、 M は皮膚酸化物の分子量、 ν は電荷数、 F はファデー定数、 ρ は皮膚の密度、 σ は表面粗度である。

1次不働態皮膚を COO とすると、 COO の密度 ρ は文献により 5.7 g/cm^3 から 6.7 g/cm^3 まで⁽²⁴⁾ の値が報告され、⁽²⁵⁾ 格子定数⁽²⁵⁾ から計算した $\rho = 6.44$ を

選ぶ、 $\sigma = 1$ と仮定すると、式 (2-13) より $Q_f = 1 \text{ mC/cm}^2$ は、 $L_f = 6.03 \text{ \AA}$ に相当する。この計算よりコバルトの 1 次不働態皮膜は $12 \sim 15 \text{ \AA}$ の厚さであることが推定される。ここに注目されることは、 $\text{pH } 11.0$ の溶液中では、1 次不働態皮膜の皮膜電気量 Q_f が 5 mC/cm^2 程度まで大よくなることである。これは、水酸化物としてのコバルトの沈殿皮膜生成のためと考えられるが、詳細は、第 4 章で議論する。

次に、1 次不働態域の高電位側での電流の立ち上がり (1 次過不働態溶解) についての考察を報告する。

Fig. 2-24 は Fig. 2-18, Fig. 2-19 に示した 2 次不働態皮膜の還元電位曲線の初期の電位停滞の電気量 Q_C^{II} を基準化された酸化電位 $E_{\text{pH}=0}$ に対しプロットしたものである。この図より、2 次不働態皮膜の特徴を表わす還元電位の停滞が 1 次過不働態域でも現われることがわかる。

これは、高電位側では、1 次皮膜内に 2 次不働態皮膜 Co_3O_4 が一部含まれていることを示しており、 CoO 内に Co_3O_4 が生成するための格子の中がみれ、溶解速度の増加および、皮膜内イオン移動の増加 (つまり、皮膜電気量の増加) を導くものと推定される。

2.4.2. 2 次不働態皮膜

コバルトの 2 次不働態皮膜は、Fig. 2-7, Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に示したように、1 次不働態に比べ溶解性が

小、小さく、耐食性が良いものである。この二次不働態皮膜は前節で述べたように、一次過不働態域で、その生成が始まるといえる。しかし、二次不働態皮膜が完全に表面を被覆するのは二次不働態化電位 $E_{p2} = 0.86V$ である。また、酸素発生域の低電位側でも、コバルト電極は二次不働態皮膜のため不働態化され、酸化電位 $E_a = 1.12V$ 以上になると、二次過不働態溶解が起こる。さらに Fig 2-16 に示したように $E_a = 0.72V$ ($pH 8.42$; $E_{pH=0} = 1.21V$) を境にして皮膜の溶解性が異なり、これ以上の電位領域では溶解速度は $10^{-8} A/cm^2$ まで下がる。また Fig 2-10 より、この完全不働態化電位を境にして、これ以下では皮膜電気量 Q_f が溶液 pH に依存しないのに対し、これ以上では pH が低い程 Q_f が大きくなるという結果が得られる。この完全不働態化電位以上の Q_f の異常な結果を説明するために、溶解量の時間依存性を調べた。Fig 2-25 は、裸のコバルト表面を一次不働態域の電位 ($E_{pH=0} = 0.73V$)、不完全二次不働態域の電位 ($E_{pH=0} = 1.04V$)、および完全不働態域の電位 ($E_{pH=0} = 1.34V$) で酸化したときの溶解量の時間変化を示している。完全不働態域の電位 $E_{pH=0} = 1.34V$ の場合には、初期の急激な溶解の後に溶解量の減少が認められ、コバルト二価イオンから表面皮膜へのアノード電析が起こるといえることがわかる。一方、不完全不働態域ではこのような溶解量の減少、つまり溶出コバルトのアノード電析は起こらない。この結果より、完全不働態域の皮膜電

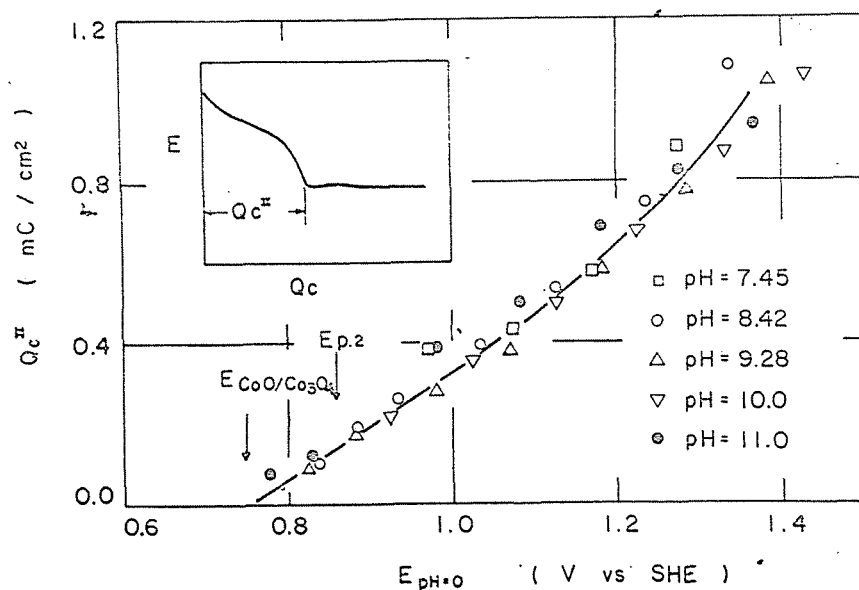


Fig. 2-24. Cathodic charge of first wave Q_c^{II} during galvanostatic cathodic reduction at $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ of the anodic oxide film in borate-buffer solution of pH 8.42 as a function of the normalized potential.

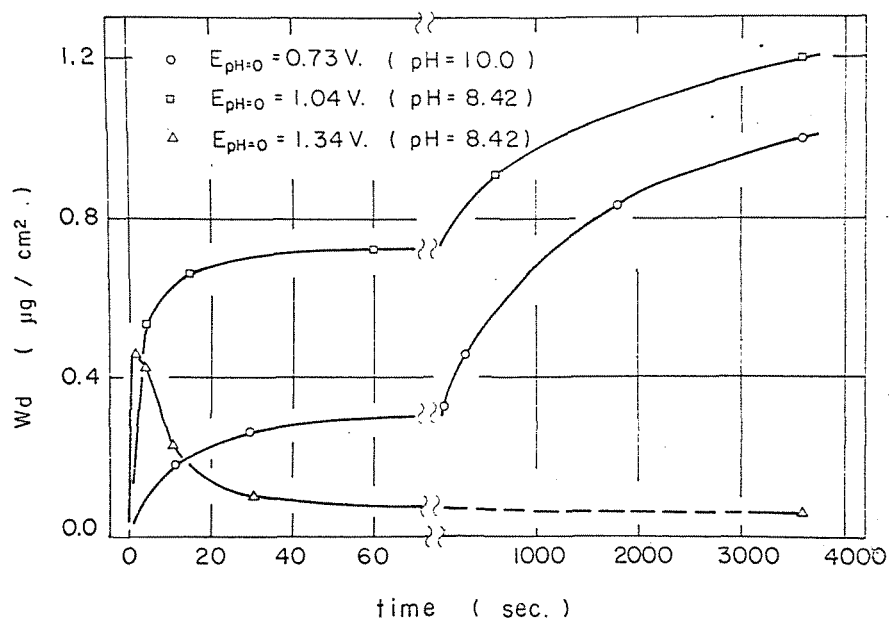
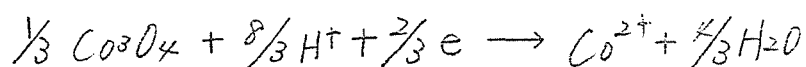


Fig. 2-25. Change in amount of Co^{2+} dissolved W_d from cobalt with time during potentiostatic oxidation at various potentials.

質量 Q_f は酸化の初期過程で起こるコバルト二価イオン溶出量に大きく依存することを示している。そこで、コバルト表面での皮膜生成反応と溶解反応が並列して起こると仮定すると、皮膜生成反応の速度は、 pH とともに大きくなるが、⁽²⁵⁾ 溶解反応の速度は、 pH とともに小さくなることから容易に推定できる。つまり、 pH が低い程、表面皮膜が完全にコバルト金属面を被う以前の溶出二価イオン量が大きくなることから推定され、この溶解量の差が Fig. 2-10 でみられるような pH が低いほど、皮膜量が大きくなる原因であろう。

二次不働態皮膜は Fig. 2-20 に示したように、中性溶液中での自然浸漬状態では容易に分解しないのに対し、定電流カソード分極により還元溶出を起こしながら分解する。Fig. 2-21 および Fig. 2-22 に示したように、還元反応の溶出効率も電流密度と還元溶液の pH に大きく依存する。還元反応による生成イオン種が二価であることより、二次皮膜内のコバルトが二価よりも価数が高いことがわかる。コバルトの高級酸化物としては、 Co_3O_4 、 $CoOOH$ (あるいは $Co(OH)_3$) および CoO_2 (?) の存在が報告されており、これらの酸化物が還元溶出するための反応式と理論溶出速度は次のようになる。



$$\text{理論溶出速度 } dW/dQ_c = 0.916 \text{ (}\mu\text{g/mC)} \quad (2-13)$$



$$dW/dQ_C = 0.611 (\mu\text{g}/\text{mc}) \quad (2-14)$$

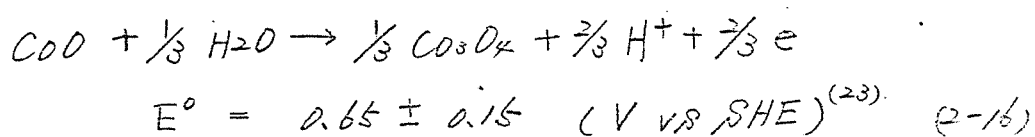


$$dW/dQ_C = 0.305 (\mu\text{g}/\text{mc}) \quad (2-15)$$

Fig. 2-21 の低電流密度の場合および Fig. 2-22 の還元溶液の pH が低い場合には、(2-14) 式、(2-15) 式の理論溶出速度を越えて反応が進行する。したがって、実際の還元溶出は (2-13) 式の Co_3O_4 の理論速度に対応する。Fig. 2-26 は、還元溶液の pH を関数として、反応 (2-13) に対する溶出電流効率 η と最大溶出理論比 $W_d^{\text{MAX}}/W_d^{\text{T}}$ を示す。ここで、溶出電流効率 η とは、(2-13) 式の理論溶出速度に対する、実験的に求まる Fig. 2-22 の傾き dW_d/dQ_C の比であり、最大溶出理論比とは、アノード皮膜生成電気量 Q_f がすべて Co_3O_4 の生成に使われ、その Co_3O_4 が完全に Co^{2+} として還元溶出すると仮定した時の最大溶出量 W_d^{T} に対する実験的に求まる最大溶出量 W_d^{MAX} の比を表わす。溶出速度の電流効率 η は pH 7.5 以下で 100% になることより、二次不働態皮膜の溶液側には Co_3O_4 の組成を持つ酸化物が存在することと推定される。しかし、溶出速度が還元途中で変化して小さくなることと、最大溶出量が理論値よりも小さい値にとどまることより、二次不働態皮膜が Co_3O_4 の一層であることは考えにくい。コバルトの乾食において、 Co_3O_4 とコバルト金属の間には常に CoO が生成することが知られており、アノード酸化皮膜が同様な層構造が予想

が与えられるであろう (3章で、この層構造を報告する)。

この推論は、還元電位曲線に低電位側において2段目の電位停滞が存在し、この停滞電位が CoO と考えられる1次不働態皮膜の停滞電位と等しいことから支持されるであろう。スピネル型酸化物 Co_3O_4 の CoO からの生成電位は、Göhr の熱力学的データよりの計算によると、



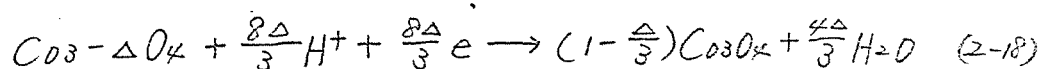
と推定されており、この値は、Fig. 2-24 で示した2次不働態皮膜の認められる限界電位 $E_{\text{pH}=0} = 0.75 \text{ V}$ に近い値である。そこで、電気化学的に測定されたこの電位を CoO と Co_3O_4 の平衡電位と考えよう。

$$E_{\text{CoO/Co}_3\text{O}_4}^\circ = 0.75 \text{ (V vs SHE)} \quad (2-17)$$

次に、Fig. 2-23 に示した、還元溶出の初期の遅れについて考察してみよう。この不働態皮膜の還元溶出時の遅れに使われる電気量 Q_c° は、Fig. 2-21, Fig. 2-22 に示したように、カソード還元時の電流密度および溶液 pH には依存せず、アノード酸化時の酸化電位にのみ依存する (Fig. 2-23)。鉄の不働態皮膜の還元溶出の際にも、同じ挙動が報告されており、Nagayama ら⁽¹⁾ は、皮膜表面に Fe^{6+} イオンの存在を、また野田ら⁽¹⁸⁾ は、皮膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 内の過剰酸素 (非化学量論性) の存在を仮定し、初期にこれらの欠陥の還元で電気量が使われることを報告している。コバルトの場合、還元溶出を起す皮膜は、 Co_3O_4 であり、この Co_3O_4

は、酸素を吸収して、 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_x$ (あるいは $\text{Co}_3\text{O}_{4+\Delta'}$) の非化学量論組成になることが推定できる。⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾

この非化学量論数 Δ は、次の反応で還元除去することからできる。



(2-18) は、カソード反応であり、この反応により、皮膜構造の変化があまり起こらないと考えられるので、初期の遅れに消費される電気量 Q_c^0 はこの Δ の還元であると推定しても良いであろう。Fig. 2-27 は、Fig. 2-23 の結果より得られる (Q_c^0/Q_c^{out}) および (Q_c^0/Q_c^{out}) より計算される Δ の値を示す。ここで Q_c^{out} は、Fig. 2-23 が例示したようにして求めたものであり、皮膜中の溶液側にある $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_x$ を還元溶出させるのに必要な電気量である。また、 Δ の計算は、次のようにして行うことができる。つまり、皮膜 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_x$ の還元が、初期には (2-18) 式で起り、次に Co_3O_x の還元溶出反応、つまり (2-13) 式に従って起るという連続反応を考えると、 (Q_c^0/Q_c^{out}) と Δ との間には、次の関係が求まる。

$$\frac{Q_c^0}{Q_c^{\text{out}}} = \frac{4\Delta}{3+3\Delta}, \quad \Delta = \frac{3(Q_c^0/Q_c^{\text{out}})}{4-3(Q_c^0/Q_c^{\text{out}})} \quad (2-19)$$

Fig. 2-27 より、非化学量論数 Δ は約 0.7V で酸化した皮膜より表われ、約 0.9V で一定値 0.34 となる。ここで $\Delta=0.34$ とおくと、この組成は、 $\text{Co}_{2.67}\text{O}_x$ となり、これは Co_2O_3 の組成と同じであることを意味している。Fig. 2-27 の結果より、溶液側にある皮膜は、0.7V 以下では Co_3O_x

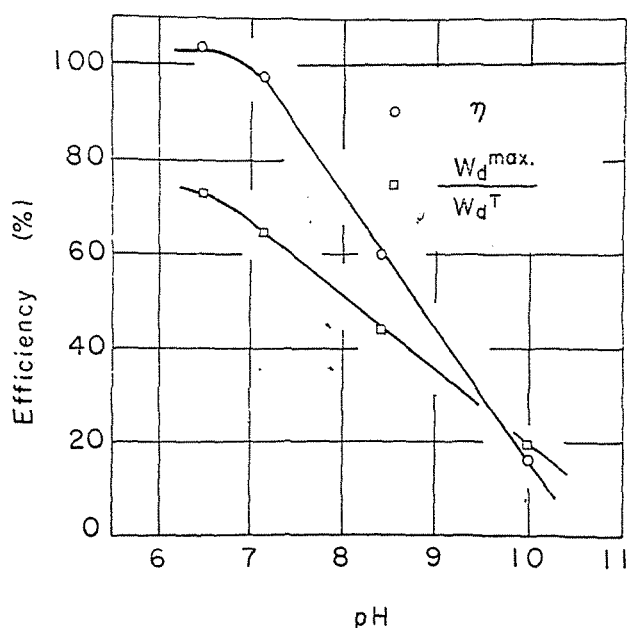


Fig. 2-26. Current efficiency η and ratio W_d^{max}/W_d^T in the cathodic reduction of the anodic oxide film of cobalt as a function of solution pH; data correspond to those in Fig. 12.

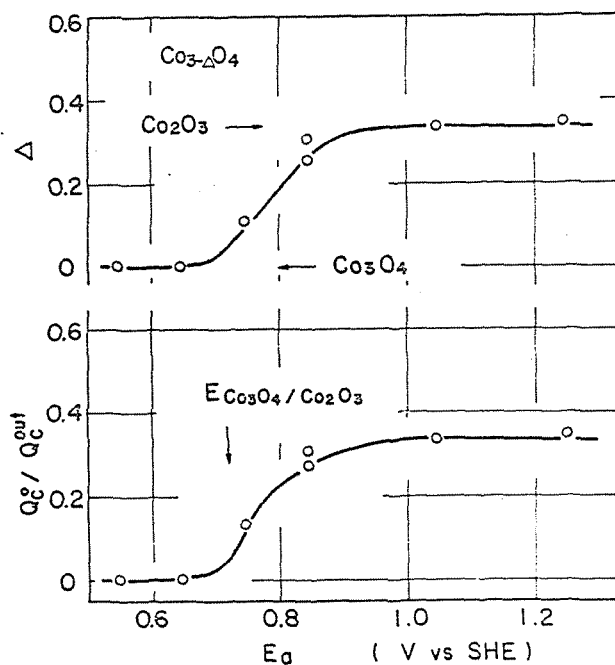


Fig. 2-27. Ratio of Q_C^O to Q_C^{out} and nonstoichiometry Δ for the $Co_{3-\Delta}O_4$ layer as a function of potential; Q_C^O is the charge for the induction stage of cathodic-reductive dissolution and Q_C^{out} the charge for the complete reduction of $Co_{3-\Delta}O_4$ layer. Q_C^O and Q_C^{out} was estimate from Fig. 2-23.

それ以上では、 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ が表わされる金属欠損型のスピネル酸化物、そして 0.9 V 以上では、 $\Delta = 1/3$ つまり Co_2O_3 であることが推定される。これに関連して C. Wagner⁽²⁸⁾ は、鉄の不働態皮膜について興味ある考察をしてゐる。かれの考察によると、アノード分極時のアノード電位が皮膜表面での酸素の化学ポテンシャルを Nernst の関係により、決めるため、皮膜表面での酸化物組成は、酸素の化学ポテンシャルつまり電位により変化する事を考察した。この結果、鉄の不働態皮膜は $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ が表わされ、この Δ が電位と共に増加し、不働態域では $\Delta = 1/3$ つまり $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となることを述べた。コバルトにおける、今回の結果は、この Wagner の理論に従うものである。

アノード分極挙動において、この Δ が増加したす電位、 $E_a = 0.7 \text{ V}$ ($E_{\text{pH}=0} = 1.2 \text{ V}$) を境にして、種々の変化が起こる。一つは、Fig. 2-16 に示したように、皮膜の溶解電流が小さくなることである。また、Fig. 2-25 に示したように、コバルト 2価イオンから皮膜へのアノード電析反応が起こり、Fig. 2-10 に示した皮膜電気量 Q_f が pH により変化すること、この電位以上で起こる。

Göhr は、 Co_3O_4 と CoOOH の平衡電位として、 $E^\circ_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}} = 1.15 \pm 0.05 \text{ (V vs SHE)}$ として計算してゐる。本論文の第 4 章のアルカリ溶液中での測定より得られた電位は

$$E^\circ_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3-n\text{H}_2\text{O}} = 1.21 \text{ (V vs SHE)} \quad (2-20)$$

である。

2. 5. まとめ

中性ホウ酸 溶液中におけるコバルトのアノード酸化挙動を、電気化学的方法を用いて調べ、さらに、生成したコバルト表面の不働態皮膜組成を、定電流還元法により推定した。コバルトを種々の電位で定電位酸化すると、活性溶解電位域に続く不働態化が起こる。しかし、コバルトの不働態には、電位領域により、1次不働態と2次不働態とが存在する。低電位域で生成する1次不働態皮膜は、 CoO からなり、その厚さは電位に依存せず、また中性溶液中ではpHにも依存せず $12 \sim 15 \text{ \AA}$ 程度と思われる。1次不働態域内の高電位側には過不働態溶解が認められ、皮膜内には一部 Co_3O_4 が存在するようになる。さらに電位を上げると、電極は Co_3O_4 の2次不働態皮膜で覆われるようになり、アノード電流は急激に減少する。この2次不働態皮膜は、内側は CoO 、外側は $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の組成で表わされる金属欠陥型の酸化物であるが、 $E_{\text{pH}=0} = 1.2 \text{ V}$ 以下では $\Delta = 0$ (Co_3O_4) の、 $E_{\text{pH}=0} = 1.4 \text{ V}$ 以上では $\Delta = 1/3$ (Co_2O_3) の組成を持ち、その間の電位領域では電位と共に Δ は変化する。皮膜がスピネルかうる価の酸化物に変わると皮膜の溶解電流は 10^{-8} A/cm^2 程度まで小さくなる。さらに電位を上げると $E_{\text{pH}=0} = 1.45 \text{ V}$ より皮膜上で酸素発生を起こす。酸素発生電位領域でも、低電位側では2次不働態皮膜により、不働態化されいるが、電位が高くなると過不働態溶解が起こる。

REFERENCES

- 1) M. Nagayama and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 109, 781 (1962); 110, 670 (1963).
- 2) N. Sato and K. Kudo, Electrochim. Acta, 19, 461 (1974).
- 3) M. A. Hopper and J. L. Ord, J. Electrochem. Soc., 120, 183 (1973).
- 4) W. K. Behl and J. E. Toni, Electroanal. Chem. and Interface Electrochem., 31, 63 (1971).
- 5) W. Paik and J. O'M. Bockris, Surface Sci., 28, 61 (1971).
- 6) G. W. Simmons and H. Leidheizer, Jr., "Extended Abstracts of Short Presentation for the Japan-USA Seminar on Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Honolulu, Hawaii, USA, (1975).
- 7) W. C. Elmore, Phys. Rev., 53, 757 (1938).
- 8) B. W. Mott and H. R. Haines, J. Inst. Metals, 80, 629 (1952).
- 9) 田島 栄, 電気化学, 12, 221 (1944)
- 10) A. A. Noyes and T. J. Deahl, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1337 (1937).
- 11) J. H. Baxendale and C. F. Wells, Trans. Faraday Soc., 53, 800 (1957).
- 12) C. E. H. Bawn and A. G. White, J. Chem. Soc., 331 (1951).
- 13) M. Anber and I. Pecht, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2553 (1967).
- 14) A. L. Rotinjan, L. M. Borisowa and R. W. Bolden, Electrochim. Acta, 19, 43 (1974).
- 15) Sandel, "Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed." Intersci. Publ., New York, 409 (1959).

- 16) K. J. Vetter and F. Gorn, *Electrochim. Acta*, 18, 321 (1973).
- 17) 野田哲二、佐藤敬男, *日本金属学会誌*, 38, 1143 (1974)
- 18) N. Sato, K. Kudo and T. Noda, *Electrochim. Acta*, 16, 1909 (1971).
- 19) W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potential in Aqueous Solutions, 2nd Ed.", Prentice-Hall Inc., New York (1953).
- 20) W. Feitknecht and P. Shindler, *Pure Appl. Chem.*, 6, 130 (1963).
- 21) K. H. Gayer and A. B. Garret, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3971 (1950).
- 22) K. J. Boyle, E. G. King and K. C. Conway, *ibid.*, 76, 3835 (1954).
- 23) H. Göhr, *Electrochim. Acta*, 11, 827 (1966).
- 24) C. D. Hodgman, R. C. Weast and S. M. Selby, "Handbook of Chemistry and Physics, 38th Ed.", Chemical Rubber Publ., Cleaveland, 510 (1957).
- 25) J. Kruger and J. P. Colvert, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 43 (1967).
- 26) M. LeBlanc and M. Strada, *Z. phys. Chem.*, 142, 151 (1929).
- 27) 木内清、橋本功二、下平三郎, 18回腐食防食討論会講演要旨集, 札幌市, 275 (1971)
- 28) C. Wagner, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 77, 1090 (1973).

第3章 中性溶液中におけるコバルトアノード 不働態皮膜の厚さと層構造—— ——偏光解析法による構造解析

3.1 はじめに.

光学的な固体表面測定法であるエリフソメトリーは、非破壊的に、電解したままの状態では表面状態を測定できることにより、最近多くの金属の表面不働態皮膜の測定に利用されている。エリフソメトリーとは、偏光を物体の表面で反射させ、その時の偏光状態の変化を測定することにより、その物体の表面の物性（光学定数）とか、表面上に存在する薄膜の厚さを求める方法である。偏光は通常偏光面が互に垂直な2つの偏光の合成波で考えられ、2つの偏光の振幅比 ($\tan\psi$) と相対位相差 (Δ) により、楕円軌道が決まる。エリフソとはこの楕円のことを意味し、エリフソメーターとは楕円偏光の形状を決める $\tan\psi$ と Δ を測定する装置である。

著者は、2章において、中性溶液中のコバルトの不働態皮膜を電気化学的に測定した結果を報告した。その結果、コバルトのアノード酸化時には2つの不働態化電位領域が存在し、低電位側の1次不働態域には CoO の皮膜、高電位

側の2次不働態域には、 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ の皮膜が存在することを推定した。コバルト不働態皮膜の従来の研究は、主にアノード酸化時の電流-電位挙動に注目しており、不働態皮膜に着目して、その厚さとか層構造を明らかにした研究例はほとんどない。Bockris⁽¹⁾らは、反射強度測定も同時に行なうことが出来るエリフソメトリーの開発の際に、コバルト表面不働態皮膜を測定し、非常に薄い皮膜(約13 Å)の存在を指摘している。しかし、これらの研究は、1つの溶液pHの1つの電位(1次不働態域)でのみしか測定しておらず、他の電位領域の皮膜については明らかにされていない。それ故、本章では、電気化学測定にエリフソメーターを組み合わせ、中性ホウ酸塩水溶液中のコバルトのアノード不働態皮膜を測定し、生成不働態皮膜の還元消失過程の電気化学的および光学的測定より、コバルト表面不働態皮膜の層構造と厚さを推定する。さらに、2層構造皮膜の成長機構について定性的に考察する。

3.2 エリフソメトリーの理論

エリフソメトリーの理論の精細については、すでに解説^{(2),(3)}があるので、ここでは金属表面上の薄膜に対するエリフソメトリーの基本的な解析法を述べる。

直線偏光が、入射角 ψ_1 で試料表面に入射すると、入射面に平行な偏光波 (P-成分) と垂直な偏光波 (S-成分) とは、異なる振幅減少と位相変化を受けるため、反射光は入射光とは異なる偏光状態となる。この入射光と反射光との偏光状態は差は一般に次の反射係数比で表わされる。

$$P = \tan \psi e^{i\Delta}$$

ここで $\tan \psi$ は、P 成分と S 成分の相対的な振幅比変化 $|R^P/R^S|$ を、 Δ はその位相差 $\Delta_P - \Delta_S$ を表わす。エリフソメーターとは、この反射係数比中の $\tan \psi$ と Δ を測定する装置である。

いま、下地金属の光学定数を $N_3 = n_3 - ik_3$ 、金属表面上の皮膜の光学定数を $N_2 = n_2 - ik_2$ 、その厚さを d 、溶液の光学定数を N_1 とすると、溶液・皮膜界面 (1, 2 界面) および皮膜・下地界面 (2, 3 界面) における P, S 成分の反射光の振幅比に位相の変化は、次のフレネルの反射係数で与えられる。

$$r_{12}^P = \frac{N_2 \cos \psi_1 - N_1 \cos \psi_2}{N_2 \cos \psi_1 + N_1 \cos \psi_2}$$

$$r_{12}^S = \frac{N_1 \cos \psi_1 - N_2 \cos \psi_2}{N_1 \cos \psi_1 + N_2 \cos \psi_2}$$

$$r_{23}^P = \frac{N_3 \cos \psi_2 - N_2 \cos \psi_3}{N_3 \cos \psi_2 + N_2 \cos \psi_3}$$

$$r_{23}^S = \frac{N_2 \cos \psi_2 - N_3 \cos \psi_3}{N_2 \cos \psi_2 + N_3 \cos \psi_3}$$

ここで φ_1 は皮膜表面への入射角、 φ_2 は金属面への入射角、 φ_3 は金属内の屈折角である。光が皮膜内を1往復することによって生ずる位相の遅れ δ は

$$\delta = 4\pi N_2 \cos \varphi_2 / \lambda$$

であることから (λ は真空中の光の波長)、皮膜内でのくり返し反射干渉を考慮に入れた表面全体の反射係数 R^P, R^S は

$$R^P = \frac{r_{12}^P + r_{23}^P e^{-\delta}}{1 + r_{12}^P \cdot r_{23}^P e^{-i\delta}}, \quad R^S = \frac{r_{12}^S + r_{23}^S e^{-i\delta}}{1 + r_{12}^S \cdot r_{23}^S e^{-i\delta}}$$

となる。従って、この場合の反射係数比 ρ は、

$$\rho = \frac{R^P}{R^S} = \left| \frac{R^P}{R^S} \right| \exp \{ i(\Delta_P - \Delta_S) \}$$

となる。この反射係数比 ρ は、今までの理論より、 N_1, N_2, N_3, d および φ_1 の関数であるが、このうち、 N_1 および φ_1 は容易に測定でき、また N_3 も皮膜のない金属表面を得ることができ、 d なら測定可能である。それ故、 ρ は d と $N_2 (= n_2 - ik_2)$ の関数となり、エリフソメーターで測定される ρ (つまり、 $\tan \psi$ と Δ) より、 d, n_2 および k_2 を決めることが可能である。

次にエリフソメーターの測定より $\tan \psi$ と Δ の計算法を述べる。今回用いたエリフソメーターは、その光学素子が偏光子 (Polarizer)、 $1/4$ 位相補正子 (補整器: compensator) 反射表面、検光子 (Analyzer) の順になっているものである。光源から出た平行単色光は、偏光子により直線偏光にされ、次に補正子により複屈折を受け、P成分とS成分と間に位相差が与えられ楕円偏光となって、試料表面に入射角 φ_1 で入

射される。ここで、偏光子の方位角 (P) を適当に選ぶこと (つまり、補正子によって与えられる階段偏光の形を変えること) により、試料表面で $\tan \psi$ と Δ の変化を受けた反射光を直線偏光にすることが可能である。この直線偏光を検光子で消光すると、消光状態における偏光子および検光子の方位角 (P および A ; 入射面に対する偏光面の角度) から、次の式により $\tan \psi$ と Δ が計算できる。

$$\tan \Delta = -\sin \delta \cdot \cot 2P$$

$$\tan \psi = \tan \left[\frac{1}{2} \cos^{-1} (\cos 2P \cdot \cos \delta_k) \right] \tan A$$

ここで δ_k は補正子の与える位相差である。

3.3 実験方法

3.3.1, 測定セル

測定セルは内容積約100ccのパイレックスガラス製であり、セル内には対極としての白金板(表面積約5cm²)が入れられ、電極電位測定用のユージンキャピラリーも内封されている。また、同時に光学的測定のための透明石英ガラス製の2個の光学窓も取り付けられている。2つの光学窓は互に146°34'の角度である(入射角 θ_i は73°17'と作る)。このセルをFig.3-1に図示する。なお、測定セルに付属する溶液貯めはFig.2-1と同じ様式である。

3.3.2 エリフソメーター

使用したエリフソメーターは当研究室の工藤助教授の製作のものであり、その光学系は、光源、コリメーター、単色フィルター、偏光子、補正器、反射表面、検光子、光電子測定器からなっている(Fig.3-2)。表面状態の測定には、補正器である $\frac{1}{4}$ 波長板の進相軸を45°に固定し、偏光子方位角 P と検光子方位角 A とを調整して消光点を求める方法で行なった。用いた光の波長は、理化学用水銀灯よりの5461 Åの緑色光である。また、測定値からの皮膜厚さの解析には、北海道大学大型計算器センターのFACOM230-60を利用した。⁽⁴⁾

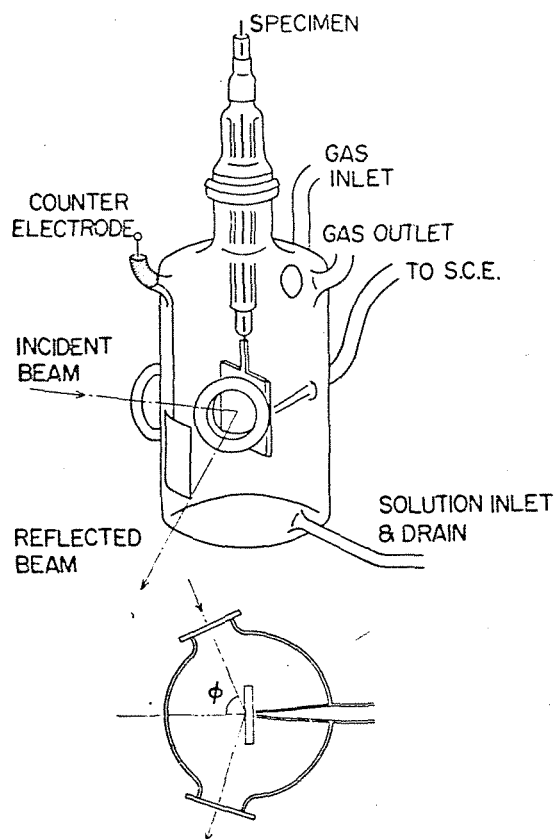


Fig. 3-1. Electrolytic cell for in situ ellipsometry.

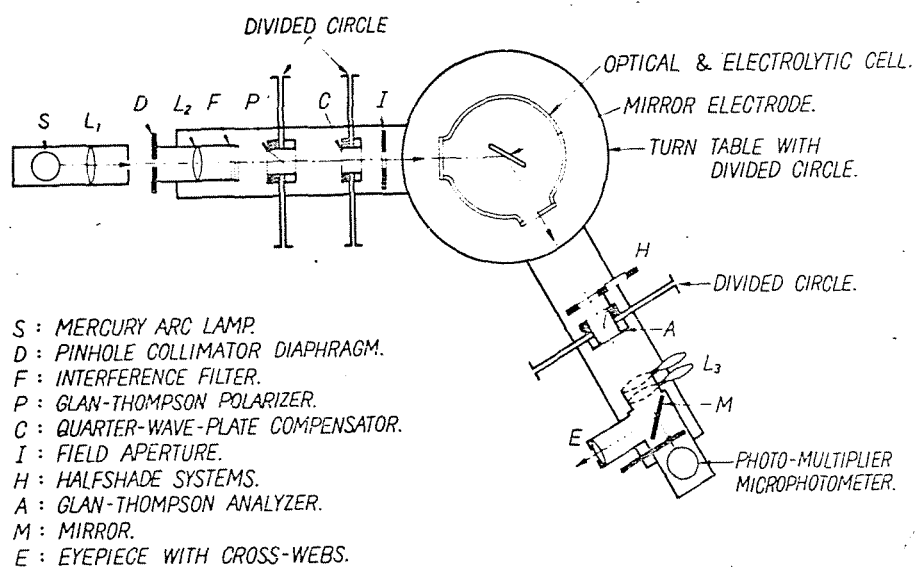


Fig. 3-2. Plan of an ellipsometer.

3.3.3. 実験手順

用いたコバルト電極は、 $13 \times 16 \times 0.8 \text{ mm}$ の大きさで、その製法および電解研磨法は2章で述べたとおりである。また、電解液には、アノード酸化用には $\text{pH } 8.42$ の 0.15 N ホウ酸塩溶液、カソード還元用には、 $\text{pH } 6.48 \sim 11.0$ の種々の 0.15 N ホウ酸塩溶液を用いた。これらの溶液の屈折率は、*Rulfrich* 屈折計で測定し、 $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ の光に対して、 $\text{pH } 8.42$ の液では $n_1 = 1.3358$ 、 $\text{pH } 6.48$ の液では $n_1 = 1.3355$ 、 $\text{pH } 11.0$ の液は $n_1 = 1.3381$ の値を得た。

電解研磨した試料電極を電解セルに取り付け、光軸を固定した後、まず $\text{pH } 8.42$ の 0.15 N ホウ酸塩溶液中で $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流カソード還元を行ない裸のコバルト表面を作って、これを出発基準面とした。ついで、溶液を交換後、 $\text{pH } 8.42$ の溶液中で不動態の一定電位でアノード酸化を行なった。この後、直ちに種々の pH のホウ酸塩溶液中で定電流カソード還元 ($i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ あるいは $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を行なった。この酸化・還元サイクルにおいて、試料電極の電流および電位の経時変化とともに、電極表面状態の変化をエリフソメーターにより測定した。

コバルト溶出量の定量、実験温度、電気化学的測定回路、照合電極は2章と同様である。

3.4 結果および考察

3.4.1 光学的基準面

エリフソメトリーによって皮膜厚さを測定するためには、皮膜のむき裸のコバルト表面の光学定数を求める必要がある。コバルトの電解研磨面から出飛し、 $\text{pH } 8.42$ のホウ酸塩溶液中で定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) すると、再現性の良い面が得られることは、2章でも報告した。この面をさらに電流密度を上げて ($i_c = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 還元しても、エリフソメターのパラメーター ρ (消光点における偏光子方位角) と A (消光点における検光子方位角) には変化は起こらず、この還元面をコバルトの清浄面と考えて良いだろう。Fig.3-3 は、このような還元処理後の試料表面に対する ρ と A の読み、ならびにそれに対応する皮膜のむき表面の光学定数を示す。測定された ρ, A より、金属コバルトの光学定数は、 $N = (2.83 \pm 0.10) - (3.86 \pm 0.12)i$ となる。Bockris らは、 $\text{pH } 8.3$ のホウ酸塩溶液中で -0.8 V vs SHE で定電位還元を施して、コバルトの光学定数として $N = 2.393 - 3.954i$ (波長 $5456 \text{ \AA}$, 入射角 58.10°) を報告している。本実験の値と比較すると、虚数部 (消衰率) はほぼ一致するが、実数部 (屈折率) が 0.4 ほど異なっている。この違いは、Bockris らが機械研磨面を用いていることより、研磨条件の違いのためと思われる。

$$N_{Co} = (2.83 \pm 0.10) - (3.86 \pm 0.12)i \quad (3-1)$$

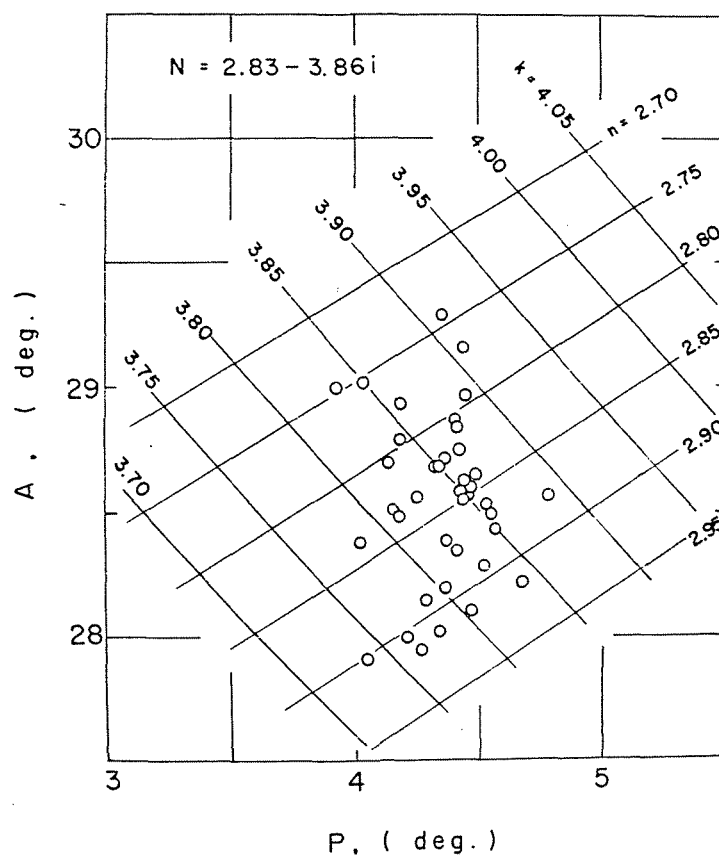


Fig. 3-3. Ellipsometric parameter P (azimuthal angle of polarizer) and A (azimuthal angle of analyzer) for the cathodically reduced cobalt surface and P - A values calculated for different optical constants of film free metal surfaces.

3.4.2. アノード分極挙動.

中性ホウ酸塩溶液中のアノード分極挙動については、2章で詳しく報告した。ここでは、これからの議論のために、pH 8.42の溶液中のアノード分極の測定結果について簡単にまとめておこう。

Fig. 3-4 には、裸のコバルトの光学基準面から出発し、pH 8.42の溶液中で種々の電位により、1時間アノード酸化した時の最終電流密度 i_a 、溶出コバルト量 W_d および皮膜蓄積電気量 Q_f を示す。この図より、コバルトのアノード分極曲線には、低電位側より、活性態域 ($-0.34\text{ V} \sim -0.06\text{ V vs SHE}$), 1次不働態域 ($-0.06\text{ V} \sim +0.37\text{ V}$), 2次不働態域 ($+0.37\text{ V} \sim +0.94\text{ V}$) および酸素発生域 ($+0.94\text{ V}$ 以上)の4つの電位領域に分けることができる。1次不働態域の溶解電流が約 $2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ であるのに対し、2次不働態域では溶解量が急激に減少し、最終アノード電流は約 10^{-7} A/cm^2 まで小さくなる。酸素発生域に入ると、1.15V以下では溶出コバルト量は非常に小さく、不働態化が続いているが、1.12V以上になると、溶出コバルト量の増加が認められ、過不働態溶解が起こっていることがわかる。皮膜電気量は1次不働態域では $2.5 \sim 3.5\text{ mc/cm}^2$ で電位依存性は小さいが、2次不働態域では電位とともに増加し、酸素発生が始まる電位の直前では、約 8 mc/cm^2 となる。また、2次不働態域内でも、 $E_a = 0.72\text{ V}$ 以下ではまだかなりの溶解がある(不完全2次不働態)が、 0.72 V 以上の電位領域では溶解がほとんど起らず、完全に不働態化されている。

3.4.3 電位による δP - δA 軌跡の変化

Fig.3-5 は、アノード定電位酸化 1 時間後の δP と δA の値を酸化電位ごとにプロットしたものである(ただし、1 次不働態域の結果は、2 段酸化によるもの; 後述)。ここで δP と δA は、光学基準面の P, A の値からの変化を示している。この図より、 δP - δA の関係が電位とともに規則的には変化せずに、1 次不働態から 2 次不働態の電位へ、および不完全 2 次不働態から完全 2 次不働態の電位へ変る時に、 δP - δA の関係が急激な変化を示すことがわかる。エリフソメーターの理論から、裏面皮膜が 1 つの光学定数で表わされるような場合には、皮膜厚さが $100 \text{ \AA}$ 以下であると δP - δA の関係は厚さを関数とした原点を通る 1 本の直線で表わされる。Fig.3-5 のコバルトの不働態皮膜の場合には、電位領域により光学定数の異なる皮膜の生成があると考えられる。それ故、各電位領域ごとに考察を加えてゆくことにする。

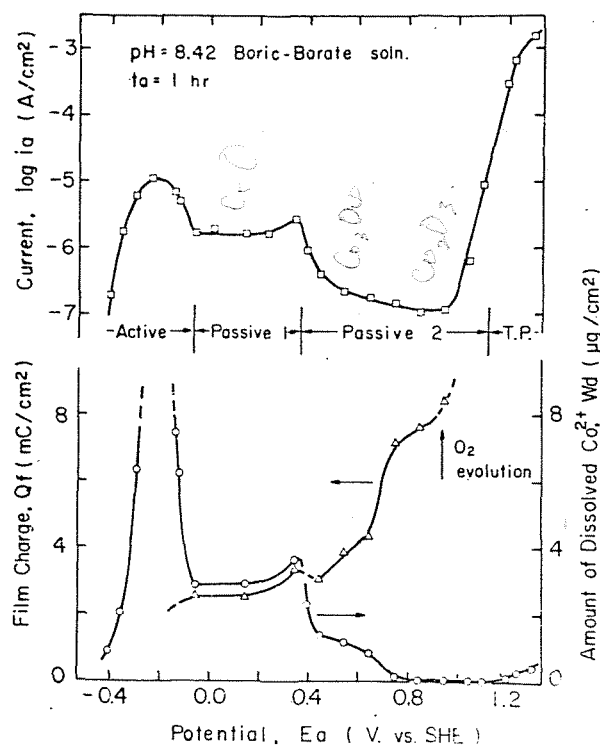


Fig. 3-4. Anodic current density i_a , amount of dissolved Co^{2+} W_d , and film charge Q_f as a function of potential for potentiostatic one-hour oxidation of cobalt in borate-buffer solution of pH 8.42 at $20^\circ C$.

