弱アルカリ溶液中のコバルト表面不働態皮膜

大塚 俊 明, 佐 藤 教 男

北海道大学工学部*

The Passive Oxide Films on Cobalt in Weakly Alkaline Solution

Toshiaki Ohtsuka and Norio Sato

Electrochemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University*

Anodic oxide film formed on cobalt in sodium borate solution at pH=11.0 have been investigated by coulometry and potentiometry. The potential change during galvanostatic oxidation exhibits three plateaus before the potential reaches a steady state value for oxygen-evolution reaction. In the first plateau $\text{Co}(\text{OH})_2$ is formed on cobalt. Further oxidation at constant current leads to a potential rise which accompanies the formation of CoO layer between the cobalt metal and the $\text{Co}(\text{OH})_2$ film. In the second plateau a reaction of $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ to Co_3O_4 occurs with a coulomb equivalent to the reaction. This Co_3O_4 film is oxidized to $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ in the third plateau, the potential of which is 0.575 V (she) not depending on the current densities and probably corresponds to the equilibrium potential of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$. This change of Co_3O_4 to $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, however, does not complete during the potential arrest at the third plateau. From the galvanostatic-cathodic reduction of the films formed at constant potential and at constant current, the primary passive film formed in the potential range from -0.455 V to $+0.22$ V (she) is estimated to be $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, the secondary passive film in the range from $+0.22$ V to $+1.1$ V to be mainly Co_3O_4 , and the transpassive film at potentials more positive than 1.1 V to be Co_3O_4 and $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. In the potential region of the secondary passivity (0.2 V to 0.45 V), both $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and Co_3O_4 are formed under potentiostatic conditions and the ratio in amount of Co_3O_4 to $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ increases with rising potential. In this potential region, $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ is first formed and then gradually changes to Co_3O_4 at constant potential.

1. 序 論

コバルトのアノード酸化では、熱力学的に酸化電位に依存して種々の酸化皮膜の生成が予想されている¹⁾。多数の酸化物が生成する場合、定電流アノード分極下の電位経時変化における電位停滞は、酸化物間の相変態の電位と考えられるので、停滞電位と熱力学データより得られる平衡電位との比較より、皮膜組成の推定がなされてきた^{2,3)}。たとえば、El Wakkad ら²⁾はアルカリ溶液中での定電流アノード電位曲線の停滞電位より、コバルトのアノード酸化皮膜として、 CoO , Co_2O_3 , CoO_2 を予想している。しかし、かれらの推定には、アノード分極電流が 20 mA/cm^2 と大きいこと、強アルカリ溶液中のコバルト酸イオンと皮膜酸化物との反応を考慮に入れないこと、 CoO_2 生成に関する熱力学的なうらづけがないことなどの疑問点が指摘される。

ここで、電解液としてコバルトの溶解がない、つまり

活性溶解が起こらない溶液を選ぶと、低電流密度での分極によるアノード皮膜生成が可能となる。酸化物間の相変態の電位（停滞電位）と、その平衡電位とのずれは、電流密度が低いほど小さいことが予想されるので、小さな電流密度での定電流アノード酸化の測定によって、相変態の平衡電位を近似的に測定できる。また、溶解量が少ないので、皮膜生成電気量の測定も小さな誤差で行なうことができる。コバルトの2価イオンの溶解度測定の結果では⁴⁾、 $\text{pH}=11$ ぐらいで最低の溶解度となることが報告されているので、本実験では、コバルトの溶出がほとんど起きない弱アルカリ溶液を選び、定電流アノード酸化時の皮膜生成電気量と電位経時変化の測定より、生成する皮膜組成を推定した。さらに、定電位アノード酸化により生成する皮膜を定電流アノード酸化時の生成皮膜と比較し、電位および酸化時間による皮膜組成の変化を検討した。

