金 属 酸 化 物 の 溶 解 反 応

瀬 尾 真 浩, 佐 藤 教 男

北海道大学工学部*

Dissolution of Metal Oxide

Masahiro Seo and Norio Sato

*Electrochemistry, Laboratory Faculty of Engineering,
Hokkaido University**

The dissolution reaction of metal oxide is directly related to the corrosion of metals, the hydrometallurgy and the acid-pickling of metallic materials. There has been a number of the studies on the dissolution reaction of metal oxide under a variety of environment. This article reviews the dissolution theories of ionic crystals proposed independently by Engell and Vermilyea and their application and limitation to the dissolution of metal oxide. Furthermore, discussion is given to the factors which control the dissolution rate such as the potential distribution at the oxide-solution interface, the semiconducting properties of oxide and the redox system in the solution.

1. はじめに

金属酸化物の溶解反応は金属の腐食反応と密接な関係にあり、種々の環境下で金属酸化物の溶解反応を調べることは、金属の腐食、防食の立場からきわめて重要である。また、金属酸化物は各種電池の活物質として広く用いられており、酸化物電極の溶解による活性の劣化や寿命が重要な問題となっている。金属の防食の立場からは、金属表面上の腐食生成物である金属酸化物の溶解反応を、いかに抑制するかが重要な課題であるが、金属の湿式製錬や金属材料の酸洗処理の立場からは、金属酸化物を、いかに速やかに溶解させるかが問題である。

金属酸化物の溶解反応については、Diggle¹⁾の広範囲にわたる総説があるが、本稿では、Engell²⁾やVermilyea³⁾によるイオン結晶の溶解理論や溶解速度に及ぼす溶液中のプロトンおよびアニオンの効果、さらに金属酸化物の半導体的性質と溶解反応について解説し、金属酸化物の溶解反応を制御する因子について考察をおこなった。

2. イオン結晶の溶解理論

2.1 Engellの理論^{*1}

典型的なイオン結晶である食塩の水溶液中への溶解反応は、表面反応が非常に速く、溶出イオンの溶液中への拡散過程が律速となる。しかし、C. Wagner⁵⁾は金属

酸化物の溶解反応では、表面反応が律速過程（溶解反応は直線則に従う）となることを指摘した。Pryor と Evans⁶⁾は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の溶解反応の実験から、溶解反応速度が酸化物電極の電位に依存することを見出した。彼らは、溶解反応速度の電位依存性を、電位の変化により酸化物の表面構造や組成が変化し、それが溶解速度に影響を及ぼすと考えた。Engell²⁾は表面反応が律速となる場合について、イオン結晶の溶解反応に関する統一的な理論を提出し、この理論を各種の鉄酸化物 (FeO , Fe_3O_4) や他の金属酸化物 (CdO , CuO) の酸溶解反応^{2,7)}に適用し、溶解機構について考察をおこなった。

Engell のイオン結晶溶解理論²⁾によれば、表面反応律速の場合の溶解反応は、(1a) 式および (1b) 式で示されるように、イオン結晶を構成するカチオン、 M^{z+} およびアニオン、 X^{z-} が固相から溶液相へ移行する2つの反応過程からなると考えられる。

ここで、lは固相、aqは溶液相を意味する。この両反応過程は相境界での電荷移行を伴うから、その速度は結晶と溶液界面で発生する電位差に依存する。両反応過程がお互いに独立であり、結晶の電極電位 ϕ^{*2} に依存する

* 千060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita 13-Jo, Nishi 8-Chome, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

*1 Engell のイオン結晶溶解理論については、永山らの詳しい解説⁴⁾がある。

*2 ここで、電極電位 ϕ は溶液の電位を基準とした電極の電位であり、その絶対値は実測不可能である。実際に、照合電極を用いて測定される電極電位は、 ϕ の相対値である。

と考えると、両反応過程の速度、 $I_{M^{z+}}$ および $I_{X^{z-}}$ は、それぞれ (2a) 式および (2b) 式で表現することができる。

$$I_{M^{z+}} = \vec{k}_{M^{z+}} n_{M^{z+}} \exp\left(\frac{\alpha_+ z_+ F \phi}{RT}\right) - \vec{k}_{M^{z+}} C_{M^{z+}} \exp\left\{\frac{-(1-\alpha_+) z_+ F \phi}{RT}\right\} \quad (2a)$$

$$I_{X^{z-}} = \vec{k}_{X^{z-}} n_{X^{z-}} \exp\left(\frac{\alpha_- z_- F \phi}{RT}\right) - \vec{k}_{X^{z-}} C_{X^{z-}} \exp\left\{\frac{-(1-\alpha_-) z_- F \phi}{RT}\right\} \quad (2b)$$

ここで、 $\vec{k}_{M^{z+}}$ および $\vec{k}_{X^{z-}}$ は $\phi=0$ の場合のカチオンおよびアニオンの固相から溶液相への移行速度定数、 $\vec{k}_{M^{z+}}$ および $\vec{k}_{X^{z-}}$ は $\phi=0$ の場合のカチオンおよびアニオンの溶液相から固相への移行速度定数、 $n_{M^{z+}}$ および $n_{X^{z-}}$ はカチオンおよびアニオンの結晶表面濃度、 $C_{M^{z+}}$ および $C_{X^{z-}}$ は溶液中のカチオンおよびアニオンの濃度、 α_+ および α_- はカチオンおよびアニオンの透過係数、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。溶解中の結晶の電極電位が (1a) 式および (1b) 式で示される反応の平衡電位よりも十分に離れていれば、(2a) 式および (2b) 式の第 2 項は無視することができる。カチオンおよびアニオンの表面濃度、 $n_{M^{z+}}$ および $n_{X^{z-}}$ は熱力学の法則より化学ポテンシャルの関数としてあらわされる。

$$\left. \begin{aligned} n_{M^{z+}} &= n_{M^{z+}}^0 \exp\left(\frac{\mu_{M^{z+}} - \mu_{M^{z+}}^0}{RT}\right) \\ n_{X^{z-}} &= n_{X^{z-}}^0 \exp\left(\frac{\mu_{X^{z-}} - \mu_{X^{z-}}^0}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで、 $\mu_{M^{z+}}$ および $\mu_{X^{z-}}$ はカチオンおよびアニオンの化学ポテンシャルであり、 $\mu_{M^{z+}}^0$ および $\mu_{X^{z-}}^0$ は $n_{M^{z+}} = n_{M^{z+}}^0$ および $n_{X^{z-}} = n_{X^{z-}}^0$ のとき、すなわち、化学量論組成のイオン結晶におけるカチオンおよびアニオンの化学ポテンシャルである。さらに

$$\left. \begin{aligned} k_{M^{z+}} &= \vec{k}_{M^{z+}} \exp\left(-\frac{\mu_{M^{z+}}^0}{RT}\right) \\ k_{X^{z-}} &= \vec{k}_{X^{z-}} \exp\left(-\frac{\mu_{X^{z-}}^0}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