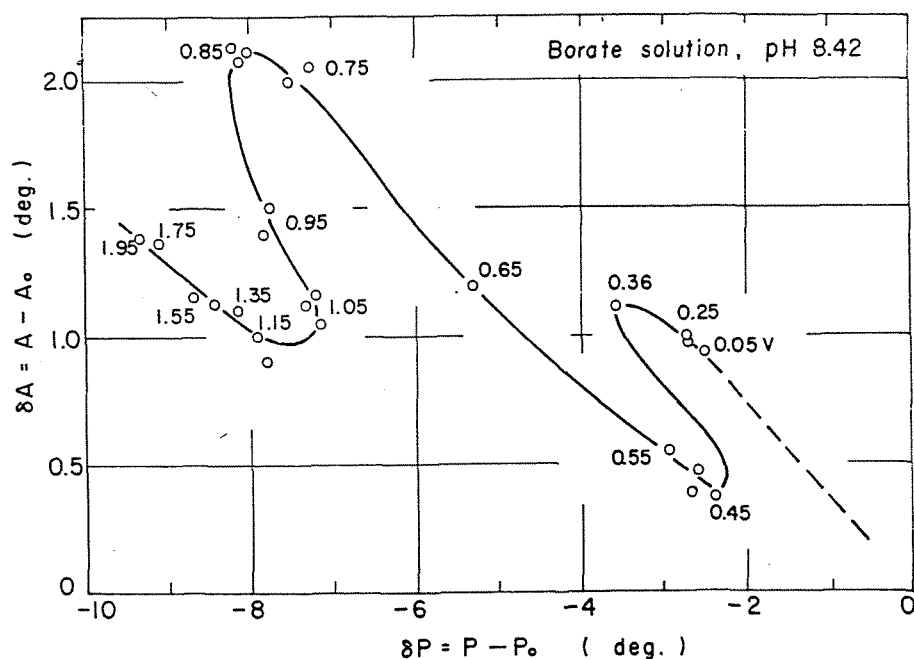


Fig. 3-5. Experimental change of P and A , referred to the film free values, with anodic oxidation potential in borate-buffer solution of pH 8.42. P_0 and A_0 are the film-free values of the cathodically reduced cobalt surface shown in Fig. 3-3.

3.4.4 1次不働態皮膜の光学定数

Fig.3-6 はコバルトの裸の面から出発し、 $\text{pH } 8.42$ の溶液中、1次不働態域の一定電位でアノード酸化を1時間行った時、およびその後、生成皮膜を定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{pH} = 8.42$) した時の偏光子方位角 P と検光子方位角 A の光学基準面の値 P_0, A_0 からの変化分 ΔP と ΔA の経時変化を示している。ここで、 $\text{pH} = 8.42$ の溶液中で酸化した後には、還元しても、元の光学基準面にはもどらない。この原因には、アノード酸化皮膜の還元除去が、空気酸化皮膜のそれとは異なり、難しいこと、あるいはアノード酸化時に溶解に伴って表面粗度が変わるために、裸のコバルト表面の見掛けの光学定数が変わること⁽⁵⁾が考えられる。

Fig.3-7 は、溶解の少ない $\text{pH} = 10.0$ の溶液中、 $E_a = -0.05\text{V}$ で1時間アノード酸化して皮膜を生成させた後、溶液を $\text{pH} = 8.42$ のものに交換し、再び定電位で、定常電流が得られるまで(約20分)アノード酸化した時の結果である。Fig.3-7 に示すように、この皮膜は還元すると、 P, A は元の光学基準面の値に戻り、一次不働態皮膜が $\text{pH} = 8.42$ の溶液中で完全に還元除去できることがわかる。この結果は、Fig.3-6 において酸化後還元された表面の P, A の P_0, A_0 からのずれが溶解による表面粗度の変化であることを示している。表面粗度の変化分を考慮して、表面皮膜厚さを解析することは、大きな誤差を伴うため、⁽⁵⁾なるべく表面粗度を変化させないことが必要である。そこで、1次不働態皮膜の測定には、アノ-

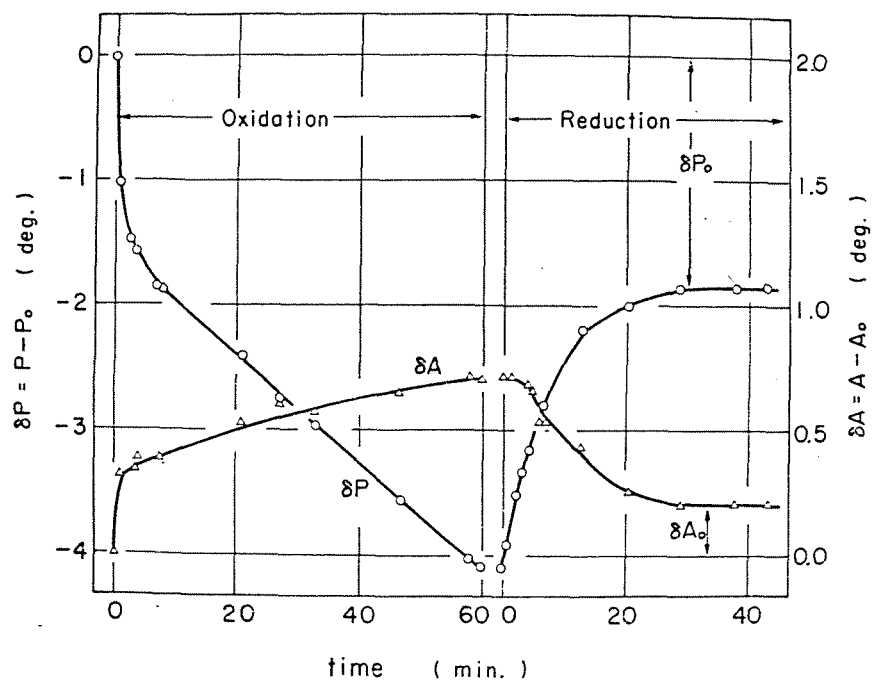


Fig. 3-6. Change in ellipsometric parameters δP and δA with time during potentiostatic oxidation at $E_a = -0.05V$ and subsequent galvanostatic reduction of cobalt at $i_c = \mu A/cm^2$ in borate buffer solution of pH 8.42.

ド酸化時のコバルト活性溶解による表面不均一化をさけるために Fig.3-7 に示したように、まず $\text{pH}=10.0$ の溶液中で $E_a = -0.05\text{V}$ で 1 時間アノード酸化して表面に皮膜を生成させた後、溶液を $\text{pH}=8.42$ の交換し、定常電流になるまで、アノード分極した時の p.A を用いた。Fig.3-8 は、このような 2 段酸化法によって得られた定常状態での δP と δA を示している。Fig.3-8 の測定値から皮膜の厚さを決めるためには、皮膜の光学定数を知らねばならないが、1 次不働態皮膜として、種々の光学定数を仮定し、皮膜厚さの変化に伴う δP と δA の計算軌跡を示している。この計算軌跡と実験値を比較すると、皮膜の光学定数 N として、実数部 n で $2.2 \sim 2.5$ 、虚数部 k で $0.0 \sim 0.2$ の間の値が予想できるので、本実験では、1 次不働態皮膜の光学定数として、 $2.3 - 0.1i$ の値を選んだ。

$$N_{CoO} = 2.3 - 0.1i \quad (3-2)$$

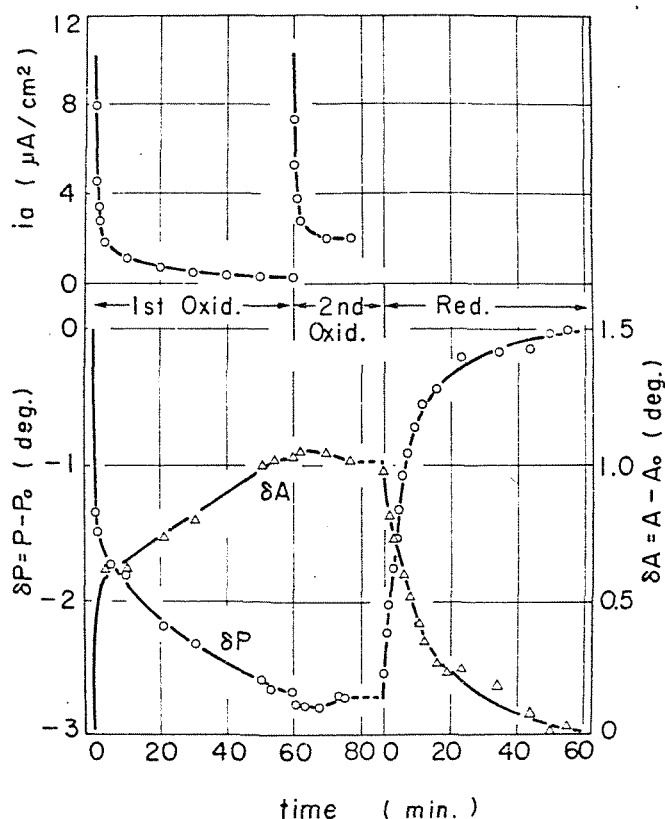


Fig. 3-7. Change in anodic current density and ellipsometric parameters δP and δA with time during two-stage passivation followed by galvanostatic reduction of passivated cobalt. Two-stage passivation of cobalt was carried out first in an alkaline borate solution of pH 10 at $E_a = -0.05V$ for one hour and then in neutral borate-buffer solution of pH 8.42 at $E_a = +0.25V$ for 20 minutes. Galvanostatic reduction was performed in the solution of pH 8.42 at $i_c = 10 \mu A/cm^2$.

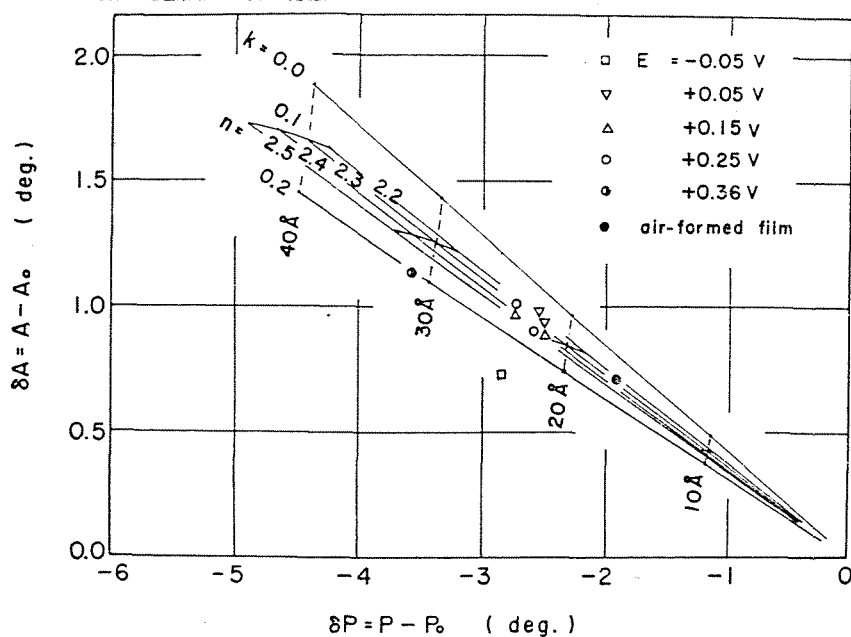


Fig. 3-8. Ellipsometric parameter P and A for the primary passive film formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation at various potentials and theoretical P - A loci for surface films of various optical constants.

3.4.5 二次不働態皮膜の層構造と光学定数

(A) 二次不働態皮膜の層構造

Fig.3-9 は、裸のコバルト金属表面より出発し、二次不働態域の種々を電位で定電位酸化した時の、 δP - δA の変化分を示したものである。エリフソメトリーの理論から、通常厚さ $100 \text{ \AA}$ 以下の単一相皮膜（光学定数一定）に対しては、 δA と δP の関係が原点を通る直線に近似できる。しかし Fig.3-9 の結果は原点を通らないことより、単一相皮膜近似を用いて皮膜厚さを計算することはできない。

Fig.3-10 は、二次不働態域の電位 0.85 V で 1 時間定電位酸化した後、種々の pH のホウ酸塩溶液で定電流還元 ($i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) した時の δP - δA の軌跡である。これを Fig.3-9 の酸化時の δP - δA 曲線と比較すると酸化時と還元時に δP - δA の軌跡にヒステリシスがみられる。また還元条件により δP - δA の軌跡が異なることより、皮膜の光学定数は容易には決められない。しかし還元時の後半では、 δP - δA の軌跡は、還元溶液に依存せずと一致し、この直線は、前節で述べた 1 次不働態皮膜 CoO の光学定数 ($N = 2.3 - 0.1i$) より予想される軌跡に従う。このことは二次不働態皮膜の還元途中には CoO が存在することを意味している。しかし、この CoO が還元生成物であるのか、それとも、もともと二次不働態皮膜内に存在したもののかが皮膜の構造と厚さの推定を行なう時に大きな問題となるので、次にこのことも含んで考察する。

Fig.3-11 は Fig.3-10 と同じ結果を δP と δA の経時変化として再

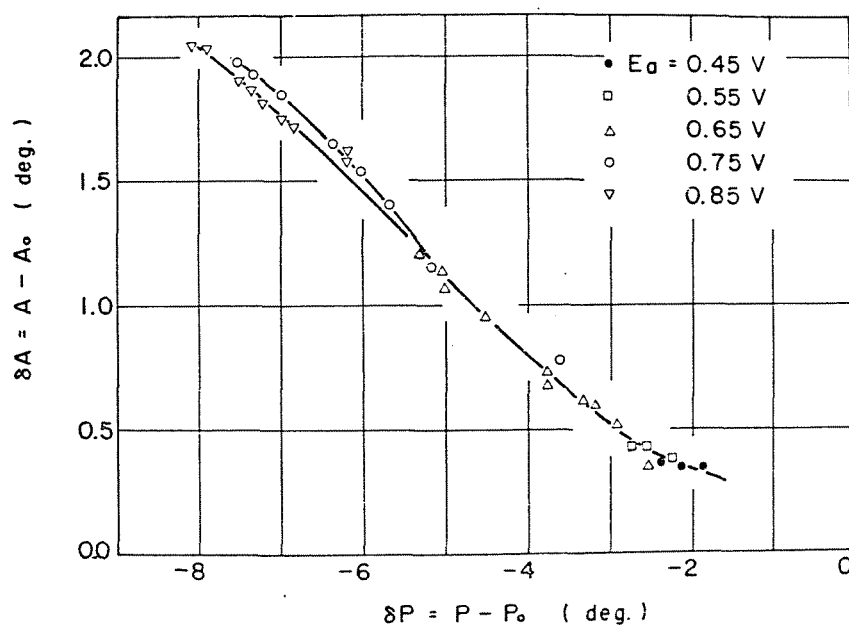


Fig. 3-9. Change in ellipsometric parameter δP and δA during potentiostatic one-hour oxidation of cobalt at various potentials in the secondary passive potential region in a borate-buffer solution of pH 8.42.

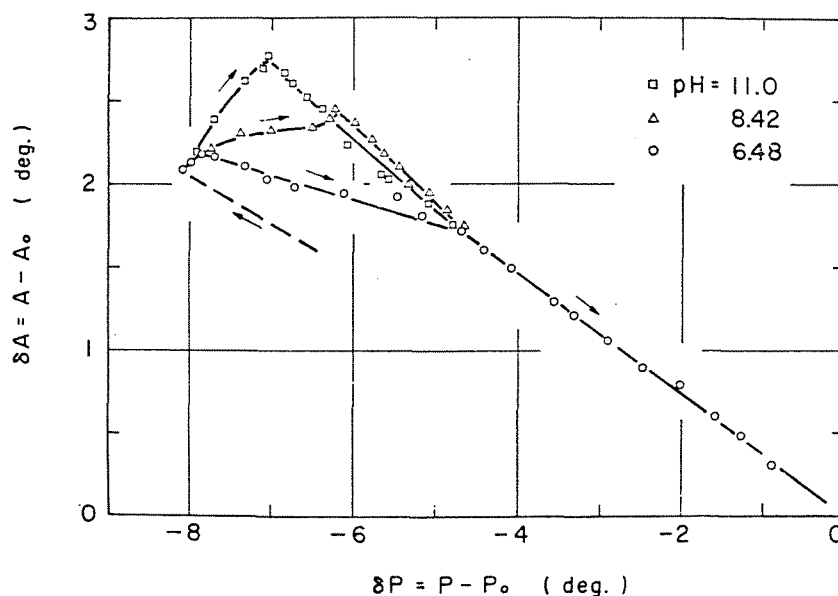


Fig. 3-10. Change in ellipsometric parameter δP and δA during galvanostatic reduction of passive film on cobalt at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solutions of various pH values. The anodic passive film was formed by potentiostatic one-hour oxidation at $E_a = 0.85\text{V}$ in a borate-buffer solution of pH 8.42. Dotted line shows the change of δP and δA during anodic oxidation.

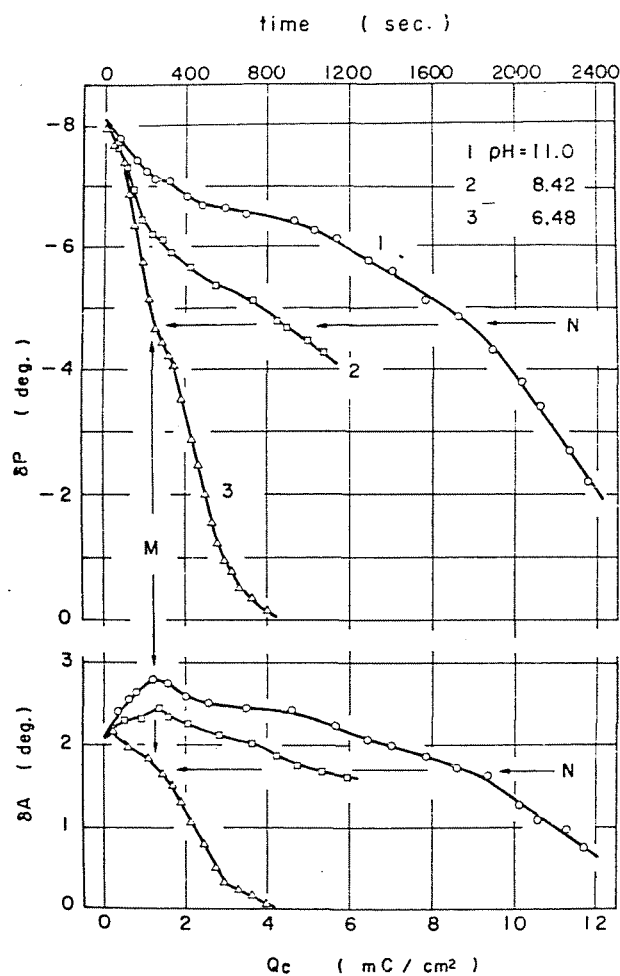


Fig. 3-11. Change in ellipsometric parameter δP and δA with cathodic charge passed Q_c during galvanostatic reduction of the passive film on cobalt. Data are based on the results shown in Fig. 3-10.

プロットしたものです。還元溶液の pH が高い場合 (pH 8.42, 11.0)、SA は初期に増加し、最大値を通り、その後減少する。ここで、SA が最大値をとる時の電気量は図の M で示すように溶液の pH に依存せずに同じ値である。また、pH 6.48 の場合には M の電気量のところで SP と SA の減少速度が変化する。また、高い pH の溶液中で還元した場合、Fig. 3-11 中の N 点で示される SP と SA の一定値を越えると、SP と SA の減少速度が速くなる。ここで、この還元過程の反応を推定するために還元溶出量を還元電気量に対して求めてみた。その結果を Fig. 3-12 に示す。還元溶出量は初期に遅れをみた（この遅れに伴い SA は、わずかに大きくなる；後述）後、通電電気量とともに増加してゆく。この図の中の点線はスピネル型酸化物 Co_3O_4 がコバルト 2 価イオンになって還元溶出するときの理論曲線を示している。pH が低いほど溶出量がより多くなり、pH 6.48 の場合には電気量に対する溶出量の傾きは、理論値と一致する。しかし、還元溶出速度は、Fig. 3-11 の SA が最大値をとる M という電気量で変化する。つまり、溶液側に存在するスピネル型酸化物 Co_3O_4 の還元がこの電気量で終了し、それ以後は別の還元反応が起きていることがわかる。一方、pH が高い溶液の場合には、 Co_3O_4 の還元溶出効率は 100% に達せず、還元溶出反応と同時に固相内還元反応も起きていると判断される。

Fig. 3-10, 3-11, 3-12 の結果より、二次不動態皮膜の還元過程は次のように考察できる。初期の M 点までの Co_3O_4 の還元過

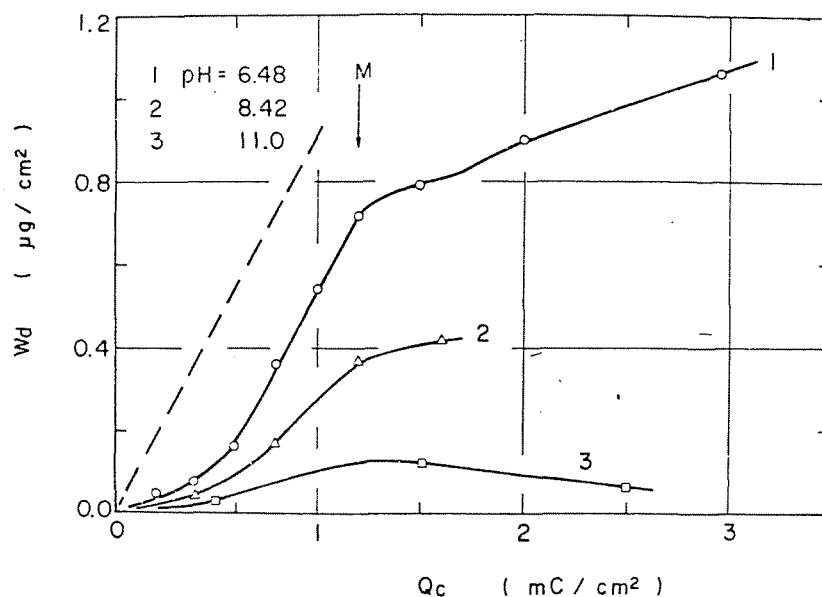


Fig. 3-12. Amount of dissolved Co^{2+} W_d as a function of cathodic charge passed Q_c during galvanostatic reduction of the passive film at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solutions of various pH values. The anodic passive film was formed at $E_a = 0.85\text{V}$ for one hour in a borate-buffer solution of pH 8.42. Dotted line shows the theoretical line corresponding to reduction of Co_3O_4 to Co^{2+} .

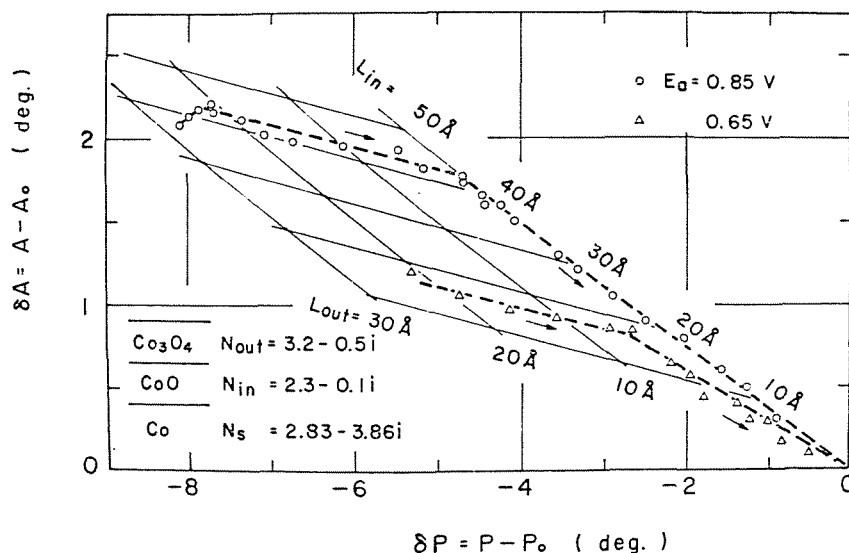


Fig. 3-13. Change in ellipsometric parameter δP and δA during galvanostatic reduction of the passive film on cobalt at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 6.48. Solid line exhibits the theoretical δA vs δP loci computed for reducing films with the optical constant. The anodic passive films were formed in borate-buffer solution of pH 8.42.

程の SP-SA 軌跡は、固相内還元反応と還元溶解反応の割合により、つまり還元生成物の量により変化する。また M 点から N 点までの還元過程というのは、M 点までに生成した固相還元生成物の消失過程である。従って溶出速度が Co_3O_4 の還元溶出反応の理論値に一致する、 $\text{pH } 6.48$ の溶液で還元した場合には、固相還元生成物が存在しないので、M 点と N 点は一致する。N 点以後は、SP-SA の軌跡が 1 次不動態皮膜 CoO の光学定数 $N = 2.3 - 0.1i$ の理論線に一致すること、および初期の Co_3O_4 の還元で固相の還元生成物ができず低い pH 溶液でも N 点以後の過程が存在することから、この N 点以後の過程は Co_3O_4 相の内側にもともと存在する CoO の消失過程と推定できる。

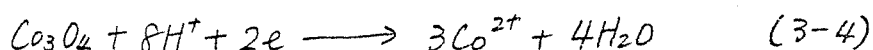
以上の考察より、2 次不動態皮膜は Co_3O_4 と CoO の 2 層構造をとり、 Co_3O_4 の還元反応は溶液 pH に依存し、 pH が低いほど固相内還元を経ずに還元溶解反応で消失することになった。そこで、2 次不動態皮膜の厚さを求めるためには、外層である Co_3O_4 の光学定数を決める必要がある。 $\text{pH } 6.48$ の溶液で還元した場合には、 Co_3O_4 の固相内還元が起こらず外層 Co_3O_4 は順次外側より消失してゆくと考えることができるので、この条件下での還元過程より Co_3O_4 の光学定数を求めた。Fig. 3-13 は、2 次不動態域の一定電位で酸化した後、 $\text{pH } 6.48$ の溶液で還元した時の SP-SA の軌跡である。図には、内層 CoO の光学定数 $N_{in} = 2.3 - 0.1i$ とし、外層 Co_3O_4 の光学定数 $N_{out} = 3.2 - 0.5i$ とした時の SP と SA の値を皮膜厚さの関数

として示してある。これらの光学定数を仮定した理論値と実験値が一致するので、外層 Co_3O_4 の光学定数を $N_{\text{out}} = 3.2 - 0.5i$ として良いであろう。

$$N_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 3.2 - 0.5i \quad (3-3)$$

また、図に示すように、二次不働態でも電位が低い $E_a = 0.65\text{V}$ の場合には、内層の SP-SA 軌跡は $N_{\text{CoO}} = 2.3 - 0.1i$ の理論線からずれ、 $N_{\text{CoO}} = 2.3 - 0.2i$ の理論線に従うようになる。

Fig.3-14 は SP-SA の経時変化より求めた皮膜消失過程の還元電気量に対する皮膜厚さの変化を示している。図中の矢印は皮膜の外層 Co_3O_4 の還元が終了する点を示し、それ以後は内層 CoO の還元である。0.75V と 0.85V で生成した不働態皮膜の場合には、初期に皮膜の消失速度が遅い領域があり、これはちょうど還元溶出の遅れに対応する（後述）。この遅れに続く直線部分より Co_3O_4 の消失速度は $dL/dQ_c = 23.2 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ とする。この還元反応は次式で与えられるので



Co_3O_4 の皮膜電気量当りの厚さは $dL/dQ_{\text{Co}_3\text{O}_4} = (1/4)(dL/dQ_c) = 5.80 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ とする。 Co_3O_4 の密度 ($\rho = 6.07$)⁽⁸⁾ より計算される $dL/dQ_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 5.15 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ となり、実験値はこの理論値にかかり近いものである。

(B) 二次不働態皮膜の外層の光学定数の変化

Fig.3-15 は、酸素発生域の一定電位で酸化した後、pH 6.48 の溶液中で皮膜を定電流還元した時の SP-SA の変化である。

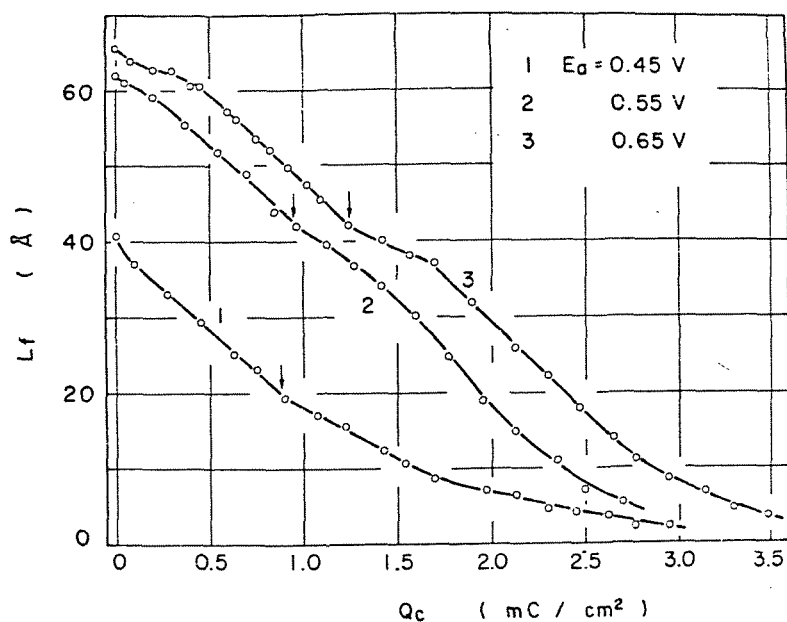


Fig. 3-14. Change in film thickness during galvanostatic reduction of the passive film at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 6.48. The anodic passive films were formed in borate-buffer solution of pH 8.42.

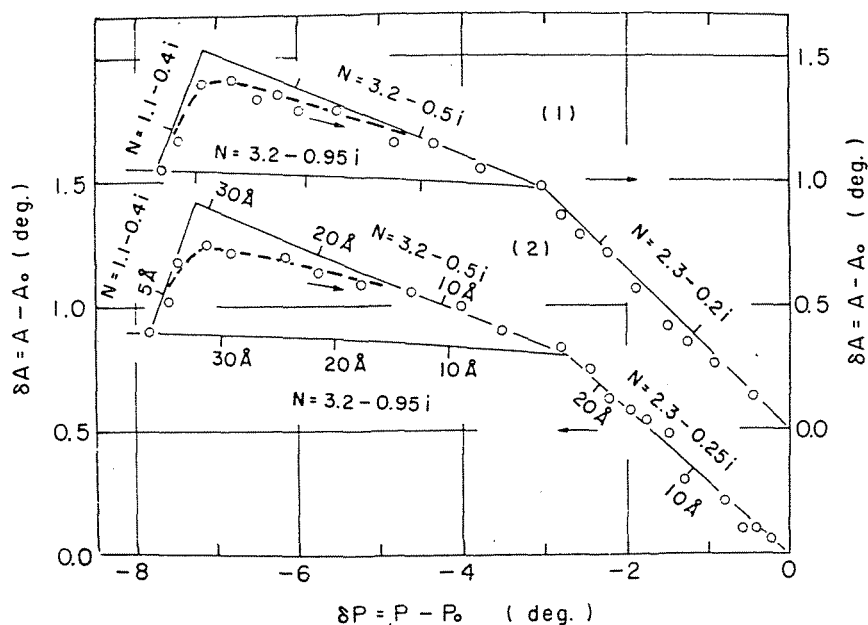


Fig. 3-15. Experimental δA vs δP values for galvanostatic reduction of the passive film on cobalt at $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 6.48 in comparison with theoretical δA vs δP loci computed for two-layered and three-layered films. The anodic passive films were formed at $E_a = 1.05\text{V}$ (1) and $E_a = 1.25\text{V}$ (2) for one hour in a borate-buffer solution of pH 8.42.

この電位領域の皮膜を還元すると、図に示したように初期に δA の上昇がある。Fig. 3-16 は、 δP と δA および還元溶出量 Wd の経時変化を示している。 δA の初期の上昇に対応して $Wd-Q_c$ 曲線には還元溶出量の遅れが存在する。 δA の最大値を通った後の変化は前節で述べた2次不働態皮膜の還元挙動と同じであり、 $Wd-Q_c$ 曲線の傾きも Co_3O_4 の還元溶出反応に対応する。この結果より、この電位領域の皮膜構造として、次の2つが考えられる。1つは CoO と Co_3O_4 ($N=3.2-0.5i$) から成る皮膜の上にさらに別の皮膜 ($N=1.1-0.4i$) が生成したとする考え方(3層構造)であり、もう1つは、 CoO 上の Co_3O_4 が別の皮膜 (Co_2O_3 , $N=3.2-0.95i$) に変わったとする考え方(2層構造)である。Fig. 3-15 の実線は上に述べた2つの層構造モデルに基づいて引いた理論線を厚さの関数として示してある。3層構造を仮定した場合、最外層の光学定数 $N=1.1-0.4i$ という値は酸化物皮膜としては実数部が小さすぎて不適当であること、また酸素吸着層とすると、厚さ(約7Å)が大きすぎることもより、3層モデルが実際の皮膜構造を表わしているとは考えられない。2層構造を仮定した場合には、外層の Co_2O_3 が還元過程で Co_3O_4 に変化し、この Co_3O_4 が還元溶出するとして、Fig. 3-15 の結果を矛盾なく説明できる。Fig. 3-17 には、 Co_2O_3 が次の2つの反応で還元除去されると考え、この2つの反応に使われる電気量の割合を変化させた時の還元過程の $\delta P-\delta A$ の理論線および $Wd-Q_c$ の理論線を示す。

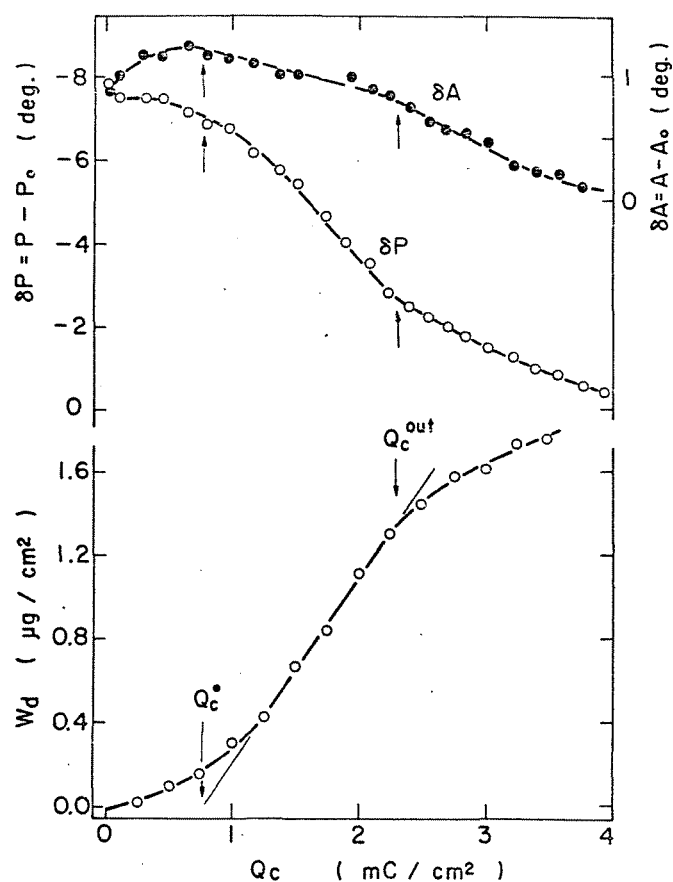
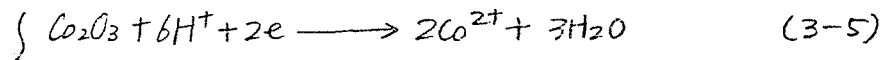


Fig. 3-16. Optical change in δP and δA , and change in amount of Co^{2+} cathodically dissolved W_d from the anodic passivation film with cathodic charge passed during galvanostatic reduction of pH 6.48. The anodic film was formed at 1.25V for an hour in borate-buffer solution of pH 8.42.



反応 (3-6) で生成した Co_3O_4 は Co_2O_3 の還元終了後、前に述べたように 反応 (3-4) に従って完全に還元溶出する。ここでこの理論線を導くに当たり、 Co_3O_4 の皮膜電気量当たりの皮膜厚さを $L/Q_f = 5.8 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ 、 Co_2O_3 のそれを $L/Q_f = 6.0 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ (後述) として計算した。Fig. 3-17 の結果より、 Co_2O_3 の還元時には、反応 (3-5) に約 40%、反応 (3-6) に約 60% の割合いで還元電気量が使われていると考えることにより Fig. 3-15 の結果をうまく説明でき、皮膜が 2 層構造を示していると推論できる。

$$N_{\text{Co}_2\text{O}_3} = 3.2 - 0.95\Delta \quad (3-7)$$

ところで 2 章において著者は、2 次不働態皮膜の外層が $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の組成で表わすことができ、 Δ がある電位領域の範囲で電位とともに増加することをも報告した。Fig. 3-18 には、2 章で求めた Δ 、および外層の光学定数のうちの虚数部 k (実数部 $n = 3.2$) の変化を電位の関数として示す。図には同時に、外層の厚さ L_{out} を外層の還元に必要なとする電気量 Q_c^{out} で割った値も示す。この図より、この外層の 3 つの物性値が、0.7V から 0.95V にわたって Co_3O_4 の値から Co_2O_3 の値へ電位とともに変化することからわかる。0.7V 以下で生成した皮膜では $L_{\text{out}}/Q_c^{\text{out}}$ の値は約 23 $\text{\AA}$ であり、これは以前に示した Co_3O_4 の還元溶出時の皮膜減少速度 $-dL_{\text{out}}/dQ_c$ に一致する。一方、高電位領域で生成する外層についての $L_{\text{out}}/Q_c^{\text{out}}$ の値

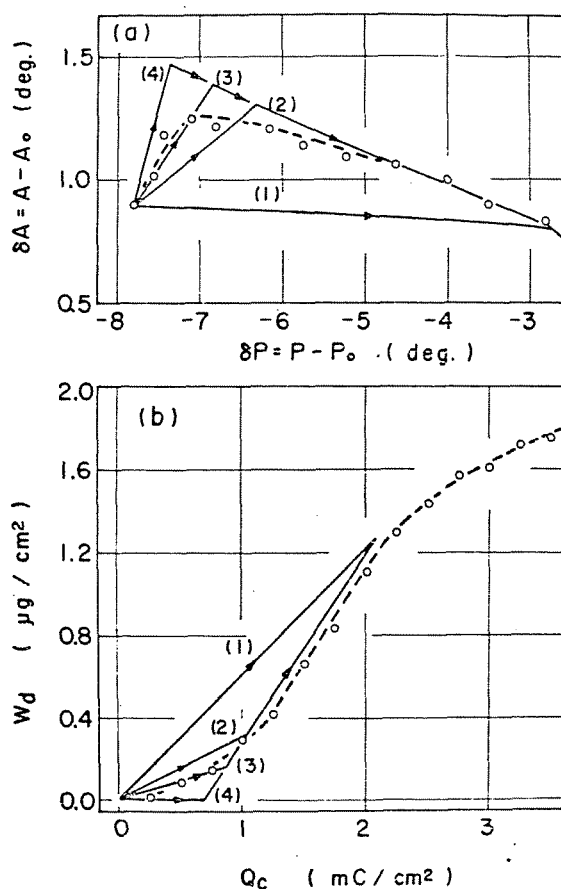


Fig. 3-17. Comparison between experimental and theoretical values for δA vs δP and W_d vs Q_c during galvanostatic reduction of the outer Co_2O_3 layer of the secondary passive film at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 6.48. For the reduction of Co_2O_3 , line (1) assumes reaction (3-5), line (4) assumes reaction (3-6) followed by reduction of Co_3O_4 to Co^{2+} , line (2) assumes simultaneous reactions at the charge ratio [reaction (3-5)/ reaction (3-6)] = 1 and line (3) at the charge ratio [reaction (3-5)/reaction (3-6)] = 3/7.

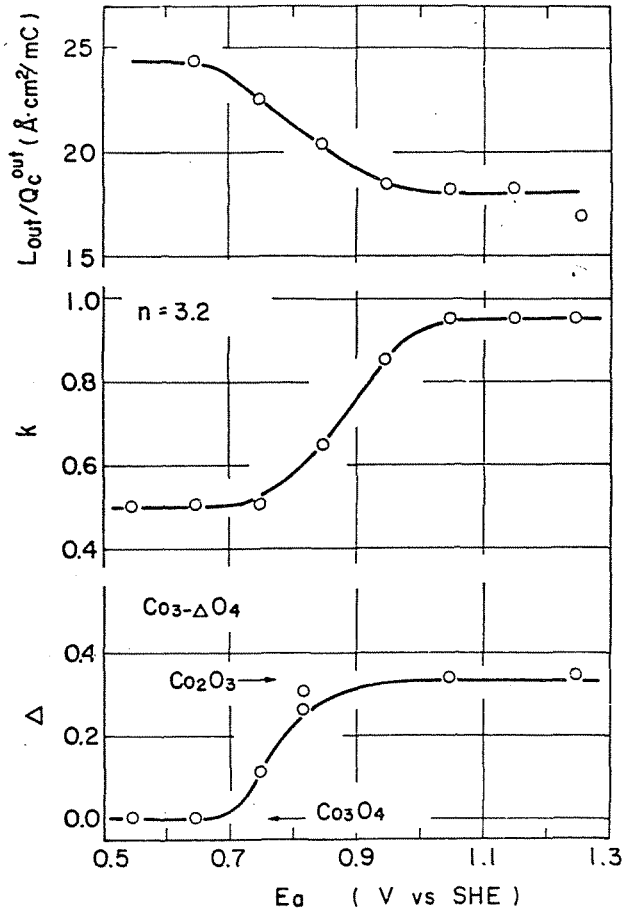


Fig. 3-18. Nonstoichiometry Δ , imaginary part k of optical constant, and ratio L_{out}/Q_c^{out} for the outer $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ layer of the secondary passive film as a function of anodic oxidation potential.

は $18 \text{ \AA}$ となり、また (Q_c^i/Q_c^{out}) の値は約 0.35 となる。(Fig. 2-27)。
 この Q_c^i/Q_c^{out} の値は $Q(\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4)/Q(\text{Co}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4) = 1/3$ に
 等しく、従って Co_2O_3 が Co_3O_4 となってから還元溶出を起
 こすとした時の還元溶出の遅れに対応することは以前に示
 した。 $L_{\text{out}}/Q_c^{\text{out}} = 18.0 \text{ \AA}$ ということより、皮膚 Co_2O_3 の単位
 皮膚電気量当たりの厚さは $L_{\text{out}}/Q_f^{\text{Co}_2\text{O}_3} = (1/3)(L_{\text{out}}/Q_c^{\text{out}}) =$
 $6.0 \text{ \AA} \cdot \text{cm}^2/\text{mC}$ となることがわかる。

着者の弱アルカリ溶液系の測定より推定される $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 の平衡電位は(4章)次の通りである。

$$E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 0.72 \text{ (V at pH 8.42)} \quad (3-8)$$

この電位は、ちょうど Fig 3-18 の各物性値が Co_3O_4 から Co_2O_3
 への遷移が始まる電位に対応していると考えられる。この
 電位を境に、溶出量および皮膚の溶解速度に変化があるこ
 とも以前に示した(2.3.2節、および 3.4.2 節参照)。

3.4.6 不働態皮膜の厚さ

Fig. 3-19 および Fig. 3-20 は今まで述べてきた皮膜構造より求められる皮膜厚さを電位の関数として示したものである。ここで Fig. 3-20 は高電位側の酸素発生領域のものである。 CoO の単一皮膜である / 次不働態皮膜の厚さは $20 \sim 25 \text{ \AA}$ 程度であり、厚さに対する電位依存性は小さい。また / 次不働態領域でアノード電流の上昇がみられる貴の電位領域 (/ 次過不働態域) には Co_3O_4 の生成が認められ、皮膜は厚くなる ($E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.26 \text{ V vs SHE}$)。しかし、2 次不働態化すると CoO の外側に Co_3O_4 層が生成するようになる。この Co_3O_4 の生成とともに全皮膜厚さは一定減少する。外層の Co_3O_4 の厚さは電位とともに直線的に増加するが、同時に内層の CoO も急激に厚くなる。更に電位の高い酸素発生域では外層は Co_2O_3 となり、その厚さは電位とともに厚くなるが、 1.12 V 以上の過不働態溶解域では、約 $37 \text{ \AA}$ の一定厚さとなる。一方、内層 CoO の厚さに注目してみると、外層が Co_3O_4 から Co_2O_3 へ遷移する領域で最大の厚さとなるという奇妙な挙動を示す。また、過不働態溶解域でも内層は増加する。図より、完全 2 次不働態皮膜の全厚さは $60 \sim 80 \text{ \AA}$ 程度であることがわかる。ここで、2 次不働態皮膜の外層の厚さと電位の関係は、過不働態溶解域以下の電位では

$$\frac{dL}{dE} \simeq 35 \text{ \AA/V} \quad (3-9)$$

となる。これより、外層には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ ぐらいの高電場が

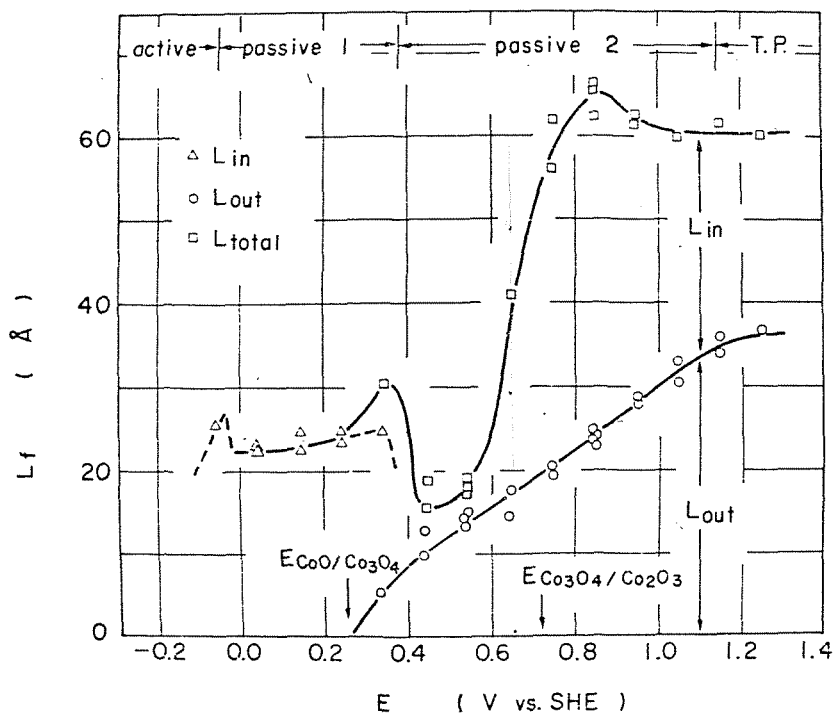


Fig. 3-19. Film thickness as a function of oxidation potential in borate-buffer solution of pH 8.42. L_{in} shows the thickness of the primary passive film of CoO and the inner CoO layer of secondary passive film, L_{out} the thickness of the outer $Co_{3-\Delta}O_4$ layer of the secondary passive film, and L_{total} the total thickness.