2. 実 験

電極は 99.99% のコバルト板を、表面積 5 および 10

* 〒060 札幌市北区北13条西8丁目 (Nishi 8 chome, Kita-13 jyo, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

cm^2 になるように切り出したものである。前処理として、エミリー研磨と、 390°C での 100 時間の真空焼純を行ない、その後、過塩素酸-酢酸混合液で電解研磨を施した。装置は以前に報告したもの⁵⁾と同じである。用いた溶液は、中性のホウ酸ホウ砂混合液 ($\text{pH}=8.42$) と、ホウ砂溶液に固形水酸化ナトリウムを加えて調整した $\text{pH}=11.0$ の弱アルカリ溶液で、実験前に精製窒素ガスの長時間の通気で溶存酸素が取り除かれている。

アノード酸化の前に、皮膜のないコバルトの裸の表面を得るために、 $\text{pH}=8.42$ のホウ酸ホウ砂溶液中で定電流還元 ($i_0=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を施した。この還元面を出発面とし、 $\text{pH}=11.0$ の弱アルカリホウ砂溶液中で、定電流酸化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おの測定した。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 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であり、電位は飽和カロメル電極照合で測定し、標準水素電極照合に直した。溶出コバルト 2 価イオンはニトロソ R 塩法⁶⁾で比色定量した。

3. 結果および考察

3.1 アノード定電流酸化

Fig. 1 は、コバルトの裸の表面から出発し、 $\text{pH}=11.0$ の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電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約 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。図には、四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、他の三つの停滞は皮膜生成や相転移に対応する。この定電流アノード酸化曲線は模式的に Fig. 2 に示した曲線で代表されるが、各停滞電位および、それに対応する電気量を Fig. 1 の測定曲線から求めた結果を以下に報告する。

Fig. 1. Change in potential as a function of charge passed during galvanostatic oxidation of cobalt at various current densities in sodium borate solution at $\text{pH}=11.0$.

コバルトを定電流酸化すると、電位の初期の立ち上がりの後、電位停滞 (E_1) を示す。この停滞の電位は、Fig. 3 に示すように、電流密度 i_a に大きく依存し、電流密度が大きいほど高い電位となり、 $i_a^{1/3}$ と停滞電位との間には、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、 $E_1 = -0.455 \pm 0.10 \text{ V}$ の値になる。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二つである。

$$E_{\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2} = -0.53 \pm 0.03 \quad (1)$$

$$E_{\text{CoO}/\text{CoO}} = -0.505 \pm 0.04 \quad (2)$$

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

Fig. 2. Schematic representation for change in potential during galvanostatic oxidation of cobalt in sodium borate solution of $\text{pH}=11.0$.

Fig. 3. Plateau potential as a function of current density during galvanostatic oxidation of cobalt in sodium borate solution at $\text{pH}=11.0$.

い部分) と, E_1 の停滯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, 前報⁵⁾で述べた活性態域皮膜と一次不動態皮膜に対応するが, 両者はカソード還元挙動などより, 区別することがむずかしい。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, 最初に E_1 の電位で $\text{Co}(\text{OH})_2$ が生成し, その後に 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機構が推定できる。このことより, Fig. 2 に示すように E_2 まで電気量 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 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, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流では $1.1 \text{ mC}/\text{cm}^2$ となり, それ以上小さくならない。この $1.1 \text{ mC}/\text{cm}^2$ は, Heusler³⁾ が報告しているコバルトの不動態化に必要な吸着水酸イオン量に対応すると思われる。 CoO に対応する皮膜電気量, 約 $2.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ は, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜が存在しないと考えられる中性溶液中の一次不動態皮膜電気量にほぼ等しい値である。

コバルト上に生成した CoO と $\text{Co}(\text{OH})_2$ からなる皮膜をさらに酸化すると, E_2 および E_3 で二つの停滯を示す。Fig. 5 は Fig. 2 のようにして求めた電気量を, 各停滯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 の停滯の電位以下で起こ

Fig. 4. Amount of charge for $\text{Co}(\text{OH})_2$ and CoO in the oxide film formed on cobalt before the potential reaches plateau E_2 ; $Q_{\text{Co}(\text{OH})_2}$ and Q_{CoO} were estimated at Q_1' and $Q_1 - Q_1'$ in Fig. 2.