とおき、(3) 式および (4) 式を (2a) 式および (2b) 式に代入し、(2a) 式および (2b) 式の第 2 項を無視すれば、カチオンおよびアニオンの移行反応速度は次式であらわすことができる。

$$I_{M^{z+}} = k_{M^{z+}} n_{M^{z+}}^0 \exp\left(\frac{\alpha_+ z_+ F \phi + \mu_{M^{z+}}}{RT}\right) \quad (5a)$$

$$I_{X^{z-}} = k_{X^{z-}} n_{X^{z-}}^0 \exp\left(\frac{\alpha_- z_- F \phi + \mu_{X^{z-}}}{RT}\right) \quad (5b)$$

結晶の表面組成が、化学量論組成からあまり著しくずれない場合には、熱力学の法則より

$$\mu_{M^{z+}} + \mu_{X^{z-}} = \mu_{MX} \quad (6)$$

ここで μ_{MX} はイオン結晶、 MX の化学ポテンシャルであり、結晶の電極電位に依存せず一定である。結晶が定常的に溶解している場合には、カチオンの移行速度とアニオンの移行速度とは等しくなるので、(5a) 式と (5b) 式を等しいとおき (6) 式の関係を代入し整理すると、定常溶解速度式として (7) 式が得られる。

$$I = I_{M^{z+}} = I_{X^{z-}} = \sqrt{k_{M^{z+}} k_{X^{z-}}} \sqrt{n_{M^{z+}}^0 n_{X^{z-}}^0} \times \exp\left\{\frac{\mu_{MX}}{2RT}\right\} \times \exp\left\{\frac{(\alpha_+ z_+ + \alpha_- z_-) F \phi}{RT}\right\} \quad (7)$$

(7) 式は、定常溶解速度と結晶の電極電位との間に Tafel の関係 ($\eta = a + b \log i$, η : 過電圧) が成立することを意味し、 $(\alpha_+ z_+ + \alpha_- z_-)$ の値の正負により定常溶解速度が電位の上昇にともない増加したり減少したりすることがわかる。(7) 式の両辺の対数を取り、 ϕ で微分すると b の値が得られる。

$$b = \frac{d\phi}{d \log I} = \frac{2.303 RT}{(\alpha_+ z_+ + \alpha_- z_-) F} \quad (8)$$

Engell は、彼の理論を実証するため、金属酸化物の溶融電極を調製し、溶解速度と電極電位との関係を調べた。Fig. 1 および Fig. 2 は、1N 硫酸中における鉄酸化物電極、 FeO および Fe_3O_4 の溶解速度^{*8}の対数と電位の関係である。 FeO の場合には $b = -0.080$ V の傾きをもつ直線となるが、 Fe_3O_4 の場合は 200 mV (SHE) 付近を境として折れ曲る 2 本の直線となり、200 mV 以上では直線の傾きは $b = -0.091$ V、以下では $b = +0.166$ V である。Engell の理論に従えば、(8) 式より b の値の正負は $(\alpha_+ z_+ + \alpha_- z_-)$ の値に依存する。 FeO および Fe_3O_4 の溶解反応に Fe^{2+} と O^{2-} が関与するとすれば、 $z_+ =$

Fig. 1. Relation²⁾ between dissolution rate of FeO and applied potential in 1N- H_2SO_4 at 25°C.

*8 溶解速度は、溶出した Fe^{2+} に着目し、Faraday の法則を用いて電流に換算されている。

Fig. 2. Relation²⁾ between dissolution rate of Fe_3O_4 and applied potential in 1 N- H_2SO_4 at 75°C.

Fig. 3. Relation⁷⁾ between dissolution rate of CdO and applied potential in 1 N- H_2SO_4 at 25°C.

+2, $z_- = -2$ であるから FeO では $(\alpha_+ - \alpha_-) = -0.32$, Fe_3O_4 では 200 mV 以上で $(\alpha_+ - \alpha_-) = -0.28$, 200 mV 以下で $(\alpha_+ - \alpha_-) = 0.156$ となる。 α_+ および α_- の値は 0.7 から 0.3 の範囲にあると考えられるので、鉄酸化物の溶解反応の結果は Engell の理論を実証するようになるが、 Fe_3O_4 の場合に直線が折れ曲る原因については明白な解釈を与えることはできなかった。また CdO の溶解反応の結果⁷⁾は Fig. 3 に示すように、Tafel の関係満足していない。

Vermilyea⁸⁾ は結晶-溶液界面のカチオンおよびアニオンの移行過程が、Helmholtz 層の電位差で制限されることを指摘した。Fig. 4 は結晶-溶液間の電位分布図である。結晶の電極電位 ϕ は空間電荷層の電位差 $\phi_{s.c.}$ と Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}$ および拡散層の電位差 $\phi_{D.L.}$ の和に等しい。溶液の電解質濃度が高い場合には、拡散層の電位差 $\phi_{D.L.}$ は無視でき、 $\phi = \phi_{s.c.} + \phi_{H.L.}$ となる。Engell の理論で吟味すべき点の一つは、空間電荷層の電位差を考慮せず、結晶の電極電位 ϕ が直接、Helmholtz

Fig. 4. Potential distribution at oxide-solution interface.

層の電位差 $\phi_{H.L.}$ に対応するとして取り扱っている点である。

2.2 Vermilyea の理論

Vermilyea⁸⁾ は Helmholtz 層の電位差が結晶の溶解反応を制御していると考え、溶解反応速度式を導いた。Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}$ は、(2a) 式および (2b) 式の ϕ を $\phi_{H.L.}$ におきかえ、第 2 項を無視して $I_{M^{z+}} = I_{X^{z-}}$ より

$$\phi_{H.L.} = \frac{RT}{F(\alpha_- z_- - \alpha_+ z_+)} \ln \frac{\vec{k}_M^{z+} n_M^{z+}}{\vec{k}_X^{z-} n_X^{z-}} \quad (9)$$

(9) 式を (2a) 式かあるいは (2b) 式に代入すれば、溶解速度 I は

$$I = I_{M^{z+}} = I_{X^{z-}} = n_X^{z-} \vec{k}_X^{z-} - \left(\frac{n_M^{z+} \vec{k}_M^{z+}}{n_X^{z-} \vec{k}_X^{z-}} \right)^{\frac{\alpha_- z_-}{\alpha_- z_- - \alpha_+ z_+}} \quad (10)$$