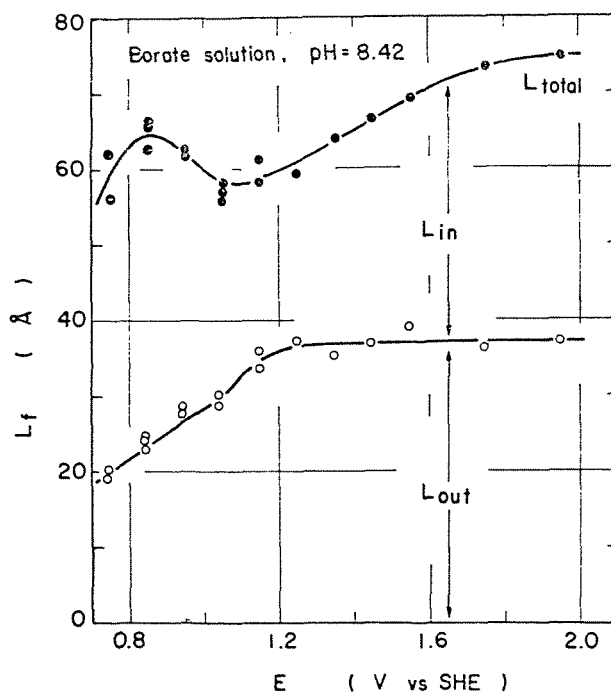


Fig. 3-20. Film thickness as a function of oxidation potential in oxygen-evolution potential region. L_{in} shows the thickness of the inner CoO layer L_{out} the thickness of the outer $Co_{3-\Delta}O_4$ layer, and L_{total} the total thickness.

かかっていると推論される。

Table 3-1 はコバルトおよびコバルト酸化物の光学常数をまとめたものである。また Table 3-2 はエリフソメトリーによる皮膜厚さと電気化学的当電気量の測定との比較より求めた皮膜電気量当りの皮膜厚さ L/Q をまとめたものである。Table 3-2 には同時に種々のコバルト酸化物の密度より計算された L/Q を示す。この比較より、コバルト表面不働態皮膜の L/Q の値は、無水の酸化物の L/Q より大きく、水酸化物のものよりは小さいものであり、皮膜にはいくらかの水が含まれていると推定される。

Table 3-]. Optical constant N of cobalt and cobalt oxide

N		
Cobalt		
Co	2.1 - 3.9i	Interpolated value ⁶⁾
	2.393 - 3.954i	Bockris et al. ¹⁾
	2.83 - 3.86i	Present work
Primary passive film		
CoO	2.6 - 0.2i	Bockris et al. ¹⁾
	2.3 - 0.4i	O'handley ⁶⁾
	2.3 - 0.1i	Present work
Inner layer of secondary passive film		
CoO	2.3 - (0.1~0.3)i Present work	
Outer layer of secondary passive film		
Co ₃ O ₄	3.2 - 0.5i	Present work
Co ₂ O ₃	3.2 - 0.95i	Present work

Table 3-2. Thickness-charge ratio, L/Q , of cobalt oxide.

$\frac{L}{Q}$ $(\text{\AA} \cdot \text{cm}^2 / \text{mC})$		
CoO	5.8 to 6.8 [*]	$\rho = 5.7 \text{ to } 6.7^{6)}$
	6.44 ^{**}	$a_o = 4.26^{8)}$
Co(OH) ₂	13.88 [*]	$\rho = 3.60^{6)}$
Co ₃ O ₄	5.15 [*]	$\rho = 6.07^{9)}$
Co ₂ O ₃	5.53 [*]	$\rho = 5.18^{9)}$
CoOOH	6.45 [*]	$\rho = 4.92^{9)}$
	6.07 ^{**}	$a_o = 2.85 \quad C_o = 13.13^{10)}$
Co(OH) ₃	8.51 [*]	$\rho = 4.46^{9)}$
Passive film on cobalt		
CoO	9.1 $\pm$ 1.5	
Co ₃ O ₄	5.8 $\pm$ 0.10	
Co ₂ O ₃	6.0 $\pm$ 0.3	

* calculated from density ρ (g/cm^3)

** calculated from lattice constants a_o and C_o ($\text{\AA}$)

3.5 2層皮膜の過電圧分布と皮膜の成長性

3.5.1 問題提起

コバルトの2次不働態皮膜が CoO の内層と $\text{Co}_3\text{-}\alpha\text{O}_4$ の外層から成ることは、3.4.6節で明らかにした。Fig.3-19で示したように、外層の $\text{Co}_3\text{-}\alpha\text{O}_4$ が電位とともに厚くなることは、従来から予想されている過電圧と厚さの関係を満足するが、内層の厚さは電位と無関係に複雑な挙動を示す。ここで、この内層の厚さを決める因子は何であるかが問題となる。Fig.3-21は、中性領域の種々の pH の溶液で裸のコバルト面を定電位アノード酸化を1時間行なった時に生成する2次不働態皮膜の厚さをエリフソメーターの測定より3.4.5節の光学常数を用いて求めた結果である。図の横軸の電位には、電極電位の溶液 pH による変化を補正するために、 $\text{pH}=0$ の溶液に基準化した電位軸 $E_{\text{pH}=0}$ を用いている。図より、外層の皮膜厚さは、1本の曲線で表わされ、 pH に依存せずに電極電位で決定されているが、内層の CoO の厚さは溶液 pH により非常に変化し、 pH が低い溶液ほど厚くなることかわかる。著者は2.4.2節で、電気化学的に測定された皮膜蓄積電気量 Q_f が $E_{\text{pH}=0}=1.2\text{V}$ 以上の完全不働態域では、 pH が低い溶液ほど大きくなることを報告し、その原因として、皮膜生成以前に溶出したコバルト2価イオンの皮膜へのアノード電析のためであることを推定した。この推論とFig.2-21の結果を合わせると、皮膜の Q_f の増加は、内層 CoO の厚さの

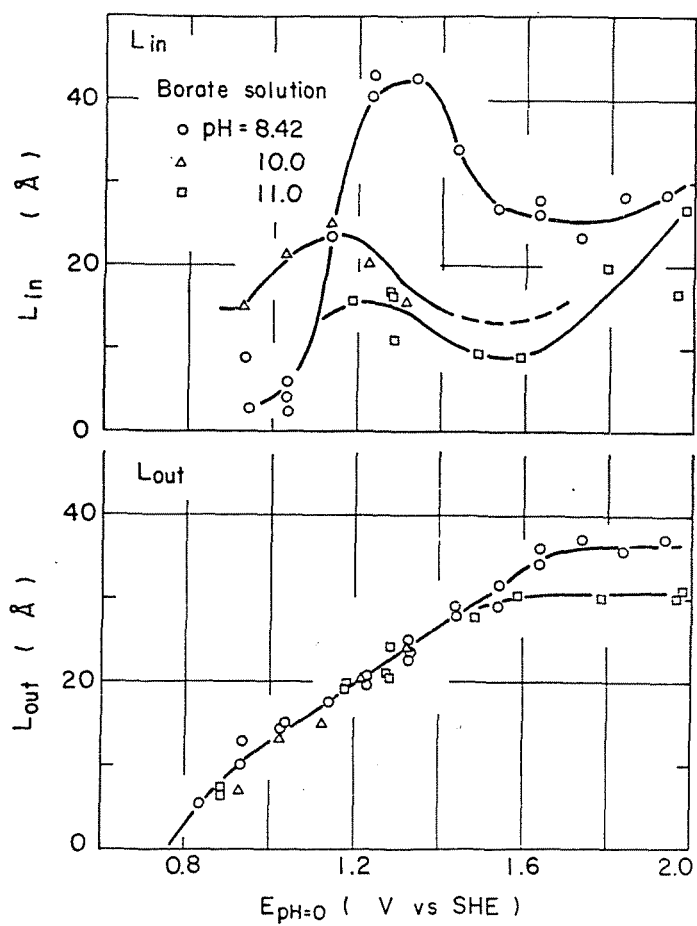


Fig. 3-21. Thickness of the inner layer, L_{in} , and of the outer layer, L_{out} , in borate-buffer solutions of various pH values as a function of anodic oxidation potentials.

増加のためであることがわかる。これは、2価イオンが2価以上のイオンとして皮膜に取り入れられるにもかかわらず、皮膜内には、 CoO の形でしか増加が認められないということも意味し、一見奇妙に思われる。

本節では、このような2層皮膜となる時の上記の内層の厚さの成長挙動について考察を加える。

3.5.2. 2層皮膜内の過電圧分布

(A). 内層 CoO 内の不可逆電位差

コバルトを酸素雰囲気のもとで $300 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度領域で酸化すると、コバルト表面には、コバルトのアノード酸化皮膜と同様 CoO の内層と Co_3O_4 の外層からなる2層構造のスケールが生成する。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ このスケールの内層には、従来 Co/CoO 界面の酸素圧 P_{O_2} と Co/CoO 界面の酸素圧 P_{O_2} の違いが存在し、その差が内層の成長の駆動力となることが知られている。⁽¹³⁾ 高温スケールと同じ構造（厚さは非常に薄いものであるが）を示すアノード酸化皮膜も同様なことが考えられる。ここで、この界面酸素圧の差と電極電位との関係を考えてみよう。

皮膜が Fig. 3-22 に示すような $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ などの2層構造を示す場合、コバルト金属と Co_3O_4 の間に挟まれている CoO 内には、不可逆電位差が生じていることは知られている。今、Fig. 3-22 に示される反応のうち、 a から f までの反応がすべて平衡にあるとして、Lange⁽¹⁴⁾ あるいは佐藤ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ により考

察されているのと同様な計算を行ってみよう。Ⅱa位置での電子の化学ポテンシャルは、反応a, cで定義されるので、

$$\mu_e(\text{Ⅱa}) = \frac{1}{2}\mu_{\text{Co(I)}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱa})} \quad (3-10)$$

となり、一方、Ⅱb位置での電子の化学ポテンシャルは反応a, e, fで決められ、

$$\mu_e(\text{Ⅱb}) = \frac{3}{2}\mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱb})} + 2\mu_{\text{O}^{2-}(\text{Ⅱb})} - \frac{3}{2}\mu_{\text{Co}_3\text{O}_4} - 2\mu_{\text{O}^{2-}(\text{Ⅲa})} \quad (3-11)$$

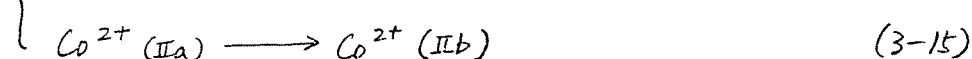
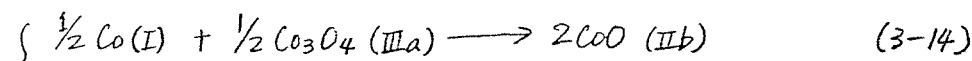
となる。不可逆電位差 E_{II} は両者の差で与えられるので

$$FE_{\text{II}} = \mu_e(\text{Ⅱa}) - \mu_e(\text{Ⅱb}) \quad (3-12)$$

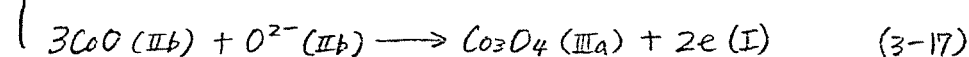
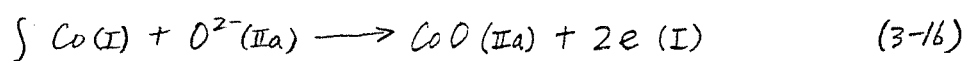
故に(3-13)式が求まる。

$$\begin{aligned} E_{\text{II}} &= \left\{ \left[\frac{1}{2}\mu_{\text{Co(I)}} - 2\mu_{\text{CoO(Ⅱb)}} + \frac{1}{2}\mu_{\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Ⅲa})} \right] - \frac{1}{2}[\mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱa})} - \mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱb})}] \right\} / F \\ &= \frac{1}{F} [A_1 - \frac{1}{2}\Delta\mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱ})}] \end{aligned} \quad (3-13)$$

ここで、Ⅰ, Ⅱ, Ⅲは各々Co, CoO, Co₃O₄相を表わし、ⅡaはCoと接触しているCoO相の位置、ⅡbはCo₃O₄と接触しているCoO相の位置である。また、 μ は各々の化学ポテンシャルを表わし、 F はファラデー定数である。ここで A_1 および $\Delta\mu_{\text{Co}^{2+}(\text{Ⅱ})}$ に次のdisproportionation反応の親和力、および、Ⅱ層内のコバルトイオンの化学ポテンシャルの差である。



(3-14), (3-15)を書き換えると、 E_{II} は次の2つの反応によって決められる電位の差であることがわかる。



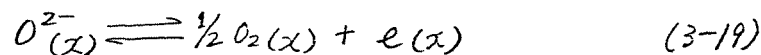
(3-16), (3-17)反応より、 E_{II} を求めるには $\mu_{\text{CoO(Ⅱa)}}$ と $\mu_{\text{CoO(Ⅱb)}}$ の

関係, $\mu_{O^{2-}}(IIa)$ と $\mu_{O^{2-}}(IIb)$ の関係を知る必要があるが、 CoO 内では、各成物の化学ポテンシャルが一定であるとする E_H を求めることは可能となり、次の式で与えられる電極電位の差となる。

$$E_H = E_{CoO/Co_3O_4} - E_{Co/CoO} \quad (3-18)$$

ここで $E_{Co/CoO}$ として、Göhrらの値 $0.135 \pm 0.04 \text{ V (vs SHE, at pH=0)}$ ⁹⁷、 E_{CoO/Co_3O_4} として、2章で推定した値、 $0.75 \pm 0.02 \text{ V (vs SHE, at pH=0)}$ を用いると、 $E_H = 0.615 \text{ V} \pm 0.06 \text{ V}$ が求まる。このことは、 CoO 内には常に 0.6 V 程度の電位差が生じていることを表わしている。

次に、この電位差と、高温スチールで推定されている界面酸素圧の差との関係を調べてみることにしよう。皮膜内では、 O^{2-} は仮想的に O_2 と次の平衡反応と成立していると考えることができる。



ここで x は皮膜内の位置を表わしている。今、 O^{2-} の化学ポテンシャル $\mu_{O^{2-}}$ が、皮膜内では変化しないと仮定すると、次の式が成立する。

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2}(IIa) + \mu_e(IIa) = \frac{1}{2} \mu_{O_2}(x) + \mu_e(x) = \frac{1}{2} \mu_{O_2}(IIb) + \mu_e(IIb) \quad (3-10)$$

ここで、 $E_H = (1/F)(\mu_e(IIa) - \mu_e(IIb))$ で与えられるので

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2F} (\mu_{O_2}(IIb) - \mu_{O_2}(IIa)) \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}(IIb)}{P_{O_2}(IIa)} \end{aligned} \quad (3-20)$$

となり、 E_H に依存した、酸素圧の差が存在することになり

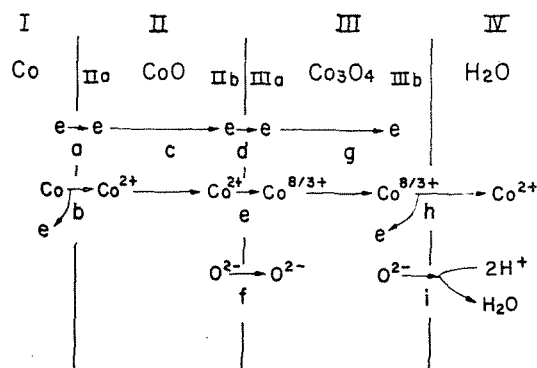


Fig. 3-22. Illustration of phase arrangement and of reactions in phases and at interphases.

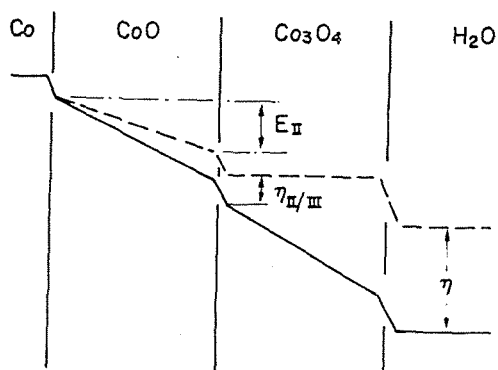


Fig. 3-23. Schematic representation for distribution of overpotential η in the two-layered film on cobalt.

る。ここで $E_{II} = 0.6V$ を代入すると、

$$\log \frac{P_{O_2} (IIb)}{P_{O_2} (IIa)} = \frac{2}{0.059} \times 0.6 \simeq 20 \quad (3-21)$$

とかなり高温スケールと同様にアノード酸化皮膜の内層 CoO 内に酸素の圧力差が生じていることがわかる。

(B) 皮膜内の過電圧の分配

$Co/CoO/Co_3O_4/H_2O$ と配列される Fig. 6-2 で示される電極系の電極電位は、外層側にある電極反応により決められることは、Lange⁽¹⁴⁾により示されている。コバルトの場合、外層の Co_3O_4 は電位とともに Co_2O_3 に変化してゆくが、ここでは、簡単化のために、外層がすべて Co_3O_4 として考えてゆくことにする。アノード分極がなされている場合、電極電位は電極系により定まる平衡電極電位以上の電位となり、その差は反応の駆動力となる。

今、Fig. 3-22 の電極系の電位を、溶液相のコバルトイオンと皮膜内のコバルトイオンとの反応が平衡ではなく、 III/IV 界面電位差が反応により決定されており、しかも、皮膜内の反応がすべて平衡として計算すると、平衡電極電位、 $\phi_1 - \phi_4$ は次式で与えられる。

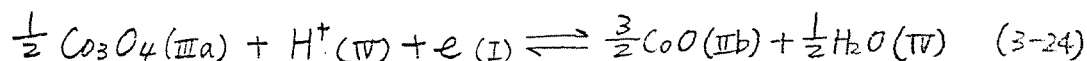
$$\begin{aligned} \phi_1 - \phi_4 &= \left\{ [\mu_{e(I)} + \frac{1}{2}\mu_{Co_3O_4} (IIIa) + \mu_{H^+} - \frac{3}{2}\mu_{CoO} (IIb) - \frac{1}{2}\mu_{H_2O} (IV)] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} [\mu_{O^{2-}} (IIIa) - \mu_{O^{2-}} (IIIb)] \right\} / F \\ &= [A_2 - \frac{1}{2}\Delta\mu_{O^{2-}} (III)] / F \end{aligned} \quad (3-22)$$

ここで $\Delta\mu_{O^{2-}} (III)$ は III 相内の O^{2-} の化学ポテンシャルの差を表

わす。

$$\Delta\mu_{O^{2-}}(\text{III}) = \mu_{O^{2-}}(\text{IIIa}) - \mu_{O^{2-}}(\text{IIIb}) \quad (3-23)$$

また、 A_2 は次の反応の親和力を示している。



ここで、 $\Delta\mu_{O^{2-}}(\text{III})$ が、ほとんど無視しうると考えると、電極電位は、(3-22)式で決められ、 $E = E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.75 \text{ (V vs SHE at pH=0)}$ となる。この系で0.75V以上の電位 E_a でアノード分極されている場合には、 $(E_a - 0.75) \text{ V}$ は過電圧として使われる。

$$\eta = E_a - E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = E_a - 0.75 \quad (\text{V}) \quad (3-25)$$

この場合、 η は、皮膜内のすべての反応の逐動力として利用されるが、各界面ではほぼ平衡状態に近く、相内のイオンの輸送のみは η が利用されていると仮定することは可能であろう。今、 I/II 界面では平衡が成立し、 II/III 界面までには、 CoO 相から Co_3O_4 への Co イオンの移動のための過電圧 $\eta_{\text{II/III}}$ が存在していると考え、内層および外層内には次の式で与えられる電位差 ΔE_{II} 、 ΔE_{III} が各々、生じている(Fig. 3-23)。

$$\Delta E_{\text{II}} = E_{\text{II}} + \eta_{\text{II/III}} \quad (3-26)$$

$$\Delta E_{\text{III}} = E_a - (E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} + \eta_{\text{II/III}}) \quad (3-27)$$

この $\eta_{\text{II/III}}$ は、 CoO 相内および CoO 相と Co_3O_4 相の界面に生じるものであるから、溶液環境には依存せずに、この界面を通るイオンの流れにのみ依存する。

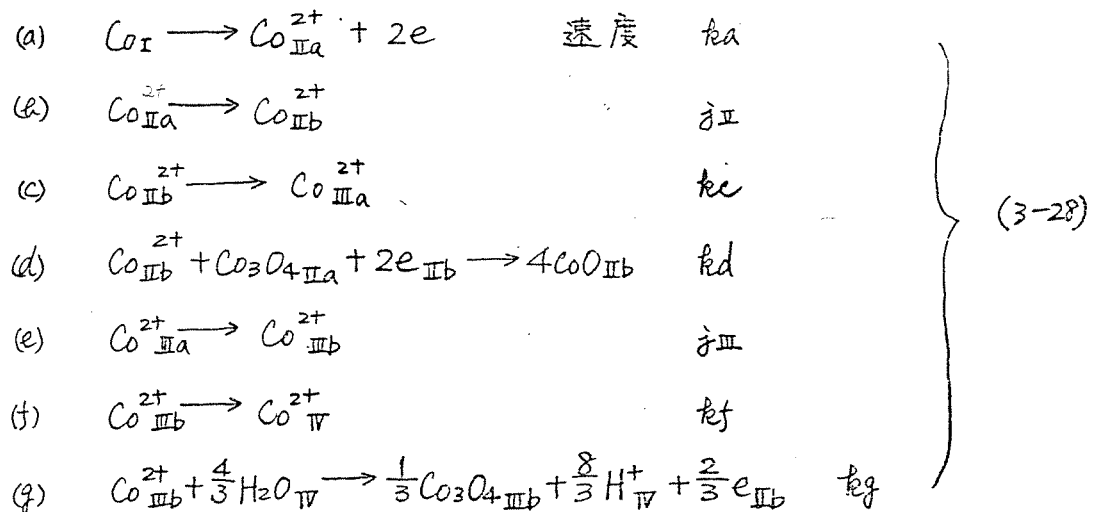
$$\eta_{\text{II/III}} = f(i_{\text{II/III}})$$

また、膜内電位差 ΔE_{II} および ΔE_{III} は、皮膜内のイオンの流れの速度を決めるものである。

3.5.3. 成長モデルの提出

コバルトが高温スケールでも2層構造皮膜を作ること
知られており、⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾この放物線側に従う場合の2層皮膜成長の
理論は ⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾いくつか提出されている。ここで、これらの高温
スケールで提出された機構をもとに、2層構造のアノード
酸化皮膜の成長機構を考えてみる。

(3-28)式には、 $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の皮膜構造をとる時の考えられる皮
膜内のイオンの流れを示してある。ここでは、流れるイオ
ンはカチオンで Co^{2+} であると仮定してある。



ここで、 k は各反応の速度 (A/cm^2) を、 j は相II, III内のカチ
オンの流れの速度 (イオン電流 A/cm^2) を示している。ここで、
皮膜内の質量均合を考慮に入れると次の式が成立する。

$$k_a = j_{II} \quad (3-29)$$

$$k_c = j_{III} \quad (3-30)$$

$$j_{II} = k_d + j_{III} \quad (3-31)$$

$$j_{III} = k_f + k_g \quad (3-32)$$

観測されるアノード電流 i_a は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 i_a &= k_a - k_d + \frac{1}{3} k_g \\
 &= \frac{4}{3} j_{II} - \frac{1}{3} i_d
 \end{aligned}
 \quad (3-33)$$

ここで i_d は、 $i_d = k_d$ で与えられる皮膜の溶解電流である。
また、内層 CoO は (d) 反応で生成することより、その厚さの時間変化は、

$$\frac{dL_{in}}{dt} = 4k_d \tilde{L}_{CoO} = 4(j_{II} - j_{III}) \tilde{L}_{CoO} \quad (3-34)$$

とする。ここで、 $\tilde{L}_{CoO}$ は 1 クーロン当量の Co^{2+} イオンが、 CoO の生成に使われたとした時の単位面積当りの厚さ ($\text{\AA} \cdot \text{cm}^2/\text{C}$) である。同様に、外層の厚さは (g) 反応で増加し、(d) 反応で減少することより、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \frac{dL_{out}}{dt} &= (k_g - k_d) \tilde{L}_{Co_3O_4} \\
 &= [j_{III} - 3(j_{II} - j_{III}) - k_f] \tilde{L}_{Co_3O_4}
 \end{aligned}
 \quad (3-35)$$

ここで $\tilde{L}_{Co_3O_4}$ は前と同様 Co^{2+} イオン 1 クーロン当量により生成する外層の単位面積当りの厚さ ($\text{\AA} \cdot \text{cm}^2/\text{C}$) である。(3-34) (3-35) 式より、各層の成長は、各々のイオン電流だけに依存するのではなく、もう一方の層のイオン電流にも影響されていることがわかる。

次に、各相内の流れを考えると、不動態皮膜のような高電場下での薄い皮膜には、Cabreria-Mott の理論^(R)が成立することが知られている。⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ その理論に従うと、皮膜厚さと皮膜内のイオン電流は、次のようになる。

$$j_{II} = i_{II0} \exp(B_{II} \Delta E_{II} / L_{in}) \quad (3-36)$$

$$j_{\text{III}} = i_{\text{III}0} \exp(B_{\text{III}} \Delta E_{\text{III}} / L_{\text{out}}) \quad (3-37)$$

ここで、 $i_{\text{II}0}$, $i_{\text{III}0}$ は電場がゼロ時のイオン移動電流であり、 B は次式で与えられる定数である。

$$B = (zFa) / RT \quad (3-38)$$

なお、 z は流れるイオンの荷電数、 a はイオンの活性化距離を示す。

(3-33)式から(3-36)式までを連立させて解くことは難しく、このモデルを実験的に確かめることも困難であるが、この機構により、今までの結果を定性的に説明することはできると思われる。

3.5.4. 定常状態の皮膜厚さ、

定常状態においては、各界面および皮膜内のイオンの移動は一定にあり、また、皮膜厚さは時間的には変化しなくなる。

$$j_{\text{II}} = j_{\text{III}} = k_f = i_{\alpha} = i_s \quad (3-39)$$

このような条件の他に、 II/III 界面の過電圧 $\eta_{\text{II/III}}$ が酸化電位に依存せか一定（もし、定常電流 i_s が電位に依存しない時には $\eta_{\text{II/III}}$ は一定と仮定する。）であると仮定すると、内層および外層の厚さ L_{in} , L_{out} と電位の関係は次のようになる。

$$L_{\text{in}} = B_{\text{II}} \Delta E_{\text{II}} \left(\ln \frac{i_s}{i_{\text{II}0}} \right)^{-1} \quad (3-40)$$

$$L_{\text{out}} = B_{\text{III}} \Delta E_{\text{III}} \left(\ln \frac{i_s}{i_{\text{III}0}} \right)^{-1} \quad (3-41)$$

ここで $\Delta E_{\text{II}} = E_{\text{II}} + \eta_{\text{II/III}}$ であるから、 ΔE_{II} は酸化電位に依存せず一定であり、内層の厚さ L_{in} は定常電流 i_s へのみ依存

する。もし i_s も一定ならば、 L_{in} は一定となる。一方、外層の厚さは、 i_s が一定とすると ΔE_{II} にのみ依存することになる。 $\Delta E_{II} = E_a - (E_{CoO/Co_3O_4} + \eta_{II})$ で与えられるので、

$$L_{out} = L_{out} \{ E_a - (E_{CoO/Co_3O_4} + \eta_{II}) \} \quad (3-42)$$

ただし、 $L_{out} = B_{II} \left(\ln \frac{i_{II0}}{i_s} \right)^{-1} (\text{\AA}/V)$ である。

(3-39)式、(3-41)式は、真の定常状態が得られた場合に、定常電流が一定であるならば、内層は電位に依存せず一定となり、外層は電位とともに厚くなることを示している。しかし、Fig. 3-21で示したように、内層の厚さは、酸化電位により複雑に変化する。このFig. 3-21の結果は、外層の厚さが定常状態に近い厚さになっているのに対し、内層が定常厚さになるには、非常に時間がかかるためと思われるが、次項にそれを示す。

3.5.5. 非定常皮膜成長

(A) 2段酸化、

Fig. 3-24は、内層が非常に薄くしか成長しない $E_a = 0.55V$ でアノード酸化を1時間行なった面より出発し、 $E_a = 0.75V$ で24時間アノード酸化した時の ρ と ϕA の変化を示している(2段酸化)。図中で黒丸で示した、コバルトの裸の面から直接 $0.75V$ で酸化した場合(直接酸化, 1時間)の結果と比べると、2段酸化の場合には、皮膜が厚くなるのには非常に多くの時間がかかることがわかる。この直接酸化により、皮膜が短い時間で厚くなることのできる原因は、3.5.6節

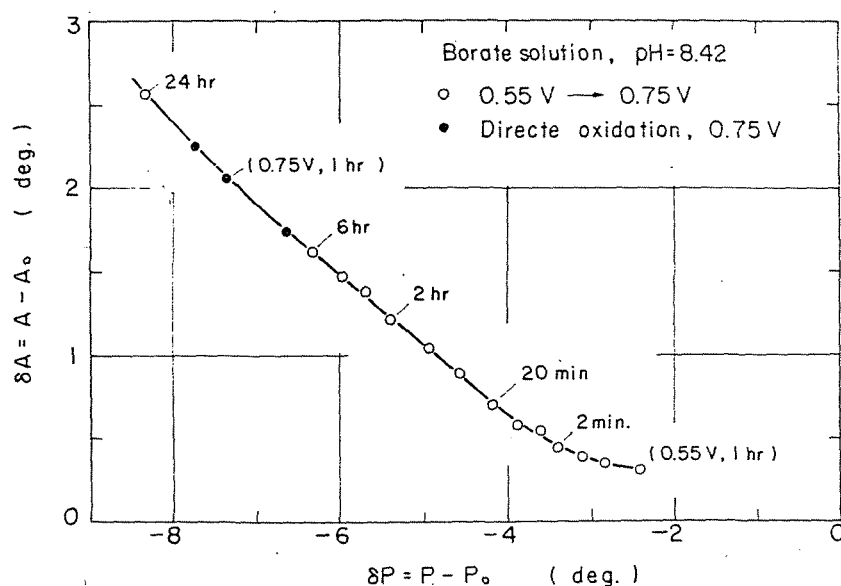


Fig. 3-24. Change in ellipsometric parameters P and A during the potentiostatic oxidation at $E_a = +0.75V$ of a film-free cobalt surface and a film-covered cobalt surface previously oxidized at $E_a = +0.55V$ for one hours.

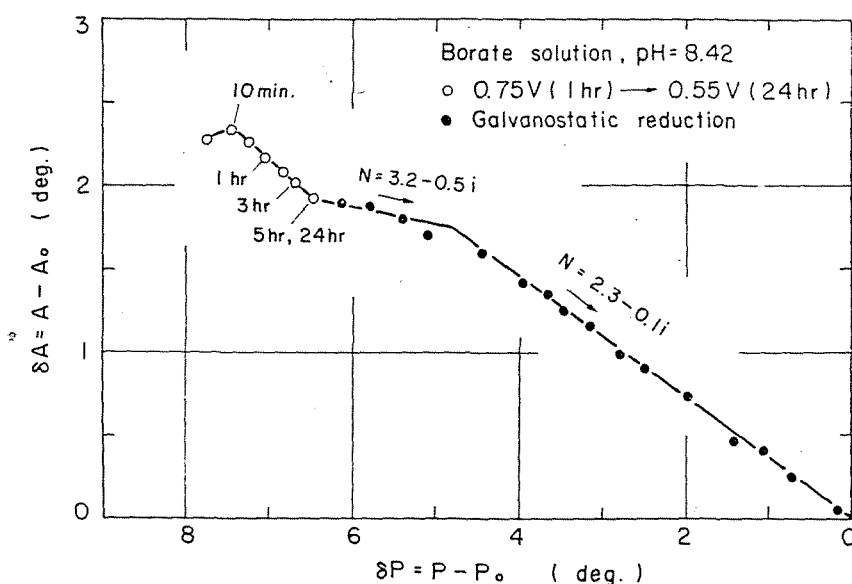


Fig. 3-25. Change in ellipsometric parameters P and A during 24-hour potentiostatic oxidation at $E_a = +0.55V$ of a film-covered cobalt oxidized at $E_a = +0.75V$ for one hour in a solution of pH 8.42 and during subsequent galvanostatic reduction at $i_c = 5 \mu A/cm^2$ in a solution of pH 6.48.

で述べるように溶液中のコバルト2価イオンのアノード電析のためである。また、2段酸化の場合のSP-SA軌跡は皮膜の非定常な成長を示しており、24時間後には、直接酸化1時間のSP-SA点を越えて、皮膜がさらに厚くなっていることがわかる。このことは、直接酸化1時間後では、酸化物皮膜を含んだ電極が定常状態には達していないことを示している。

Fig.3-25は、Fig.3-24の場合とは逆に、 $E_a=0.75V$ でアノード酸化を約70分行ない、電極上に内層がかかり厚い皮膜が存在する条件より出発し、 $E_a=0.55V$ に電位を下げ、再び24時間定電位に保持した場合のSP-SA変化である。図にはさらに、2段酸化24時間後、溶液をpH6.48の溶液に取り換え、定電流カソード還元($i_c=5\mu A/cm^2$)した場合のSP-SA軌跡も示してある。Fig.3-25の2段酸化の結果より、初期にSAの上昇が認められた後(このSAが立ち上がる時にはカソード電流が流れるので皮膜の還元が起こっていることが推定される)に、-SPとSAは減少してやき皮膜が薄くなってゆくのがわかる。しかし、-SPとSAは5時間以後変化しなくなり、皮膜が定常状態に達していると思われる。また、皮膜の定電流還元の結果は、SP-SA軌跡が2つの直線で表わされ、その軌跡より光学定数を求めてみると、3-4節と同様、 Co_3O_4 の外層($N=3.2-0.5i$)と CoO の内層($N=2.3-0.1i$)よりなる2層構造皮膜であることを示している。

Fig.3-24, Fig.3-25の結果より、皮膜が Co_3O_4 の外層($N=3.2-0.5i$)

と CoO の内層 ($N=2.3-0.1i$) からなるとして、皮膜厚さの時間変化を求めることができる。Fig.3-26 に、この皮膜厚さの変化を示す。この図で注目されることは、外層の皮膜厚さが 2 段酸化後、約 5 分ぐらいで、一定値となり、(しかも、その厚さが同じ電位の直接酸化 1 時間後の外層の厚さに等しくなることである。この結果は外層の厚さが、酸化の経路によらず、電位により定まるものであることを示している。一方、内層の厚さは時間とともに変化してゆき、定常厚さが短かい時間では得られない。このため、内層の皮膜厚さは、酸化の経路あるいは酸化時間により大きく依存して変化することが推論できる。

この 2 段酸化の結果を (3-28) 式で示した機構と結びつけて考えてみよう。Fig.3-26 に示したように、外層がすぐに一定値となり、その後には内層の厚さの変化だけが観察された。外層の厚さを一定とすると (3-35) 式より、 j_{II} は、

$$j_{II} = \frac{3j_{II} + i_d}{4} \quad (3-43)$$

となり、これを (3-34) 式に代入すると、次の式が求まる。

$$\frac{dL_{in}}{dt} = (j_{II} - i_d) \tilde{L}_{CoO} \quad (3-44)$$

(3-44) 式は、皮膜の溶解電流 i_d の大きさが内層の増減を決めていることがわかる。つまり、 $0.55V \rightarrow 0.75V$ の場合には、 $j_{II} > i_d$ であるので内層の成長が起こるが、 $0.75V \rightarrow 0.55V$ の場合には $j_{II} < i_d$ となるため内層の厚さの減少が起こることが

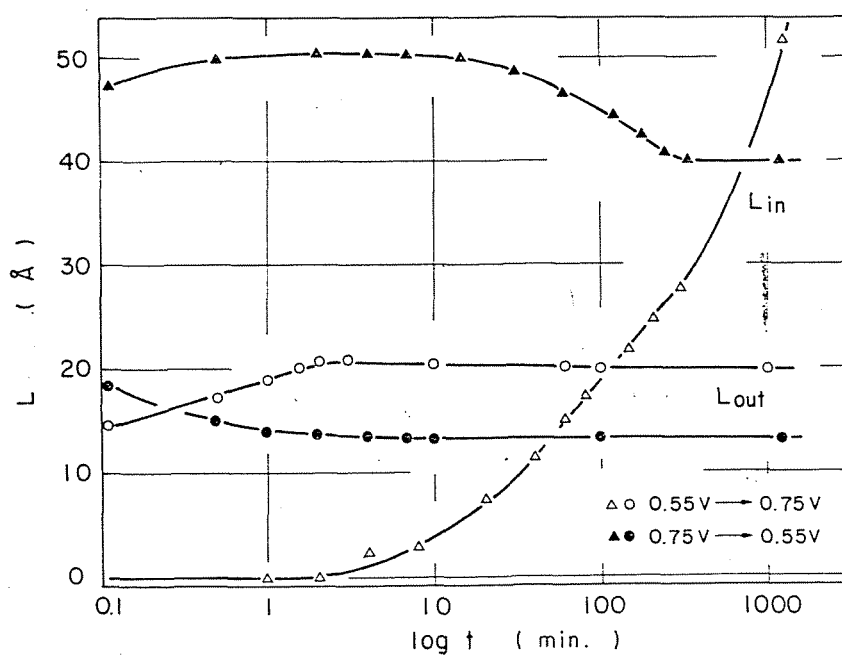


Fig. 3-26. Change in thicknesses of the inner layer, L_{in} , and of the outer layer, L_{out} , with time at constant potential for the second stage of two-stage oxidation.

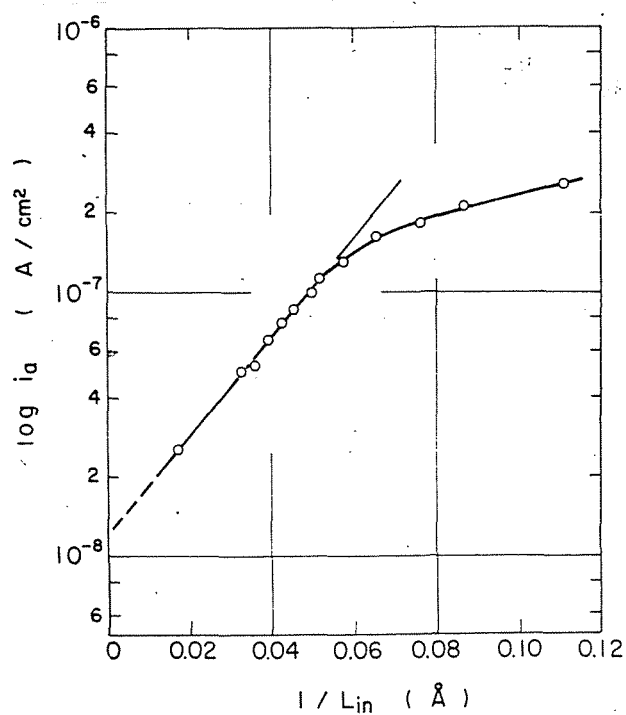


Fig. 3-27. Relation between logarithm of the anodic current density $\log i_a$ and inverse of the inner layer thickness $1/L_{in}$. The data refer to $0.55V \rightarrow 0.75V$ in Fig. 3-26.