ると仮定して電気量を補正した*。 E_2 の停滯で使われる電気量は, $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下で,

$$\frac{Q_2 - Q_d}{Q_1 - Q_d} = 1.333 \pm 0.007 \quad (3)$$

となる。この値は, 次の反応に対応する。

つまり, E_2 の電位停滯では, 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 らによれば, (4) の反応に対する平衡電位は次のとおりであり,

$$E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.01 \pm 0.15 \text{ V} \quad (5)$$

$$E_{\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.09 \pm 0.13 \text{ V} \quad (6)$$

また, 著者らの前報⁵⁾での推定では次の値である。

$$E_{\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.11 \pm 0.03 \text{ V} \quad (7)$$

本実験の結果は, Fig. 3 で示すように 0.42 V であり, この平衡電位と停滯電位の大きな差は, 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。

$$\frac{Q_4 - Q_d}{Q_3 - Q_d} = 1.088 \pm 0.002 \quad (8)$$

ここで, Co_3O_4 から $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ への相変化を仮定すると, 理論的には次のようになる。

Fig. 5. Ratio of the final film charge to the initial one for plateau E_2 and E_3 . Q_d is the amount of charge equivalent to cobalt dissolution during oxidation, the dissolution being assumed to occur at potentials more negative than E_2 .

* 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 V までの電位領域では, コバルトの溶出量は感知できない。

$$\frac{Q_{\text{Co}_2\text{O}_3}}{Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}} = 1.125 \quad (10)$$

この停滞での反応では、 Co_3O_4 の皮膜がすべて Co_2O_3 になるのではなく、 Co_3O_4 と $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の二つの酸化物の混合体の形で反応が終了する。電気量の比より、生成する皮膜の平均的組成は $\text{Co}_2\text{O}_{2.9}$ と推定される。従来、 Co_2O_3 はコバルト酸化物の安定相でなく、したがってコバルト金属と直接、接触するとは考えられない。また、コバルトの3価の無水の酸化物は報告されておらず、含水酸化物でのみ安定であることが知られているので、実際の皮膜は、 $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の形になることが予想される。

停滞電位 E_3 は、Fig. 3 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。(9) の反応に対する平衡電位は、 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ のかわりに CoOOH の場合、 $E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}} = 0.51 \pm 0.05 \text{ V}$ が報告されており、この値は E_3 の値に近いものである。

3.2 アノード定電位酸化

Fig. 6 に $\text{pH}=11.0$ の溶液中、種々の電位で定電位酸化1時間後の電流値および皮膜生成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 $0.04 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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、活性態に対応する溶解量の増大は認められず、活性態に対応する領域でも厚い皮膜が存在する。前報の中性溶液中の結果より、 $+0.22 \text{ V}$ を境にして、低い電位領域には一次不働態、高い領域には二次不働態が存在する。また、溶解量測定の結果、酸素発生域の 1.1 V 以上の電位域では、溶解量の増加があり、二次不働態皮膜の過不働態溶解が起こる。

中性溶液中での一次不働態皮膜が、 $2 \sim 2.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ の皮膜電気量であるのに対して、 $\text{pH}=11.0$ の溶液中では、Fig. 6 に示すように、 $4 \sim 5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ と厚くなる。こ

Fig. 6. Anodic current i_a and film charge Q_f of anodic oxide measured after 1 hr potentiostatic oxidation in sodium borate solution at $\text{pH}=11.0$.

で皮膜の厚くなる原因は、前節で指摘した、過電圧がほとんどかからない皮膜 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の生成によると考えられる。この $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜は、中性溶液中では溶解するため、存在しないのであろう。

3.3 アノード酸化皮膜の還元挙動

Fig. 7 は、アノード定電流酸化 (a) を途中で止め、溶液交換後、カソード定電流還元したときの皮膜のカソード還元電位曲線 (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 と $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の両者が存在する場合、D はさらに酸化した場合である。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 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 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

Fig. 7. Change in potential as a function of charge passed during galvanostatic oxidation (Fig. (a)) at $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in sodium borate solution of $\text{pH}=11.0$ and galvanostatic reduction (Fig. (b)) at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in boric acid-sodium borate solution of $\text{pH}=8.42$. Cathodic potential decay curves A, B, C, and D represent the reduction of anodic oxide films formed by A, B, C, and D in Fig. (a), respectively.