Engell²⁾ は、結晶の表面組成が化学量論組成に近く、結晶の化学ポテンシャルが電位に依存しないとして理論を導いた。しかし、Vermilyea⁸⁾ は Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}$ の変化にともない溶解中の結晶表面の組成が急激に変化することを示唆した。表面組成が化学量論組成からずれる場合には、Engell の仮定は成立しない。Vermilyea⁸⁾ は表面組成が化学量論組成からずれる場合にも取り扱えるように、(6) 式⁴⁾の代りに次式を仮定した。

$$n_M^{z+} + n_X^{z-} = 2n^\circ \quad (11)$$

ここで n° は、結晶の表面組成が化学量論組成 MX に等しいとき (すなわち、 $n_M^{z+} = n_X^{z-} = n^\circ$) のカチオンあるいはアニオンの表面濃度である。(11) 式を (9) 式に代入し、 n_X^{z-} を n° と $\phi_{H.L.}$ の関数として整理すると、

⁴⁾ (6) 式は $n_M^{z+} \times n_X^{z-} = \text{一定}$ を意味する。

$$n_{X^{z-}} = \frac{2n^0}{1 + \frac{\vec{k}_{X^{z-}}}{\vec{k}_{M^{z+}}} \exp \left\{ \frac{(\alpha_{-}z_{-} - \alpha_{+}z_{+})F\phi_{H.L.}}{RT} \right\}} \quad (12)$$

結晶表面の組成が化学量論組成に等しいときの Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}^0$ は, (9) 式より $n_{M^{z+}} = n_{X^{z-}}$ とおけば,

$$\phi_{H.L.}^0 = \frac{RT}{F(\alpha_{-}z_{-} - \alpha_{+}z_{+})} \ln \frac{\vec{k}_{M^{z+}}}{\vec{k}_{X^{z-}}} \quad (13)$$

Helmholtz 層の過電圧 η を $\eta = \phi_{H.L.} - \phi_{H.L.}^0$ と定義すれば, (12) 式と (13) 式より,

$$n_{X^{z-}} = \frac{2n^0}{1 + \exp \left\{ \frac{(\alpha_{-}z_{-} - \alpha_{+}z_{+})F\eta}{RT} \right\}} \quad (14)$$

(14) 式を (26) 式に代入し, (26) 式の第 2 項を無視すれば, 溶解速度 I は

$$I = \frac{2\vec{k}_{X^{z-}}n^0}{1 + \exp \left\{ \frac{(\alpha_{-}z_{-} - \alpha_{+}z_{+})F\eta}{RT} \right\}} \times \exp \left(\frac{\alpha_{-}z_{-}F\phi_{H.L.}^0}{RT} \right) \quad (15)$$

表面組成が化学量論組成であるときの溶解速度 I^0 は,

$$I^0 = \vec{k}_{X^{z-}}n^0 \exp \left(\frac{\alpha_{-}z_{-}F\phi_{H.L.}^0}{RT} \right) \quad (16)$$

(15) 式と (16) 式の関係より, 最終的に溶解速度 I が η と I^0 の関数として導かれる。

$$I = \frac{2I^0}{\exp \left(-\frac{\alpha_{-}z_{-}F\eta}{RT} \right) + \exp \left(-\frac{\alpha_{+}z_{+}F\eta}{RT} \right)} \quad (17)$$

過電圧 η が非常に小さい領域 (すなわち, 表面組成が化学量論組成に近い) では, 溶解速度 I は

$$I = \frac{2I^0}{2 - \frac{F\eta}{RT}(\alpha_{+}z_{+} + \alpha_{-}z_{-})} \quad (18)$$

(18) 式は $(\alpha_{+}z_{+} + \alpha_{-}z_{-})$ の値の正負により, 溶解速度 I が η の増加にともない増加あるいは減少することを示している。したがって η が非常に小さい場合にのみ, Vermilyea の結論と Engell の結論は定性的に一致する。しかし, η が大きい場合には, 次に述べるように, 溶解速度の η 依存性は $(\alpha_{+}z_{+} + \alpha_{-}z_{-})$ の値の正負に無関係である。 $\eta \gg 0$ (Helmholtz 層の過電圧がアノード方向に大きい) の場合には, (17) 式の分母の第 2 項は無視でき, 溶解速度 I は

$$I = 2I^0 \exp \left(\frac{\alpha_{-}z_{-}F\eta}{RT} \right) \quad (19)$$

一方, $\eta \ll 0$ (Helmholtz 層の過電圧がカソード方向に大きい) の場合には, (17) 式の分母の第 1 項が無視で

Fig. 5. Schematic polarization curve of oxide-dissolution.

き, 溶解速度 I は

$$I = 2I^0 \exp \left(\frac{\alpha_{+}z_{+}F\eta}{RT} \right) \quad (20)$$

(19) 式および (20) 式の関係を図に描くと, Fig. 5 となる。 $\eta \gg 0$ では Tafel 線の傾きは $b = 2.303 RT / \alpha_{-}z_{-}F$ となり, $\eta \ll 0$ では $b = 2.303 RT / \alpha_{+}z_{+}F$ となる。このことは, 溶解反応の律速過程が $\eta \gg 0$ ではアニオンの移行過程であり, $\eta \ll 0$ ではカチオンの移行過程であることを示している。また, Fig. 5 は $\eta = 0$ 付近で分極曲線の勾配が $(\alpha_{+}z_{+} + \alpha_{-}z_{-})$ の符号の正負により逆転することを示している。 Fe_3O_4 の溶解反応に関する結果 (Fig. 2) と Fig. 5 の傾向は, まったくよく一致している。

Vermilyea の理論によれば, 1 N 硫酸中では Fe_3O_4 のが 200 mV 付近で Fe_3O_4 の表面組成が化学量論組成に電位近づくことが予想される。

3. 溶解速度に及ぼすプロトンおよびアニオンの効果

3.1 プロトンの効果

一般に, 結晶構成イオンと錯体を作りやすい物質 (錯化剤) が溶液に含まれていると, 結晶の溶解速度が大幅に増加することが知られている。これは, 溶出イオンが錯体を形成することによって溶出イオンの移行過程の活性化エネルギーが下るためであると考えられる。金属酸化物の酸溶解反応の場合には, 溶液中のプロトンが酸化物の酸素イオンや水酸イオンと反応し, 水が生成する。その際, プロトンは錯化剤の役目をするとみなすことができる。水の生成反応としては, 次の諸過程が予想される。