推定できる。事実、2章において、 $\text{pH } 8.42$ の溶液中での皮膚の溶解電流 i_d が 0.7V を境に変化することをすでに報告してある (2.3.1, (E))。

次に、 $0.55\text{V} \rightarrow 0.75\text{V}$ の2段酸化の後半では、外層の成長が早いことより、(3-33)式と(3-43)式を用いるとアノード電流 i_a は、相正内のイオン電流 i_{II} に等しいことがわかる。従って、Fig. 3-26の結果とアノード電流の測定値を用いてイオン電流 i_{II} と内層の皮膚厚さの関係を求めることができる。Fig. 3-27は、イオン電流 $i_{II}(=i_a)$ と $1/L_{in}$ の関係を示している。図より、 i_a と $1/L_{in}$ は直線関係が成立していることがわかる。(3-36)式より、この直線の傾きは、 $B_{II}\Delta E_{II}$ に等しく、また、 $1/L_{in}=0$ での電流値が i_{II_0} に等しくなることが示される。

$$B_{II}\Delta E_{II} \approx 3.8 \times 10^{-7} \text{ (cm)} \quad (3-45)$$

$$i_{II_0} \approx 1 \times 10^{-8} \text{ (A/cm)} \quad (3-46)$$

ここで、 ΔE_{II} に対して、今、電流が非常に小さく $\eta_{II/II} = 0 \text{ (V)}$ と考えると、 $\Delta E_{II} = \Delta E_{II} \approx 0.6\text{V}$ という値が得られるので、結局、 B_{II} は

$$B_{II} \approx 6.3 \times 10^{-7} \text{ (cm/V)} \quad (3-47)$$

と得る。イオン移動に必要な電場が $10^6 \sim 10^7 \text{ V/cm}$ であることを考慮に入れると、この B_{II} の値は、満足されるものであろう。この注目されることは、 i_{II_0} が 10^{-8} A/cm と、かなり高いことである。(3-40)式に(3-45)と(3-46)を代入し、イオン電流と厚さの関係を求めると、次のようになる。

$$\left. \begin{array}{ll} 2j_{II} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2 & L_{in} = 8.2 \text{ \AA} \\ 2j_{II} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2 & L_{in} = 16.5 \text{ \AA} \\ 2j_{II} = 5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2 & L_{in} = 23.6 \text{ \AA} \\ 2j_{II} = 2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2 & L_{in} = 54.8 \text{ \AA} \end{array} \right\} (3-48)$$

この結果からわかるように、 i_{II0} が 10^{-8} A/cm^2 程度のため、アノード電流が 10^{-7} A/cm^2 以下になると、内層が急激に増えてゆくことわかる。 i_{II0} が 10^{-8} A/cm^2 と高い理由は、 CoO が高い濃度のカチオン空孔を持ち、かたりのイオン電導性をもっているためと思われる。

以上の結果より、内層の厚さが直接1時間酸化の電流に依存して不規則な挙動を示す原因として、次のことがあげられるだろう。

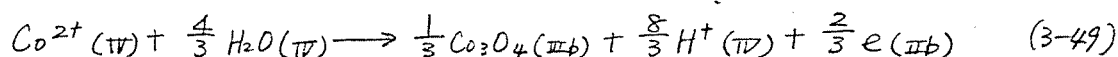
- (1)、内層の厚さが定常の厚さに達するには長い分極時間が必要であり、1時間酸化後では非定常の厚さを測定しているので、皮膜厚さはその反応経路に依存する。
- (2)、内層の厚さは、層内のイオン電流が 10^{-7} A/cm^2 以下になると、少しの電流変化により皮膜厚さが急激に変化するため、層内のイオン電流を決める皮膜の溶解電流の変化に非常に影響される。

一方、外層が電位により一定の厚さを示すためには、内層の場合と異なり、電場がない時のイオン電流 10^{-13} A/cm^2 以下でなければならぬことが予想される。このくらいのオーダーの i_{II0} の場合には、電流値が $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ の範囲で変化しても皮膜厚さの変化は非常に少ないはずである。

(B) アノード電析による皮膜生成

前項で述べたように、内層は1時間酸化後では非定常厚さを示しているので、反応経路に依存する。この具体的例は Fig 3-24 で示した2段階酸化と直接酸化の比較である。同じ電位で酸化しても2段階酸化の場合には、直接酸化1時間後の状態に達するのに約10時間必要である。これは直接酸化の時には $0.75V$ ($pH\ 8.42$) では溶液相の Co^{2+} イオンから皮膜へのアノード電析があるためである。2章において $E_{pH=0} = 1.2V$ 以上では、初期にコバルト金属から溶出したコバルト2価イオンが皮膜生成後にアノード電析を起こして皮膜にとり入れられることを Fig 2-25 で示した。また、Fig 3-21 で示したように、初期の溶出が多いと考えられる pH が低い場合ほど内層が厚くなることから、アノード電析したコバルトイオンは皮膜の内層の生成に使われていると思われる。これは外層に電析したコバルトイオンが内層の生成に使われているという一見奇妙な挙動と思われるが、これを (3.5.3) 節で提出した成長機構のもとで考えてみよう。

外層に溶液相のコバルトイオンがアノード電析する場合には、(3-28)式での反応系列のうち、(f)および(g)での反応により、皮膜の外層にとり入れられる。



(3-49) 反応により外層が厚くなると、外層にかかる電場は小さくなり、外層中のイオン電流は、ほとんど零になるだろう。一方、内層中には不可逆電位差 E_{ir} が存在するために

常にイオン電流 j_{II} が存在する。このような場合、(3-31)式より、

$$j_{III} \approx 0, \quad j_{II} = j_{II} - j_{III} \approx j_{II} \quad (3-50)$$

とあり、 j_{II} のイオン電流により運ばれたコバルト 2 価イオンがすべて CoO の生成に使われることが推定できる。この機構によると、 Co^{2+} イオンが 1 個流れるだけで、 II/III 界面では、4 個の CoO が生成されるので、 III/IV 界面で Co_3O_4 が生成されると同時に III 界面では 4 個の CoO が生成するだろう。これ故に、外層が一定厚さのまま、しかも外層内にイオン電流 j_{II} がほとんど零の状態の内層が成長することは可能になる。しかし、2 段酸化のようなアノード電析が起きない場合には、(3-50)式の条件は成立せず、内層のイオン電流 j_{II} のうち、1 部しか内層 CoO の成長に使うことができないので内層の急激な成長は起こらないことになる。

3.5. まとめ

中性ホウ酸塩溶液 (pH. 8.42) 中で生成したコバルトのアノード不働常態皮膜の厚さと層構造を、カソード還元による皮膜の消失過程をエリプソメーターで測定することにより調べた。その結果をまとめると次の通りである。

- (1)、コバルト金属の清浄面と考えられる電解研磨後のカソード還元面の光学定数は $N_{Co} = 2.83 - 3.86i$ である。
- (2)、低電位側で生成する CoO からなる 1 次不働常態皮膜の光学定数は、 $N_{CoO} = 2.3 - 0.1i$ であり、その厚さは、 $20 \sim 25 \text{ \AA}$ 程度で電位の上昇とともにめずか増加する。 CoO/Co_3O_4 の平衡電位 $E_a = 0.26 \text{ V}$ 以上での 1 次過不働常領域では皮膜は $30 \text{ \AA}$ まで厚くなる。
- (3)、高電位側で生成する 2 次不働常態皮膜は、金属側 (内層) に CoO 、溶液側 (外層) に $Co_3-\Delta O_4$ の 2 層構造をとる。 $Co_3-\Delta O_4$ の Δ は 0.72 V 以下では $\Delta = 0$, (Co_3O_4) であり、約 0.9 V 以上では $\Delta = \frac{1}{3}$ (Co_2O_3) の値である。その光学定数は $N_{Co_3O_4} = 3.2 - 0.5i$, $N_{Co_2O_3} = 3.2 - 0.95i$ の値をとる。また Δ が両者の間の値をとる時には、 Δ の増加とともに、虚数部 i の値が 0.5 から 0.95 まで変化する。
- (4)、2 次不働常態皮膜の外層の Co_3O_4 あるいは Co_2O_3 は電位とともに厚くなり、皮膜内には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 程度の高電場が存在すると考えられる。一方、内層の CoO は Co_3O_4 と Co_2O_3 の遷移領域で最大の厚さ (約 $40 \text{ \AA}$) となる奇妙な挙動を示す。また、

電位とともに厚くなる外層は、過不働態溶解が起こる 1.15 V 以上では、約 $37 \text{ \AA}$ の一定厚さとなる。

(5) L/Q の測定値と計算値の比較より、皮膜はいくらかの水を含んでしていると推定される。

(6) 2 次不働態皮膜の外層 $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ は、酸化経路に依存せずに定常厚さを示すが、内層 CoO の厚さは反応経路により変化する。この内層の奇妙な挙動の原因は、内層の皮膜厚さが定常状態になるのに非常に時間がかかること、および皮膜成長に関する Cabrera-Mott の式のパラメーターの 1 つである電場が低い時のイオン移動電流 $i_{\text{H}_2\text{O}}$ が 10^{-8} A/cm^2 程度になることの 2 つが挙げられる。

REFERENCES

- 1) W. Paik and J. O'M. Bockris, *Surface Sci.*, 28, 61 (1971).
- 2) 工藤清勝、佐藤教男、岡本剛、*北大工研報*, 45, 2/ (1968)
- 3) P. Hayfield, "Advances in Corrosion Technology, vol.2", Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, New York, 43 (1972).
- 4) 工藤清勝、佐藤教男、*北大工研報*, 61, 45 (1971)
- 5) C. A. Fanotermaker and F. L. McCrakin, *Surface Sci.*, 16, 85 (1969).
- 6) C. D. Hodgman, R. C. Weast and S. M. Selby, "Handbook of Chemistry and Physics, 38th Ed.", Chemical Rubber Publ., Cleaveland, 510 (1957).
- 7) R. C. O'handley, *Surface Sci.*, 46, 24 (1974).
- 8) M. S. Farag, I. F. Hewaidy, N. A. A. Kader and A. M. El-Shaabiny, *Z. phys. Chem.*, Leipzig, 246, 324 (1971).
- 9) J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry, 11th Ed.", McGraw-Hill Book Co., New York, 4-44 (1973).
- 10) Yu. D. Kondrascher and N. W. Fedarova, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 94, 229 (1954).
- 11) C. A. Phalniken, E. B. Evans and W. M. Baldwin, Jr. *J. Electrochem. Soc.*, 103, 429 (1949).
- 12) J. Paidassi, M. G. Vallee and P. Pepin, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 789 (1965).
- 13) G. J. Yurek, J. P. Hirth and R. A. Rapp, *Oxid. Metals*, 8, 265 (1974).
- 14) H. Göhr and E. Lange, *Z. Elektrochem.*, 61, 1291 (1957); *Z. phys. Chem.*, NF., 7, 100 (1958).

- 15) 岡本剛、佐藤敬男、日本金属学会誌、24, 179, 183 (1960).
- 16) 佐藤敬男, "岡本剛教授退官記念論文集," 111 (1969)
- 17) H. Göhr, Electrochim. Acta, 11, 827 (1966).
- 18) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc.,
98, 241 (1951).
- 19) N. Cabrera and N. Mott, Rep. Progr. Physics, 12, 163
(1949).
- 20) 佐藤敬男、日本金属学会報、7, 617 (1968)
- 21) 野田哲二、佐藤敬男、日本金属学会誌、38, 1143 (1974)

オ4章 アルカリ溶液中のコバルトのアノード酸化

4.1 はじめに

2章、3章において、中性溶液中におけるコバルトのアノード分極挙動と生成不動態皮膜の構造を明らかにした。しかし、コバルトの不動態皮膜が、溶液pHによってどのように変化するかは、明瞭にはされていない。従来、コバルトのアノード酸化の研究は、主にアルカリ溶液中、あるいは酸性溶液中で行われているが、生成皮膜の組成が熱力学的データに基づく平衡電位との比較がなされているにすぎず、その厚さあるいは、層構造は明らかにされていない。コバルトのように電位により種々の酸化物が皮膜として生成する場合、動電位法あるいは定電流法などの電位の時間変化を伴う方法では、表面皮膜の組成が以前に存在した皮膜の影響を受けるため、その電流変化からの議論は定性的でしかあり得ない。このような測定結果より定量的に考察するには、アノード電流などの反応に使われているかを電位領域により区別する（非常に困難ではあるが）必要がある。

コバルトのアルカリ溶液中のアノード酸化の研究は、古

くは 1922 年に Grube ら⁽¹⁾により行なわれた。かれらは、高温、高濃度の水酸化カリウム溶液中で コバルトはコバルト酸イオン, CoO_2^{2-} あるいは HCoO_2^- として溶け青色の溶液となるが、水酸化カリウム溶液の濃度を下げるか、液温を下げるかによりコバルトが不働態化して酸素発生電位領域まで電位が上昇することを報告した。また、かれらは不働態皮膜として、中間の電位で Co_3O_4 、少し高い電位 Co_2O_3 、そして酸素発生域ではこれらの皮膜の内に CoO_2 が固溶すると推定した。その後もアルカリ溶液中でのコバルトのアノード酸化の研究が行なわれているが、これらの研究は主に電流電位曲線のための測定だけであるので、Grube の研究とは大差がないものである。

El-Wakead ら⁽²⁾は 弱アルカリ溶液中まで溶液 pH の範囲を広げ、 CoO 、 Co_2O_3 および CoO_2 の生成に対応する電位停滞があることを報告している。また、Cowling ら⁽³⁾は始めて定電位分極装置を用いてコバルトの不働態化を調べ、水酸化ナトリウム溶液中の不働態保持電流が 10^{-7}A/cm^2 以下になることを報告している。Behl ら⁽⁴⁾は、リング・デスク電極を用いた動電位法を用い、水酸化カリウム溶液中のコバルトの不働態化が金属に隣接して生成する CoO のためであり、その外側にある $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜が電位の上昇とともに Co_3O_4 、および CoOOH に酸化されることおよび OH^- 濃度が高くなるとコバルト酸イオンとしてより多く溶解することを報告した。また Jayaraman ら⁽⁵⁾も同様の報告をしている。

この章では、主に弱アルカリ溶液中で コバルト上に生成した不働態皮膜に注目し、詳細は電気量測定および光学的測定に基づく皮膜厚さの測定を中心にした結果を報告する。

4.2 実験方法

用いたコバルト電極、電解セル、エリフソメーターは、2章、3章の実験方法の項で述べたものと同様である。アノード酸化用の電解液には、0.15N.ホウ砂溶液(pH 9.28)に、固形水酸化ナトリウムを加えて、pHを11.0と12.5に調整した液と、1N水酸化ナトリウム溶液(pH 14.1)を用いた。これらの溶液は、実験前に精製窒素ガスの長時間の通気で溶解酸素を取り除かれている。

アノード酸化の前に、皮膜の甘いコバルトの裸の表面を得るために、pH 8.42のホウ酸・ホウ砂溶液中で定電流カソード還元($i_c = 10 \mu A/cm^2$)を施した。この還元面を出発面とし、種々のpHのアルカリ溶液中で、定電流および定電位酸化を行ない、電位経時変化および電流経時変化をおのの測定した。同時にエリフソメーターを用いて、電極表面の光学的変化を測定した。これらの一連の電解実験はすべて、窒素雰囲気で行なった。実験温度は $20 \pm 0.5^\circ C$ であり、電位は飽和カロメル電極(SCE)照合で測定し、標準水素電極照合に直した。溶出コバルト2価イオンは2章と同様ニトロソR塩法で比色定量した。

4.3 結果

4.3.1 アノード定電位酸化

Fig.4-1.に、 $\text{pH}=11.0$ の溶液中、種々の電位で定電位酸化/時間後の電流値および皮膜蓄積電気量を電位の関数として示す。このときの溶出コバルト量は、 $+0.25\text{V}$ 以下では約 $0.04\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (アノード電気量に直すと約 $0.12\text{mc}/\text{cm}^2$) であり、 $0.45\sim 1.1\text{V}$ の範囲ではほとんど0である。また、活性態域に対応する溶解量の増大は認められず、活性態域に対応する領域でも厚い皮膜が存在する。

Fig.4-2 は、種々の pH の溶液中でのコバルトのアノード定電位/時間後の分極曲線を示している。横軸の電位は、溶液 pH における影響をなくするために、 $\text{pH}0$ の溶液に基準化した電位 $E_{\text{pH}=0}$ を示している。この図より、 $\text{pH}11.0$ と $\text{pH}12.5$ の分極曲線は、ほとんど同一の電流値であるが、 $\text{pH}14.1$ の 1N 水酸化ナトリウム溶液では 0.85V 以下で非常に大きなアノード電流であることがわかる。アルカリ溶液中においても中性溶液の場合と同様コバルトのアノード酸化時には、 $E_{\text{pH}=0}=0.85\text{V}$ を境にして、1次不働態域(低電位側)と2次不働態域(高電位側)に分けることができる。

Fig.4-3は、1時間定電位酸化時に溶出したコバルトイオン量を、規準化した電位 $E_{\text{pH}=0}$ に対してプロットしたものである。 $\text{pH}11.0$ では、1次不働態域で $0.04\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、2次不働態域では $0.02\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、 $\text{pH}=12.5$ では全電位領域で

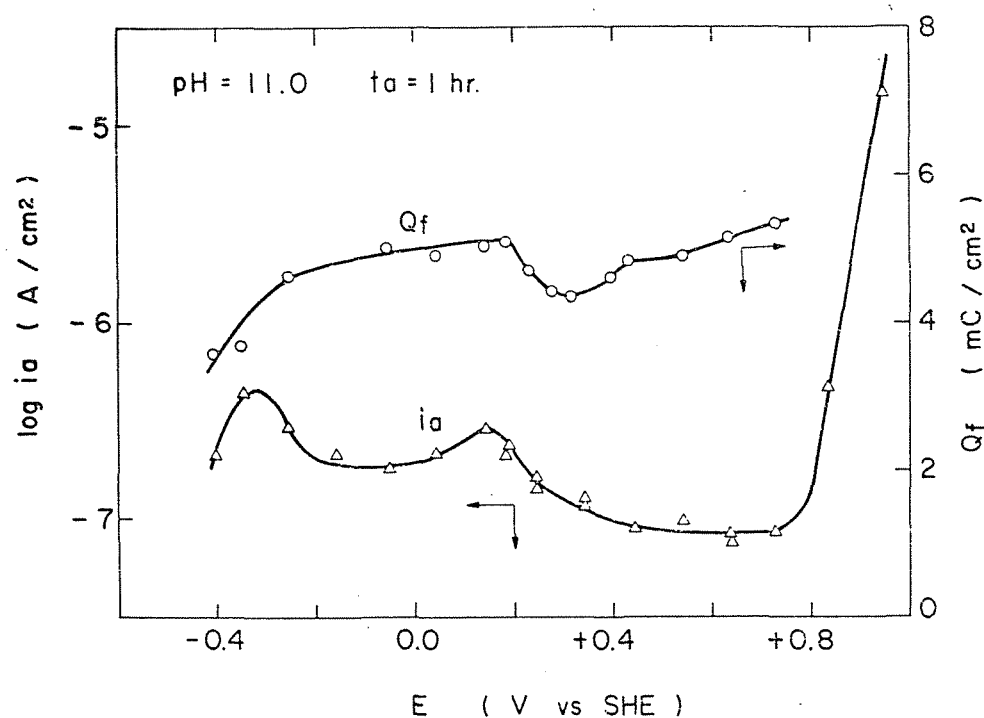


Fig. 4-1. Anodic current i_a and film charge Q_f of anodic oxide on cobalt measured after one-hour potentiostatic oxidation in sodium borate solution at pH 11.0.

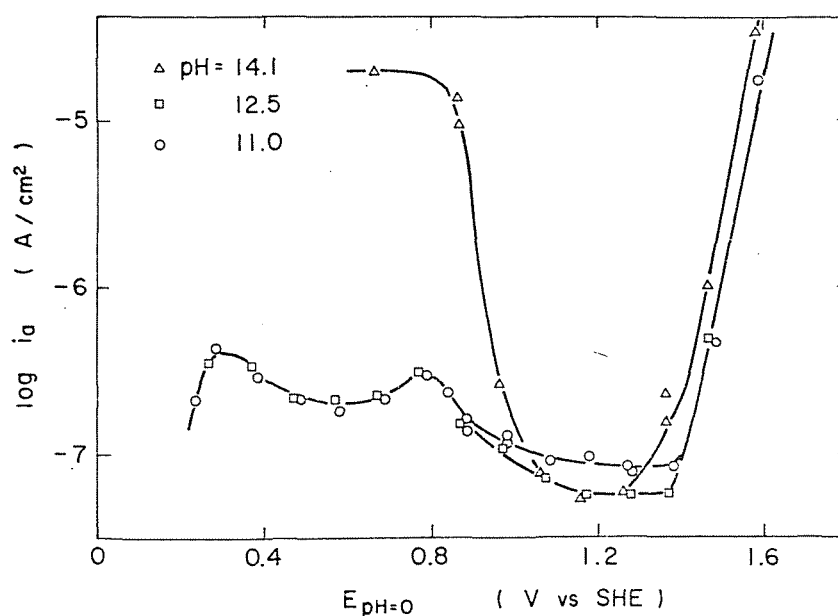


Fig. 4-2. Anodic polarization curves of cobalt in borate solutions of pH 11.0 and 12.5, and in 1N sodium hydroxide solution of pH 14.1: $E_{pH=0}$ is the normalized potential for pH values of solution. The anodic current was measured after one-hour potentiostatic oxidation.

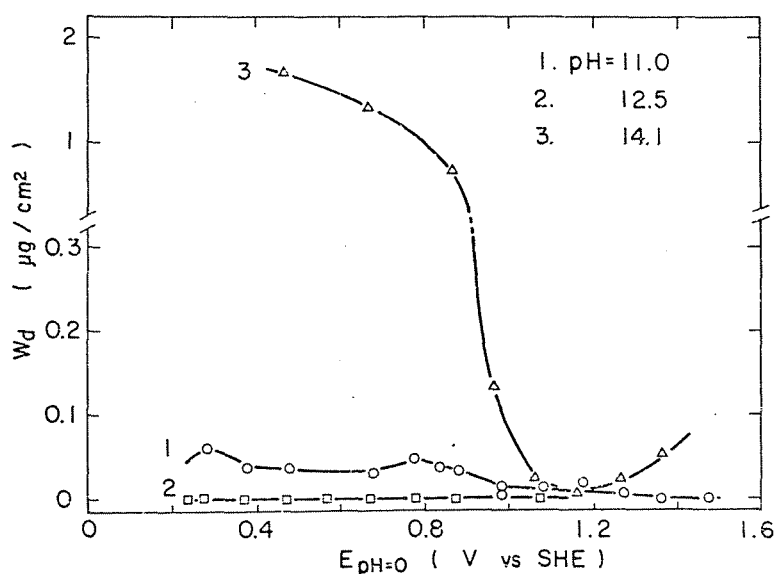


Fig. 4-3. Amount of dissolved Co^{2+} W_d during potentiostatic one-hour oxidation in borate solutions of pH 11.0 and 12.5, and in 1N sodium hydroxide solution of pH 14.1 as a function of normalized potential.

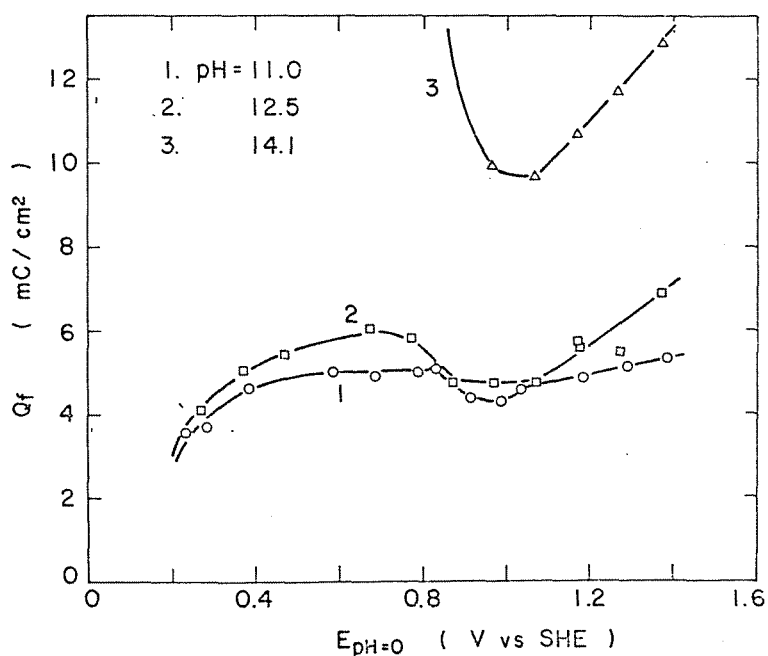


Fig. 4-4. Charge accumulated Q_f in anodic oxide film on cobalt during potentiostatic one-hour oxidation in borate solutions of pH 11.0 and 12.5, and in 1N sodium hydroxide solution of pH 14.1 as a function of normalized potential.

0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。一方、 $\text{pH}=14.1$ では、1 次不働態域で約 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と溶解量が増大する。Gayer ら⁽⁶⁾ のコバルト 2 価イオンの溶解度積の測定によると、 Co^{2+} イオンは、強アルカリ溶液中では HCoO_2^- あるいは CoO_2^{2-} のコバルト酸イオンとして溶解することが知られており、このアルカリ溶液中の pH による溶解度の増加は、コバルト酸イオンとしてのコバルトの溶解のためである。溶液のアルカリ性が強くなると、コバルト酸イオンとして溶解しやすくなることは Grube⁽⁷⁾ および Behn⁽⁸⁾ らも報告している。また Gayer らの測定では $\text{pH} 10 \sim 12$ の範囲で Co^{2+} イオンの溶解度積は最低になることが示されており、今回の結果にも合う。

Fig. 4-4 は、通電アノード電気量 Q_a より、Fig. 4-3 で示した溶解量 W_d を電気量に換算した溶解電気量 Q_d ($Q_d/W_d = 3.274 \text{ mc}/\mu\text{g}$) を差し引くことにより求まる皮膜生成電気量 Q_f を示している。この図より pH が高いほど皮膜厚さが厚くなることがわかる。1 次不働態域における皮膜電気量は中性溶液中の皮膜電気量 (約 25 mc/cm^2) に比べて、大きいものであり、特に、 $\text{pH} 14.1$ では 100 mc を越える皮膜電気量となる。Fig. 4-5 には、 $\text{pH} 14.1$ の 1 N 水酸化ナトリウム溶液中の 1 次不働態域の電位で酸化した時の電流変化を通電電気量 Q_a に対して示す。この場合、溶解量は 6 mc/cm^2 ($W_d \approx 2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) 以下であり、 Q_a に対して無視することができるので、通電電気量 Q_a を皮膜電気量 Q_f と考えて良いだろう。この図に示すように、アノード電流 i_a は初期に急激に減少した後、再び上昇し、しば

らくの間、皮膜電気量の増大にもかかわらず一定電流を示す領域があり、この後、電流は急激に減少しだす。この後コバルト表面を観察すると、黒色の沈殿生成物が認められる。Cowling⁵⁽¹³⁾は、この1N水酸化ナトリウム溶液中の1次不働態域の長時間の分極で、電流位は 10^{-7}A/cm^2 以下まで下がることを報告している。

Fig.4-6は、酸素還元電位領域での分極曲線と、溶出コバルト量 W_d -酸化電位 E_a 曲線を示している。この図の低電位側では、 i_a と E_a にTafelの関係が成立するが、高電位側になると、 OH^- による拡散支配の領域となる。低電位側の直線より酸素発生に対する、Tafel係数を求めると、このpH領域の平均値としては、

$$\frac{2E}{2 \log i} = 0.070 \pm 0.040 \text{ V/decade} \quad (4-1)$$

となり、また図よりpHが高くなるほどTafel係数が小さくなる傾向がある。また、このTafel領域でのpHに対する i_a の依存性は、

$$\left(\frac{-2 \log i_a}{2 \text{pH}} \right)_{E=0.80 \text{V}} = 1.1 \quad (4-2)$$

となる。一方、溶解量 W_d は、 $E_a=1.12 \text{V}$ 以上に増大することが図より判断され、これ以上では2次皮膜の過不働態溶解が起こることがわかる。この電位は中性溶液中での過不働態溶解が起こり出す電位と一致し、過不働態溶解は全くpHに依存せずに起こることがわかる。

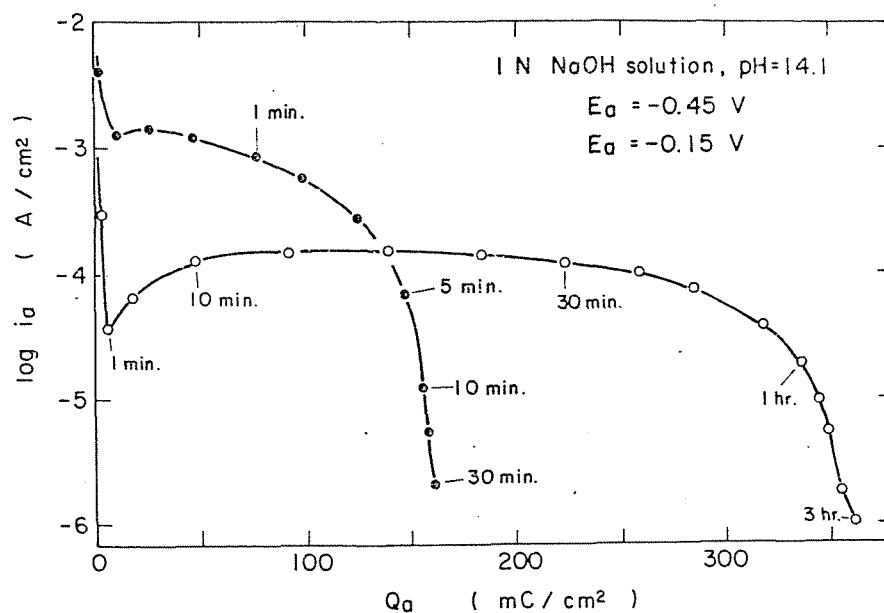


Fig. 4-5. Anodic current density i_a as a function of anodic charge passed Q_a during potentiostatic oxidation in the primary passive potential region in 1N sodium hydroxide solution.

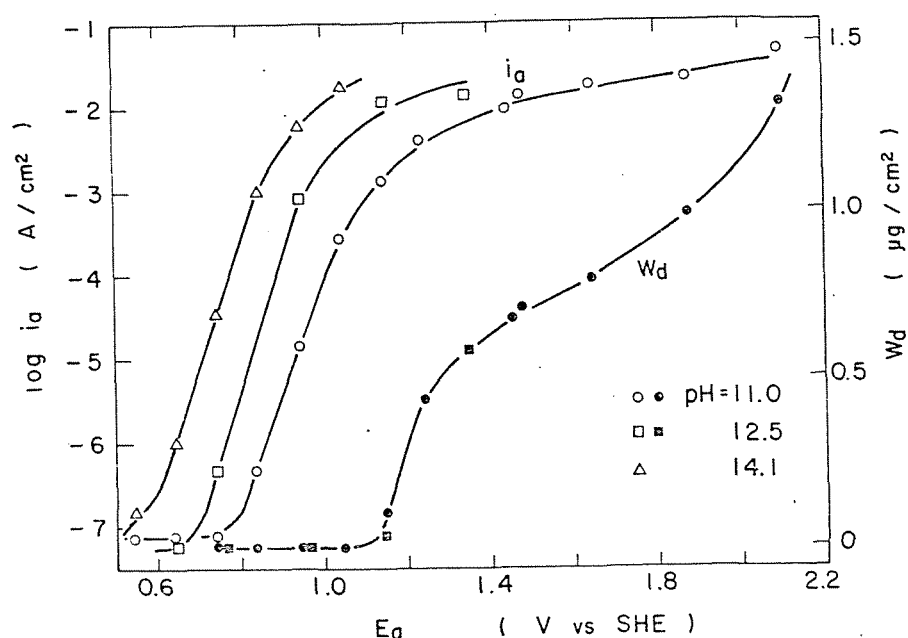


Fig. 4-6. Anodic current density i_a and amount of dissolved Co^{2+} , W_d , measured after one-hour potentiostatic oxidation in borate solutions of pH 11.0 and 12.5, and in 1N sodium hydroxide solution of pH 14.1.

4.3.2. アノード定電流酸化

Fig.4-7 は、コバルトの裸の表面から出発し、 $\text{pH } 11.0$ の 0.15N ホウ酸塩溶液中で定電流アノード酸化を種々の電流密度 ($2 \sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) で行なったときの電位変化を通過電気量に対してプロットしたものである。このときの溶解量はすべての電流密度で $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。図には4つの電位停滞が認められる。このうち最も高い電位での停滞は酸素発生反応に対応し、他の3つの停滞は皮膜生成や相転移に対応する。

Fig.4-8 は、 $\text{pH } 12.5$ のホウ酸塩溶液中での同様な測定の結果である。ここで $\text{pH } 11.0$ の場合と比較すると、同じ電流密度でも pH が上がると、アノード電位を上昇させるための電気量が大きくなることがわかる。

4.3.3 エリアソメトリーによる光学的表面変化の測定

Fig.4-9 は、 $\text{pH}=11.0$ の溶液中でアノード酸化1時間後に得られるエリアソメーターのパラメーター P と A の光学基準面(裸のコバルト表面)からの変化 δP と δA を酸化電位をパラメーターとして示したものである。図より、1次不動態域では、 δA が非常に大きい。2次不動態の電位領域に入ると δA は減小してゆく。さらに電位を上げ酸素発生領域に入ると、 $-\delta P$, δA とともに増大してゆくことがわかる。ここで、エリアソメトリーの理論から、1次不動態域から2次不動態域への変化のときに、表面光学状態が急激に変化していくことが予想される。

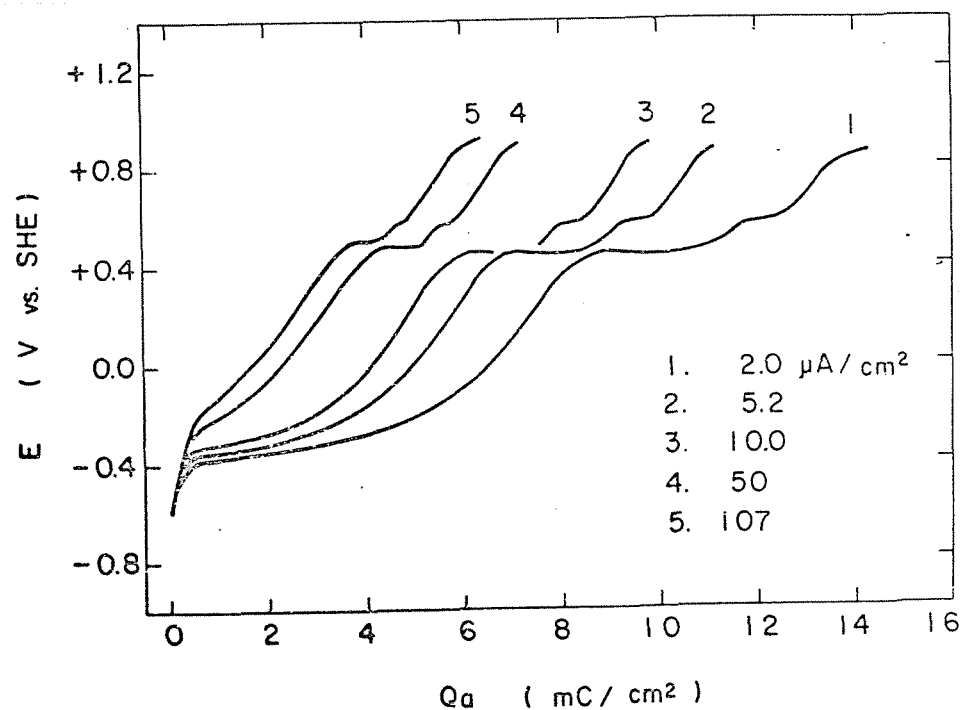


Fig. 4-7. Change in potential as a function of anodic charge passed during galvanostatic oxidation of cobalt at various current densities in borate solution at pH 11.0.

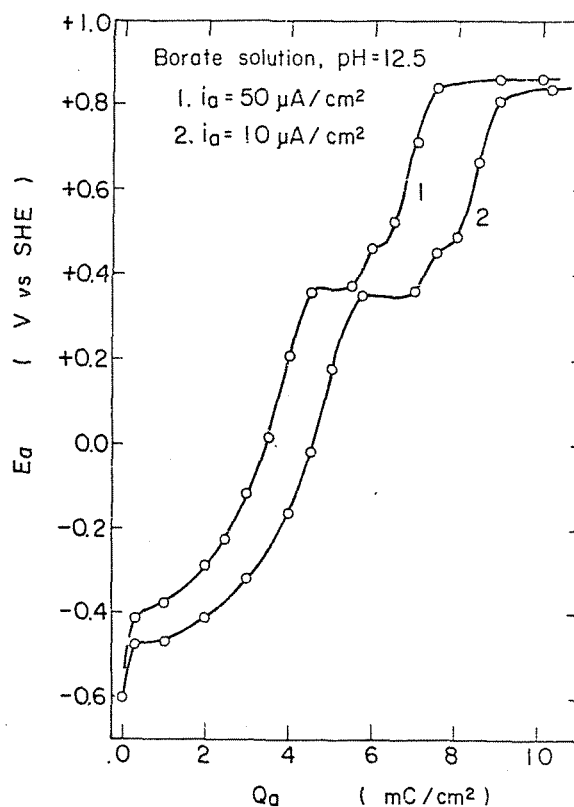


Fig. 4-8. Change in potential as a function of anodic charge passed during galvanostatic oxidation of cobalt in borate solution at pH 12.5.

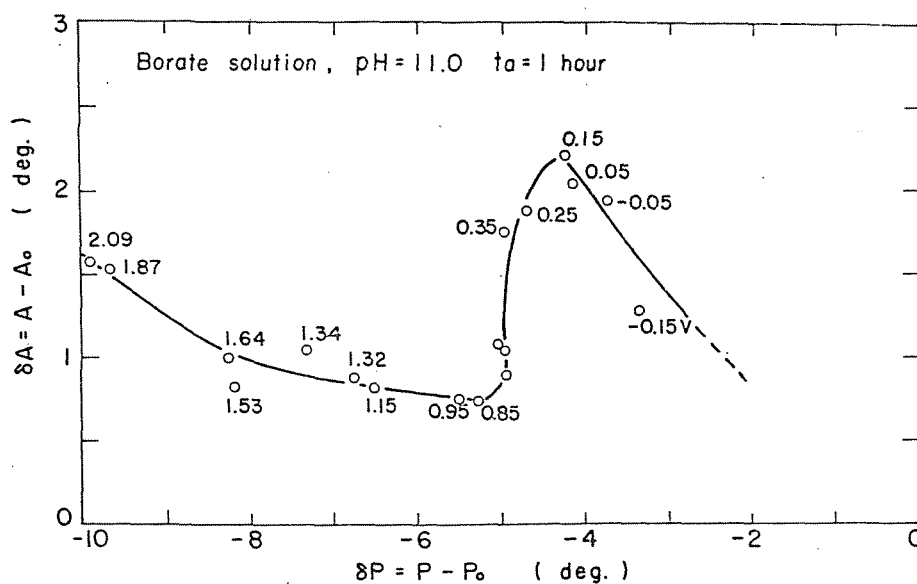


Fig. 4-9. Ellipsometric parameters P and A for anodic oxide films formed at different potential by potentiostatic one-hour oxidation in borate solution at pH 11.0: P_0 and A_0 are film-free values of cobalt surface.

4.4 考察

4.4.1 アノード電位経時変化曲線

Fig 4-7, Fig 4-8 に示したように、コバルトの弱アルカリ溶液中の定電流酸化により得られる電位経時変化曲線には、皮膜生成あるいは皮膜の相転移に対応すると考えられる電位停滞が3つ存在する。この定電流アノード酸化曲線は模式的に Fig 4-10 と示した曲線で代表されるが、この曲線を以下でさらに考察する。ここでは、 $pH=11.0$ の溶液の結果のみを報告することにする。

コバルトを定電流酸化すると、電位の初期の立ち上がりした後、電位停滞(E_1)を示す。この停滞の電位は、Fig 4-11 に示すように電流密度に大きく依存し、電流密度が大きいほど高い電位となり、 i_a と停滞電位との間とは、ほぼ直線関係が成立する。この停滞電位を電流0まで外挿すると、 $E_1 = -0.455 \pm 0.10 \text{ V}$ の値となる。コバルトの酸化物の熱力学データより推定される平衡電位のうち、これに対応するのは以下の3つである。

$$E_{\text{Co}/\alpha\text{-Co(OH)}_2} = -0.49 \pm 0.02 \quad \begin{matrix} (7) (8) (9) \\ (4-3) \end{matrix}$$

$$E_{\text{Co}/\beta\text{-Co(OH)}_2} = -0.56 \pm 0.02 \quad \begin{matrix} (6) (8) (9) \\ (4-4) \end{matrix}$$

$$E_{\text{Co}/\text{CoO}} = -0.505 \pm 0.04 \quad \begin{matrix} (8) \\ (4-5) \end{matrix}$$

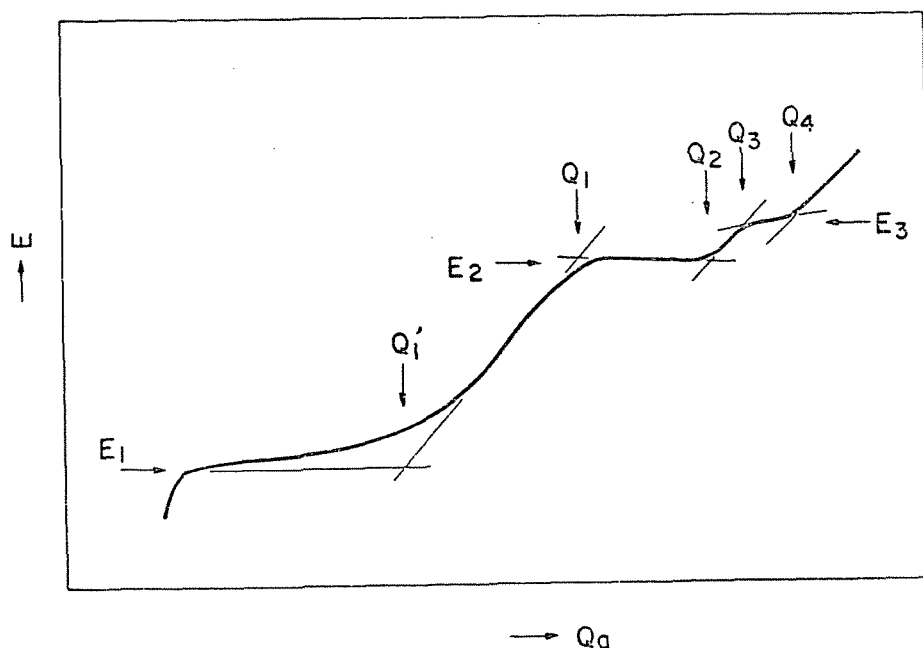


Fig. 4-10. Schematic representation for change in potential during galvanostatic oxidation of cobalt in borate solution of pH 11.0 and 12.5.

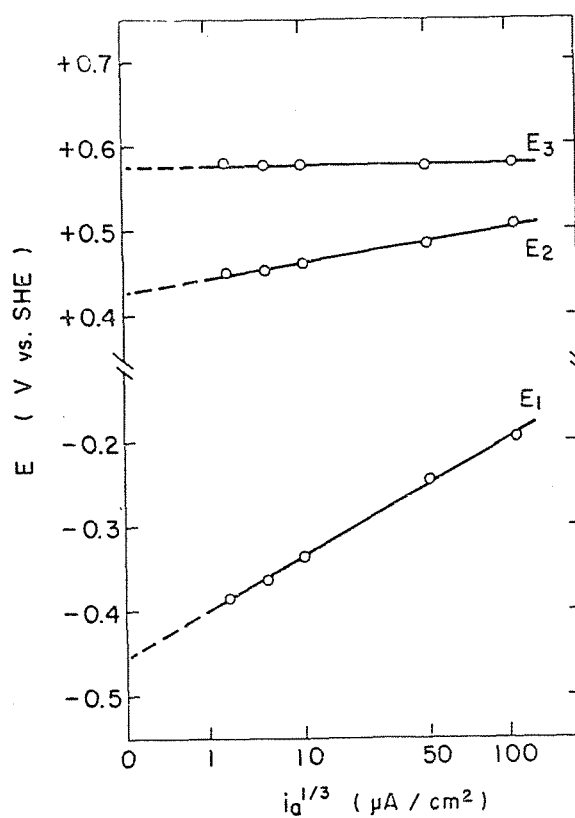


Fig. 4-11. Plateau potential as a function of current density during galvanostatic oxidation of cobalt in borate solution of pH 11.0.

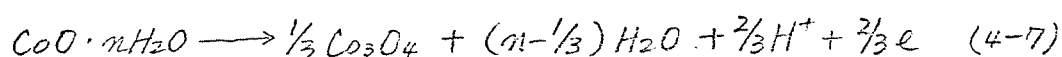
ここで、 E_1 に近いものは、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ である。従来青色の
 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ は赤色の β 型に比べて不安定であるが、アルカリ
 溶液中では生成しやすいことが知られている。初期の電
 位停滞の後、さらにアノード電流を流すと、電位は E_2 の電
 位停滞まで上昇する。この E_1 と E_2 の間での電位上昇は E_1 で
 生成した皮膜の成長に対応すると考えられる。ここで E_2 ま
 でに生成する皮膜は、 E_1 の停滞期間で生成する皮膜（ほと
 んど過電圧を必要としない部分）と E_1 の停滞以後の電位上
 昇期間に生成する皮膜（成長の過電圧を必要とする部分）の二つに分け
 られる。この二つの皮膜は中性溶液中における活性態域皮膜と1次
 不働態皮膜に対応するが、両者はカソード還元挙動などより
 区別することは難しい。つまり、この二つの皮膜の生成
 平衡電位にはあまり差がないと思われる。しかし一般には、
 アルカリ溶液中で生成する水酸化物皮膜は厚くなることが
 でき、イオン移動に対して大きな過電圧を必要としないと
 考えられているので、成長の過電圧を必要としない皮膜に
 対しては $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、大きな過電圧を必要とする皮膜に対して
 は CoO と考えてよいだろう。つまり、アノード酸化により、
 初期に E_1 の電位で $\text{Co}(\text{OH})_2$ が生成し、その後 CoO が $\text{Co}(\text{OH})_2$
 とコバルト金属の間に生成するために電位上昇が起こると
 いう機構が推定できる。このことより、Fig 4-10に示すよう
 に E_2 までの電気量 Q_1 を Q_1' と $Q_1 - Q_1'$ の二つに分けることがで
 きる。Fig 4-12は Q_1' （ $\text{Co}(\text{OH})_2$ の皮膜電気量）と $Q_1 - Q_1'$ （ CoO の皮
 膜電気量）の電流依存性を示したものである。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の皮
 膜電気量は電流値の増加とともに減少するが、 CoO の皮膜

電気量は 約 2.5 mC/cm^2 とほぼ一定となり、この皮膜量は、 Co(OH)_2 皮膜が存在しないと考えられる中性溶液中の二次不働態皮膜電気量に等しい値である。

コバルト上に生成した CoO と Co(OH)_2 からなる皮膜をさらに酸化すると、 E_2 および E_3 で二つの停滞を示す。Fig. 4-13 は Fig. 4-10 のようにして求めた電気量を各停滞において比較したものである。ここで、溶解はアノード酸化初期、少なくとも E_2 の停滞の電位以下で起ると仮定して電気量を補正した（この溶液中でのコバルトの定電位酸化において、 $+0.45\text{V}$ から $+1.1\text{V}$ までの電位領域ではコバルトの溶出量は認められない）。 E_2 の停滞で使われる電気量は、 $50 \mu\text{A/cm}^2$ 以下で

$$\frac{Q_2 - Q_d}{Q_1 - Q_d} = 1.333 \pm 0.007 \quad (4-6)$$

と得る。その値は、次の反応に対応する。



つまり、 E_2 の電位停滞では、それまでに生成していた $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の皮膜が Co_3O_4 の皮膜に完全に变化していることを示している。Göhr⁽⁹⁾によれば、反応(4-7)に対する平衡電位は次の通りであり、

$$E_{\text{CoO/Co}_3\text{O}_4} = 0.01 \pm 0.15 \text{ V} \quad (4-8)$$

$$E_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.09 \pm 0.13 \text{ V} \quad (4-9)$$

また、着着の中性溶液中での推定では次の値である。

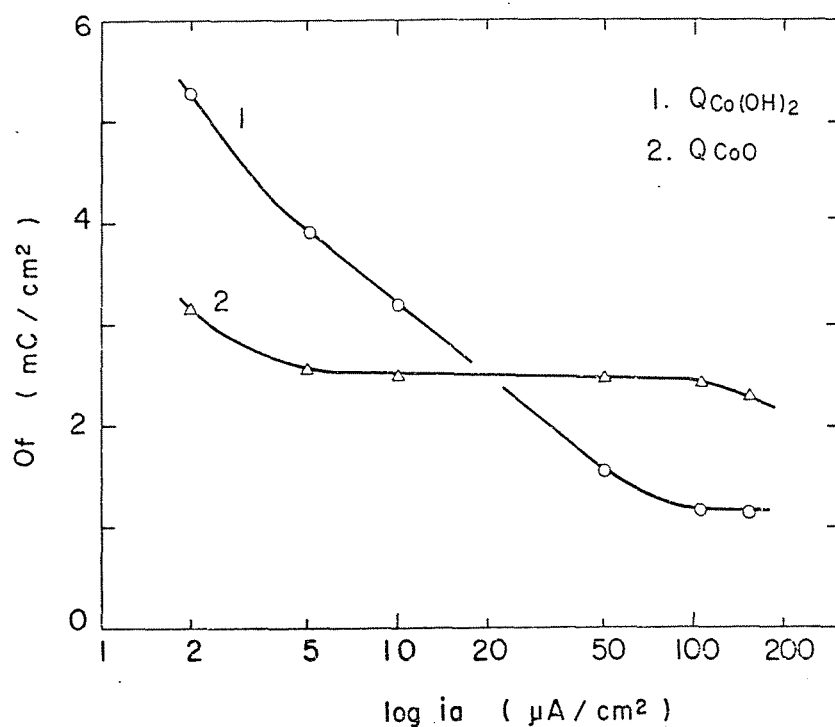


Fig. 4-12. Amount of charge for $Co(OH)_2$ and CoO in the oxide film formed on cobalt before the potential reaches plateau E_2 ; $Q_{Co(OH)_2}$ and Q_{CoO} were estimated as Q_1' and $Q_1 - Q_1'$ in Fig. 4-10.