Fig. 8. Cathodic potential decay of the anodic oxide film during galvanostatic reduction at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in boric acid-sodium borate solution of $\text{pH}=8.42$. The anodic oxide films were formed by potentiostatic oxidation at various potentials E_a in sodium borate solution of $\text{pH}=11.0$.

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ないことを暗示している。

Fig. 8 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 ($i_0=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) したときの電位変化の初期部分である。Fig. 7 の還元曲線と比較すると、一次不働態皮膜の還元曲線は A に、二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 1.1 V 以上の過不働態溶解域の皮膜は D と同じ電位変化である。

この結果は、一次不働態皮膜が 2 価の酸化物あるいは水酸化物よりなり、また中性溶液中で溶解速度の急激な減少をもたらす二次不働態皮膜が主にスピネル型酸化物からなるという以前の報告⁵⁾をうらづけるものである。さらに、二次不働態皮膜は、 0.57 V 以上の電位領域で、スピネル型酸化物 Co_3O_4 の外側に 3 価の含水酸化物 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の生成の可能性があることを指摘しておこう。

3.4 定電位アノード前処理によるアノード定電流曲線の変化

定電流酸化により、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 皮膜が Co_3O_4 へ 0.42 V で変化を起こすのに対し、定電位酸化では、 0.22 V で二次不働態化する。二次不働態化は Co_3O_4 の生成のためと考えられるので、 0.22 V から 0.42 V の範囲で定電位酸化した皮膜には、 Co_3O_4 と $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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ときの電位変化に影響をおよぼすであろう。

Fig. 9 は、上に述べた範囲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 ($i_a=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) に切り換えたときの電位変化を皮膜生成電流量に

Fig. 9. Change in potential during galvanostatic oxidation at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following 1 hr potentiostatic oxidation at various potentials in sodium borate solution of $\text{pH}=11.0$ as a function of charge passed.

Fig. 10. Ratio of the final film charge to the initial film charge for plateaus E_2 and E_3 as a function of the preceding oxidation potential. Q_d is the charge equivalent to cobalt dissolution which is assumed to occur during preceding potentiostatic oxidation.

対してプロットしたものである。ここで、溶解は最初のだ定電位酸化時のみ起こると仮定して電流量を補正した。なお、溶解量はすべて約 $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。前処理電位が高くなるほど、 E_2 で起こる電位停滞が小さくなり、 $+0.40 \text{ V}$ 以上の一定電位で酸化した場合には二つの電位停滞が認められない。

Fig. 9 の結果より、Fig. 2 と同じようにして停滞電流量を求め、おのおの電流量を比較することができる。Fig. 10 は、 E_2 、 E_3 の二つの停滞時の電流量の比を前処理電位に対してプロットしたものである。 $+0.15 \text{ V}$ 以下の一次不働態域で生成させた皮膜では、 $(Q_2-Q_d)/(Q_1-Q_d)$ が 1.33 となるが、 0.2 V 以上の高い電位で生成した皮膜では、 1.33 より小さくなる。このことは、一次不働態域の電位で生成した皮膜は $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ との両者が存在する。

ここで、 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 に変化するので、Fig. 9 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。

$$Q_{\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = (Q_2 - Q_1) \times \frac{2}{(8/3) - 2} = 3(Q_2 - Q_1) \quad (11)$$

また、定電位酸化時の皮膜内の Co_3O_4 の電気量は

$$Q_{\text{Co}_3\text{O}_4} = Q_f - Q_{\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