(21a) 式と (21b) 式および (22a) 式と (22b) 式の過程は、酸素イオンがプロトン 1 個と反応して水酸イオンとなり、さらに水酸イオンがプロトン 1 個と反応して水になる過程である。ただし、(21a) 式および (21b) 式で示される過程では、(21a) 式の過程は平衡であり、(21b) 式の過程が律速である。したがって Helmholtz 層の電位差で制限されるのは (21b) 式の過程である。この場合、酸化物表面の OH_1^- の被覆率が 1 に近いときには、金属酸化物の表面は水酸化物層でおおわれ、水酸化物の溶解反応とみなすことができる。一方、(22a) 式および (22b) 式で示される過程では、(22a) 式の過程が律速であり、(22b) 式の過程は平衡となり、Helmholtz 層の電位差で制御されるのは (22a) 式の過程である。(23) 式の過程は、酸素イオンに 2 個のプロトンが反応して水となる過程である。(21b) 式の過程が律速となり、酸化物表面の OH_1^- 被覆率が 1 に近い場合、および (22a) 式の過程が律速となる場合には、酸素イオンあるいは水酸イオンの移行速度はプロトン濃度の一次に比例する。溶液中に金属イオンと錯体を作る物質が含まれていないならば、金属イオンの移行速度 $I_{\text{M}^{z+}}$ は (2a) 式の第 2 項を無視して、

$$I_{\text{M}^{z+}} = \vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} \exp\left(\frac{\alpha_+ z_+ F \phi_{\text{H.L.}}}{RT}\right) \quad (24)$$

一方、酸素イオンあるいは水酸イオンの移行速度 $I_{\text{X}^{z-}}$ はプロトン濃度に比例するから、

$$I_{\text{X}^{z-}} = \vec{k}_{\text{X}^{z-}} n_{\text{X}^{z-}} - C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{\alpha_- z_- F \phi_{\text{H.L.}}}{RT}\right) \quad (25)$$

ここで C_{H^+} は溶液中のプロトン濃度である。 $I_{\text{M}^{z+}} = I_{\text{X}^{z-}}$ より Helmholtz 層の電位差 $\phi_{\text{H.L.}}$ は、

$$\phi_{\text{H.L.}} = \frac{RT}{F(\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)} \ln\left(\frac{n_{\text{X}^{z-}} \vec{k}_{\text{X}^{z-}} - C_{\text{H}^+}}{n_{\text{M}^{z+}} \vec{k}_{\text{M}^{z+}}}\right) \quad (26)$$

(26) 式を (24) 式に代入すれば、

$$I = \vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} \left(\frac{n_{\text{X}^{z-}} \vec{k}_{\text{X}^{z-}} - C_{\text{H}^+}}{n_{\text{M}^{z+}} \vec{k}_{\text{M}^{z+}}} \right)^{\frac{\alpha_+ z_+}{\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-}} \quad (27)$$

すなわち、(21b) 式の過程が律速となり酸化物表面の OH_1^- の被覆率が 1 に近い場合、および (22a) 式の過程が律速となる場合には、溶解速度 I は (27) 式よりプロトン濃度の $\alpha_+ z_+ / (\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)$ 次比例する。酸素イオンが (23) 式の過程により水となる場合には、酸素イオンの移行速度はプロトン濃度の 2 乗に比例するから、溶解速度はプロトン濃度の $2\alpha_+ z_+ / (\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)$ 次比例する。

Koch⁹⁾ は BeO の溶解速度が硫酸および塩酸中とともにプロトン濃度の 1/2 次比例することを報告した。酸素イオンが (23) 式の過程により水となる場合には、 $\alpha_+ = \alpha_-$ を仮定し、 $z_+ = +2$ および $z_- = -2$ とおけば、BeO の溶解速度はプロトン濃度の 1 次比例することになり実験結果と一致しない。また、(21b) 式の過程が律速であり、酸化物表面の OH_1^- の被覆率が 1 に近い場合には、 $\alpha_+ = \alpha_-$ および $z_+ = +2$, $z_- = -1$ より、BeO の溶解速度はプロトン濃度の 2/3 次比例することになり、実験結果と一致しない。しかし、(22a) 式の過程が律速となる場合には、 $\alpha_+ = \alpha_-$ および $z_+ = +2$, $z_- = -2$ より、BeO の溶解速度はプロトン濃度の 1/2 次比例することになり実験結果と一致する。したがって、BeO の酸溶解反応においては、酸素イオンは (22a) 式と (22b) 式の過程により水になるものと推定される。このようにプロトン効果を考慮した溶解速度式は $\alpha_+ = \alpha_-$ の仮定を前提とするが、溶解機構を推定するうえに有効である。鉄やクロムなどの水酸化物の酸溶解速度が、プロトン濃度のおよそ 1/2 次比例することが知られている。水酸化物では $z_- = -1$ であり、 $\alpha_+ = \alpha_-$ と仮定すれば、溶解速度がプロトン濃度の 1/2 次比例するには、金属イオンの価数 z_+ は +1 でなければならない。鉄およびクロムなどの水酸化物^{9,10)} では、金属イオンの価数は +1 ではない。しかし、この矛盾は金属イオンが単独で溶出するのではなく次節で述べるように水酸イオンや溶液中のアニオンと +1 価の錯体を形成し、その錯体が溶出することを考慮すれば解決される。

3.2 アニオンの効果

金属酸化物および水酸化物の溶解反応は、溶液中のアニオンの種類や濃度に大きく依存する。これは、金属イオンと溶液中のアニオンが錯体を作ることによる。金属イオンの移行速度 $I_{\text{M}^{z+}}$ が溶液中のアニオン濃度 C_A の ν 次比例するとすれば、

$$I_{\text{M}^{z+}} = \vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} + C_A^\nu \exp\left(\frac{\alpha_+ z_+ F \phi_{\text{H.L.}}}{RT}\right) \quad (28)$$

(25) 式 = (28) 式より、

$$\phi_{\text{H.L.}} = \frac{RT}{F(\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)} \ln\left(\frac{\vec{k}_{\text{X}^{z-}} n_{\text{X}^{z-}} - C_{\text{H}^+}}{\vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} + C_A^\nu}\right) \quad (29)$$

(29) 式を (28) 式に代入すれば、溶解速度 I は

$$I = \vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} + C_A^{-\left(\frac{\alpha_- z_- \nu}{\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-}\right)} \times \left(\frac{\vec{k}_{\text{X}^{z-}} n_{\text{X}^{z-}} - C_{\text{H}^+}}{\vec{k}_{\text{M}^{z+}} n_{\text{M}^{z+}} + C_A^\nu} \right)^{\frac{\alpha_+ z_+}{\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-}} \quad (30)$$

すなわち、溶解速度はアニオン濃度の $-(\alpha_- z_- \nu / \alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)$ 次比例する。水酸化第二鉄および水酸化クロム

Table 1. Values of l and m for hydrous metal oxides.

Hydrous metal oxides	l	m			
		ClO_4^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.50	0.02	0.72	0.35	0.30
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	0.46	~ 0	0.27	0.29	

Table 2. Estimated metal-anion complexes and values of q .