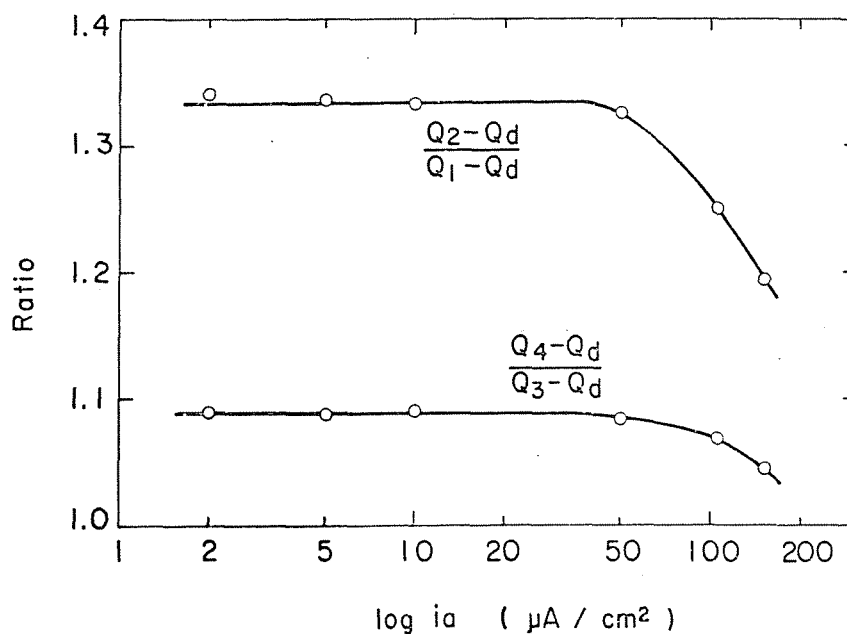


Fig. 4-13. Ratio of film charges at different stages of galvanostatic oxidation corresponding to potential plateau E_2 and E_3 . Q_d is the amount of charge equivalent to cobalt dissolution during oxidation; the dissolution is assumed to occur at potential more negative than E_2 .

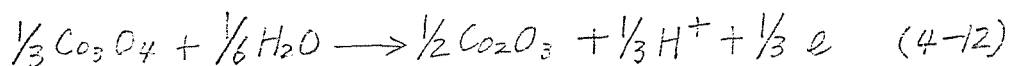
$$E_{\text{CoO/Co}_3\text{O}_4} = 0.11 \pm 0.03 \text{ V} \quad (4-10)$$

本実験の結果は、Fig. 4-11に示すように 0.42V であり、この平衡電位と停滯電位の大きな差は、L Bryan⁽¹⁰⁾が CoO から Co_3O_4 への固相転移で指摘している CoO 中での結晶核の生成に伴う過電圧のためと考えられる。

次に、 E_3 での電位停滯で同様な電気量の比を取ってみると、 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度以下で次のようになる。

$$\frac{Q_4 - Q_d}{Q_3 - Q_d} = 1.008 \pm 0.002 \quad (4-11)$$

ここで、 Co_3O_4 から Co_2O_3 への相変化を仮定すると、理論的には次のようになる。



$$\frac{Q_{\text{Co}_2\text{O}_3}}{Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}} = 1.125 \quad (4-13)$$

この停滯の電位 E_3 は、Fig. 4-11に示すように、その電流依存性はなく $+0.57 \pm 0.02 \text{ V}$ である。この E_3 の電位は、2章に示した中性溶液中での外層が Co_3O_4 から Co_2O_3 へ変化しだす電位を補正した電極電位に一致する。2章で示したように、この Co_3O_4 から Co_3O_2 への転移は電位により不連続に起きるのではなく、 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ で表わされる Δ が電位とともに変化してゆく。故に、この場合も、この電極電位から

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3$ 遷移が始まり出すと考えられ、さらに電位が上昇するとともに $\Delta = \frac{1}{3}$ に近づく。つまり Co_2O_3 に近づい

とゆくと判断できる。ここで Co_3O_4 と Co_2O_3 の平衡生成電位として、Göhrn⁽⁹⁾は Co_2O_3 のかわりに CoOOH を用いて、 $E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}} = 0.51 \pm 0.05 \text{ V}$ と報告している。今回の実験より得られた値は、次のものである。

$$E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3} = 0.57 \pm 0.02 \text{ V} \quad (4-14)$$

ここで予想された、1次不働態域で生成した $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が当量的に Co_3O_4 に変化し、 CoO 層がなくなることは、3章で示した2次不働態皮膜の層構造 ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の二層構造) とは矛盾するように思われるが、これは次のようにして説明できる。著者は3章において、内層 CoO の皮膜厚さが、その膜内のイオン電流に依存し、イオン電流が大きい程薄くなることを推論した。今回の実験で用いた定電流値は $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上であるので、 Co_3O_4 層の内側に生成する内層 CoO の厚さは Fig. 3-27 の $\log i_a$ と $1/L_{in}$ の関係より、 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でも最大 $7 \text{ \AA}$ と予想される。しかし、Fig. 3-27 の結果は定常状態に近い時のものであり、今回の定電流酸化による皮膜成長時のような非定常状態ではさらに薄いと予想される。 Co_3O_4 層と金属コバルトの間に最終的に残る CoO 層の厚さを $4 \text{ \AA}$ 以下とするとその皮膜電気量は $0.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 以下となり、最初に存在した $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が当量的に Co_3O_4 へ変化したと考えられる。定電流酸化により得られる皮膜は、電位が遷移している条件下では非定常状態にあり、ある一定電位で与えられる定常状態下

の皮膜とは構造が異なるので、本当の不働態皮膜の挙動を表わしているとは言えないが、皮膜組成と電位の関係を推定するには良い手段となる。また、Fig. 4-7, Fig. 4-13 で得られた $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が Co_3O_4 へ当量的に変化する結果を用いて皮膜組成の推定に利用することが出来る。

4.4.2 定電位および定電流酸化皮膜の関係

定電位酸化して生成した皮膜と定電流酸化して生成した皮膜の関係を調べるために、ここでは同じ条件で還元した時の電位減衰曲線から比較した。Fig. 4-14 は、定電流酸化 (Fig. a) を途中で止め、溶液を pH 8.42 の中性ホウ酸塩溶液に交換後、カソード定電流還元した時の皮膜のカソード還元電位曲線 (Fig. b) を示している。A は皮膜が $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の場合、B は $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から Co_3O_4 への変化が起きている途中、C は Co_3O_4 から Co_2O_3 への遷移が起きている途中 ($\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$)、D は Co_2O_3 に完全になっていると思われる場合である。ここで、アノード酸化電位曲線とカソード還元電位曲線を比べてみると、還元側には Co_3O_4 から $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ への反応に対する顕著な停滞が存在しない。これは、 Co_3O_4 を還元すると、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ への固相反応と同時に Co^{2+} への還元溶出反応も起こるためであろう。また、C の場合、アノード酸化電位曲線には Co_3O_4 から Co_2O_3 への停滞があるのに対して、カソード側にはこれに対応する停滞が認められない。カソード側にこの停滞が認められるようになるのは D まで

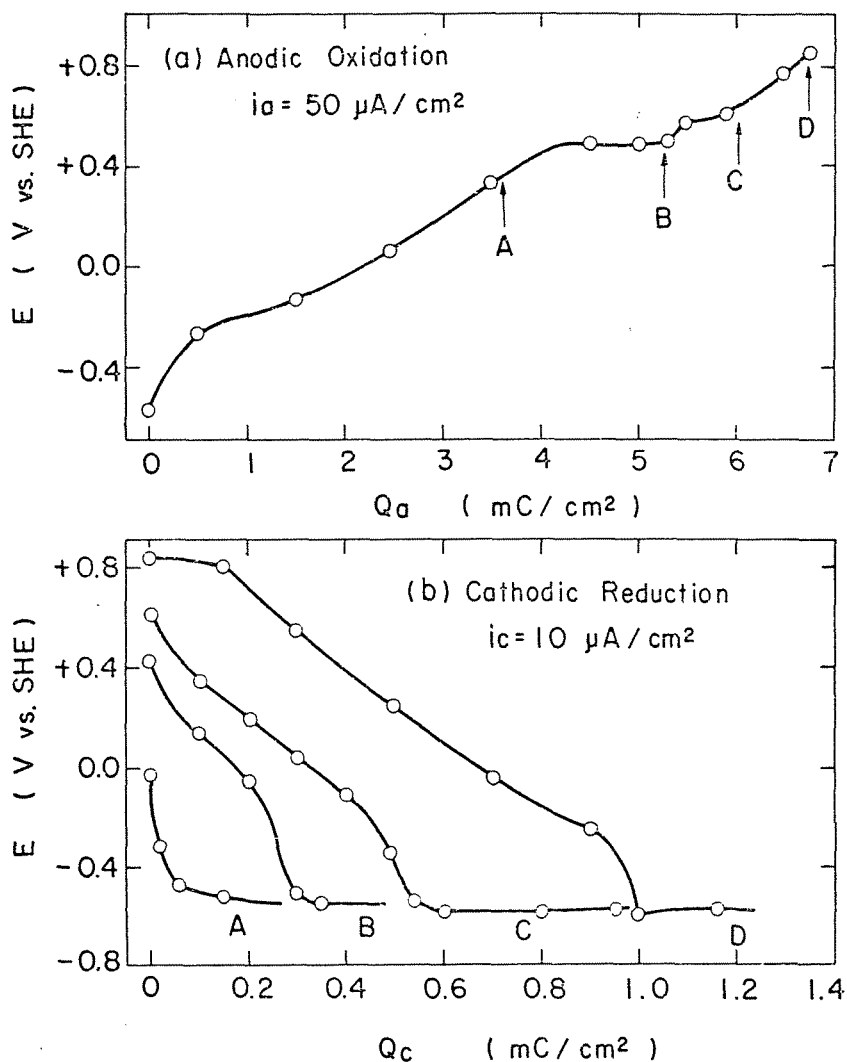


Fig. 4-14. Change in potential as a function of charge passed during (a) galvanostatic oxidation at $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 11.0 and (b) galvanostatic reduction at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42. Cathodic potential decay curves A, B, C, and D were measured immediately after galvanostatic oxidation reached indicated levels A, B, C, and D in Fig. (a).

酸化した後であるが、このときでも停滞電気量はアノード側に比べて小さい。このことは、カソード側に Co_2O_3 から Co_3O_4 への反応の停滞が表われるためには Co_2O_3 の量がある程度以上なければならぬことを暗示している。

Fig. 4-15 は、 $\text{pH } 11.0$ の溶液中、種々の酸化電位で生成した皮膜を $\text{pH } 8.42$ の溶液中で定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) したときの電位変化の初期部分である。Fig. 4-14 の還元曲線と比較すると、1 次不働態皮膜のそれは A に、2 次不働態皮膜のそれは B および C に対応する。また、酸素発生域の $1/2V$ 以上の過不働態溶解域の皮膜の曲線は D と同じ電位変化である。

この結果は、1 次不働態皮膜が 2 価の酸化物あるいは水酸化物よりなり、また、2 次不働態皮膜が主にスピネル型酸化物からなるという 2 章の結果を裏付けるものである。さらに、2 次不働態皮膜は $0.57V$ 以上の電位領域では、 $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の形で表わされる スピネル型より酸素過剰型の酸化物が生成しており、過不働態域ぐらゐの高電位領域では Co_2O_3 になっていることが推定される。

4.4.3. 定電位アノード前処理による

アノード定電流電位曲線の変化

定電流酸化により、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 皮膜が Co_3O_4 へ $0.42V$ で変化を起すのに対し、定電位酸化では、 $0.22V$ で 2 次不働態化する。2 次不働態化は Co_3O_4 の生成のためと考えられるの

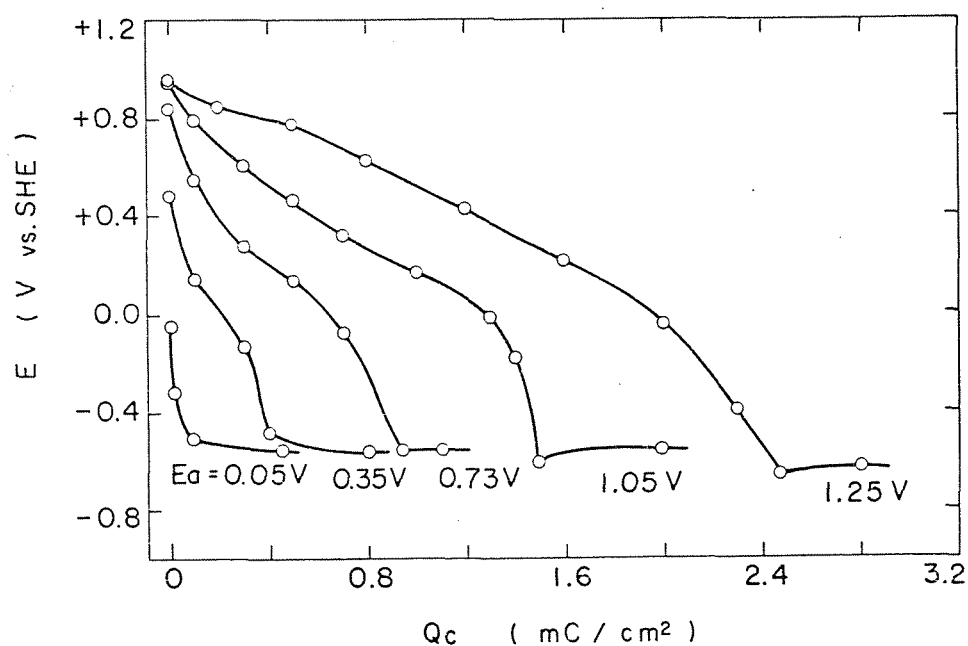


Fig. 4-15. Cathodic potential decay of anodic oxide film during galvanostatic reduction at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate-buffer solution of pH 8.42. The anodic oxide film was formed by potentiostatic one-hour oxidation at various potential E_a in borate solution of pH 11.0.

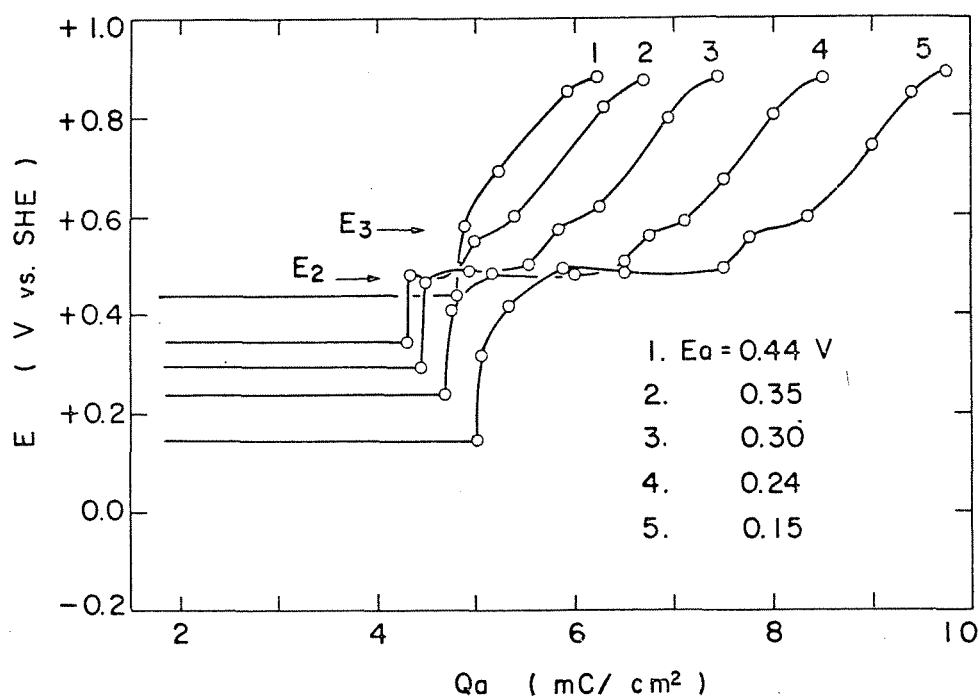


Fig. 4-16. Change in potential as a function of anodic charge during galvanostatic oxidation at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following one-hour potentiostatic oxidation at various potentials in borate solution of pH 11.0.

で、 $0.22V$ から $0.42V$ の範囲で定電位酸化した皮膜には、 Co_3O_4 と $CoO \cdot nH_2O$ の両者が存在する可能性があり、またその割合により、その皮膜を定電流酸化した時の電位変化に影響をおよぼすだろう。4.4.1' 節において、電極上に生成した $CoO \cdot nH_2O$ 皮膜の、定電流酸化させることにより、 Co_3O_4 に当量約に変化してゆくことを述べた。そこで、この定電流酸化挙動を利用して、上述の電位領域の $CoO \cdot nH_2O$ と Co_3O_4 の両者の酸化物が存在する場合の、各々の酸化物の量を、解析してみよう。

Fig. 4-16 は、上に述べた範囲付近での一定電位でアノード酸化を1時間行なった後、ただちに定電流酸化 ($i_a = 10 \mu A/cm^2$) に切り換えた時の電位変化を皮膜蓄積電気量に対してプロットしたものである。ここで溶解は、最初の定電位酸化時のみ起こると仮定して電気量を補正した。なお、溶解量はすべて約 $0.05 \mu g/cm^2$ 以下である。図より前処理電位が高くなる程、 E_2 で起こる電位停滞が小さくなり、 $+0.40V$ 以上では2つの電位停滞が認められなくなることがわかる。この図より、同じ電流密度で酸化した時でも、その時の電位は皮膜厚さによつては一定にならず E_a-Q_f 曲線は出発条件により異なることがわかる。つまり、ここでは電位は皮膜厚さではなく皮膜の酸化状態で定まるとあるう。

Fig. 4-16 の結果より、Fig. 4-10 と同じようにして停滞電気量を求め、各々の電気量を比較することが出来る。Fig. 4-17 は、 E_2 、 E_3 の2つの停滞時の電気量の比を、前処理電位に

対し2プロットしたものである。+0.15V以下の一次不働態域で生成させた皮膜では $Q_2/Q_1 = 1.33$ となるが、0.2V以上の高い電位で生成させた皮膜では、 Q_2/Q_1 が 1.33 よりも小さくなる。このことは、一次不働態域の電位で生成した皮膜が $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であり、二次不働態域の低い電位側で生成した皮膜には、一部 Co_3O_4 が存在することを示している。つまり、後者の皮膜は、 Co_3O_4 と、定電流酸化により Co_3O_4 に変化する $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の両者が存在する。

さらに、 E_2 の停滞では、皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が当量的に、 Co_3O_4 に変化するのを、Fig. 4-16 の結果を用いて定電位酸化時の皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の電気量を逆算することが可能である。

$$Q_{\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = (Q_2 - Q_1) \times \frac{2}{(8/3 - 2)} = 3(Q_2 - Q_1) \quad (4-15)$$

また、定電位酸化時の皮膜の Co_3O_4 の電気量は、

$$Q_{\text{Co}_3\text{O}_4} = Q_f - Q_{\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}} \quad (4-16)$$

となる。ここで Q_f は、1時間定電位酸化時の皮膜電気量である。Fig. 4-18 には、一次不働態域より二次不働態域へかける電位領域での、皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の電気量を酸化電位に対して示してある。この結果は、1次から二次不働態への遷移領域では、皮膜の組成が不連続に変化したり、2つの皮膜成分の中間的な価数の持つ酸化物が存在するのではなく、皮膜内の2つの酸化物の割合が電位

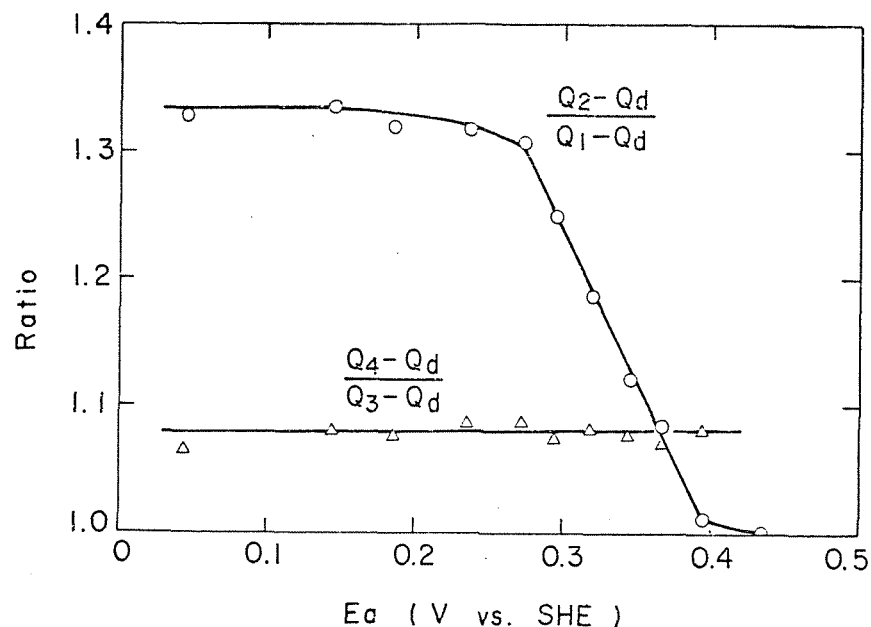


Fig. 4-17. Ratio of film charges for different stages of galvanostatic oxidation corresponding to potential plateaus E_2 and E_3 as a function of the potential at which the film was potentiostatically formed for one hour prior to galvanostatic oxidation. Q_d is the charge equivalent to cobalt dissolution which is assumed to occur during preceding potentiostatic oxidation.

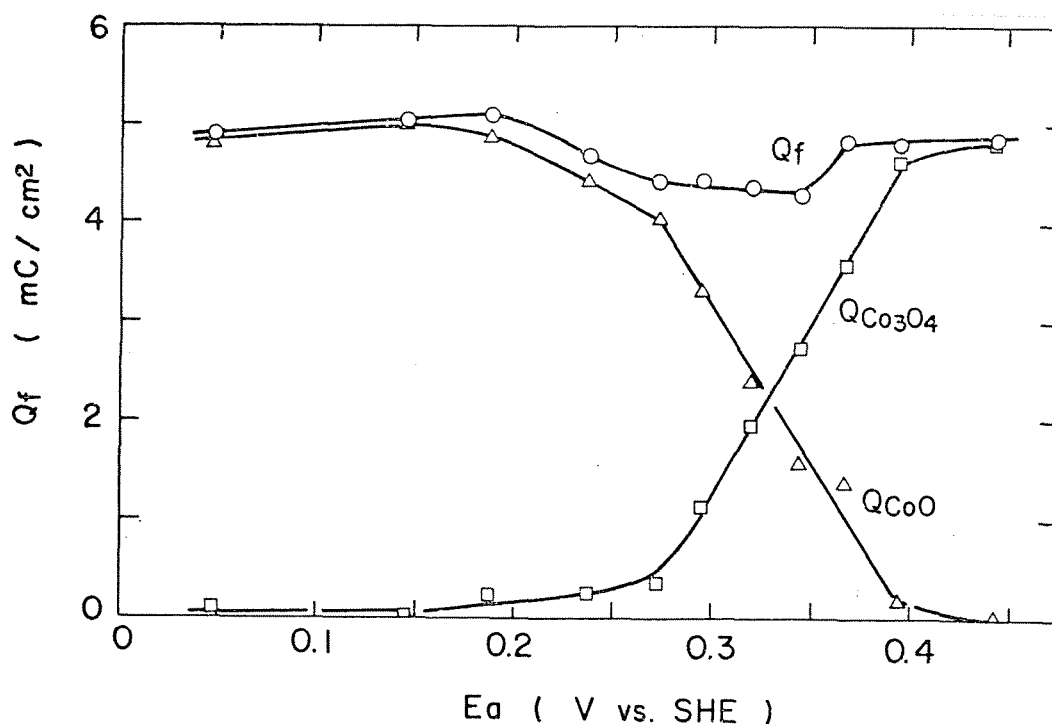


Fig. 4-18. Film composition of anodic oxide formed on cobalt by one-hour potentiostatic oxidation in borate solution at pH 11.0 as a function of potential; Q_f , $Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ and Q_{CoO} represent the total film charge, charge for Co_3O_4 and charge for $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, respectively. $Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ was estimated from $3(Q_2 - Q_1)$ and Q_{CoO} from $Q_f - Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ in Fig. 9.

と共に連続的に変化しゆくことを示している。

次に、1時間定電位酸化により、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の電気量がほぼ等しくなる 0.32V の電位を選んで、定電位酸化時間によつて、その後のアノード定電流酸化の電位変化がどのようなになるかを調べた。Fig. 4-19 にその結果を示す。酸化時間が長い程、 E_2 の電位停滞がはつきりし、また、停滞の始まる電位がより高くなる。これは、酸化時間と共に $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の熟成が起き、 Co_3O_4 への相転移は、より大きな過電圧を必要とするためである。

Fig. 4-19 の E_2 での電位停滞の電気量の比より、前と同様式 (4-15) (4-16) に従つて、定電位酸化時の皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の電気量の推定ができる。Fig. 4-20 は、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の定電位酸化時間による電気量の変化を示している。この結果により $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両相が生成するような電位では、初期に $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が優先的に生成し、時間と共に Co_3O_4 に変化しゆくが、その速度は非常に遅いものであることがわかる。この後半の Co_3O_4 への変化の速度は、電位の関数であり、電位が高くなる程、より大きいことは容易に推定できる。また、アノード電流は、 Co_3O_4 の皮膜電気量の増加とともに急激に減少しゆくが、二次不働態皮膜内のイオン拡散の抵抗には Co_3O_4 皮膜が大きな役割をしっていることがわかる。

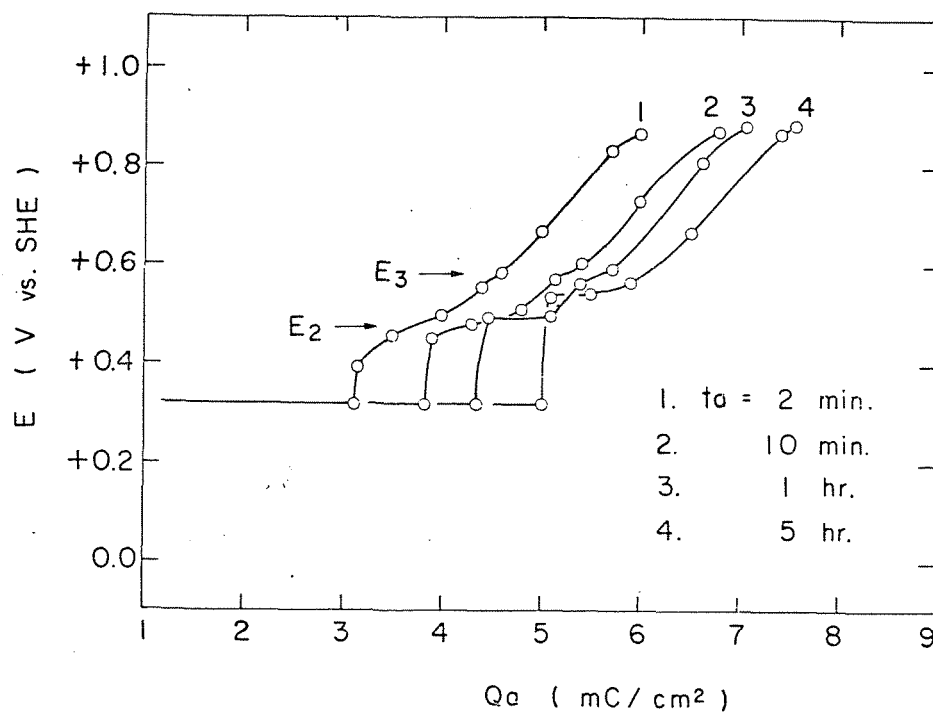


Fig. 4-19. Change in potential during galvanostatic oxidation at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following potentiostatic oxidation at 0.32V in borate solution of pH 11.0 for various oxidation times as a function of charge passed.

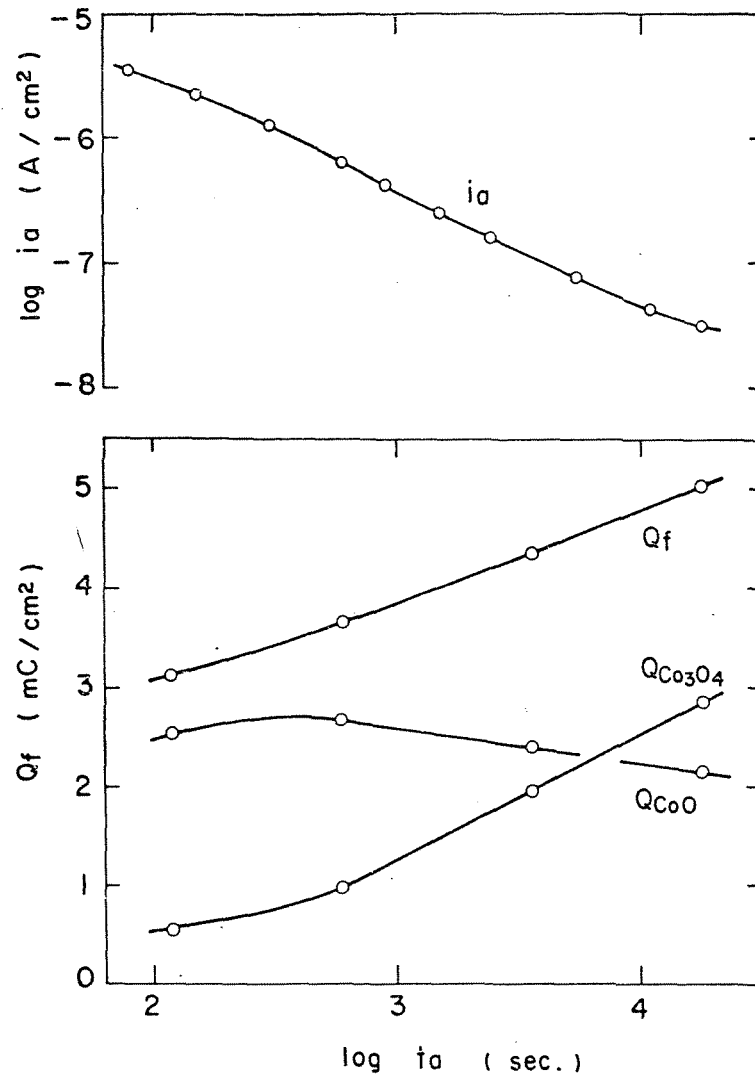


Fig. 4-20. Change of the anodic current density and the film composition during potentiostatic oxidation at 0.32V in borate solution of pH 11.0 as a function of oxidation time; Q_f , $Q_{Co_3O_4}$ and Q_{CoO} are those shown in Fig. 4-19.

4.4.4. アルカリ溶液中の1次不働態皮膚膜の

光学定数の皮膚厚さ

Fig. 4-21 は、 $\text{pH } 11.0$ の弱アルカリ溶液中で、裸のコバルト面を $i_a = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流酸化した時の E_2 の電位に達する以前の電位領域での $\delta P - \delta A$ 変化を示している。図とは同時に、同じ溶液の1次不働態の電位で定電位酸化した時の1時間後の $\delta P - \delta A$ の測定値も示してある。図中の実線は種々の光学定数に対する厚さをパラメーターとした理論線を示している。測定値が図に示すようにかなりのバラツキがあるので、光学定数は容易に決められないが、 n を 1.5 以下とすると皮膚電気量 Q_f より予想される厚さよりは、はるかに大きくなってしまふこと、また、 n を 1.6 以上にすると、 n のどんな値を入れても測定値とは合わないことより、この皮膚に対する平均的な光学定数としては $N = 1.6 - 0.0n$ が予想される。3章で述べた中性溶液中での1次不働態皮膚膜の光学定数は $n = 2.3 - 0.1n$ であり、その厚さが $30 \text{ \AA}$ 以下であることと比較すると、アルカリ溶液中で生成する1次不働態皮膚膜は、中性溶液中で推定した CoO とは異なるものであることがわかる。

Fig. 4-22 には、Fig. 4-21 の結果より、 $N = 1.6 - 0.0n$ の光学定数を用いて皮膚厚さを計算し、その厚さを定電流酸化時の通電電気量に対してプロットしたものである。図には同時にその時の電位変化も示してある。この図より皮膚の電気量に対する皮膚厚さの増加の割合合いが2つに分けるこ

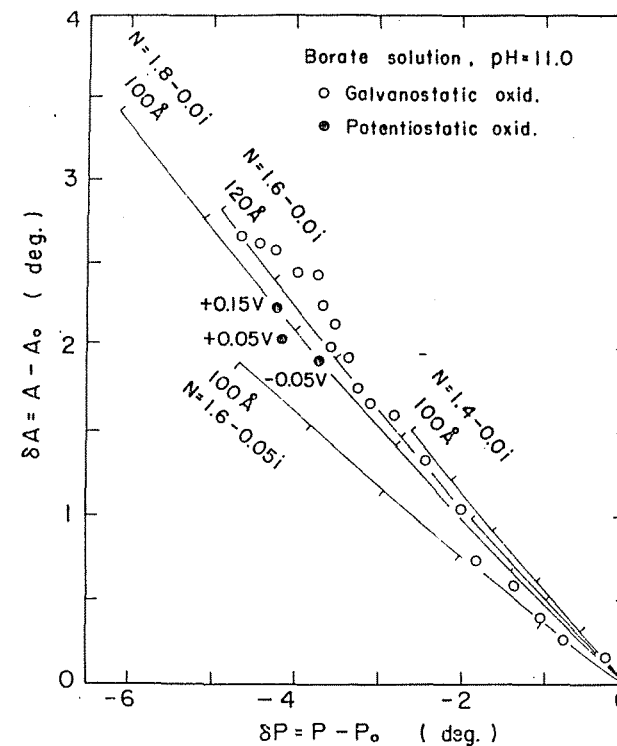
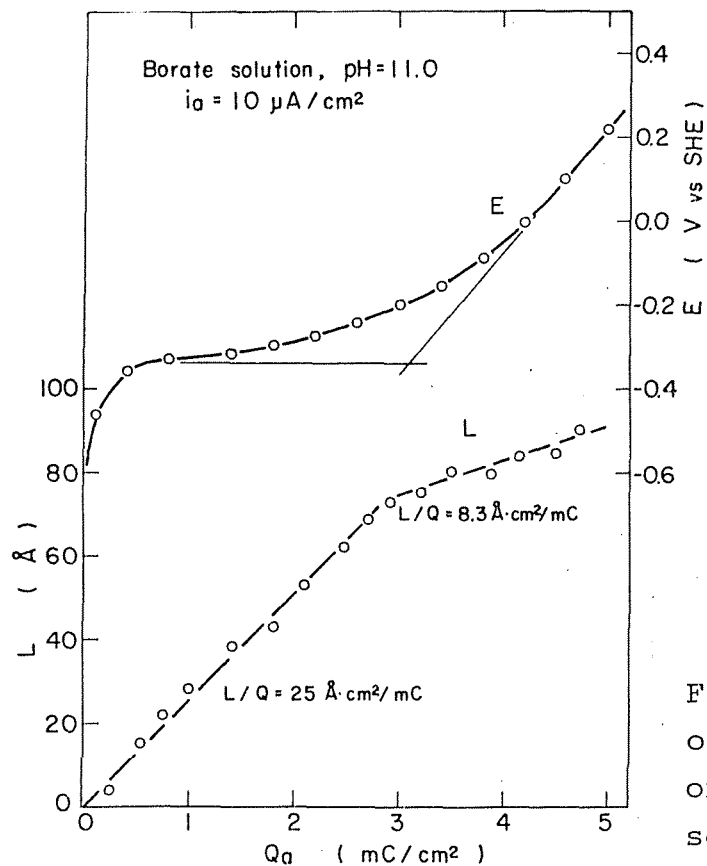


Fig. 4-21. Experimental δA vs δP values during galvanostatic oxidation at $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and after one-hour potentiostatic oxidation in primary passive potential region in borate solution at pH 11.0, and theoretical change in δA vs δP with optical constant and thickness of the film on cobalt.

Fig. 4-22. Change in film thickness and potential with anodic charge passed during galvanostatic oxidation of cobalt at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 11.0.

とが、それが電位変化にも対応していることがわかる。つまり、前節で述べた皮膜成長に対し過電圧をあまり必要とはしない E_1 の停滞で生成する皮膜の L/Q は約 $25 \text{ Å cm}^2/\text{mC}$ であるのに対し、皮膜成長に対し過電圧を必要とする領域では L/Q は $8.3 \text{ Å cm}^2/\text{mC}$ である。ここに、後半の部分の L/Q は、3章で測定された CoO の L/Q の値 9.1 ± 1.5 に対応している。一方、 E_1 の停滞で生成する皮膜は、前節で指摘したように Co(OH)_2 と考えられるが、文献に報告されている密度 $\rho^{(11)}$ より $(L/Q)_{\text{Co(OH)}_2}$ を計算すると $13.88 \text{ Å cm}^2/\text{mC}$ となる。この L/Q の Co(OH)_2 に対する実験値と理論値の違いは、選んだ光学定数の誤差を考えても大きすぎる。この原因は、アルカリ溶液中のアノード酸化皮膜内の Co の2価の水酸化物が多量の水を含んでいるためと考えるのが妥当であろう。つまり、この皮膜は $\text{Co(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の式で表わされる。

Fig. 4-23 は、(2, 3, 2) 節で述べた $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両者が存在する2次不働態域初期の定電位で1時間酸化した時の δP と δA の値である。図に示すように、電位が高くなると、1次不働態皮膜 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の光学定数 ($N=1.6-0.0i$) から $-\delta P$ が大きくなる方へずれるようになる。ここに皮膜が、 Co_3O_4 ($N=3.2-0.5i$) が金属側に、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が溶液側にあるとして、厚さによる δP および δA の変化を理論計算より求めると図中の実線となる。この線図と測定結果の比較より、内側に存在する Co_3O_4 が電位とともに

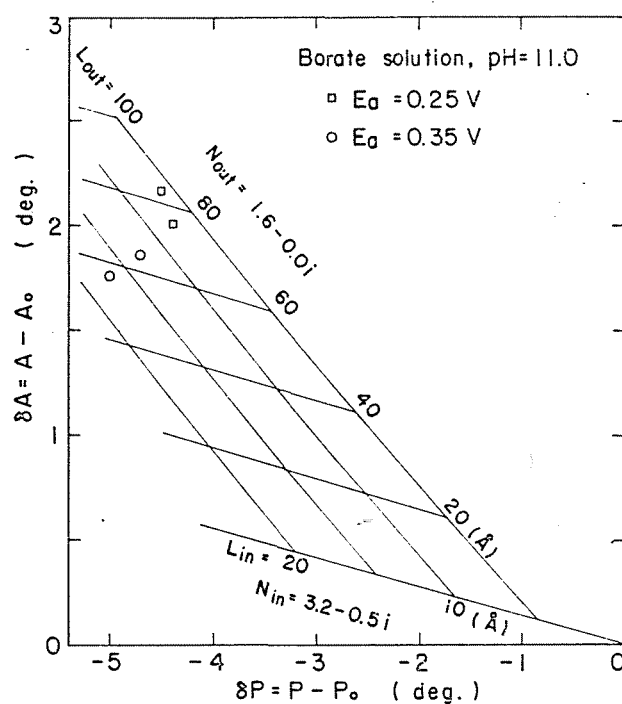


Fig. 4-23. Experimental δA vs δP values for anodic oxide films formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation as compared with theoretical δP - δA loci calculated for two-layered film with optical constant of $N_{in} = 3.2 - 0.5i$ for the inner layer and $N_{out} = 1.6 - 0.0i$ for the outer layer.

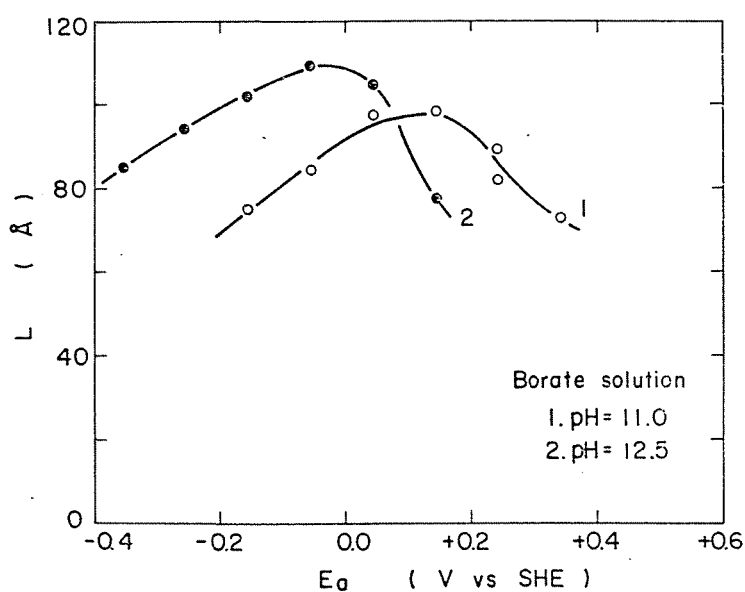


Fig. 4-24. Film thickness of primary passive film formed on cobalt by one-hour oxidation at constant potential in borate solutions of pH 11.0 and 12.5. The film thickness in solution of pH 12.5 was estimated from film charge.

厚くなることが予想される。

Fig. 4-24 は、 $\text{pH} 11.0$ および 12.5 のホウ酸溶液中で 1 次不働態から 2 次不働態初期の電位領域で 1 時間定電位酸化した時の皮膜厚さを示す。ここで、 $\text{pH} 12.5$ の場合には、 CoO の皮膜 ($L/Q = 8.3 \text{ } \mu\text{mC}/\text{cm}^2$) には、Fig. 4-12 で示した $\text{pH} 11.0$ の場合と同様 $2.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ の皮膜量が使われ、 $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($L/Q = 25 \text{ } \mu\text{mC}/\text{cm}^2$) には残りの皮膜電気量が使われると仮定して、皮膜生成電気量 Q_f より推定した厚さである。この図より、 pH が高ければ皮膜が厚くなる傾向が認められる。事実 pH が 14.1 の 1 N 水酸化ナトリウム溶液では、Fig. 4-5 で示したように皮膜電気量 Q_f は 100 mC 以上となり、 $L/Q = 25 \text{ } \mu\text{mC}/\text{cm}^2$ とすると皮膜が $2500 \text{ } \mu\text{m}$ 以上にまで厚くなることが予想される。Fig. 4-25 は、 1 N 水酸化ナトリウム溶液中の定電流酸化時の Cowling の結果を再プロットして得られた電位 - 電気量曲線である。この図より、初期に生成する皮膜 $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ では、皮膜量が増えても電位はほとんど上昇しないことがわかる。この結果と、Fig. 4-7、Fig. 4-8 の比較より、 OH^- 濃度の上昇とともに $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水酸化物皮膜が厚くなることが予想される。

4.4.5. 2 次不働態皮膜の層構造と皮膜厚さ

Fig. 4-26 は、 $\text{pH} 11.0$ の溶液中の 2 次不働態域の電位 $E_a = 0.65 \text{ V}$ で 1 時間アノード酸化することにより生成した皮膜を、種々の pH のホウ酸塩溶液中で定電流カソード還元した時の

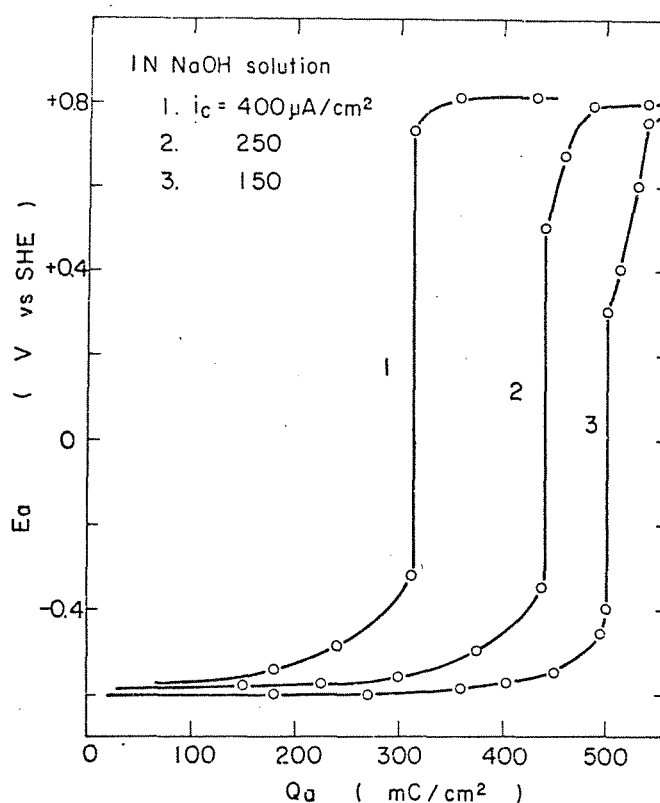


Fig. 4-25. Change in potential with anodic charge during galvanostatic oxidation in 1N sodium hydroxide solution. Data are based on Cowling's results

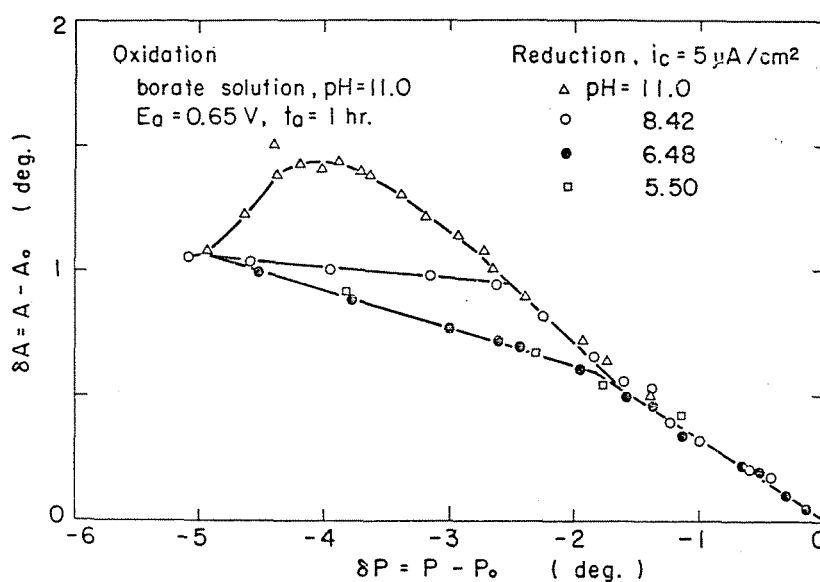


Fig. 4-26. Change in δA vs δP during galvanostatic reduction of anodic oxide film on cobalt at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solutions of various pH values. The anodic oxide film was formed at $E_a = 0.65 \text{ V}$ in borate solution of pH 11.0.