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. 11 には、一次不働態域より二次不働態域へかけての電位領域での皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の電気を酸化電位に対して示してある。この結果は、遷移領域では、皮膜の組成が不連続に変化したり、二つの皮膜成分の中間的な価数を持つ酸化物が存在するのではなく、皮膜内の二つの酸化物の割合が電位とともに連続的に変化して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 0.32 V の電位を選んで、定電位酸化時間によって、その後のアノード定電流酸化の電位変化がどのようになるかを調べた。Fig. 12 にその結果を示す。酸化時間が長いほど、 E_2 の電位停滞ははっきりし、また停滞の始まる電位がより高くなる。これは、酸化時間とともに $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の熟成が起き、 Co_3O_4 への相転移がより大きな過電圧を必要とするためであろう。

Fig. 11. Film composition of anodic oxide formed on cobalt by 1 hr potentiostatic oxidation in sodium 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.

Fig. 12 の E_2 での電位停滞の電気量の比より、前と同様、式 (11), (12) にしたがって、定電位酸化時の皮膜内の $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の生成電気量の推定ができる。Fig. 13 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、時間とともに Co_3O_4 に変化してゆくが、その速度は非常に小さいものであることがわかる。 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から Co_3O_4 へ

Fig. 12. Change in potential during galvanostatic oxidation at $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ following potentiostatic oxidation at 0.32 V in sodium borate solution of pH=11.0 for various oxidation times as a function of charge passed.

Fig. 13. Change of the anodic current density and the film composition during potentiostatic oxidation at 0.32 V in sodium borate solution of pH=11.0 as a function of oxidation time; Q_f , $Q_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ and Q_{CoO} are those shown in Fig. 11.

の変化の速度は電位の関数であり、電位が高くなるほど、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 の皮膜生成電気量の増加とともに、減少してゆき、二次不動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ていることがわかる。

4. 結 論

pH=11.0 の弱アルカリホウ砂溶液中で生成するコバルトの表面不動態皮膜をクロメトリーとポテンショメトリーを用いて調べた結果、次の結論が得られた。

(1) 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 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が生成し、さらに酸化すると $\text{Co}(\text{OH})_2$ 皮膜と金属コバルトの間で CoO 層が成長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、第 3 の停滞で $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ に変化するが、この変化は完全には終了せず、皮膜内には Co_3O_4 と $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の両者が存在する。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 0.57 V (she) は電流密度に依存せず、 Co_3O_4 と $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の平衡電位に等しいと考えられる。

(2) 定電位アノード酸化において、低電位領域で生成する一次不動態皮膜 (0.22 V 以下) は、金属側に CoO 、

溶液側に $\text{Co}(\text{OH})_2$ の構造であり、高電位領域で生成する二次不動態皮膜 (0.22 V ~ 1.1 V) は、おもにスピネル型酸化物 Co_3O_4 よりなる。酸素発生領域の 1.1 V 以上の過不動態溶解域では、 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 からなる皮膜が存在する。

(3) 一次不動態域と二次不動態域の間にある遷移域 (0.22 V ~ 0.45 V) では、 $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の二つの酸化物が混在し、アノード酸化電位の上昇とともに皮膜内の Co_3O_4 の割合が増加する。

(4) $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と Co_3O_4 の両相が生成する電位では、アノード酸化初期に $\text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成し、この後、時間とともに Co_3O_4 に変化してゆき、皮膜の Co_3O_4 量が増大する。

(Received February 24, 1975)

文 献

- 1) H. Göhr: *Electrochim. Acta*, **11**, 533 (1970).
- 2) S. E. S. El-Wakkad & A. Hickling: *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 820 (1950).
- 3) K. Heusler: *Corr. Sci.*, **6**, 183 (1965).
- 4) K. H. Gayer & A. B. Garret: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3971 (1950).
- 5) 大塚俊明, 佐藤教男: 日本金属学会誌, **39**, 60 (1975).
- 6) Sandel: "Colorimetric Determination of Traces of Metals," 3rd Ed., p. 409, Intersci. Pub. (1959).