Hydrous metal oxides	ClO_4^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ $q=0$	FeCl_2^+ $q=0.72$	FeSO_4^+ $q=0.70$	$\text{Fe}(\text{OH})\text{NO}_3^+$ $q=0.60$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ $q=0$	$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^+$ $q=0.54$	CrSO_4^+ $q=0.58$	

の酸溶解反応に関する古市⁹⁾および瀬尾¹⁰⁾らの結果を、溶解速度がプロトン濃度の l 次、アニオン濃度の m 次按比例するとして整理したのが Table 1 である。 l の値は水酸化第二鉄および水酸化クロムともにおよそ 1/2 であるが、 m の値は水酸化物の種類とアニオン種により大幅に変化する。 $\alpha_+ = \alpha_-$ および $z_+ = +1^{*5}$, $z_- = -1$ より $\nu = 2m$ なる関係が成立するから、Table 1 の m の値から ν を求めることができる。しかし、 ν の値は 1 や 2 の整数の値に近くはならない。瀬尾と佐藤¹¹⁾は溶液中のアニオンが水酸化物表面に吸着し、その吸着アニオンが一部、水酸イオンを配位した金属イオンと錯体を作り、その錯体が溶出する溶解機構を提出した。水酸化物表面へのアニオンの吸着が Freundlich 型であると仮定すれば、

$$n_{\text{A}^{\gamma-}} = K_{\text{A}^{\gamma-}} C_{\text{A}^{\gamma-}}^q \quad (31)$$

ここで、 $n_{\text{A}^{\gamma-}}$ は吸着アニオンの表面濃度、 γ はアニオンの価数、 $K_{\text{A}^{\gamma-}}$ は吸着平衡定数、 q は定数であり、一般に $0 < q < 1$ の範囲にある。 n 個の水酸イオンを配位した金属イオンが p 個の吸着アニオンと錯体を作り、その錯体が溶出する過程を式であらわすと、

ここで、(32) 式の錯体形成反応が平衡にあり、(33) 式の錯体の移行反応が律速であるとすれば、錯体の移行反応速度 I_0 は、

$$I_0 = k_2 n_{\text{A}^{\gamma-}}^p \exp \left\{ \frac{\alpha_+(z_+-n-rp)F\phi_{\text{H.L.}}}{RT} \right\} \quad (34)$$

*5 前述したように、+1 価の金属-アニオン錯体が溶出すると考える。

ここで、 $\vec{k}_0 = k_2 K_1 n_{[\text{Me}(\text{OH})_n]^{(z_+-n)+}}$ である。(31) 式を (34) 式に代入すれば

$$I_0 = \vec{k}_0' C_{\text{A}^{\gamma-}}^{pq} \exp \left\{ \frac{\alpha_+(z_+-n-rp)F\phi_{\text{H.L.}}}{RT} \right\} \quad (35)$$

ここで $\vec{k}_0' = \vec{k}_0 K_{\text{A}^{\gamma-}}^p$ である。(35) 式 = (25) 式より最終的に溶解速度 I は

$$I \propto C_{\text{A}^{\gamma-}}^{pq} \left\{ \frac{-\alpha_- z_-}{\alpha_+(z_+-n-rp) - \alpha_- z_-} \right\} \times C_{\text{H}^+}^{\left\{ \frac{\alpha_+(z_+-n-rp)}{\alpha_+(z_+-n-rp) - \alpha_- z_-} \right\}} \quad (36)$$

$\alpha_+ = \alpha_-$ および $z_+ = +3$, $z_- = -1$ より、 $(3-n-rp) = 1$ および $\nu = 2m = pq$ なる関係が成立する。 n と r および p は正の整数であり、 $0 < q < 1$ であるから、上の 2 つの関係を満足する n および p の値は決定され、溶出する中間錯体の型を推定することができる。たとえば、塩素イオンを含む溶液中での水酸化第二鉄の酸溶解反応では、 $(3-n-rp) = 1$, $pq = 1.44$ であるから、 $n = 1$, $p = 2$ および $q = 0.72$ となり、溶出する中間錯体は FeCl_2^+ であると推定される。一方、硫酸イオンを含む溶液中での水酸化鉄二鉄の溶解反応では、 $(3-n-rp) = 1$, $pq = 0.70$ であるから、 $n = 0$, $p = 1$ および $q = 0.70$ となり、溶出する中間錯体は FeSO_4^+ であると推定される。このようにして推定される中間錯体の型と q の値を表にしたのが Table 2 である。

4. 金属酸化物の半導体的性質と溶解反応

4.1 半導体-溶液界面の電位分布

前に述べたように、溶液中の電解質濃度が高い場合には、拡散層の電位差 $\phi_{\text{D.L.}}$ は無視できるので、結晶の電極電位 ϕ は空間電荷層の電位差 $\phi_{\text{s.c.}}$ と Helmholtz 層の電位差 $\phi_{\text{H.L.}}$ から成ると考えられる。溶解反応を制御するのは Helmholtz 層の電位差 $\phi_{\text{H.L.}}$ であるから、結晶の電極電位のうち、どれだけの部分が Helmholtz 層

にかかるかを知ることは非常に重要である。ZnO^{12,13)}などの半導体電極では、外部から電位をかけると、それに対応して空間電荷層の電位差が変化し、Helmholtz 層の電位差は不変であるという結果が電極界面の電気容量の測定から得られている。

一方、溶液の pH を変えた場合には、空間電荷層の電位差は不変であり¹⁴⁾、Helmholtz 層の電位差が 1 pH 当たり 59 mV 当たりずつ変化する結果¹⁵⁾が flat band potential^{*6)}の pH 依存性から得られている。半導体電極の表面に表面準位^{*7)}がなく、空間電荷層のドナーおよびアクセプターが完全にイオン化している場合には、空間電荷層の電位差 $\phi_{s.c.}$ と Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}$ との間には次式の関係が成立する¹⁶⁾。

$$\phi_{H.L.} = \pm \frac{d_0 \epsilon_1}{\epsilon_0} \left(\frac{8\pi k T n_1}{\epsilon_1} \right)^{1/2} \times F(\lambda, Y) \quad (37)$$

$$F(\lambda, Y) = [\lambda(e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1}(e^Y - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})Y]^{1/2} \quad (38)$$

$$\lambda = \frac{p_0}{n_1} = \frac{n_1}{n_0}, \quad Y = \frac{e\phi_{s.c.}}{kT}$$

ここで、 d_0 は Helmholtz 層の厚さ、 ϵ_0 は Helmholtz 層の誘電率、 ϵ_1 は半導体の誘電率、 n_1 は真性半導体の電子および正孔濃度、 n_0 は半導体の電子濃度、 p_0 は半導体の正孔濃度である。 $Y > 0$ のとき (37) 式の右辺の符号は正をとり、 $Y < 0$ のときは負をとる。表面準位が存在する場合には、(37) 式にさらに表面準位による電位変化の項が入り¹⁶⁾

$$\phi_{H.L.} = \frac{4\pi e N_s d_0}{\epsilon_0 \left(1 + \exp \frac{E_F - E_t^0 + e\phi_{s.c.}}{kT} \right)} \pm \frac{d_0 \epsilon_1}{\epsilon_0} \left(\frac{8\pi k T n_1}{\epsilon_1} \right)^{1/2} \times F(\lambda, Y) \quad (39)$$