δP - δA 曲線である。これは 3 章の中性溶液中で生成した 2 次不働態皮膜の還元挙動と同じであり、還元条件により δP - δA 軌跡が異なるのは、外層である Co_3O_4 が pH が高くなると完全には還元溶出されないためである。ここで皮膜が変質を受けずに、外側から除去されると考えられる pH 6.48 および 5.50 で還元した時の δP - δA 変化より皮膜の光学定数を推定すると、内層には 2.3-0.2 ϵ , 外層には 3.2-0.5 ϵ の値が得られ、この値は中性溶液中の皮膜と同じ値である。この結果より、アルカリ溶液中の 2 次不働態皮膜構造は、中性溶液中のものと同様、 CoO の内層と Co_3O_4 の外層から成り立っていることがわかる。

Fig. 4-27 は、2 次不働態領域の高電位側（酸素発生電位領域）で生成した皮膜を pH 6.48 の溶液中で定電流還元 ($i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) した時の δP - δA 変化である。著者は 2 章でコバルトの 2 次不働態皮膜の外層が Co_3O_4 の式で与えられる酸化物であり、低電位側では $\Delta = 0$ つまり Co_3O_4 , 高電位側では $\Delta = 1/3$ つまり Co_2O_3 であることを示した。また 3 章では Co_2O_3 の還元が Co_3O_4 を経由して還元溶出を起こすので δP - δA 軌跡の初期に δA の上昇があることを指摘した。この Fig. 4-27 の結果は、上に述べた中性溶液中の皮膜と同じ構造をとることを示している。アルカリ溶液中の酸素発生電位領域で生成する皮膜は、中性溶液と同様、内層に CoO ($N = 2.3-0.2\epsilon$), 外層に Co_2O_3 ($N = 3.2-0.95\epsilon$) の構造をとる。Fig. 4-28 は、 pH 11.0 の溶液中の酸素発生電位領域の一定電位で / 時間ア

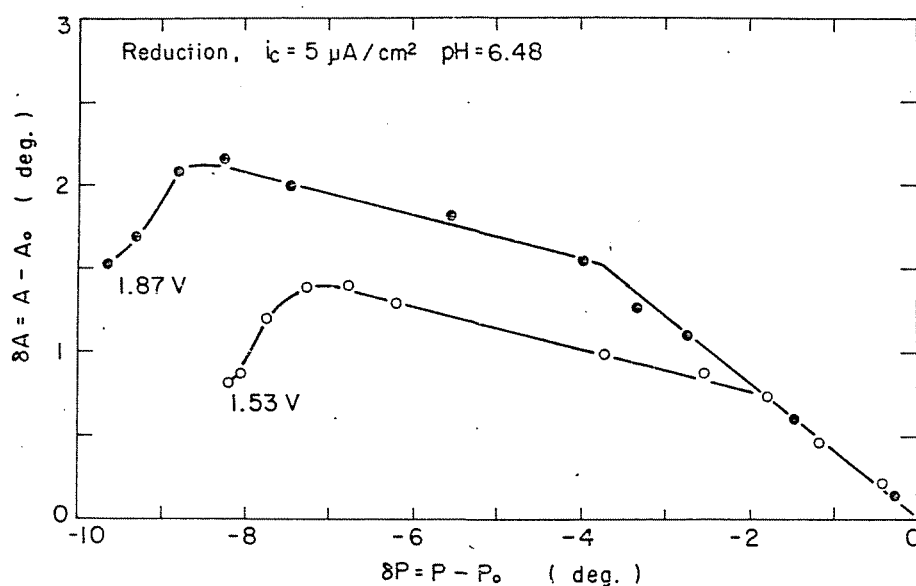


Fig. 4-27. Change in δA vs δP during galvanostatic reduction of anodic oxide film on cobalt at $i_c = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in borate solution of pH 6.48. The anodic oxide film was formed at $E_a = 1.87\text{V}$ and $E_a = 1.53\text{V}$ in borate solution of pH 11.0.

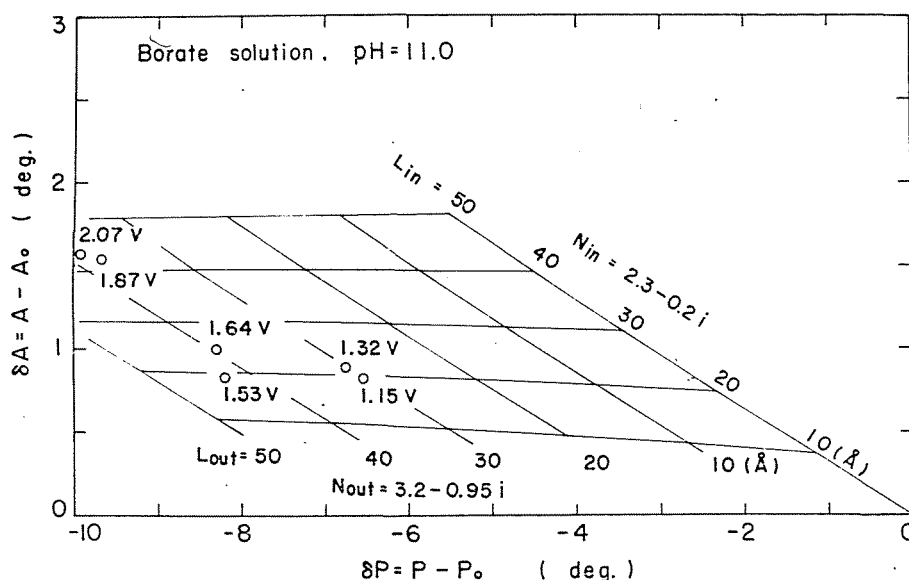


Fig. 4-28. Experimental δA vs δP values for anodic oxide films formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation, as compared with theoretical δP - δA loci calculated for two-layered film with different optical constants.

ノード酸化した時の δP と δA を示してある。図中の実線は上述で示された皮膜の光学定数より引かれる皮膜厚さに関数としての δP - δA 軌跡である。この図より、皮膜厚さを推定することが出来る。たとえば、 $1.02V$ の時には、外層の Co_2O_3 は約 $30\text{\AA}$ 、内層の CoO は約 $22\text{\AA}$ であり全皮膜厚さは約 $52\text{\AA}$ となる。

Fig. 4-29 には、上述にようにして、低電位側では CoO ($N=2.3-0.2e$) と Co_3O_4 ($N=3.2-0.5e$) 高電位側では CoO と Co_2O_3 ($N=3.2-0.95e$) として計算した二次不働態皮膜の厚さを酸化電位の関数として示す。図には、2章、3章および本章で明らかにした種々の酸化物間の平衡電位も示してある。図の点線は、Fig. 4-23 と Fig. 4-24 で示した $Co(OH)_2$ が皮膜外層にある時の皮膜厚さである。この図より外側にある $Co(OH)_2$ 層が Co_3O_4/Co_2O_3 の平衡電位以上では存在しなくなることかわかる。これは初期生成物が考えられる $Co(OH)_2$ の Co_2O_3 への酸化が容易に起こるが、 Co_3O_4 への酸化が高い過電圧を必要とし、Fig. 4-20 に示された Co_3O_4 への酸化反応が遅いものであるためと思われる。また、図よりアルカリ溶液中で生成した二次不働態皮膜の外層厚さは、過不働態溶解が始まる $1.12V$ 以下では電位とともに直線的に増加する。電位に対する皮膜厚さの増加の割合は、

$$\frac{dL_{out}}{dE} = 35 \pm 5 \text{ \AA/V}$$

である。しかし、 $1.12V$ 以上になると外層は一定厚さ約 $35\text{\AA}$

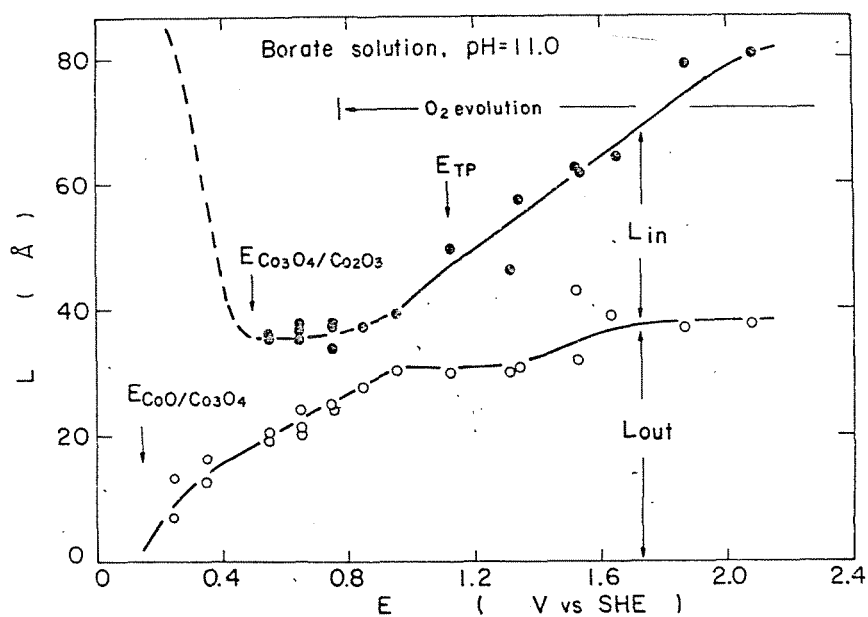


Fig. 4-29. Thickness of anodic oxide film formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation in borate solution of pH 11.0 as a function of potential; L_{in} and L_{out} represent the thicknesses of the inner CoO layer and the outer Co_3O_4 layer. Dotted line indicates thickness of the primary passive film in Fig. 4-24.

となる。一方、内層 CoO の厚さは 3 章で示したように電位により決まらず前処理条件により決まるため、皮膜厚さは電位には依存しない挙動を示す。

2 次不動態皮膜の厚さは、Fig. 4-4 の皮膜電気量 Q_f の測定より、溶液内の OH^- 濃度の増加とともに厚くなることが予想される。一方、中性溶液中では逆に OH^- 濃度が低い程 (pH が低い程) 皮膜は厚くなった。この原因を次に考察してみよう。3 章において、2 次皮膜の外層は電位に依存するが、内層 CoO は酸化経路により変化することを述べた。ここから、コバルトの裸の面を定電位酸化した時の初期反応を考えると、アルカリ溶液中では Co(OH)_2 の水酸化物層の生成が最初に起こることは Fig. 4-7 の定電流曲線からも予想される。この初期生成物である Co(OH)_2 の生成量は溶液内の OH^- 濃度とともに大きくなることが推定できる。コバルトが Co_3O_4 皮膜で完全におおわれた後には、この Co(OH)_2 は今度は $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ 皮膜に酸化されてゆくが、 $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の厚さが電位により定まるものなので余分なコバルトイオンは、3 章での溶液内のコバルト 2 価イオンのアノード皮膜への電析と同様、内層の CoO の形成に使われるようになる。つまり、中性溶液中で内層の厚さを支配したのは初期反応で溶出するコバルト 2 価イオン量であったのに対し、アルカリ溶液中では初期反応で生成する Co(OH)_2 の皮膜量であり、この結果は $\text{pH}=11.0$ ぐらいで内層が最低の皮膜厚さを示すこととなる。

4.5. まとめ

アルカリ溶液中で生成するコバルト表面不動態皮膜を、電気化学的手法および光学的手法を用いて研究した。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 定電位酸化時の分極曲線、溶解量-電位曲線、皮膜生成電気量-電位曲線の測定より、アルカリ溶液中でも1次不動態域と2次不動態域が存在する。しかし1次不動態領域での皮膜生成電気量 Q_f は中性領域のそれよりは、はるかに多く、また pH が高くなると Q_f は増加する。コバルトはアルカリ溶液中でコバルト酸イオン CoO_2^{2-} あるいは、 HCoO_2^- としてアルカリ中で溶解するため pH が高くなると溶解量も増加する。

(2) 定電流アノード酸化時の電位経時変化においては、酸素発生反応に対応する定常電位にいたる前に、三つの電位停滞が存在する。最初の停滞では Co(OH)_2 が生成し、さらに酸化すると Co(OH)_2 皮膜と金属コバルトの間で CoO 層が生成するため電位が上昇する。2番目の電位停滞では、それまでに生成した $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が当量的に Co_3O_4 に変化する。この Co_3O_4 は3番目の停滞で Co_2O_3 に変化するが、この変化は完全には終了せず $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ として表わせる皮膜となる。停滞後、電位は上昇し皮膜は Co_2O_3 となる。最初と2番目の停滞電位は電流密度の大きさに依存するが、3番目の停滞電

位は電流密度に依存せず、 Co_3O_4 と Co_2O_3 の平衡電位に等しいと考えられる。その値は $\text{pH} 11.0$ で 0.57 V vs SHE である。

(3) 定電流酸化時の皮膜組成と電位の関係は、非定常状態での結果であり、定常状態に近い条件となる一定電位との結果とは異なるものである。しかし、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が Co_3O_4 に当量的に変化するという非定常定電流酸化の結果に基づき、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両者が生成している電位領域で一定電位で酸化した時の生成皮膜の組成割合を調べるのに応用できた。その結果、2次不働態域の初期には、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が Co_3O_4 とともに生成しており、電位とともに Co_3O_4 の割合が増えゆくこと、および $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から Co_3O_4 への酸化反応は高い過電圧を必要とすることが推定された。

(4) アルカリ溶液中の1次不働態皮膜の平均的な光学定数は $N = 1.60 - 0.0i$ と考えられる。その層構造は内側に CoO 、外側に $\text{Co}(\text{OH})_2$ と考えられるが、外層の皮膜電気量当りの厚さ L/Q が $25 \text{ Å cm}^2/\text{mC}$ と大きいことより、外層にはかなりの水を含む $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされる皮膜となっており、この水酸化物層の厚さは pH の増加とともに厚くなる。

(5) 2次不働態皮膜は低電位領域では、(3)で述べたように Co_3O_4 と $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の2層からなり、 Co_3O_4 の外側に $\text{Co}(\text{OH})_2$ の皮膜が存在する構造であると推定される。一方、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3$

の平衡電位 0.57V 以上の高電位側では、内層は $N = 2.3 - 0.2i$ の光学定数の CoO 、外層は $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ で表わされる皮膜で、その光学定数 Co_2O_3 に対しては $N = 3.2 - 0.95i$ であり、 Δ が減少すると n が $0.5i$ まで下がるという中性溶液の同じ層構造を示す。 $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ で表わされる外層は電位に依存した厚さを示し、電位とともに厚くなる。その単位過電圧当りの厚さは $dL/dE = 35 \pm 5 \text{ \AA/V}$ となり、外層には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の高電場が存在する。

REFERENCES

- 1) Von G. Grube and D. Feucht, *Z. Elektrochem.*, 28, 568 (1922).
- 2) S. E. S. El Wakkad and A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 180 (1950).
- 3) C. D. Cowling and A. C. Riddiford, *Electrochim. Acta*, 14, 981 (1969).
- 4) W. K. Behl and J. E. Toni, *Electroanal. Chem. and Interface Electrochem.*, 31, 63 (1971).
- 5) J. R. Jayaraman, V. K. Venkatesan and H. V. K. Udupa, *Electrochim. Acta*, 20, 209 (1975).
- 6) K. H. Gayer and A. B. Garret, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3971 (1950).
- 7) W. Feitknecht and P. Shindler, *Pure Appl. Chem.*, 6, 130 (1963).
- 8) H. Göhr, *Electrochim. Acta*, 11, 827 (1966).
- 9) W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Ed.", Prentice-Hall Inc., New York (1953).
- 10) H. M. L'Bryan, Jr. and G. Parravano, "Reactivity of Solids", Ed. by G. M. Schwab, Elsevier Publ., Amsterdam, 256 (1965).
- 11) C. D. Hodgman, R. C. Weast and S. M. Selby, "Handbook of Chemistry and Physics, 38th Ed." Chemical Rubber Publ., Cleveland, 510 (1957).

第5章 リン酸酸性溶液中でのコバルトのアノード 酸化とコバルト不働態の Flade 電位

5.1. はじめに

コバルトが酸性溶液中でも、不働態化を示すことは以前より知られている。⁽¹⁾⁽²⁾しかし、酸性溶液中での分極曲線が測定されるようになったのはごく最近のことである。Myers は一連のコバルト系合金のアノード分極挙動を硫酸溶液中で測定し、コバルトが酸素発生直前の高い電位領域でのみ不働態すると報告し、その原因として吸着酸素を推定している。^{(3)~(5)}その後、Epelboin らはこれらの開発した特殊な電位走査型分極装置を用いて同様の分極曲線を報告している。⁽⁶⁾また、Heusler は定電位分極曲線を測定し、不働態の再治性時の電位減衰曲線より $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}_2$ の皮膜を推定した。⁽⁷⁾しかし、これらの研究にもかかわらず、酸性溶液中のコバルトの表面不働態皮膜の組成および厚さについて結論は得られていないようである。また、不働態化金属の特性値である Flade 電位をコバルトについて調べる必要があるが、これについては今までには定量的な研究がなされていない。この Flade 電位は、不働態化金属の再治性電位として定義されており、不働態化電位にも関係していると考えられている。コバルトについて、Epelboin⁽⁶⁾、および Heusler⁽⁷⁾らによ

り、不働態化コバルトも Flade 電位があると推定されているが、その詳細は不明である。

著者は、今までにコバルトの中性溶液中、およびアルカリ溶液中で生成する不働態皮膜の組成・構造および厚さを電位の関数として測定してきた。本章では、コバルトのリン酸酸性溶液中のアノード酸化挙動を測定し、今までに得られた中性およびアルカリ性溶液中の結果に基づいて不働態皮膜の組成および厚さを推定する。さらに、今まで定量的な測定がなされていないコバルトの Flade 電位について、種々の pH の酸性溶液で測定した結果も報告する。

5.2. 実験方法

5.2.1 試料電極および電解液

実験に用いた電解セル，およびエリフソメーターは2章，3章の実験方法の項で述べたものと同様である。試料電極の製法は2章と同様であるが，ここではその面積がアノード分極用には $0.5 \times 1.2 \times 0.08$ (cm) のものを，エリフソメーター用および溶解量測定用には $1.3 \times 1.6 \times 0.08$ (cm) のものを用いた。

電解液には，0.15Mのリン酸二水素ナトリウム溶液 (pH4.38) および，この液に0.15Mリン酸を加えてpH2.55に調整した液を用いた。さらにpH6.48に調整した0.15Nホウ酸-ホウ砂溶液も用いた。これらの電解液中の溶存酸素は使用前に精整窒素ガスの長時間の通気で取り除かれている。

5.2.2 実験手順

酸性溶液中ではコバルトは容易に不働態化しないため，コバルトの裸の面を酸性溶液中でアノード酸化すると初期に急激な活性溶解を受けて，電解研磨面はひどく荒れてしまう。そのため，本実験の不働態化領域の測定時には，中性溶液中で前も，て不働態化処理をした面を用いた。

まず試料を電極に取りつけ，pH8.42の0.15Nホウ酸塩中で定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を行ない裸のコバルト面を得る。この面を次に同pHの液中の2次不働態域の電位 $E = 1.05$ Vで1時間アノード酸化し，この後種々のpHのリン酸塩溶液中で定常電流で得られるまで (約1時間) アノード酸

化を行なう(2段酸化法)。この一連の電解実験の間に、電位および電流の経時変化、光学的表面変化の測定を行なった。実験温度は $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であり、電位は飽和カルメル電極(SCE)照合で測定し、標準水素電極(SHE)照合に直した。溶出コバルト2価イオンは2章で述べたニトロソR塩法で比色定量した。

5.2.3 Flade電位の測定

不働態化したコバルトを溶液中で自然浸漬させておくと電位は最初は徐々に下がるが、ある電位になると急激に電位が降下し、再活性化する。この電位はFlade電位として知られている不働態化金属の特性値の1つである。着着はこのFlade電位を酸性リン酸塩溶液中で測定した。以下にその実験方法を示す。

コバルト電極をpH 8.42の中性ホウ酸塩溶液中で、種々の電位で1時間酸化して不働態化させる。次に溶液を0.15 M リン酸塩溶液に変え直ちに溶液中のコバルト電極の電位減衰曲線を測定した。溶液pHは、1つの溶液貯めに0.15 M リン酸(pH 1.53)、もう1つの溶液貯めに0.15 M リン酸二水素ナトリウム(pH 4.38)を入れておき、セル内にこの2つの液を種々の割合いで同時に導入して調整した。他に、酸性リン酸塩pH 4.38の溶液で生成させた不働態皮膜に対する、同じpHの溶液中での電位減衰曲線を測定した。

5.3. 結果

5.3.1 アノード分極曲線と皮膜溶解電流

Fig.5-1 は酸性溶液中の種々の pH での 0.15 M リン酸塩溶液および 0.15 N ホウ酸塩溶液中でのコバルトのアノード分極曲線を示す。この図において、pH 4.38 のリン酸塩溶液中の低電位側で 2 つの分極曲線を示したのは、次の 2 つの出発条件で異なるアノード電流が得られたためである。高い電流密度の方は、電解研磨面を直接この液で定電位酸化した場合に、低い電流密度の方は、pH 10.0 の 0.15 N ホウ酸塩 $E_a = -0.15$ V でアノード酸化させ、1 次不働態皮膜を生成させた後に pH 4.38 の溶液で再び酸化した場合に得られる電流値を各々プロットしたものである。この低電位側の電流の落ち込みは、中性溶液中あるいはアルカリ溶液中で得られた 1 次不働態域の電位領域に対応しているであろう。Fig.5-1 より、pH が低くなると 1 次不働態化が起こりにくくなることがわかる。また、2 次不働態化が始まる電位は溶液 pH が低い程電極電位の pH 補正分よりもさらに高い電位に移行するようになり、pH 5 以下では 2 次不働態化と同時に酸素発生が起こる。2 次不働態化が起き始める電位域ではアノード電流の測定値は再現性が悪くなり、電流の振動現象が起こっていると思われる。この電位域で分極した後、コバルト電極表面を観察すると電極表面は黒色の皮膜で被われている。

Fig.5-2 は、pH 4.38 のリン酸塩中の酸素発生電位領域に

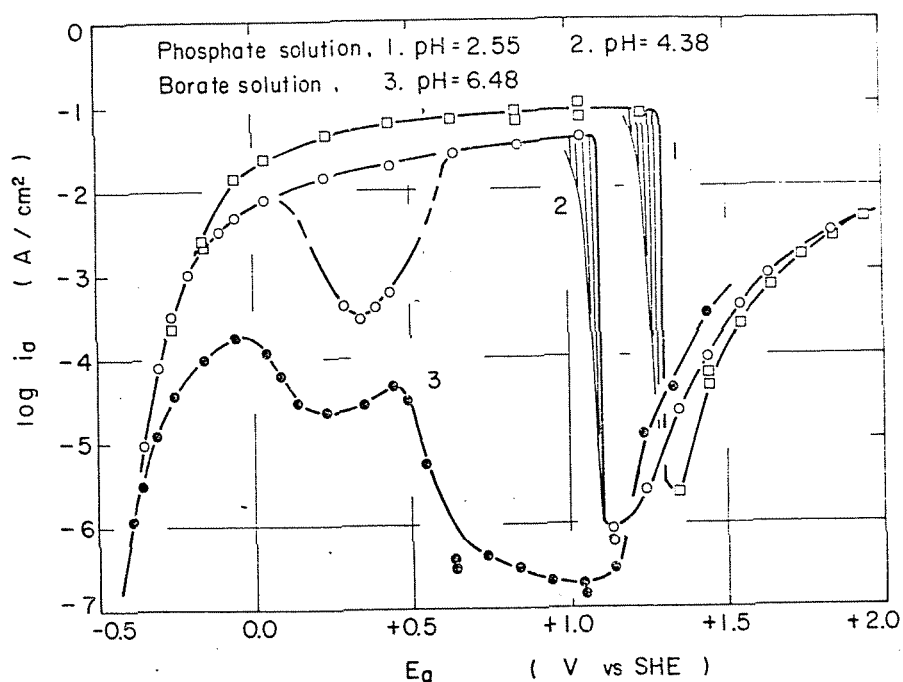


Fig. 5-1. Anodic polarization curves of cobalt in acid phosphate solutions of pH 2.55 and pH 4.38, and in borate solution of pH 6.48.

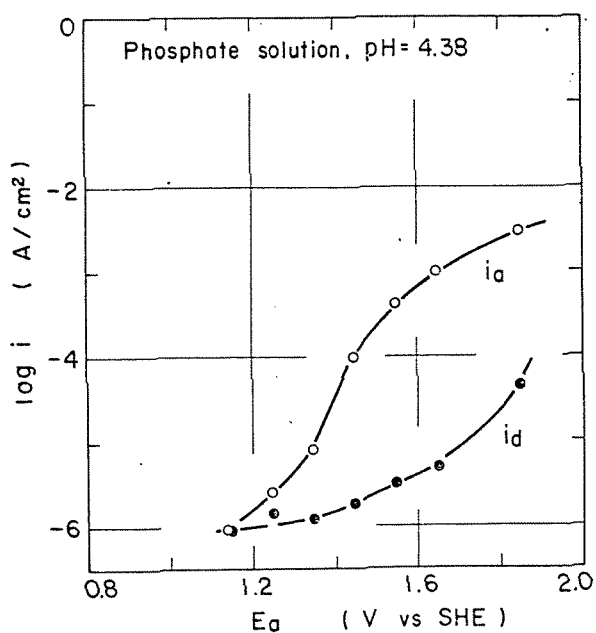


Fig. 5-2. Anodic current i_a and dissolution current i_d in the potential region where oxygen evolution occurs on passivated cobalt in phosphate solution of pH 4.38 as a function of potential.

おける溶解量より求めた皮膜の時間平均溶解電流を示す。この溶解電流は中性溶液中で 2 次不働態化されたコバルトをさらに 1 時間定電位酸化した時の溶解量 W_d ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) より、コバルトが 3 価イオンとして溶解すると仮定して次式を用いて計算された。

$$i_d^{\text{Co}^{3+}} = \frac{W_d \times 4.911}{3600} \text{ (mA/cm}^2\text{)} \quad (5-1)$$

図には同時に 1 時間後のアノード電流（溶解反応と酸素発生反応の電流の和）も示してある。図に示した酸素発生電位領域中の皮膜の溶解速度は、Fig.5-1 の不働態化以前のアノード電流に比較して、はるかに小さくコバルトの不働態が保持されていることがわかる。また、皮膜の溶解電流は電位とともに大きくなるが、これは中性溶液中およびアルカリ溶液中の過不働態溶解に対応するであろう。

5.3.2 不働態皮膜の厚さ

Fig.5-3 はリン酸酸性溶液中、2 段酸化法で測定したエリプソメーターの検光子方位角 A および偏光子方位角 P の光学基準面 A_0 および P_0 （コバルトの裸の表面： $N = 2.83-3.86$ ）からの変化 δA と δP を、電位をパラメーターとして示したものである。ここで 1 段目の酸化は $\text{pH} = 8.42$ の溶液中で $E_a = 1.05 \text{ V}$ で行なった。図中の実線は 3 章で示した皮膜の層構造に基づき、内層が $N = 2.3-0.2$ の CoO の皮膜、外層が $N = 3.2-0.95$ の Co_2O_3 の皮膜として計算される皮

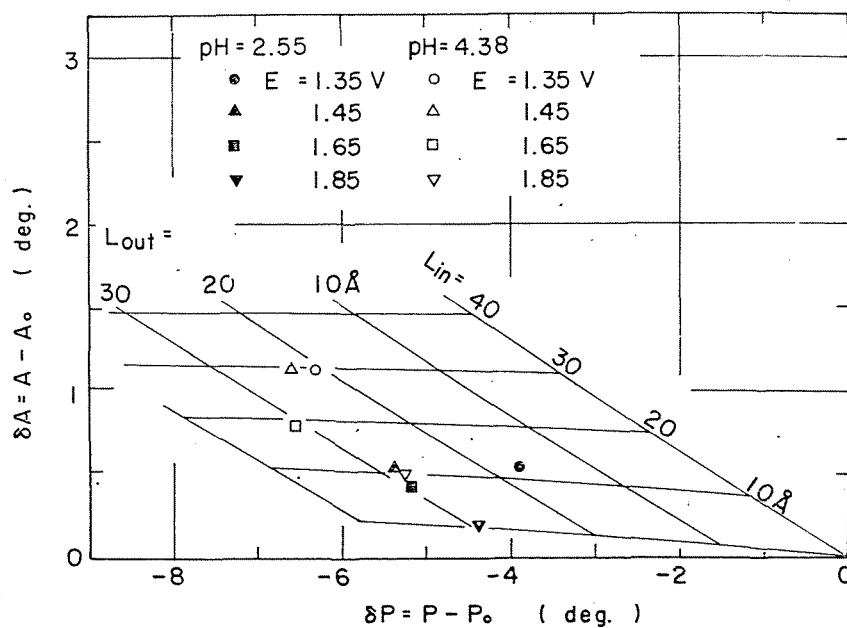


Fig. 5-3. Ellipsometric parameters δP and δA for the anodic passive film formed on cobalt by potentiostatic oxidation. Solid lines represent calculated loci of δP and δA for a growing bi-layer film consisting of an inner layer of CoO and an outer layer of Co_3O_4 with the optical constant $N_{\text{in}} = 2.3 - 0.2i$ for the inner layer and $N_{\text{out}} = 3.2 - 0.95i$ for the outer layer: L_{in} indicates the inner layer thickness and L_{out} the outer layer thickness.

膜厚さに対する $\delta P - \delta A$ 軌跡の理論線を示している。この図より、たとえば、pH 4.38の溶液中で電位1.45 Vで酸化した時には、外層の Co_2O_3 は21 Å，内層の CoO は30 Åと皮膜厚さを求めることができる。

Fig.5-4は、Fig.5-3より求めた、pH 4.38のリン酸塩溶液中での皮膜厚さを電位の関数として示したものである。図には同時にコバルトの溶解電流 i_d も示してある。図より、不働態化が始まる電位1.15 Vでは外層の Co_2O_3 が18 Å，全厚さが40 Å程度であるが、電位とともに外層が厚くなり、1.6 Vでは外層は約30 Åとなる。しかし電位が高くなり、過不働態溶解が激しくなると外層は一定厚さ30 Å程度となり、内層は薄くな、てゆく。

Fig.5-5は、pH 2.55のリン酸塩溶液中での皮膜厚さを示している。この溶液中での皮膜厚さはFig.5-4のpH 4.38の場合と同じ挙動を示すが、内層はpH 4.38の場合よりも薄く、また外層の皮膜厚さは不働態化電位を越えるとすぐに一定厚さ、約30 Åとなる。

5.3.3 Flade 電位の測定

Fig.5-6はpH 4.38の溶液中で $E_a = 1.35$ Vの一定電位で1時間酸化して得た不働態化されたコバルト電極の電解切断後の電位減衰曲線である。電位は約20秒で1.25 Vまで下がり、その後時間とともに直線的に減少してゆく。電位が1.07 Vまで下がると電位の減衰速度は大きくなり出し、急激な下

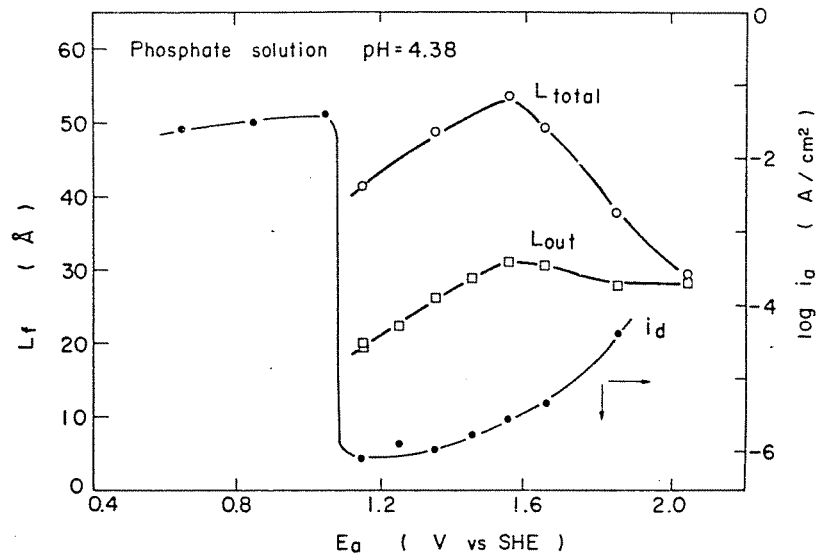


Fig. 5-4. Thickness of the outer layer L_{out} and the total thickness L_{total} of the anodic passive film and dissolution current i_d of cobalt as a function of potential in a phosphate solution of pH 4.38. They were measured after anodic one-hour oxidation at constant potential in the solution following one-hour potentiostatic oxidation at $E_a = 1.05V$ in a borate-buffer solution of pH 8.42.

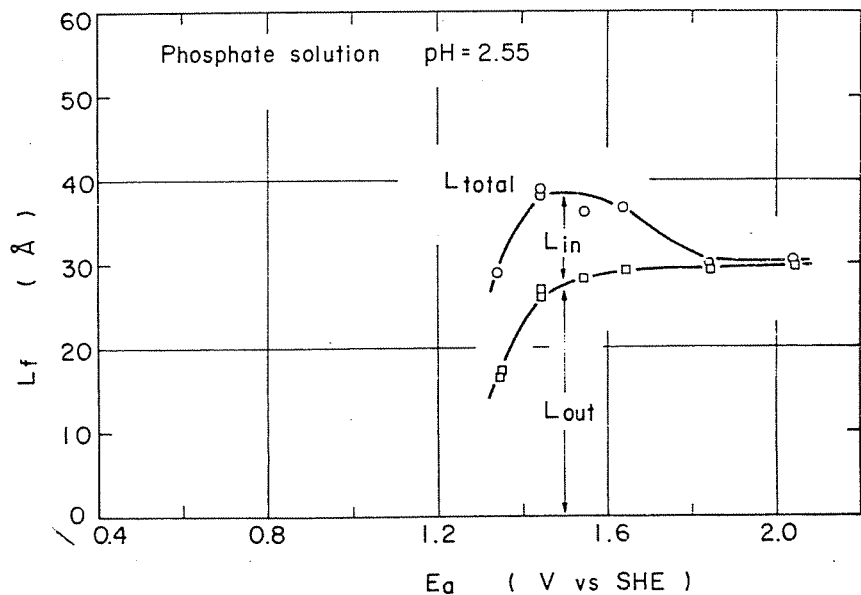


Fig. 5-5. Thickness of the outer layer L_{out} and the total thickness L_{total} of the anodic passive film on cobalt in a phosphate solution of pH 2.55 as a function of potential. The films were formed by potentiostatic one-hour oxidation in the solution following one-hour potentiostatic oxidation at 1.05V in a borate-buffer solution of pH 8.42.

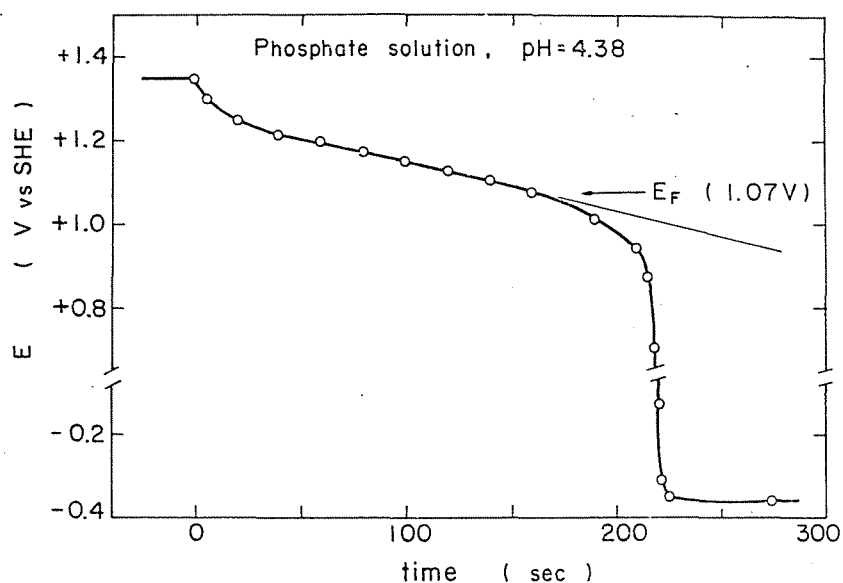


Fig. 5-6. Potential decay curve of the anodic oxide film formed on cobalt at $E_a = 1.35\text{V}$ for one hour in acid phosphate solution of pH 4.38. E_F represents activation potential (Flade potential for passivated cobalt).

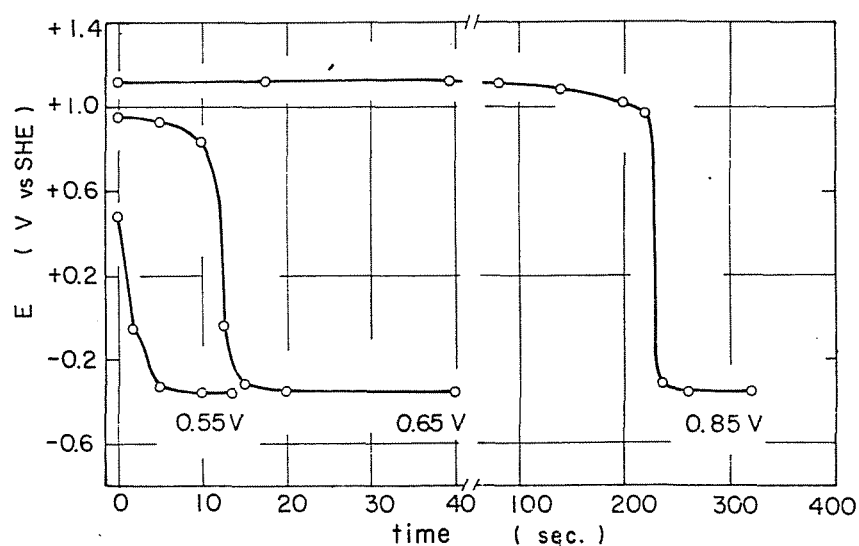


Fig. 5-7. Potential decay curves of the anodic oxide films in acid phosphate solution of pH 4.38, which varies depending on potential at which the passive film was formed for one hour in borate solution at pH 8.42. The passive film was formed by potentiostatic one-hour oxidation at various potentials E_a in borate-buffer solution of pH 8.42, and then subjected to potential decay.

降となる。この急激な電位減衰の後には、活性態域の電位 -0.36 V で一定値となる。不働態化された金属が溶液中で電位減衰を示して活性化される時のこのような電位減衰曲線は、鉄⁽⁸⁾およびニッケル⁽⁹⁾について昔から報告されている。特に、不働態化された金属が急激に電位下降を示して活性態域に移行し始める電位は、Flade電位として知られる不働態化金属の特性値である⁽⁶⁾。図の電位曲線には完全な電位停滞が存在しないので、Flade電位として電位の減衰速度が速くなり始める時のものを採用することにする。

Fig. 5-7および Fig. 5-8 は、 $\text{pH } 8.42$ の中性ホウ酸塩溶液中の 2 次不働態域の種々の一定電位で酸化することにより得られた不働態皮膜を $\text{pH } 4.38$ の 0.15 M リン酸塩溶液に浸漬した時の電位経時変化である。図より、酸化電位とともに初期の停滞を示す電位が高くなり、また停滞時間も長くなることがわかる。さらに、酸化電位が 1.05 V 以上では、電位とともに停滞時間は長くなるが、停滞電位は一定で、しかも Fig. 5-9 で示すように活性化電位とほとんど同じものとなる。Fig. 5-9 は、Fig. 5-6 と同様に Flade 電位（活性化電位）を求めてみたものであるが、Fig. 5-6 および Fig. 5-9 の結果は、不働態皮膜を生成させる時の溶液 pH は Flade 電位に影響を与えないことを示している。

Fig. 5-10 は、中性溶液中での酸化電位を一定 ($E_a = 1.05$) とし、浸漬するリン酸塩溶液の pH を変化させた時の電位減衰曲線の変化を示している。この図は、同じ条件で作られ

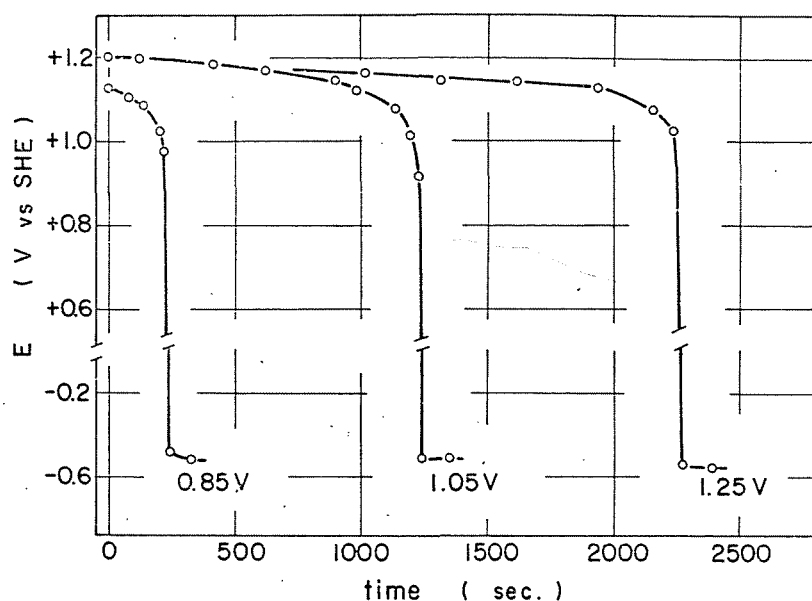


Fig. 5-8. Potential decay curves of the anodic oxide film in acid phosphate solution of pH 4.38, which varies depending on the potential at which the anodic film was formed for one hour in borate solution at pH 8.42. The passive film was formed by potentiostatic one-hour oxidation at various potential E_a in borate solution of pH 8.42, and the subjected to potential decay.

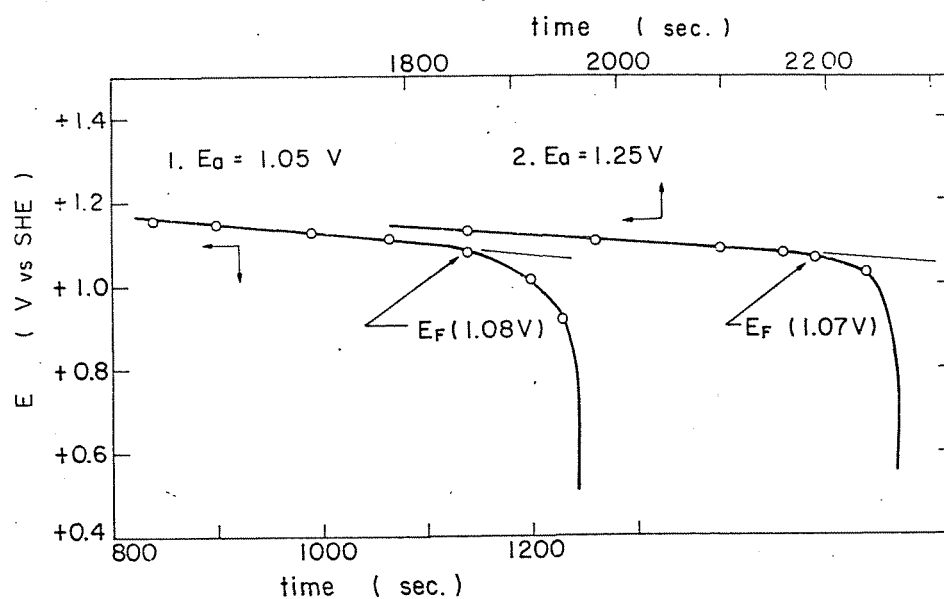


Fig. 5-9. Enlargement of potential decay curves in Fig. 5-8: E_F represents the Flade potential. Data are same to those in Fig. 5-8.