ここで N_s は表面準位の濃度、 E_t^0 は半導体に空間電荷層が存在しないときの表面準位のエネルギー、 E_F は半導体の Fermi 準位である。いま、(39) 式を使用して n 型半導体の電子濃度を $n_0 = 10^{14}/\text{cm}^3$ 、正孔濃度を $p_0 = 10^{12}/\text{cm}^3$ とし、半導体の表面準位としてドナーを考え、そのドナー濃度を $N_s = 10^{12}/\text{cm}^2$ とした場合に、空間電荷層の電位差 $\phi_{s.c.}$ に対し Helmholtz 層の電位差 $\phi_{H.L.}$ がどの程度変化するかを計算してみよう。半導体の誘電率を $\epsilon_1 = 10$ 、Helmholtz 層の誘電率を $\epsilon_0 = 10$ 、Helmholtz 層の厚さを $d_0 = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とおき、 $E_F = E_t^0$ とした場合の (39) 式の右辺の第 1 項と第 2 項を別々に計算した結果が Fig. 6 である。Fig. 6 より表面準位が存在しな

Fig. 6. Relation between $\phi_{s.c.}$ and $\phi_{H.L.}$ at semiconductor-solution interface.

い場合には、 $\phi_{H.L.}$ の変化が $\phi_{s.c.}$ の変化に比べ無視できる $\phi_{s.c.}$ の電位差領域は -0.4 V から $+0.3 \text{ V}$ の範囲にあることがわかる。表面準位が存在する場合には、表面準位による $\phi_{H.L.}$ の変化は $\phi_{s.c.} < -0.1 \text{ V}$ の電位差領域では、ほぼ 0.1 V の一定値となるが、 $\phi_{s.c.} > -0.1 \text{ V}$ では急激に減少し、 $\phi_{s.c.} > 0 \text{ V}$ では、表面準位による $\phi_{H.L.}$ の変化は $\phi_{s.c.}$ の変化に比べてほとんど無視できる。したがって $\phi_{s.c.}$ と $\phi_{H.L.}$ との関係は単純な電位の関数ではなく、とくに表面準位が存在する場合には両者の関係は非常に複雑となる。Fig. 6 にはさらに p 型半導体 ($p_0 = 10^{14}/\text{cm}^3$, $n_0 = 10^{12}/\text{cm}^3$) の場合についても計算した結果が示されている。今後、酸化物の溶解反応をさらにくわしく検討するためには、溶解中の酸化物-溶液界面の $\phi_{s.c.}$ と $\phi_{H.L.}$ との関係を何らかの手段 (たとえば電極インピーダンスの測定) を用いて定量的に実測する必要がある。

4.2 酸化物の半導体的性質と溶解反応

NiO は p 型の半導体的性質を持つことが知られている。NiO に Li をドーピングすることにより、p 型-NiO の半導体的性質を制御することができる。Yeager¹⁷⁾ らは Li をドーピングした NiO の溶解反応を詳しく検討した。NiO の溶解速度は、Li のドーピング率の増加 (正孔濃度の増加) にともない増加し、さらにアノード方向に分極するにつれて増加することがわかった。Lee と Yeager¹⁸⁾ は Li をドーピングした NiO の溶解反応の電位依存性を 1 N の硫酸中 (95°C) でくわしく調べた (Fig. 7)。溶解速度は 1.68 V (SHE) で最大値を示し、 $1.35 \text{ V} \sim 1.68 \text{ V}$ の電位領域では Tafel の傾きは $+120 \text{ mV}$ 、 1.35 V 以下では $+410 \text{ mV}$ 、 1.68 V 以上の電位領域では -120 mV とな

*6 $\phi_{s.c.} = 0$ のときの半導体の電極電位。

*7 半導体表面には、電子および正孔をトラップする準位が存在し、その準位は表面準位と呼ばれている。

Fig. 7. Relation¹⁷⁾ between dissolution rate of 0.88% lithiated NiO and applied potential in 1 N-H₂SO₄ at 95°C.

Fig. 8. The effect¹⁹⁾ of oxygen pressure on the dissolution rate of NiO in 1 M-H₂SO₄ at 80°C; specimens were heated firstly at 1,000°C for 20hr in air, then heated again under each oxygen pressure for 20 hr.

った。Vermilyea の理論に従えば、1.68 V 付近が NiO の化学量論組成に対応する。1.68 V 以下では、Ni²⁺ の移行過程が律速と考えられ、 $z_+ = +2$ および $\alpha_+ = 0.5$ とおけば Tafel の傾きは理論的に 60 mV^{*8} となる。1.35 V 以下での Tafel の傾きの実験結果と理論値との大きなずれは、Helmholtz 層にかかる過電圧が全過電圧の一部であることから説明される。電極界面の電気容量の測定¹⁸⁾ から NiO の flat band potential は 1.0 V 付近にあることがわかった。したがって、1.0 V 以上の電位では電位の上昇にともない NiO の空間電荷層は上向きに彎曲し、

*8 Lee らは $z_+ = +2$, $\alpha_+ = 0.25$ とおき、Tafel の傾きは理論的に +120 mV になると考えた。また、Ni(OH)⁺ が移行するとすれば、 $z_+ = +1$, $\alpha_+ = 0.5$ より Tafel の傾きは理論的に +120 mV となる。

Fig. 9. Relation¹⁰⁾ between time required for 50% dissolution of NiO and standard redox potential of cation or anion in 1 M-H₂SO₄ at 80°C.

その結果、界面に蓄積した正孔が Ni²⁺ と結合し、Ni³⁺ を生成することが予想される。Lee¹⁸⁾ らは NiO の正孔濃度の増加および電位の上昇にともない、NiO の溶解速度が増加する現象を Ni³⁺ の生成によるものと結論した。

新居¹⁰⁾は NiO の溶解反応が、ある誘導期間を経過後、急激に進行することを見出した。この誘導期間は、NiO を焼結する際の酸素分圧や貯蔵時間に依存する。1,000°C で焼結した NiO の誘導期間^{*9}は、焼結時の酸素分圧が高くなるにつれて減少する (Fig. 8)。焼結時の酸素分圧が高くなると NiO 中のニッケル空孔濃度が増大し、その結果、電気的中性を保つために、Ni³⁺ の濃度が増大する。したがって、Fig. 8 の結果は、Ni³⁺ が NiO の初期溶解反応を促進することを示しており、Yeager¹⁸⁾ らの結論とも一致する。新居¹⁰⁾はさらに溶液中に各種のカチオンおよびアニオンを添加し、誘導期間に及ぼす影響を調べた。カチオンを添加した場合には、溶解速度は Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ の順に、アニオンを添加した場合には、Cl⁻, Br⁻, I⁻ の順に減少する。これらのカチオンおよびアニオンが関与する酸化還元剤系の標準電位と、NiO が 50% まで溶解するに要する時間との関係をプロットすると、Fig. 9 が得られる。Fig. 9 から、酸化還元系の標準電極電位が低くなるにつれて、溶解速度が減少することがわかる。酸化還元系の標準電極電位が低くなるにつれて溶解速度が減少するのは、NiO 中の Ni³⁺ が Ni²⁺ に還元され、Ni³⁺ が減少するためであると考えら

*9 誘導期間の逆数は初期溶解速度とみなすことができる。

Fig. 10. Heterogeneous structure²⁰⁾ of oxide surface.

れる。新居は、たとえば、 Fe^{2+} を添加した場合には、 Ni^{3+} が酸化物表面に吸着した Fe^{2+} により還元され、次式の過程により溶解が進行するものと推定した。

NiO の溶解反応の誘導期間が、 10^{-5} M/l 程度のカチオンおよびアニオンを添加することにより大幅に変化することは、カチオンおよびアニオンが NiO 表面のサイトのうち最も溶解しやすいサイトに吸着することが予想される。Gallily²⁰⁾ らは、溶液中の不純物がイオン結晶表面の ledge や terrace の部分よりもエネルギー的に高い状態にある kink (結晶は kink から優先的に溶解すると考えられている) に吸着し、溶解反応を抑制することを指摘した。Fig. 10 は結晶表面の不均一構造を示している。 NiO 溶解反応が kink から優先的に進行するとすれば、 Fe^{2+} は kink に吸着し、kink にある Ni^{3+} を Ni^{2+} に還元することが予想される。ところで、なぜ Ni^{3+} が NiO の溶解反応を促進するかについては、いまのところ明白な解釈はなされていない。kink にある Ni^{3+} の移行速度が Ni^{2+} の移行速度にくらべて大きいためであると解釈されるが、 Ni^{3+} は水溶液中では強力な酸化剤が存在しない限り不安定であると考えられるので、次式で示されるように、kink にある Ni_1^{3+} が正孔を放出して、 $\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}$ となる過程を考慮しなければならない。

Valverde²¹⁾ は、各種の酸化還元系を含む溶液中で各種の金属酸化物 (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , CoO および MgFe_2O_4) の溶解実験をおこない、溶解速度と酸化還元電位との関係を調べた。Valverde が用いた各種金属酸化物のうち、 FeO , Fe_3O_4 , NiO および CoO が p 型の半導体的性質を有し、 Fe_2O_3 および MgFe_2O_4 が n 型の半導体的性質を有することは一般に知られている。

Fig. 11. Relation²¹⁾ between the dissolution rate of NiO -powder (particle diameter: 0.1–0.3 mm) and redox potential in 0.1 M-HCl at 90°C; in the case of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ system, 0.1 M- H_2SO_4 was used.

Fig. 12. Relation²¹⁾ between the dissolution rate of Fe_{1-x}O -powder (particle diameter: 0.09–0.4 mm) and redox potential in 0.1 M-HCl at 50°C; in the case of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ system, 0.1 M H_2SO_4 was used.

Valverde の実験結果によると、 NiO の溶解速度は酸化還元系の電位が上昇するにつれて増加し、新居の結果と一致するが、 NiO を除く他の酸化物では溶解速度は酸化還元系の電位が上昇するにつれて逆に減少する (Fig. 11, Fig. 12)。したがって、これらの結果は、酸化還元系の電位の上昇にともなう溶解速度の増減は、酸化物の半導体的性質 (n 型か p 型か) に無関係であることを示している。Vermilyea の理論に従い、 NiO の溶解電位

Fig. 13. Relation²¹⁾ between the dissolution rate of $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ -powder (particle diameter: 0.1–0.3 mm) and the nonstoichiometry, δ in 0.1 M-HCl containing $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$ system at 50°C.

が NiO の化学量論表面組成に対応する電位よりも低い電位領域 (カソード側) にあり, 他の酸化物の溶解電位が酸化物の化学量論表面組成に対応する電位よりも高い電位領域 (アノード側) にあれば, これらの結果を説明することができる。すなわち, NiO の溶解反応は金属イオンの移行過程が律速となるから, Fig. 5 より電位の上昇にともない溶解速度は増加する。一方, 他の酸化物の溶解反応は酸素イオンの移行過程が律速となるから, Fig. 5 より電位の上昇にともない溶解速度は減少する。しかし, NiO を除く他の酸化物の溶解反応がすべて酸素イオンの移行過程律速とは考えにくい。Valverde はさらに $\text{V}^{3+}/\text{VO}^{2+}$ を含む 0.1 M 塩酸中で FeO の非化学量論組成と溶解速度との関係を調べた。非化学量論組成を有する FeO は一般に $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ であらわされ, δ の値は酸素分圧や水蒸気と水素の分圧比に依存し, 1,000°C では δ は $0.05 \leq \delta \leq 0.12$ の範囲にある。Fig. 13 は $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解速度と δ との関係である。溶解速度は, δ の増加にともない減少する。 δ の増加は $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 中の Fe^{3+} の増加に対応するから, $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解速度は Fe^{3+} の増加にともない減少することになる。もし $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解反応が酸素イオンの移行過程律速であれば, 溶解速度は $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 中の Fe^{3+} に依存しないはずであるから, $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解反応は酸素イオンの移行過程律速よりも, むしろ金属イオン (Fe^{2+} か Fe^{3+}) の移行過程律速と考えられる。 Fe^{3+} 濃度の増加にともなう $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解速度の減少は, Fe^{3+} の移行速度が Fe^{2+} の移行速度にくらべてきわめて小さいためであると考えられる。そこで,

Fig. 14. a) Energy levels of p -type semiconductor at flat band potential and redox system in solution, b) Energy levels of p -type semiconductor and redox system in solution after positive holes are injected from the redox system to the valence band of the semiconductor.