た皮膜に対する電位減衰曲線の浸漬pHの影響を調べたものである。図より、pHが低くなると治性化を起こすまでの時間が短くなり、同時に治性化を起こす電位が高くなることがわかる。Fig.5-10より、Fig.5-6およびFig.5-9と同様にFlade電位を求め、それをpHに対してプロットするとFig.5-11が得られる。図には、同時に酸性溶液中での不働態化電位 E_p と中性溶液中で推定された $EC_{O_3O_4}/CO_2O_3$ の平衡電位も示してある。

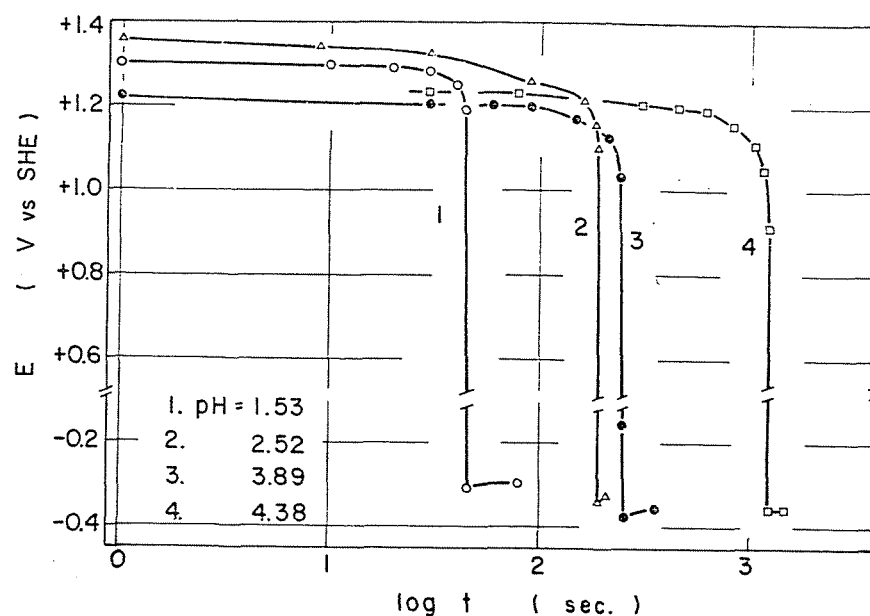


Fig. 5-10. Potential decay curves of anodic oxide films in phosphate solutions of different pH values. The passive film was formed by potentiostatic oxidation at $E_a = 1.05V$ for one hour in borate-buffer solution of pH 8.42 and then subjected to potential decay.

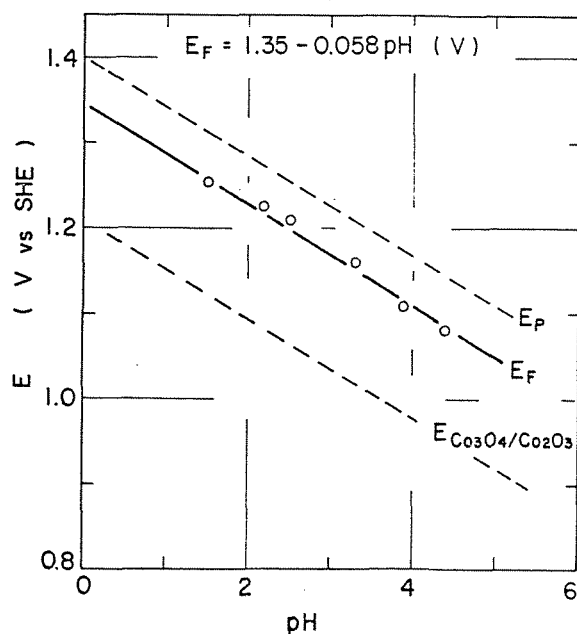


Fig. 5-11. Flade potential E_F of cobalt in acid phosphate solution as a function of pH. E_P and $E_{Co_3O_4/Co_2O_3}$ represent the passivation potential of cobalt in acid phosphate solutions and the equilibrium potential of Co_3O_4 to Co_2O_3 respectively.

5.4. 考察

5.4.1 分極曲線と不働態化電位

Fig.5-12は種々のpHにおける分極曲線を同一pHにおいて比較する目的でpH 0の溶液に基準化した電位 $E_{pH=0}$ に対して、pH 4.38の酸性溶液の分極曲線、pH 8.42の中性溶液の分極曲線、pH 11.0のアルカリ性溶液の分極曲線をプロットしたものである。図より、酸性溶液中の低電位側の電流の落ち込みは、1次不働態域に対応していることがわかる。しかし、電解研磨面の直接酸化では1次不働態化を示さず、弱アルカリ溶液中であらかじめ1次皮膜を作っておいた場合のみ1次不働態化を示すことから、pH 5以下では溶解反応が皮膜生成反応よりも優先しておこることが予想される。2次不働態化は中性およびアルカリ性溶液に比べてより高電位側で始まっている。中性およびアルカリ性溶液の2次不働態化電位は、本論文の2章および4章より次の値である。

$$E_{p,2} = 0.86 - 0.058 \text{pH} \quad (\text{V vs SHE}) \quad (5-1)$$

一方、酸性溶液中の2次不働態化電位は、Fig.5-1およびFig.5-9より与えられる。

$$E_{p,2} = 1.40 - 0.058 \text{pH} \quad (\text{V vs SHE}) \quad (5-2)$$

Heusler⁽⁷⁾も、リン酸塩溶液中の測定においてpH 5以下の溶液中では $1.40 - 0.059 \text{pH (V)}$ 以下では不働態化が起こらないことを報告している。このように中性溶液中と酸性溶液中で、不働態化電位が一致しないことは、鉄においてもFrankenthalにより指摘されている。⁽¹⁰⁾

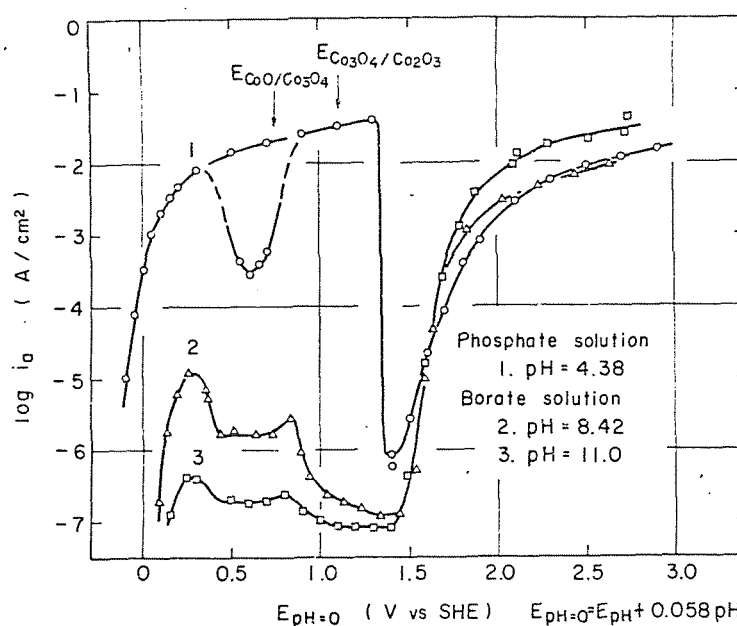


Fig. 5-12. Potentiostatic-anodic polarization curves in acid phosphate, neutral borate and alkaline borate solutions: the potential is normalized with respect to solution pH.

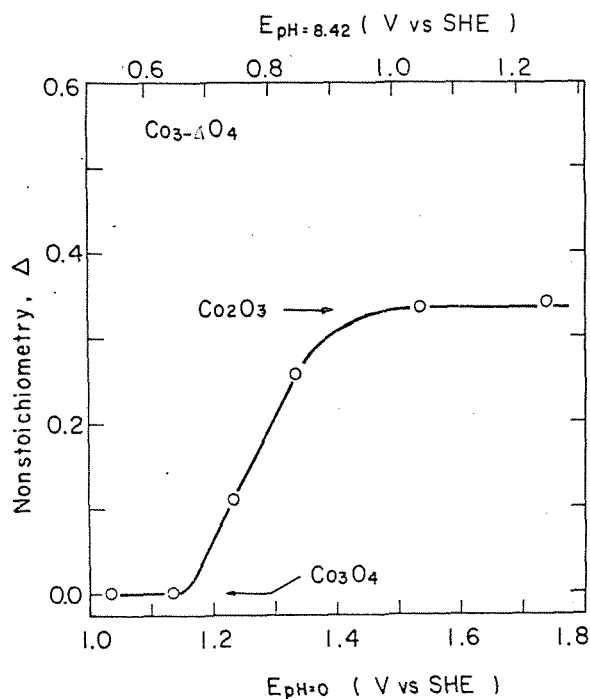


Fig. 5-13. Nonstoichiometry Δ for the outer $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ layer of the secondary passive film in borate solution of pH 8.42 as a function of normalized potential. Data are based on those in Fig. 2-27.

Fig.5-13は2章で推定した，中性溶液中で生成した不働態皮膜の外層の組成を，基準化された電極電位にプロットしたものである。この図に示す組成と，2次不働態化電位を比較すると，酸性溶液中の不働態化電位がちょうど $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ で表わせる外層が $\Delta = \frac{1}{3}$ ，つまり Co_2O_3 になる電位に対応していることがわかる。このことより，pH5以下の酸性溶液中において2次不働態化が起こるのは皮膜外層が Co_2O_3 になる電位以上であると推論できる。

5.4.2. Flade 電位と皮膜組成

Fig.5-14はFig.5-7およびFig.5-8に示した電位減衰曲線より求めた，pH8.42の溶液中生成した不働態化コバルトをpH4.38のリン酸溶液に浸漬した時の初期電位および再活性化を起こす時の電位を，皮膜生成電位の関数として示した。この図より，皮膜生成電位の上昇とともに，浸漬初期電位 E_{open} および活性化電位 E_F' が高くなるが，皮膜生成電位が0.9V ($E_{\text{pH}=0}=1.4\text{V}$)以上では一定となることがわかる。Fig.5-14の結果をFig.5-13の皮膜組成の変化と合わせて考えると，皮膜外層 $\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ の非化学量数 Δ と電極電位 E_{open} および E_F' の間には， Δ が増加すると E_{open} ， E_F' が高くなるという関係があることがわかる。つまり， $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_{3-\Delta}\text{O}_4$ の電極電位は外層の非化学量論数 Δ により決められることが推定される。Fig.5-13より， $E_{\text{pH}=0}=1.40\text{V}$ 以上では $\Delta = \frac{1}{3}$ になり，皮膜組成が Co_2O_3 となるとこれ以上電位を上げても Δ は変化

しなくなる。これはFig.5-14の浸漬電位 E_{open} ，および活性化電位 E_F が皮膜生成電位に依存せずに一定となるという結果を導くであろう。Fig.5-10の測定に用いた皮膜は Δ が $1/3$ になる電位 $E_{pH=0} = 1.54$ Vで作られたものであり，酸性溶液中でコバルトが Co_2O_3 生成域でしか不働態化しないこと，および，pH 8.42の溶液中で電位 $E_{pH=0} = 1.54$ Vで作られた皮膜と，pH 4.38の溶液中で $E_{pH=0} = 1.60$ Vで作られた皮膜^{*}のpH 4.38の溶液中での活性化電位が等しくなること（Fig.5-6およびFig.5-9）を考えるとFig.5-11で与えられるFlade電位は，コバルトの酸性溶液中でのFlade電位を表わしていると考えてよいだろう。Fig.5-11より，Flade電位として次式が得られる。

$$E_F = 1.35 - 0.058 pH \quad (V \text{ vs SHE}) \quad (5-3)$$

この活性化電位 E_F より，Fig.5-13より活性を起こし始める時の Δ の値を推定すると， $\Delta = 0.29$ となる。 $\Delta = 0.29$ つまり $Co_{2.71}O_4$ の外層の組成で示す電極電位がコバルトのFlade電位と推定される。Flade電位が2つの酸化物の中間の組成を持つ酸化物により決まる電極電位に対応しているという考察は，鉄の不働態皮膜のFlade電位を説明するためにWagner⁽¹¹⁾

* pH 4.38の場合，電位をpH 0の溶液に標準化した電位 $E_{pH=0}$ に直すためには， $E_{pH=0} = E_{pH=4.38} + 0.0581 \times 4.38 = E_{pH=4.38} + 0.25(V)$ となり，Fig.5-6の酸化電位1.35Vは $E_{pH=0} = 1.60$ Vとなる。

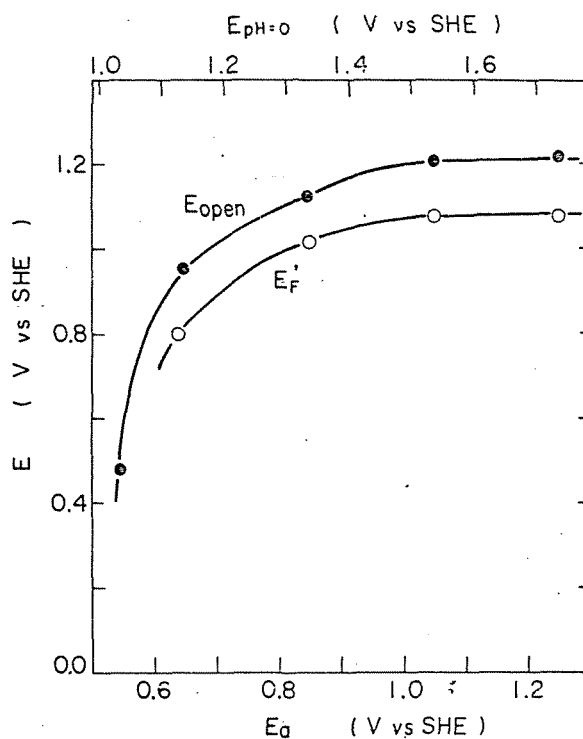


Fig. 5-14. Open-circuit potential and activation potential in phosphate solution of pH 4.38 for the secondary passive film formed on cobalt by potentiostatic one-hour oxidation at various potentials in borate solution of pH 8.42 as a function of oxidation potential.

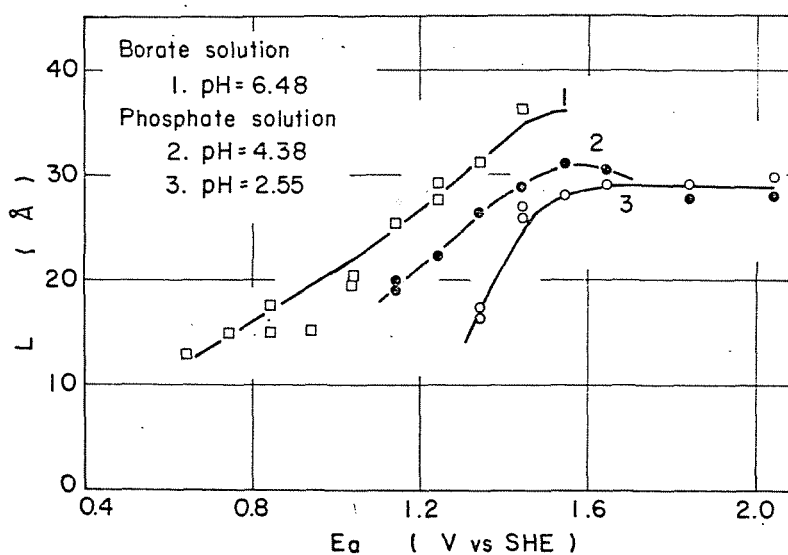


Fig. 5-15. Thickness of the outerlayer of the secondary passive film formed on cobalt by potentiostatic oxidation in solutions of various pH values as a function of oxidation potential.

により提出されている。これによると，鉄の Flade 電位は γ - Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への遷移状態のうち，両者の中間の組成 $\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4$ で示す電極電位に対応していることが推定されている。コバルトの場合は， $\text{Co}_{2.71}\text{O}_4$ とかなり Co_2O_3 に近い組成の酸化物の時の電極電位に対応していると推論される。

5.4.3 不働態皮膜の厚さ

Fig. 5-15 は，3 種の溶液中で測定された 2 次不働態皮膜の外層の厚さを酸化電位の関数として示したものである。3 章で考察したように 2 次不働態皮膜内の過電圧はその外層に大部分かかっているので，外層の皮膜厚さは電位とともに厚くなることがわかる。図の pH 6.48 と pH 4.38 の直線部分より電位に対する皮膜厚さの増加の割り合いは

$$\frac{dL}{dE} \approx 30 \text{ \AA/V} \quad (5-4)$$

となり，皮膜内には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の高電圧が存在することが推定できる。また，2 次不働態皮膜の内層 CoO は Fig. 5-4 および Fig. 5-5 で示したように電位が高くなると薄くなっている。これは Fig. 5-2 に示すように電位が高くなると皮膜の溶解電流が大きくなるためであり，皮膜の溶解電流と内層の皮膜厚さの関係は 3 章ですでに考察してある。

5.5. まとめ

コバルトをリン酸塩およびホウ酸塩の酸性溶液中でアノード酸化した時の分極曲線、生成皮膜の厚さ、および Flade 電位を測定した。その結果をまとめると次のようになる。

(1) コバルトは pH 5 以下の酸性溶液中でアノード酸化しても容易には不働態化を示さない。しかし、 $E_a = 1.40 - 0.058 \text{ pH}$ (V vs SHE) を越えるとコバルトは不働態化し、 10^{-6} A/cm^2 オーダーまで減少するが、さらに電位を上げると酸素発生反応を起こすための電流は増加する。酸素発生領域でもコバルトの溶解電流は非常に小さく、コバルトは表面皮膜により不働態化されている。

(2) 不働態皮膜は内層が CoO 、外層が Co_2O_3 の 2 層構造と推定され、過電圧は主に外層 Co_2O_3 にかかっていると思われる。外層は電位とともに次の関係、 $\frac{dL}{dE} = 33 \text{ \AA/V}$ に従い電位とともに厚くなり、外層には $3 \times 10^{16} \text{ V/cm}$ の高電場がかかると推定できる。また、過不働態溶解が激しくなると外層の厚さは約 $30 \text{ \AA}$ と一定となる。一方、内層 CoO は、電位とともに薄くなる傾向があり、特に過不働態溶解域ではほとんど存在しない。

(3) コバルトの Flade 電位は $E_F = 1.35 - 0.058 \text{ pH}$ (V) であり、この電位は皮膜外層が Co_2O_3 の組成を持つ時の電極電位に対応していると推論される。

REFERENCES

- 1) H. G. Byens and C. W. Thing, J. Amer. Chem. Soc., 30, 1902 (1919).
- 2) Von G. Georgi, Z. Elektrochem., 39, 209 (1933).
- 3) W. B. Crow and J. R. Myers, "Proc. 3rd Intern. Cong. Metallic Corr., Vol. 1", Ed. by M. Kolotyrkin, MIR, Moscow, 501 (1969).
- 4) G. T. Seaman, J. R. Myers and R. X. Saxer, Electrochim. Acta, 12, 835 (1967).
- 5) M. M. Mottern and J. R. Myers, Corrosion, 24, 197 (1968).
- 6) I. Epelboin, C. Gabrielli and Ph. Morel, Electrochim. Acta, 18, 509 (1973).
- 7) K. E. Heusler, Corr. Sci., 6, 183 (1965).
- 8) F. Flade, Z. physik. Chem., 76, 513 (1911).
- 9) 佐藤敬男, 学位論文, 北海道大学, 55 (1961)
- 10) R. P. Frankenthal, "Introduction Papers for the Japan-USA Seminar on Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Honolulu, Hawaii, USA, (1975).
- 11) C. Wagner, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77, 1090 (1973).

第6章 コバルト不働態皮膜に対する

溶液 pH による影響

6.1. はじめに

著者は、本論文の2章から5章までに、コバルトのアノード不働態挙動と生成アノード不働態皮膜について、溶液 pH の領域を中性、アルカリ性、酸性の3つに分けて報告してきた。これまでの報告は、ある溶液中でのアノード電位による皮膜組成の変化という点に主に注目してきたものである。本章ではアノード電位を一定とした時に、溶液 pH により皮膜の組成および構造がどのように変化するかという点に注目することにしよう。本章のような広い範囲の pH 変化によるコバルトアノード酸化挙動に対する研究は、Tikkanenn⁽¹⁾ による分極曲線の測定だけが報告されている。しかし、かれの研究はアノード不働態皮膜に注目したものではないために、皮膜の変化に対する詳細は明らかにされていない。

本章では、以上の点から、今までの結果をここを再構成し、本研究の総括に変えて報告する。

6.2. コバルトのアノード分極曲線と溶解電流曲線

Fig. 6-1. は種々の pH の溶液中で測定されたコバルトのアノード分極曲線を、溶液 pH による電極電位の変化を補正するために $\text{pH}=0$ の溶液に基準化された電位 $E_{\text{pH}=0}$ を用いて表わしたものである。図より、不働態領域が pH の減少とともに小さくなってゆくことがわかる。特に pH 5 以下の酸性溶液では、1 次不働態域がほとんど存在せず、また 2 次不働態化も酸素発生直前の電位の 1.40V 以上でしか示さない。一方、pH 11.0 の弱アルカリ溶液中では、活性領域も含んで、全電位領域で 10^{-7}A/cm^2 のオーダーの小さなアノード電流であり、溶解がほとんど起きないことがわかる。また、pH が 5 から 10 ぐらいの中性領域の分極曲線には、不働態領域が 1 次不働態域と 2 次不働態域の 2 つに分かれることが明瞭に示されている。

Fig. 6-2 は、pH 8.42 のホウ酸塩と pH 4.38 のリン酸塩溶液中で測定されたコバルトの溶解電流を電位 $E_{\text{pH}=0}$ に対して示したものである。pH 8.42 の場合、1 次不働態域と 2 次不働態域に存在する皮膜の溶解速度が非常に異なり、2 次不働態皮膜が 1 次不働態皮膜に比べて耐食性に秀れていることがわかる。また、2 次不働態域でも、 1.2V を境にして皮膜の溶解性が異なることより、2 次不働態域が不完全不働態 (1.2V 以下) と完全不働態 (1.2V 以上) の 2 つに分かれることも示される。酸性溶液では 1.4V を始めて不働態

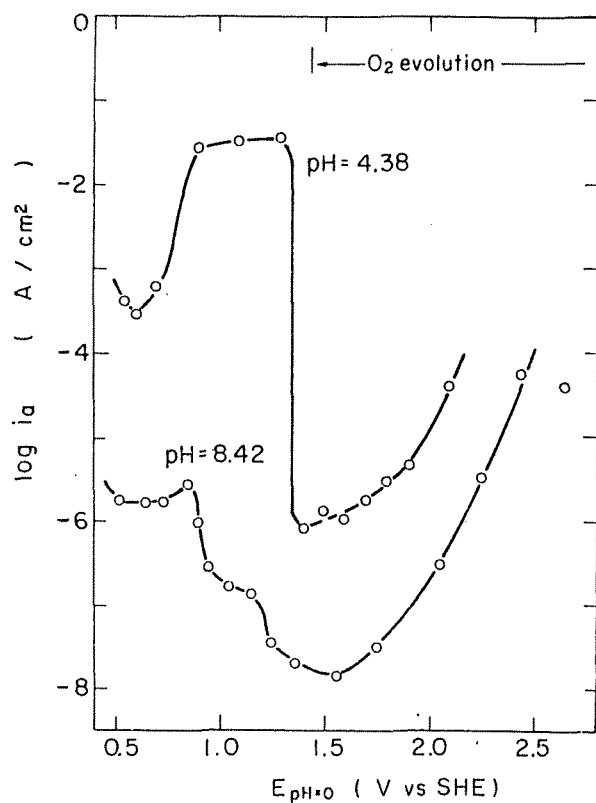


Fig. 6-2. Dissolution current i_d from passivated cobalt in phosphate solution of pH 4.38 and in borate solution of pH 8.42.

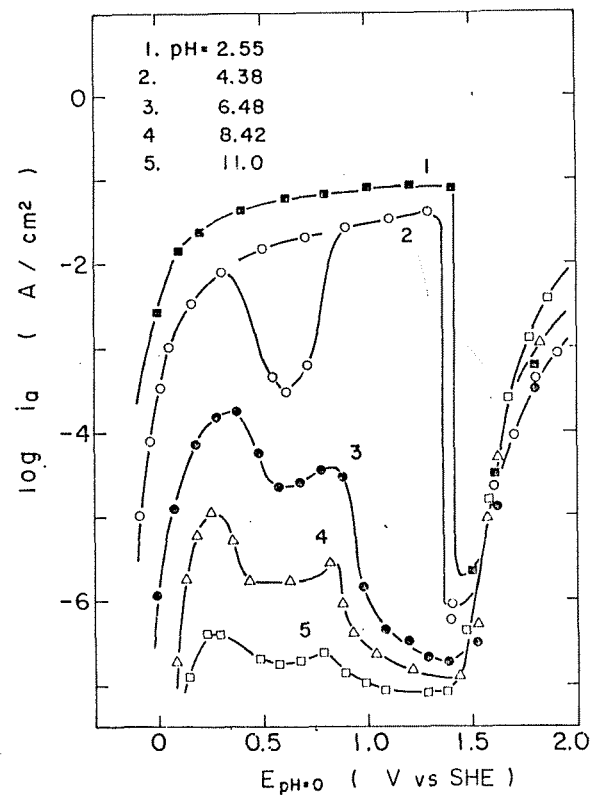


Fig. 6-1. Potentiostatic-anodic polarization curves of cobalt in phosphate solutions of pH 2.55 and pH 4.38, and in borate solutions of pH 6.48, pH 8.42, and pH 11.0: the potential is normalized with respect to solution pH.

化され、その不働態皮膜の溶解電流が 10^{-6} A/cm^2 程度である。酸素発生域でも、2次不働態皮膜による不働態化が続いているが、電位が高くなると過不働態溶解が起きる。

6.3. コバルトの不働態皮膜組成と電位領域

コバルトの不働態領域は、そのアノード分極挙動から1次不働態域 (CoO の生成領域) と2次不働態域の2つに分けることができる。この2つの領域の差は中性溶液中の皮膜の溶解性の大きな相違として明瞭に観察される。2次不働態域をさらに細かく分けると、その外層の皮膜組成により Co_3O_4 の生成領域 (不完全不働態領域) と Co_2O_3 の生成領域 (完全不働態領域) に分けられることができる。ここで、 Co_3O_4 と Co_2O_3 の生成領域の間には、 $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ ($0 < \Delta < 1/3$) で表わされる遷移領域 (1.2 V から 1.4 V) が存在する。 Co_2O_3 の生成領域の高電位側には過不働態溶解域が存在するが、皮膜組成には変化を及ぼさないようである。また、 $\text{pH } 11.0$ 以上のアルカリ溶液中には、 CoO から Co_3O_4 の生成域にかけて水酸化物層 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が皮膜の溶液側に生成するが、この水酸化物層は、中性および酸性で生ずる可溶性の溶解生成物 (コバルトイオン) に対応する沈殿腐食生成物として考えられるので、この沈殿腐食生成物は本質的には不働態皮膜の電位区分にかかわりをもたない。次にこれらの電位領域に対応して存在する皮膜に対する溶液 pH の

の影響を、個々の電位領域に分けて報告する。

6.4. 1次不働態皮膜に対する溶液 pH の影響

1次不働態皮膜は溶液 pH によって大きな影響を受ける。Fig. 4-3 は 2 章から 5 章までの結果に基づいて、 $E_{pH=0} = 0.60 \text{ V}$ の時の皮膜厚さを溶液 pH に対して示したものである。図に示すように pH 5 以下の酸性溶液中では溶解速度が大きくなるので、皮膜がアノード電流を弱めるほどには成長しないために、不働能力はほとんど持っていない。そのため、この pH 領域では保護能力のない O^{2-} あるいは OH^- 吸着層の形でしか皮膜は存在しないと思われる。

pH 5 から 10 までの範囲の中性領域では、約 20 Å の CoO の皮膜が存在し、この皮膜のためにアノード電流は活性溶解域の最大電流より約 1 オーダー小さいものとなる。この領域での 1 次不働態保持電流は Fig. 4-3. に示すように次式で与えられる pH 依存性を持っている。

$$i_{p.1} = -0.44 - 0.63 \text{ pH} \quad (\text{A/cm}^2) \quad (6-1)$$

pH 8.42 の溶液中、電位を 0.05 V ($E_{pH=0} = 0.54 \text{ V}$) から 0.25 V ($E_{pH=0} = 0.74 \text{ V}$) まで変化した時に、皮膜は 22 Å から 25 Å までしか変化せず、電位による皮膜厚さの影響は非常に小さい。また、電位が高くなり、 CoO と Co_3O_4 の平衡電位を越えると定常電流および皮膜厚さは電位とともに

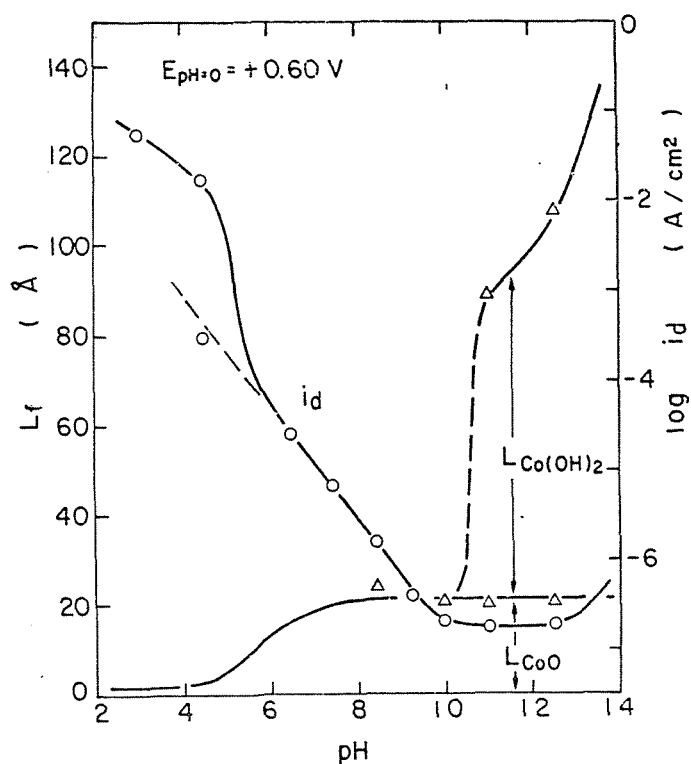


Fig. 6-3. Thickness L_f and dissolution current density i_d of the primary passive film on cobalt at $E_{pH=0} = 0.60V$ as a function of solution pH.

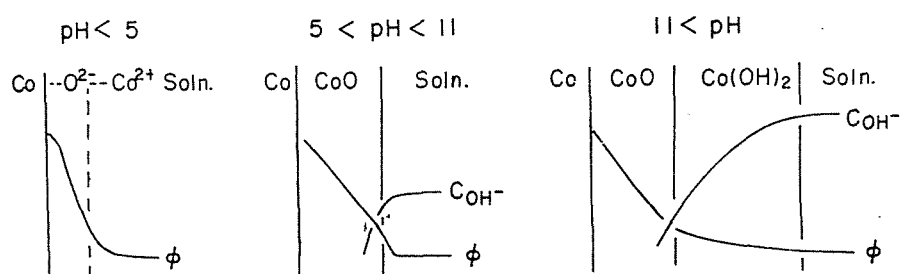


Fig. 6-4. Schematic phase arrangement and potential distribution ϕ for the primary passive film on cobalt in acid, neutral and alkaline solutions: C_{OH^-} shows the concentration of OH^- ion.

に高くなり、1次過不働態溶解となる。

pH 11.0 以上のアルカリ溶液中では、Fig. 6-3 で示したように皮膜は CoO の外側に水酸化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 層を持つ2層皮膜となる。この外層の $\text{Co}(\text{OH})_2$ は多量の水を含んでいると考えられる。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 層の厚さは溶液中の OH^- イオン濃度とともに厚くなり、pH 11.0 では $70 \sim 100 \text{ \AA}$ であるのに対し、1N 水酸化ナトリウム溶液中では $1000 \text{ \AA}$ を越える厚さとなる。

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 層の厚さが溶液の OH^- イオン濃度に依存することは、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 層の成長すなわち $\text{Co}(\text{OH})_2$ 層内のイオン移動が溶液の OH^- 濃度の増大に伴なって増加することを暗示しているだろう。

以上の結果に基づき、1次不働態電位領域の表面状態の溶液 pH による変化を模式的に示したのが Fig. 6-4 である。図には予想される電位分布および皮膜に含まれる OH^- イオン濃度も示してある。

6.5. 2次不働態皮膜に対する溶液 pH の影響:

6.5.1. Co_3O_4 生成域

Co_3O_4 生成電位域は $E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.75 - 0.058 \text{ pH (V)}$ から、 $E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3} = 1.21 - 0.058 \text{ pH (V)}$ までである。

Fig. 6-5 は、5章までの結果に基づいて、 $E_{\text{pH}=0} = 1.00 \text{ (V)}$ の時の皮膜厚さ L_f と溶解電流 i_d を溶液 pH の関数とし

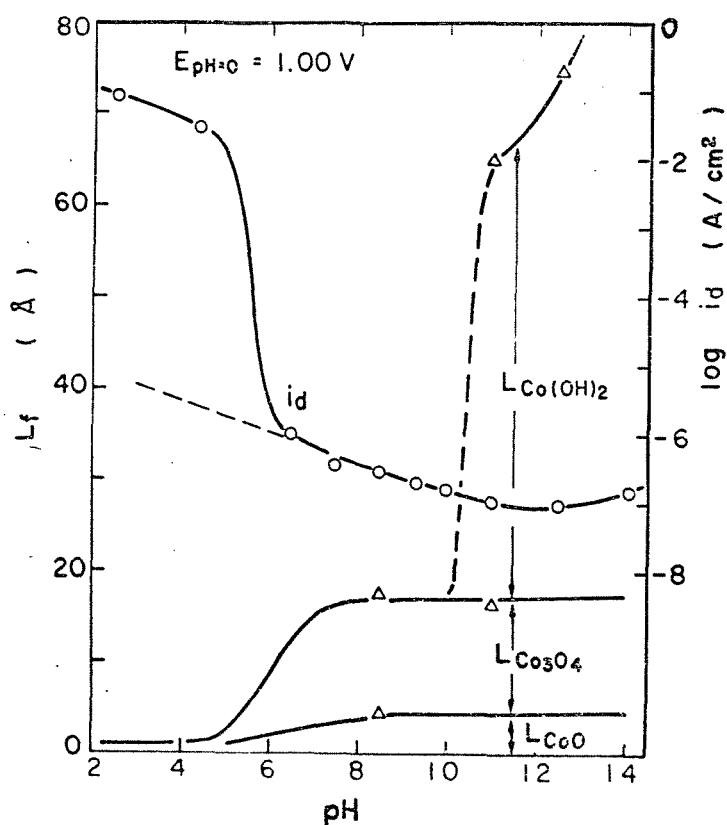


Fig. 6-5. Thickness L_f and dissolution current density i_d of the incompletely secondary passive film on cobalt at $E_{pH=0} = 1.00V$ as a function of solution pH.

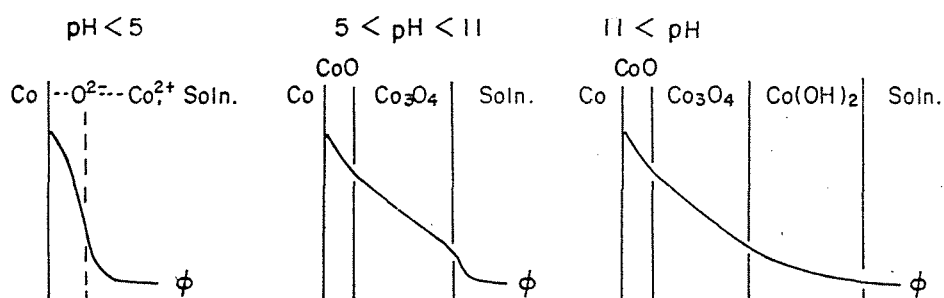


Fig. 6-6. Schematic phase arrangement and potential distribution ϕ for the incompletely secondary passive film on cobalt in acid, neutral and alkaline solutions.

2示したものである。また、Fig. 6-6 は、この電位領域の
 溶液 pH によるコバルト電極の表面状態の変化を示したもの
 である。図に示したように、この電位域では、 Co_3O_4 と金
 属コバルトの間に、内層として薄い CoO が存在している。
 pH 5 以上の中性、およびアルカリ性溶液中では不働態化す
 るが、pH 5 以下の酸性溶液中では不働態化を示さず、活性
 溶解が 1 次不働態域と同様に起きている。また、中性溶
 液の場合には不完全な不働態域であり、かなりの溶解が
 認められる。また、アルカリ溶液中の場合には、腐食生成
 物と考えられる水酸化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が溶液側の最外層として
 存在する。

6.5.2, Co_2O_3 生成域

Co_2O_3 生成域は、 $E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3} = 1.21 - 0.058 \text{ pH (V)}$ 以
 上であり、低電位側の 0.2 V 程度の範囲には $\text{Co}_3-\Delta\text{O}_4$ で表
 わされる ($0 < \Delta < 1/3$) Co_3O_4 との遷移状態にある皮
 膜組成となる。 Co_2O_3 が生成する場合には、 Co_3O_4 と同様、
 Co_2O_3 層と金属コバルトの間に内層として CoO が生成して
 いる。 Co_2O_3 の生成電位域では、その皮膜構造は溶液 pH
 の影響を受けず、酸性溶液中でも不働態化が起こる。Fig.
 6-7 は、 $E_{\text{pH}=0} = 1.40 \text{ V}$ の時の皮膜厚さ L_f と定電位酸化
 / 時間後のアノード電流 i_a を示している。Fig. 6-7 の結
 果から、アノード電流が高いほど、外層 Co_2O_3 の皮膜厚さ
 が薄くなることがわかる。また、内層の厚さは中性溶液で

最大となり、またアルカリ溶液でも再び厚くなることがわかる。実際の腐食速度である皮膜の溶解電流 i_d は、Fig. 6-2 で示したように $pH\ 4.36$ で $1\ \mu A/cm^2$ 、 $pH\ 8.42$ で、 $0.01\ \mu A/cm^2$ であり、この皮膜の耐食性が秀れていることがわかる。

この CO_2O_3 生成域では、酸素発生反応が $1.45 - 0.058\ pH$ (V) から起こり出すので、この電位以上で測定されるアノード電流の大部分は酸素発生反応に使われている。酸素発生が起きている電位域では、電位の上昇とともに皮膜の過不働態溶解が起こるようになり、溶解電流が増加するようになる。この過不働態溶解が始まる電位は、中性およびアルカリ溶液中での測定では pH に依存せずに $E_a = 1.12\ V$ ($E_{pH=0}$ でなく) である。しかし、この過不働態溶解が皮膜の性質によるものなのか、それとも激しい酸素発生反応反応による表面 pH の減少のためなのかは不明であり、今後の研究が必要であろう。Fig. 6-8、過不働態溶解域の電位 $E_{pH=0} = 2.00\ (V)$ の時の皮膜厚さ L_f と溶解電流 i_d を溶液 pH の関数として示したものである。Fig. 6-7 で示したアノード電流と比べて、溶解電流は約 1 オーダー高いことがわかる。また、図より、Fig. 6-7 の結果と同様に溶解電流が高い程、皮膜が薄くなることがわかる。特に、内層は酸性溶液中の高溶解電流の場合にはほとんど無くなり、内層の方が皮膜内のイオン電流(定常状態下では溶解電流に等しいと考えられる)により大きく影響を受けることを

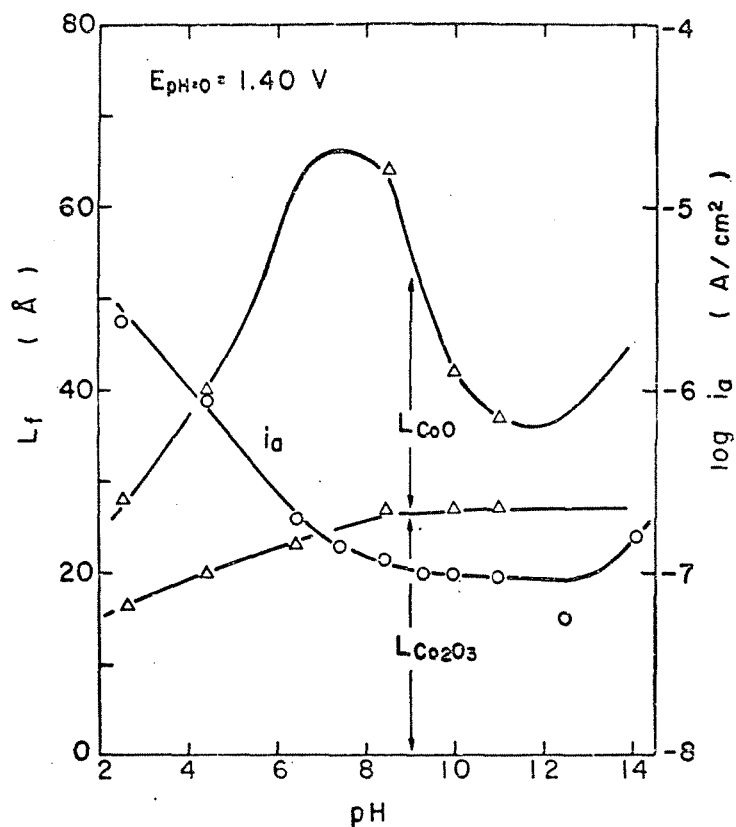


Fig. 6-7. Film thickness L_f and anodic current density i_a measured after one-hour potentiostatic oxidation in the secondary passive potential region at $E_{pH=0} = 1.40$ V as a function of solution pH.

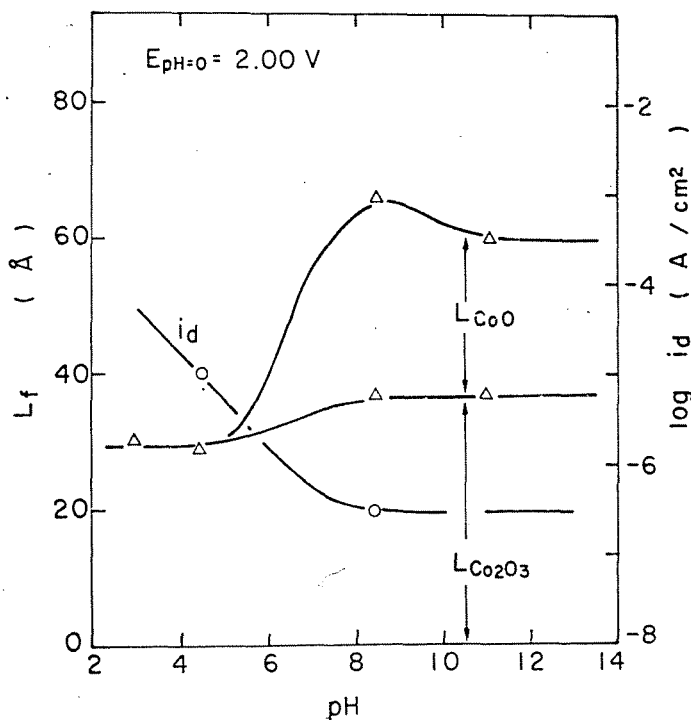


Fig. 6-8. Film thickness L_f and dissolution current density i_d at $E_{pH=0} = 2.00$ V at which transpassive dissolution occurs as a function of solution pH.

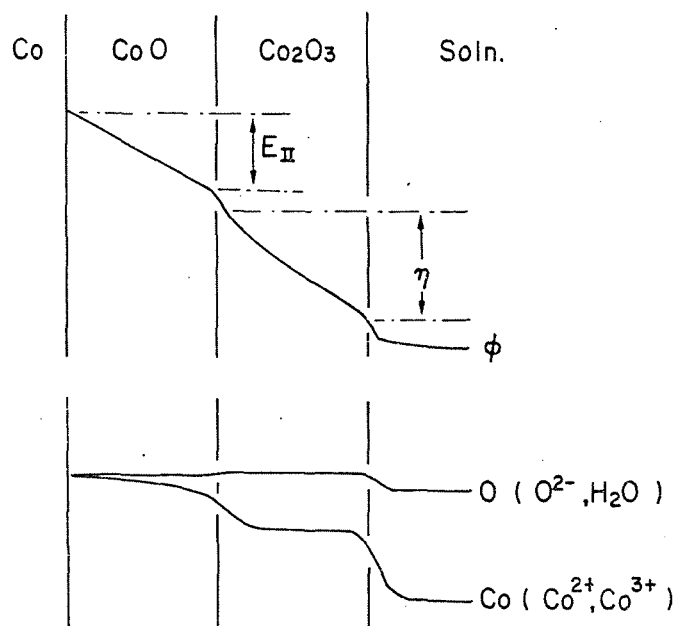


Fig. 6-9. Model of the secondary passive film on cobalt schematically showing distribution of potential ϕ and number-density of cobalt and oxygen in the film. E_{II} denotes the irreversible potential difference in the inner CoO layer and η the over potential in the outer Co₂O₃ layer respectively.

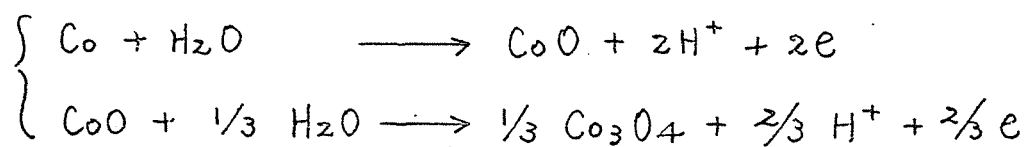
示している。

酸性溶液中で測定したコバルトの Flade 電位が $1.35 - 0.058 \text{ pH (V)}$ と Co_3O_4 の Δ が $1/3$ になる電位、つまり皮膜外層が Co_2O_3 となる電位 $1.40 - 0.058 \text{ pH (V)}$ に近いこと、および酸性溶液中の不働態化電位がこの Flade 電位に対応すること考えると、この Co_2O_3 皮膜がコバルトの真の不働態皮膜とすることができるとであろう。

Fig. 6-9 には、この $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 二層皮膜に対する予想される電位分布およびコバルトと酸素の濃度分布を示す。

6.5.3, 2次不働態皮膜内層 CoO の厚さ

外層が Co_3O_4 あるいは Co_2O_3 の場合、この外層とコバルト金属との反応により、内層として CoO が生成する。この内層内には次の2つの反応に対する電極電位の差で与えられる不可逆電位差が存在し、内層 CoO の皮膜成長の駆動力として働くであろう。



この内層 CoO は、金属コバルトと Co_3O_4 で挟まれ、その界面状態がこの2つの相により決められているので、溶液環境および酸化電位の直接の影響を受けない。しかし、3章 3.5 節で示したように内層の成長は次の Cabrera-Mott⁽²⁾ の式で与えられる高電場によるイオン移動の機構に従うと

推定されることから、内層の厚さは膜内イオン電流に依存することになる。

$$i = i_{II_0} \exp (B_{II} \Delta E_{II} / L)$$

ここで L は皮膜厚さ、 i_{II_0} は電場がない時のイオン移動電流、 B_{II} は次式で与えられる定数であり、

$$B_{II} = z F a / RT$$

z はイオンの荷電数、 a はイオンが移動する時の活性化距離を示す。膜内イオン電流は皮膜外層の溶解電流に依存することのために、内層の皮膜厚さは溶液 pH と酸化電位に依存することになる。しかも、Cabreza-Mott の式の中の定数である i_{II_0} が、3章 3.5 節で述べたように 10^{-8} A/cm^2 であるので、アノード電流が $10^{-5} \text{ A/cm}^2 \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ の範囲で変化する時に内層の厚さがそのアノード電流に従って大きく変化することになる。この i_{II_0} が高い原因は、CoO 内の Vacancy 濃度が高いという CoO の物理的性質のためである。

6.5.4, 2次不働態皮膜の外層の厚さ

Fig. 6-10 は 3 章から 5 章までに報告した皮膜厚さのうち、2次不働態皮膜の外層だけとり上げて酸化電位 E_a に対してプロットしたものである。図より、2次不働態皮膜外層は酸化電位とともに厚くなること、および、厚さ-電位の

関係が溶液 pH が低いほど高電位側に移行することがわかる。これは、皮膜にかかっている過電圧の大部分を外層が支えているためと考えられる。

Fig. 6-11 は, Fig. 6-10 と同じ結果を規準化した電位に対してプロットしたものである。等しい電位で比較すると、溶液 pH が低い程、皮膜が薄くなることがわかる。図より、単位過電圧当りの皮膜厚さを求めてみると、pH 4 ~ 11 の範囲で、

$$\frac{dL}{dE} = 33 \pm 5 \text{ (Å / V)}$$

となり、2次皮膜外層には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 程度の高電場がかかっていることが推定される。一方、電位が高くなり、過不働態溶解電流が大きくなると、皮膜厚さは 30 ~ 40 Å の範囲で一定となる。

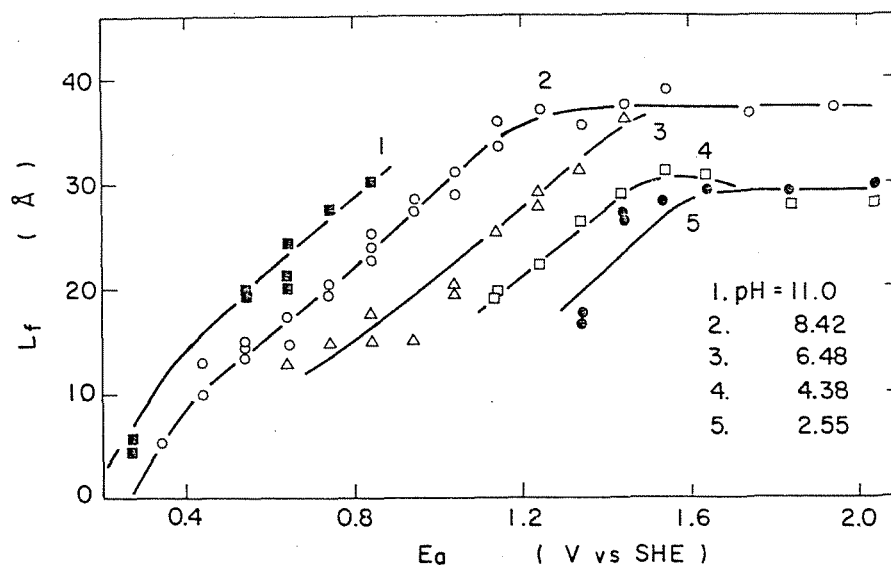


Fig. 6-10. Thickness of the outer layer in the secondary passive film on cobalt in phosphate solutions of pH 2.55 and pH 4.38, and in borate solutions of pH 6.48, pH 8.42 and pH 11.0.

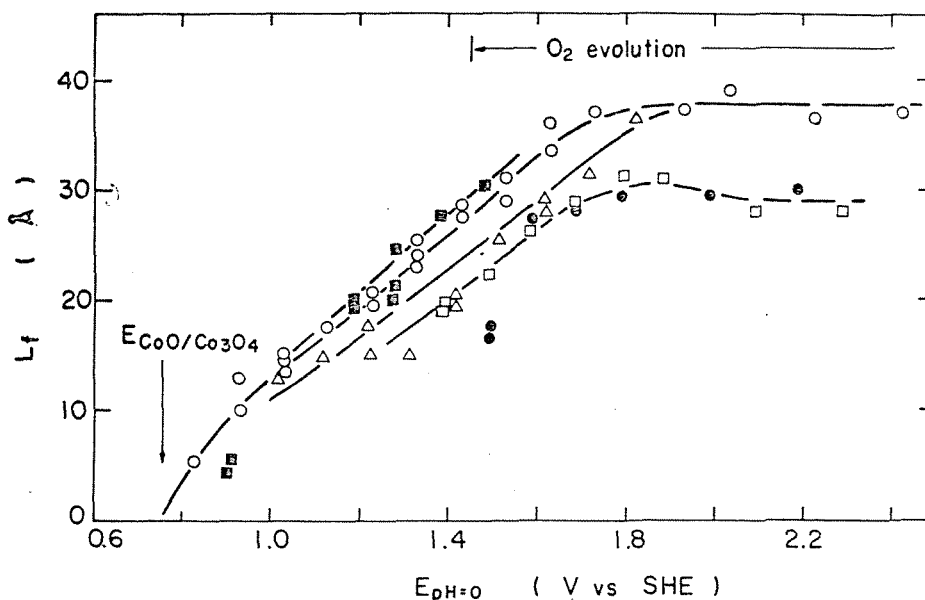


Fig. 6-11. Thickness of the outer layer in secondary passive film on cobalt in phosphate solution of pH 2.55 and pH 4.38, and in borate solution of pH 6.48, pH 8.42 and pH 11.0 as a function of normalized potential. Symbols refer to Fig. 6-10.

6.6, 皮膜組成に対する溶液 pH-電位線図

以上に述べてきたことをまとめると、Fig. 6-12に示す皮膜組成に対する溶液 pH-電位線図を引くことができる。この図、および Fig. 6-1 の分極曲線より、コバルトの種々の pH 溶液中での耐食性の推定を容易に行なうことができるであろう。

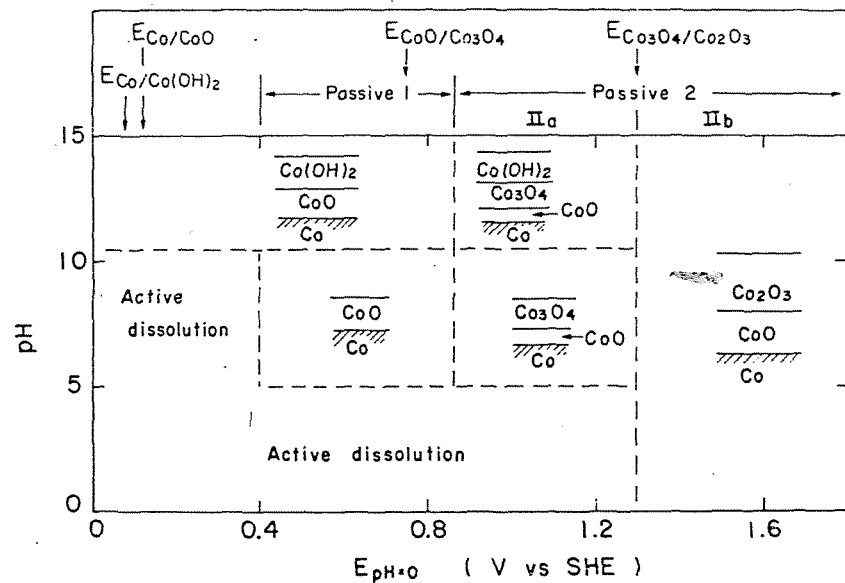


Fig. 6-12. Schematic presentation of composition and structure of the anodic passivation film on cobalt in the normalized potential $E_{pH=0}$ and solution pH diagram.

6.7, まとめ

コバルトの不働態皮膜が溶液 pH により、どのように影響を受けるかを 2 章から 5 章までの結果に基づいてまとめている。

- (1) コバルトの 1 次不働態皮膜は CoO である。酸性溶液の場合には、溶解速度が速すぎるために皮膜として機能するまでには厚くならない。pH 5~10 の範囲の中性溶液の場合には、厚さ約 20 Å の皮膜が存在し、コバルトは不働態化している。pH が 10 以上のアルカリ溶液中では、 CoO の外側に Co(OH)_2 の水酸化物層が生成し、その厚さは溶液中の OH^- 濃度に依存して厚くなり、pH 14 程度では 1000 Å を越える。
- (2) コバルトの 2 次不働態皮膜は、 $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ あるいは $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ の二層構造を持っている。外層が Co_3O_4 である低電位側の領域では、酸性溶液の場合には不働態化せず、中性溶液の場合には溶解がかなり認められる不完全不働態となり、アルカリ溶液の場合には外側に腐食生成物の Co(OH)_2 皮膜ができる。一方、外層が Co_2O_3 である高電位側の領域では、酸性からアルカリ性の溶液まで、同じ皮膜構造を示しコバルトを不働態させる。

REFERENCES

- 1) M. H. Tikkanen and T. Tuominen, "Proc. 3rd Intern. Cong. of Metallic Corr., Vol. I.", Ed. by M. Kolotyrkin, MIR, Moscow, 489 (1969).
- 2) N. Cabrera and N. Mott, Rep. Progr. Physics, 12, 163 (1949).

オ7章 コバルトの不働態皮膜と

鉄およびニッケルの不働態皮膜との比較

7.1, はじめに

鉄、コバルトおよびニッケルは周期律表オⅣ族の三つ組元素であり、その化学的反応性が類似していることが知られている。電気化学的にも、これら三つの金属はクロームなどととも、不働態化しやすいものとして報告されている。しかし、実際には、不働態化を起こす原因である表面皮膜の実体はあまり明らかにされていないようである。著者は本論文の6章までに、コバルトの不働態皮膜の厚さ、および構造の報告を行なってきた。本研究で得られたコバルトの不働態皮膜の結果から、従来研究されてきた同じ鉄族に属する鉄、およびニッケルの不働態皮膜を再考察する必要があるだろう。このような鉄族金属の不働態皮膜の比較は、腐食科学の立場からみて重要なことと思われるが、今まではコバルトの不働態皮膜の実体が明らかでなかったために行なうことができなかった。

本章では、鉄、ニッケルおよびコバルトの不働態皮膜の厚さが精度良く測定されている pH8.42 のホウ酸塩溶液中での結果をもとに各金属の不働態皮膜の比較を行ない、その

類似性および相違点について考察する。

7.2. 中性溶液中の分極曲線と皮膜厚さ

Fig. 7-1 は、 $pH 8.42$ のホウ酸塩溶液中で測定された鉄、ニッケルおよびコバルトの定電位分極曲線である。ここで、鉄については Sato の測定⁽¹⁾、ニッケルについては Kudo の⁽²⁾⁽³⁾ 測定の結果のものであり、コバルトについては本研究の結果である。コバルトは、図に示すように、鉄、ニッケルと比較して活性領域が相対的に貴の電位領域にあり、また酸素発生が比較的卑の電位より起こり出すため、分極曲線上に現われる不働態電位領域の幅がわずかに小さくなっている。不働態化領域を酸素発生電位領域中の過不働態溶解が起こり出す電位まで拡張しても、鉄が $1.55V$ 、⁽¹⁾⁽⁴⁾ ニッケルが $1.6V$ ⁽²⁾ から過不働態溶解が始まるのに対し、コバルトは $1.15V$ であり、コバルトの不働態域の方が小さい。しかも、コバルトの場合、不働態電位領域が、1 次不働態と 2 次不働態の 2 つに分けられるため、個々の不働態域はもっと狭いものである。

Fig. 7-2 は、Fig. 7-1 と同じ条件下でエリフソメーターで測定されている鉄⁽⁵⁾ および ニッケル⁽³⁾⁽⁶⁾ の不働態皮膜の厚さと本研究のコバルトに関する結果を比較したものである。鉄の場合、 $+0.05V$ 以上の完全不働態域では、皮膜は電

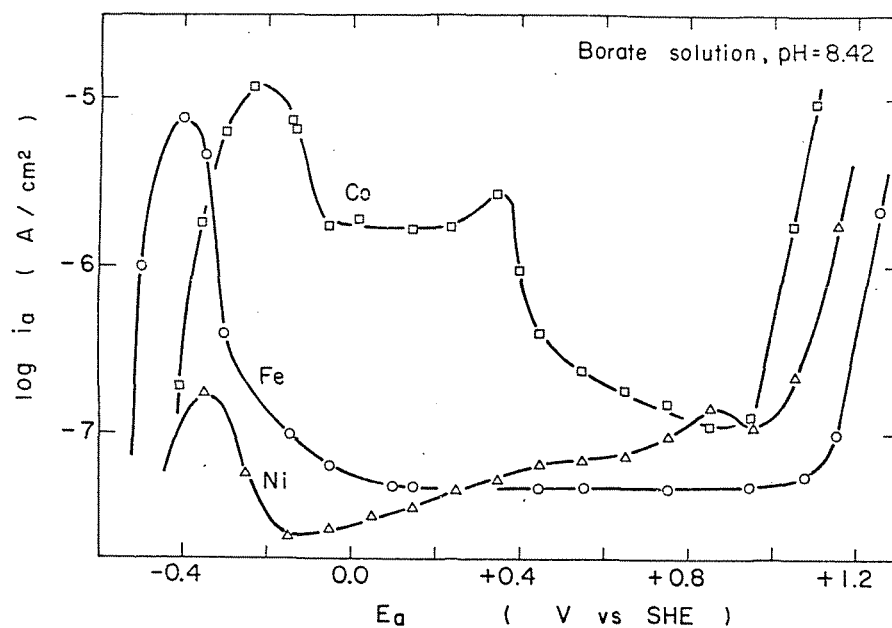


Fig. 7-1. Potentiostatic-anodic polarization curves of iron, nickel and cobalt in borate solution of pH 8.42. Data for iron and nickel are referred to Noda et al.¹⁾ and to Kudo et al.^{2,3)}, respectively.

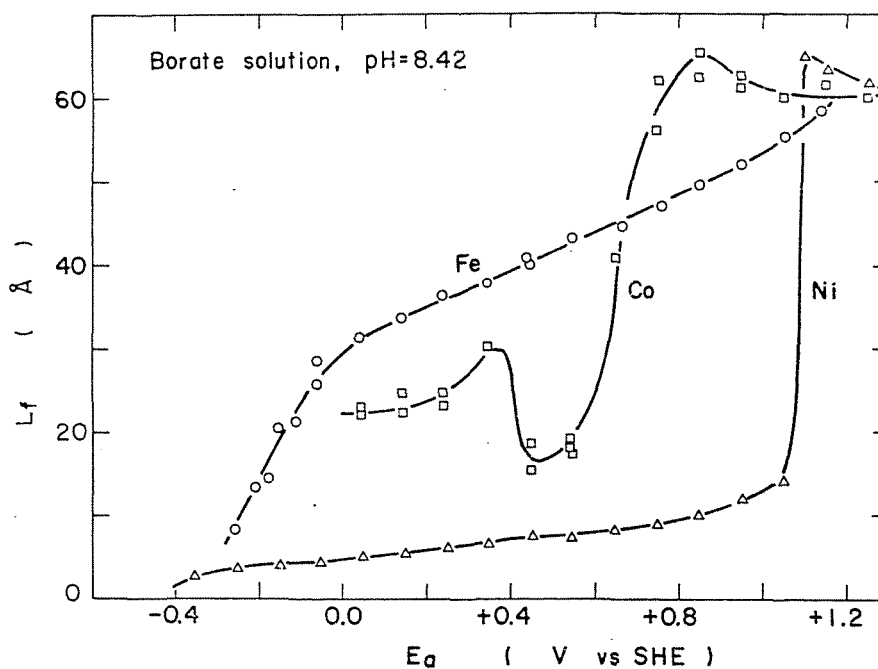


Fig. 7-2. Thickness of anodic passivation film on iron, nickel and cobalt in borate solution of pH 8.42 as a function of oxidation potential. Data for iron and nickel are referred to Noda et al.⁵⁾ and to Kudo et al.^{3,6)}, respectively.

位とともに直線的に厚くなつてゆく。ニッケルの場合も、高電位側の 1.1V 以上の二次不働態を除いて、不働態皮膜は電位とともに厚くなつてゆくが、鉄と比べるとその厚さは非常に薄いものである。一方、ニッケルの二次不働態域では、これより卑の不働態に比べて厚くなり、両者の間には皮膜厚さに関して大きな相違がある。この二次不働態皮膜が厚くなることがききうる原因として、Kudo らはニッケルより溶出したニッケルイオンの皮膜へのアノード電析のためと推定している⁽³⁾。一方、コバルトの不働態皮膜の厚さは、Fig. 7-1 の分極曲線の一次不働態 (CoO 皮膜) から二次不働態 ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の二層皮膜) へ変化する電位 0.37V を境にして急激に変化する。さらに、二次不働態域でも、 0.7V を境にして皮膜は急激に厚くなり出す。この 0.7V を境にして、皮膜の溶解性および皮膜組成の変化 ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ から $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ への二層皮膜内の変化) があり、 0.7V 以上でコバルトは完全に不働態化される。

鉄およびニッケルの不働態皮膜を構成している皮膜として従来次のように考えられている。鉄の表面不働態皮膜に関する野田ら⁽⁵⁾⁽⁷⁾の研究によると、鉄の不働態皮膜は内層が無水の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、外層が3価の水酸化物層からなる二層構造を持ち、内層の皮膜の厚さは電位とともに直線的に増加するが、外層の厚さは溶液 pH の影響を受け、溶液 pH の減少とともに薄くなることが推定されている。一方、ニッケルの場合には、その皮膜が Fig. 7-2 で示されたように極

め、薄いものであることより、その皮膜の組成や構造はあまり報告されていない。しかし、一般には NiO の生成が推定されているようである。⁽²⁾⁽³⁾⁽⁷⁾ また、二次不働態域では溶液中のニッケル 2価イオンをアノード電析により皮膜内に取り入れることより Ni_2O_3 皮膜の生成が考えられている。⁽²⁾⁽³⁾ このような皮膜構造と、今回のコバルトの結果とを考えると、金属酸化物の型により、これらの鉄系金属の不働態皮膜が、 $\text{CoO}-\text{NiO}$ (MeO型皮膜)、および、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3-\text{Co}_2\text{O}_3-\text{Ni}_2\text{O}_3$ (Me_2O_3 型皮膜) の2つの系列に分けることが可能ではないだろうか。次にこれらの2つの型の皮膜に対する特徴を述べてみよう。

7.3. MeO型皮膜

鉄系金属の表面不働態皮膜のうち、MeO型皮膜はコバルトの1次不働態皮膜 CoO とニッケルの不働態皮膜 NiO である。Fig. 7-3 は、これらの皮膜を被われている電位域での定電位分極曲線である。ここで、コバルトは本研究の結果のものであり、ニッケルは大竹の測定結果⁽⁹⁾ である。ニッケルの同様な分極曲線は Vetter⁽¹⁰⁾ および Okamoto⁽¹¹⁾ により報告されている。この2つの定常分極曲線を比較すると、溶液 pH あるいは電位域が異なるとはいえ、その挙動は、低電位側で一定溶解電流を示し、高電位側では電位と

ともに溶解電流が増加する過不働態溶解を持つという点で似ている。また、両者とも過不働態溶解域よりさらに高い電位で二次不働態を起す⁽¹²⁾⁽¹⁰⁾。

これらの皮膜の厚さの測定は、コバルトに関しては本研究の結果、ニッケルに関してはエ藤らの結果⁽⁶⁾しか報告されていない。ニッケルにおいて、佐藤⁽¹²⁾は、皮膜厚さが電位とともに直線的に増加しないことより、酸化電位の上昇に従って皮膜内電場が増加することを指摘している。コバルトの場合も、一次不働態皮膜 CoO の厚さの電位依存性は少なく、ニッケルの場合と同様、酸化電位とともに皮膜内電場が増加することが予想される。

次に、コバルトの一次不働態皮膜 CoO とニッケルの不働態皮膜の溶解電流を、一定電流を示す不働態域で比較することにして、各々の溶解電流は pH の関数を示され、ニッケルについては、岡本ら⁽¹³⁾の報告によると次式で与えられる。

$$\log i_k = -6.2 - 0.46 \text{ pH} \quad (\text{A/cm}^2)$$

コバルトについては、本研究 2 章で報告したように

$$\log i_k = -0.44 - 0.63 \text{ pH} \quad (\text{A/cm}^2)$$

であり、 NiO 皮膜に比べて CoO 皮膜の電気化学的溶解電流が大きいことがわかる。この大きな差の原因について考えてみると、 CoO と NiO の非化学量論数の大小に原因があると

推定される。この CoO および NiO は酸素過剰型の酸化物であることが知られている。高温酸化の研究より、 CoO の非化学量論数が NiO のそれに比べて非常に大きいことが指摘されており、⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ 室温でも、測定された結果はないが、 CoO の非化学量論数の方が大きいと推定できる。一般に、酸化物の溶解は化学量論組成からのずれが大きいほど速いと考えられるので、コバルト上の CoO とニッケル上の NiO の電気化学的溶解性の差は、この非化学量論数の違いではないだろうか。この非化学量論性に皮膜の電気化学的溶解の速度が依存すると考えると、高電位側の過不働態溶解の現象も説明できる。電極が定常状態にあると、 $\text{Me}/\text{Me-oxide}$ 電極は酸素電極として働くという Wagner の考察⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾ に従えば、酸化物表面の酸素ポテンシャル P_{O_2} と電極電位 E (V vs SHE) との間には次の関係式が成立する。

$$\log P_{\text{O}_2} = \frac{4F}{2.303 RT} (E - 1.23) + 4\text{pH}$$

この式は、酸化物表面の酸素圧が電極電位とともに増加することを意味しており、 NiO あるいは CoO では、外界の酸素圧とともに非化学量論数が増加することが測定されている。⁽¹⁷⁾ つまり、電極電位とともに皮膜の非化学量論数が増すために、皮膜の電気化学的溶解の速度が増加するという推定ができる。このような皮膜の非化学量論性と電極電位の関係は Vetter⁽¹⁸⁾ により考察されている。さらに、電極電位により非化学量論数が増加することは、皮膜内のイオン

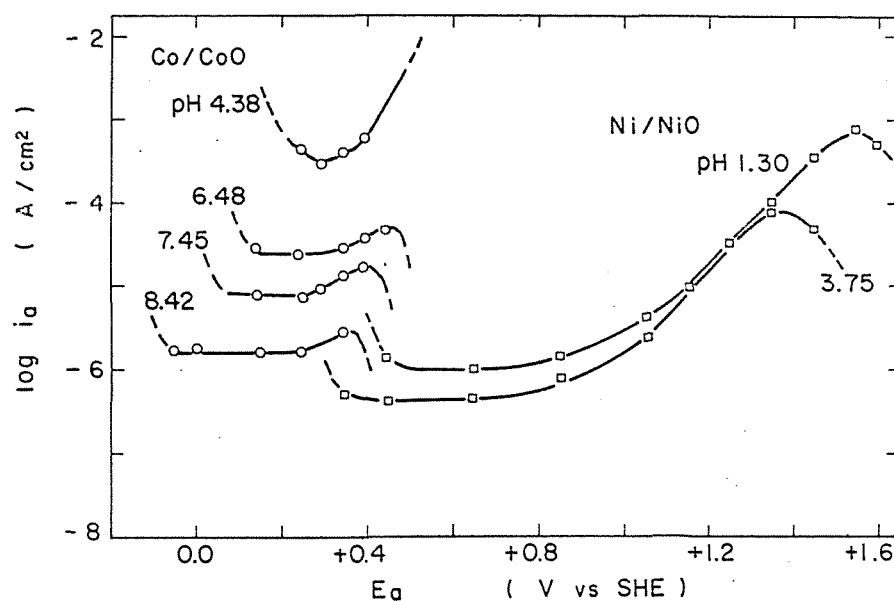


Fig. 7-3. Polarization curves of cobalt covered by CoO and nickel by NiO in solutions of various pH values. Data for nickel are referred to Ohtake⁹⁾.

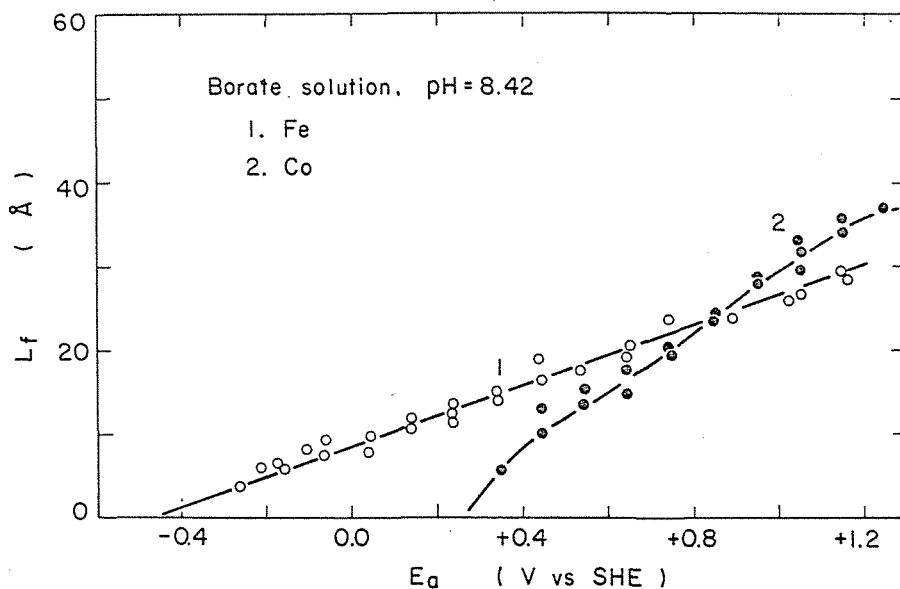


Fig. 7-4. Thickness of the anodic passive film of Me_2O_3 -type for iron and cobalt in borate solution of pH 8.42. Data for iron are referred to Noda et al.⁵⁾.

伝導性が電位とともに変化するという結果を招くと推定でき、Cabrerá-Mott 理論の高電場下での皮膜成長に対する機構から予測される過電圧と定常皮膜厚さが比例するという結果に従わない原因になると思われる。

7.4, Me_2O_3 型皮膜

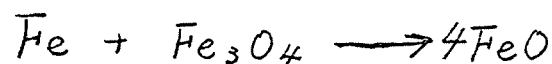
鉄系金属上の不働態皮膜のうち、 Me_2O_3 型皮膜としては、鉄の不働態皮膜およびコバルトとニッケルの二次不働態皮膜を挙げる事ができる。この Me_2O_3 皮膜は $Me_3-\Delta O_4$ で表わされる皮膜組成のうちで、 $\Delta = 1/3$ となった時の酸化物と考える事ができ、この非化学量論数 Δ は電位とともに増加する。 $\Delta = 0$, すなわち Me_3O_4 のスピネル酸化物の皮膜は低電位側で存在する。この Me_3O_4 の皮膜が生成している電位域では、鉄⁽²¹⁾、および本研究のコバルトの結果から、中性溶液中では不完全不働態、酸性溶液中では活性態となる。また、酸性溶液中で測定された鉄、コバルトの Flade 電位は、 Me_3O_4 と Me_2O_3 の中間の組成の酸化物が皮膜として存在する時の電極電位に対応している。⁽⁸⁾ Fig. 7-4 に示すように、この Me_2O_3 型皮膜は電極電位に比例して厚くなり、皮膜にかかっている過電圧を支えているバリアー皮膜として働く。

上記したことは、本研究で得られたコバルトの二次不働

態皮膜の結果より提出された鉄の不働態皮膜との共通点がある。しかし、皮膜の層構造を考えると、コバルトの場合、内層に CoO を生成し皮膜は2層構造を示すが、鉄の場合、これに相当する FeO は内層として生成しない。著者は3章において、 CoO 層には次の式で与えられる不可逆電位差 E_{II} が存在し、

$$E_{II} = E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} - E_{\text{Co}/\text{CoO}}$$

この E_{II} が内層の皮膜成長の駆動力となることを推定した。鉄の場合には、次の *disproportionation* 反応の



自由エネルギー変化が $+3.6 \text{ Kcal/mole}^{(22)}$ となり、不可逆電位差 $E_{II} = E_{\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}/\text{FeO}}$ が負になっしまう。つまり、 Fe と Fe_3O_4 との間には FeO が生成し得ないことを示している。一方、ニッケルについても、同様な計算を行なうと、 $E_{II} = E_{\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{O}_4} - E_{\text{Ni}/\text{NiO}} = 0.37 \text{ V}^{(23)}$ となり、ニッケルの2次不働態皮膜の内層には NiO の生成が予測される。

これらの Me_2O_3 型酸化物の構造は、鉄の場合には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同定されていることより、コバルトおよびニッケルの場合にも同様な酸素原子が立方格子を組む γ 型の酸化物が予測される。事実、コバルトの場合には、 200°C 程度の温度でコバルトを空气中で酸化すると表面に Co_3O_4 と X

線分析では区別できない Co_2O_3 が存在する⁽²⁴⁾ という報告もある。しかし、従来、 α 型に対して準安定相であると考えられているこれらの γ 型の3価の酸化物が金属上でのみ、何故安定に存在するのかという問題点が残っている。これは皮膜が薄いための母金属の作用の結果と考えられるが、今後さらに検討が必要であろう。

7.5, まとめ

本研究で得られたコバルトの不働態化挙動と、従来報告されている鉄、ニッケルの不働態化挙動の比較を生成皮膜の面で行なってみた。それをまとめると次のようになる。

- (1) 鉄系金属（鉄，コバルト，ニッケル）の不働態皮膜は MeO 型皮膜と Me_2O_3 型皮膜の二つに分けることができる。
- (2) MeO 型皮膜は、コバルトの 1 次不働態皮膜 CoO とニッケルの不働態皮膜 NiO である。この型の皮膜は電位が高くなるに従って皮膜の電気化学的溶解が速くなり、また皮膜厚さは電位とともに直線的には厚くならない。この原因は、皮膜内の Vacancy 濃度が電位に依存して大きくなるためと考えられる。
- (3) Me_2O_3 型皮膜は、鉄の不働態皮膜およびコバルトとニッケルの 2 次不働態皮膜である。この型の皮膜は電位とともに直線的に厚くなる。また、母金属とこの Me_2O_3 型皮膜との反応により、内層として MeO 型皮膜が生成することが、コバルトおよびニッケルの場合には可能となる。

REFERENCES

- 1) N. Sato, K. Kudo and T. Noda, *Electrochim. Acta*, 16, 1909 (1971).
- 2) 佐藤教男, 工藤清勝, 三木正義, *日本金属学会誌*, 35, 1007 (1971).
- 3) N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, 19, 461 (1974).
- 4) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男, *防食技術*, 20, 525 (1971).
- 5) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男, *日本金属学会誌*, 37, 951 (1973).
- 6) 工藤清勝, 佐藤教男, *防食技術*, 21, 24 (1972).
- 7) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男, *日本金属学会誌*, 37, 1088 (1973).
- 8) C. Wagner, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 77, 1090 (1973).
- 9) 大竹康久, 修士論文, 北海道大学大学院工学研究科応用化学専攻 (1974).
- 10) K. J. Vetter and K. Arnold, *Z. Elektrochem.*, 64, 244 (1960).
- 11) G. Okamoto, H. Kobayashi, M. Nagayama and N. Sato, *ibid.*, 62, 775 (1958).
- 12) N. Sato, "Introduction Papers for the Japan-USA Seminar on Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Honolulu, Hawaii, UDA (1975).
- 13) 岡本剛, 佐藤教男, *日本金属学会誌*, 24, 735 (1960).
- 14) G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess and D. P. Whittle, *Werk. u. Korrr.*, 21, 900 (1970).
- 15) G. C. Wood, I. G. Wright and J. M. Ferguson, *Corr. Sci.*, 5, 646 (1965).
- 16) K. J. Vetter, *Electrochim. Acta*, 16, 1923 (1971).

- 17) P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley, Interscience, New York, 238 (1972).
- 18) K. J. Vetter, J. Electrochem. Soc., 110, 597 (1963).
- 19) N. Cabrera and N. Mott, Rep. Progr. Physics, 12, 321 (1949).
- 20) 野田哲二、佐藤教男、日本金属学会誌, 38, 1143 (1974).
- 21) R. P. Frankenthal, "Introduction Papers for the Japan-USA Seminar on Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Honolulu, Hawaii, USA, (1975).
- 22) W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potential in Aqueous Solutions", Prentice-Hall Inc., New York (1952).
- 23) 岡本剛、佐藤教男、日本金属学会誌, 24, 179 (1960).
- 24) 木内清、橋本功二、下平三郎、18回腐食防食討論会講演要旨集.

総 括

金属の不働態化現象が見い出されて以来、金属材料の腐食制御のために、種々の研究者らによりこの現象について多くの研究報告がおこなわれている。現在、金属が産業界の重要な構造材料として利用されていることより、その耐食性向上のための金属不働態化の研究は社会的に充分意義があることである。しかし、不働態化された金属上に生成する酸化物皮膜が $100 \text{ \AA}$ 以下と極めて薄いため、金属不働態に関する従来の研究は、電気化学的測定に基づく現象論的考察が主であり、不働態皮膜の構造、物性などに注目した測定が行なわれるようになったのはこの20年余りのことである。本研究で取り上げたコバルトは、工業的に広く利用されている金属にもかかわらず、その表面不働態皮膜に関しては、ほとんど知られていなかったものであり、鉄、ニッケル、およびクロムなどの他の不働態化しやすい金属の不働態皮膜に比べ研究が非常に遅れている。本研究はコバルトの不働態化挙動に関する基礎的知見を得るために行なったものであり、実験事実に基づいた皮膜構造の解析を中心に研究を進めてきた。本論文は7章からなっている。

第1章においては、金属の不働態化現象とその工学的意義について述べ、さらに従来のコバルトのアノード酸化に

関する研究, およびコバルトの酸素ガス中の高温酸化に関する研究をまとめ, ついでコバルトのアノード不働態皮膜に関する現段階での問題点, および本論文の目的を述べた。

第二章においては, 中性溶液中におけるコバルトのアノード酸化挙動を調べ, この溶液中で電気化学的に生成されたコバルトの表面不働態皮膜の組成を, 皮膜の定電流還元時の電位変化および還元溶出量の測定から検討した。

まず最初に実験の出発条件を検討し, 電解研磨後の面を中性ホウ酸塩溶液 ($\text{pH } 8.42$) 中で定電流還元 ($i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) した時に得られるカソード還元面が皮膜のない裸のコバルト金属面であることが推定されたので, この面を出発基準面とした。コバルトの分極曲線には $E_a = +0.86 - 0.058 \text{ pH} \text{ (V vs SHE)}$ を境にして, 2つの不働態領域が存在する。低電位側の1次不働態域には溶解性の高い CoO の薄い皮膜 (皮膜蓄積電気量 $Q_f = 2.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$) が存在し, 高電位側の2次不働態域には溶液側に $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ で表わされる皮膜 (2次不働態皮膜の外層) が存在する。皮膜の還元溶出量の測定より, 2次不働態皮膜外層の非化学量論数 Δ は電位の関数であり, $E_a = 1.21 - 0.058 \text{ pH} \text{ (V)}$ 以下では $\Delta = 0$ の酸化物, つまり Co_3O_4 , $E_a = 1.40 - 0.058 \text{ pH} \text{ (V)}$ 以上では $\Delta = 1/3$ の酸化物, つまり Co_2O_3 が存在し, 両者の間の電位域では, $0 < \Delta < 1/3$ の範囲で Δ が電位とともに増加する遷移領域が存在することが推定された。この皮膜外層の組成変化は皮膜の電気化学的溶解性の差を導き,

低電位側の Co_3O_4 生成域では溶解がかなり認められる不完全な二次不働態域となる。中性溶液中では、不働態化コバルトは $E_a = 1.45 - 0.058 \text{ pH} \text{ (V)}$ 以上で酸素発生反応を起こす。酸素発生電位領域でも、低電位側では二次不働態皮膜により不働態化されているが、電位が $E_a = 1.15 \text{ V}$ 以上になると pH に依存せずに過不働態溶解が起こる。

オ3章においては、オ2章の結果に加えて、エリフソメーターを用いた中性溶液中で生成したアノード不働態皮膜を調べ、その層構造と厚さを検討した。コバルトの皮膜の裸の面として考えられるカソード還元面の光学定数は $N_{\text{Co}} = 2.83 - 3.86i$ であり、この面を基準にして測定した。

低電位側で生成する CoO からなる一次不働態皮膜の光学定数は $N_{\text{CoO}} = 2.3 - 0.1i$ であり、その厚さは $20 \sim 25 \text{ \AA}$ 程度で、電位の上昇とともにわずかに増加する。高電位側で生成する二次不働態皮膜は、アノード酸化時とカソード還元時には $\delta\text{P}-\delta\text{A}$ 曲線にヒステリシスがみられること、および還元条件により $\delta\text{P}-\delta\text{A}$ 曲線が変化することから、皮膜が2層以上からなるものであることが確かめられた。種々の還元条件下での $\delta\text{P}-\delta\text{A}$ および還元溶出量-還元電気量の関係を測定した結果、二次不働態皮膜が、金属側(内層)に CoO 、溶液側(外層)に $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の2層構造をとることが推定された。電位に依存して変化する外層の非化学量論数 Δ に依存して、二次不働態皮膜外層の光学定数は、 $E_{\text{pH}} = 2.42 = 0.72 \text{ V}$ 以下で生成する Co_3O_4 の $N_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 3.2 - 0.5i$ から

$E_{\text{pH}=8.42} = 0.90 \text{ V}$ 以上で生成する Co_2O_3 の $N_{\text{Co}_2\text{O}_3} = 3.2 - 0.95$ まで変化する。二次不働態皮膜の外層 $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ は電位とともに厚くなり、皮膜内には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 程度の高電場が存在することが推定された。しかし、過不働態溶解が起こる 1.15 V 以上では、外層は電位に依存せずに約 $37 \text{ \AA}$ の一定厚さとなる。一方、内層の CoO は Co_3O_4 と Co_2O_3 の遷移領域で最大の厚さ（約 $40 \text{ \AA}$ ）となるという奇妙な挙動を示す。この内層の厚さの奇妙な挙動の原因として、次の二つが考えられる。一つは、内層の皮膜厚さが定常状態になるのに非常に時間がかかるために、測定された厚さが非定常状態にあり、内層の皮膜厚さが反応経路により変化するものである。二番目の原因としては、内層の厚さが層内のイオン電流に依存し、層内のイオン電流が 10^{-7} A/cm^2 以下になると、少しの電流の変化により皮膜厚さが急激に変化することを挙げることもできる。

オ4章においては、アルカリ溶液中におけるフバルトのアノード酸化挙動および生成した表面不働態皮膜を電気化学的および光学的方法で測定し、その結果を検討した。定電位酸化時の分極曲線、溶解量-電位曲線および皮膜蓄積電気量-電位曲線の測定より、アルカリ溶液中でも1次不働態域と2次不働態域が存在することを明らかにした。また、 $\text{pH} 12$ 以上では、フバルト溶出量が pH とともに増加することを測定した。さらに、定電流アノード酸化時の電位経時変化曲線を測定し、酸素発生反応に対応する定常電

位に到る前の 3 つの電位停滞に対し、詳細な電気量測定よりその停滞時の反応を推定した。すなわち、低電位側の 1 段目の停滞では $\text{Co} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$ の反応、2 段目の停滞では $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ の反応、3 段目の停滞では $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の反応が起きている。特に、2 段目の停滞で、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ の反応が当量的に起こるので、この電位停滞における電気量を測定することより、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両者が生成している電位領域の一定電位で酸化した時の生成皮膜の組成割り合いを調べることができる。その結果、二次不働態域の低電位側では $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両者が生成しており、電位とともに Co_3O_4 の割り合いが増えてゆくこと、および $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から Co_3O_4 への酸化反応は高い過電圧を必要とすることが推論された。

アルカリ溶液中の 1 次不働態皮膜の平均光学定数は $N = 1.60 - 0.00i$ と考えられ、その層構造は金属側に CoO 、溶液側に $\text{Co}(\text{OH})_2$ と考えられる。厚さは pH 11.0 で約 70~100 Å であるが、pH の増加とともに皮膜は厚くなり、pH 14 では 1000 Å を越える。二次不働態皮膜でも、低電位側では最外層として $\text{Co}(\text{OH})_2$ の水酸化物層が存在するが、電位が高くなると、中性溶液の場合と同様 $\text{CoO} / \text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ の 2 層構造となる。外層の $\text{Co}_3\text{-}\Delta\text{O}_4$ は電位とともに増加し、外層には $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の高電場が存在する。

お5章においては、酸性溶液中でのコバルトのアノード酸化挙動を調べ、さらにコバルトの酸性溶液中での Flade

電位を測定し、その電位と不働態皮膜の組成との関係を考察した。

コバルトは pH 5 以下のリン酸塩溶液中でアノード酸化しても容易には不働態化を示さない。しかし、 $E_a = 1.40 - 0.058 pH (V)$ を越えるとコバルトは不働態化し、アノード電流は $10^{-6} A/cm^2$ オーダーまで減少する。酸素発生反応が $1.45 - 0.058 pH (V)$ 以上で起こるため、アノード電流は電位とともに増加するが、コバルトの溶解電流は小さく、表面皮膜により不働態化されている。この領域の不働態皮膜は CoO/Co_2O_3 の2層構造と推定され、外層の Co_2O_3 は電位とともに厚くなるが、内層の CoO は電位とともに薄くなる傾向がある。この不働態皮膜の E_{Flade} 電位を pH 1.5 から 4.5 までの範囲の種々のリン酸塩溶液中で測定した結果、 E_{Flade} 電位が $E_F = 1.35 - 0.058 pH (V)$ で与えられることがわかり、この電位は皮膜外層が $Co_2.71O_4$ の組成を持つときの電極電位に対応していることが推定された。

オ6章では、オ2章からオ5章までの結果に基づき、コバルトの不働態皮膜が溶液 pH によりどのように変化するかを考察された。

コバルトの1次不働態皮膜は CoO で表わされるが、酸性溶液の場合には、溶解速度が大きすぎるため皮膜として機能するまで厚くならない。 pH 5~10 の中性溶液の場合には、厚さ約 $20 \text{ \AA}$ の CoO の皮膜が存在し、 pH 10 以上のアルカリ溶液中では、 CoO の外側に $Co(OH)_2$ の水酸化物層が生成し、

その厚さは溶液中の OH^- 濃度に依存して厚くなり、 $\text{pH} 14$ では $1000 \text{ \AA}$ を越えるものとなる。

コバルトの二次不働態皮膜のうち、低電位側では $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の二層皮膜で表わされる構造である。しかし、酸性溶液の場合には不働態化を示さず、中性溶液の場合には溶解がかなり認められる不完全不働態域となり、アルカリ溶液の場合には溶液側に腐食生成物と考えられる $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜ができる。一方、二次不働態皮膜のうち、高電位側で生成する $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ の二層構造を持つ皮膜は酸性からアルカリ性の溶液まで同じ皮膜構造を示し、コバルトを不働態化させる。

オ7章では、本研究で得られたコバルトの不働態皮膜に関する知見と、従来報告されている鉄、ニッケルの不働態皮膜の結果との比較を行ない、報告した。

鉄、コバルト、およびニッケルのいわゆる鉄系金属の不働態皮膜は MeO 型皮膜と Me_2O_3 型皮膜の二つに分けることができる。 MeO 型皮膜はコバルトの一次不働態皮膜 CoO とニッケルの不働態皮膜 NiO である。この型の皮膜は電位が高くなるに従って皮膜の電気化学的溶解が速くなり、また皮膜厚さは電位とともに直線に厚くなる。この原因は皮膜内の Vacancy 濃度が電位に依存して大きくなるためと考えられる。一方、 Me_2O_3 型皮膜は、鉄の不働態皮膜およびコバルトとニッケルの二次不働態皮膜である。この型の皮膜は電位とともに直線的に厚くなる。また、母金属

とこの Me_2O_3 型皮膜の反応により、 Me_2O_3 型皮膜の内層として MeO 型皮膜が生成することが、フバルトおよびニッケルの場合には可能となる。

謝 辞

本研究を実施するに当り、北海道大学工学部佐藤教男教授より、終始懇切な御指導、御援助を賜わり、ここに同教授に厚く感謝致します。

本研究は、北海道大学工学部理学系教室において行われた。本研究に用いたエリフソメーターは、同教室の工藤清勝助教授の製作したものである。同助教授には、エリフソメーターの測定およびエリフソメーターによる皮膜厚さの解析において適切な御指導を賜わった。さらに、本研究の遂行に当り、当教室所属の瀬尾真浩助手、坂下雅男助手および野田哲二氏（現金属材料技術研究所勤務）より、有益な御討論ならびに御教示を賜わった。これらの諸氏に深く感謝致します。また、これまで研究を続けるに当り、常に暖かい励ましを戴いた理学系教室の先輩、後輩の諸氏にも合せて感謝致します。

最後に、本論文の作製に当り、英文タイプの部分は三浦智氏の御協力を得た。ここに記して感謝致します。