$\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ の溶解速度が電圧の上昇にともない減少することを Fe^{3+} の移行速度が Fe^{2+} の移行速度にくらべてきわめて小さいことより考察してみよう。

Gerischer²²⁾ の考えによると, p 型の酸化物の flat band potential よりも高い酸化還元電位を有する物質を溶液中に添加した場合には, Fig. 14 に示されるように酸化還元系の Fermi 準位は酸化物の価電子帯の準位に近いので, 酸化還元系の平衡は還元方向に移り, その結果, 正孔が酸化物の価電子帯に注入される。正孔の価電子帯への注入は, 溶液の酸化還元系の Fermi 準位と酸化物の Fermi 準位が一致するまで続けられ, 酸化物の空間電荷層は, 酸化還元系の Fermi 準位と酸化物の Fermi 準位の差だけ上向きに彎曲する。したがって注入された正孔は酸化物界面に蓄積し, FeO 表面の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されることが予想される。いま, (42) 式の反応が平衡にあると仮定する。

FeO 表面の Fe^{2+} の濃度を $n_{\text{Fe}^{2+}}$, Fe^{3+} の濃度を $n_{\text{Fe}^{3+}}$, 表面の正孔濃度を p , (42) 式の平衡定数を K とすれば, 表面の Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比, $n_{\text{Fe}^{3+}}/n_{\text{Fe}^{2+}}$ は次式で与えられる。

$$\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = Kp \quad (43)$$

FeO が flat band potential にあるときの正孔濃度を p^0 とすれば, 空間電荷層の電位差が $\phi_{s.c.}$ のときの表面

の正孔濃度 p は

$$p = p^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right) \quad (44)$$

(44) 式を (43) 式に代入すれば

$$\frac{n_{Fe^{3+}}}{n_{Fe^{2+}}} = Kp^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right) \quad (45)$$

FeO 表面における Fe^{2+} と Fe^{3+} の総濃度は一定であるから、

$$n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}} = \bar{n} \quad (46)$$

(46) 式を (45) 式に代入して整理すると、

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{\bar{n}}{1 + Kp^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right)} \quad (47a)$$

$$n_{Fe^{3+}} = \frac{\bar{n} Kp^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right)}{1 + \bar{n} Kp^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right)} \quad (47b)$$

$Kp^\circ \exp \left(\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right) \gg 1$ のとき

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{\bar{n}}{Kp^\circ} \exp \left(-\frac{F\phi_{s.c.}}{RT} \right) \quad (48a)$$

$$n_{Fe^{3+}} = \bar{n} \quad (48b)$$

Fe^{2+} および Fe^{3+} の移行速度, $I_{Fe^{2+}}$ および $I_{Fe^{3+}}$ は (48a) 式および (48b) 式より、

$$I_{Fe^{2+}} = \frac{\bar{n} k_{Fe^{2+}}}{Kp^\circ} \exp \left\{ \frac{(\alpha + z_+ \phi_{H.L.} - \phi_{s.c.}) F}{RT} \right\} \quad (49a)$$

$$I_{Fe^{3+}} = \bar{n} k_{Fe^{3+}} \exp \left\{ \frac{\alpha_+ (z_+ + 1) \phi_{H.L.} F}{RT} \right\} \quad (49b)$$

Fe^{3+} の移行速度が, Fe^{2+} の移行速度にくらべてきわめて小さい場合には, (49b) 式は無視することができる。 $\phi = \phi_{s.c.} + \phi_{H.L.}$ の関係より, (49a) 式は次式のように書くことができる。

$$I_{Fe^{2+}} = \frac{\bar{n} k_{Fe^{2+}}}{Kp^\circ} \exp \left[\frac{\{(1 + \alpha + z_+) \phi_{H.L.} - \phi\} F}{RT} \right] \quad (50)$$

さらに, ϕ と $\phi_{H.L.}$ との間に $\phi = \gamma \phi_{H.L.}$ ($\gamma > 1$) なる関係が成立するとして, その関係を (50) 式に代入すれば、

$$I_{Fe^{2+}} = \frac{\bar{n} k_{Fe^{2+}}}{Kp^\circ} \exp \left\{ \frac{(1 + \alpha + z_+ - \gamma) F \phi}{RT} \right\} \quad (51)$$

$\alpha_+ = 0.5$, $z_+ = +2$ より $r > 2$ であれば, $I_{Fe^{2+}}$ は ϕ の増加にともない指数関数的に減少する。したがって FeO の溶解反応が Fe^{2+} の移行過程により律速される場合には, $r > 2$ であれば溶解反応速度は ϕ の増加とともに減少することが理解される。Fig. 6 より, FeO の表面に表面準位が存在しない場合には, $p_0 = 10^{14}/\text{cm}^3$ および $n_0 = 10^{13}/\text{cm}^3$ とおけば, $r > 2$ なる $\phi_{s.c.}$ の電位差領域は $\phi_{s.c.} < 0.5 \text{ V}$ である。ところで Valverde の FeO の溶解

実験の結果 (Fig. 12) では, 溶解速度が急激に減少する酸化還元系の電位領域は高々, $\Delta\phi = 0.5 \text{ V}$ であるから, $r > 2$ なる条件は十分に満足されるものと思われる。

以上, 酸化還元系の電位の上昇にともなう溶解速度の増減は, 溶解反応の律速過程が金属イオンの移行過程である場合には酸化物表面にある価数の異なる金属イオンの相対移行速度により決定されるものと筆者は考えている。しかし, 価数の異なる金属イオンの相対移行速度を決めている因子が何であるかは, 今後の研究に待たなければならないが, 錯体化学の立場からのアプローチが必要と思われる。

5. おわりに

金属酸化物の溶解反応を理解するうえに, Engell²⁾ や Vermilyea³⁾ のイオン結晶の溶解理論は非常に有意義である。とくに, Vermilyea³⁾ の理論を適用することにより, 酸化物の溶解反応に及ぼすプロトンおよびアニオンの効果をうまく説明することができる。しかし酸化物-溶液界面の電位分布がわからないと, イオン結晶の溶解理論を適用しても, 溶解反応を定量的に解釈することはできない。理論式から計算される酸化物-溶液界面の電位分布は, 酸化物の電極電位の複雑な関数であり, 何らかの手段を用いて溶解中の酸化物-溶液界面の電位分布を実測することが, 今後, 溶解反応を定量的に解釈するうえに必要なである。酸化物の半導体的性質は溶解反応に影響を及ぼすが, 酸化物の半導体的性質と溶解反応との関係をイオン結晶の溶解理論の範囲内で解釈することは不可能である。酸化物溶解の際の表面の不均一性, とくに kink からの優先溶解や, 価数の異なる金属イオンの相対移行速度などを考慮する必要がある。酸化還元系を含む溶液中での酸化物の溶解反応の研究は, 酸化物の半導体的性質と溶解反応の関係を明らかにするうえに重要であるが, 適当な酸化還元系を溶液に添加することにより, 酸化物の溶解反応を随意に制御することが可能であるので, 金属の防食, 酸化物電極の耐食性と活性維持および金属の湿式製錬, さらに金属材料の酸洗処理等の技術的な諸問題を解決するうえに, 今後, 重要となるものと思われる。

文 献

- 1) J. W. Diggle: "Dissolution of Oxide Phases, Oxides and Oxide Films," Vol. 2, Ed. by J. W. Diggle & Marcell Dekker, Inc., New York (1973).
- 2) H.-J. Engell: *Z. Physik. Chem.*, N. F., **7**, 158 (1956).
- 3) D. A. Vermilyea: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1067 (1966).

- 4) 永山政一, 川村静夫: 防蝕技術, **13**, 515 (1964).
- 5) C. Wagner: *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.*, **44**, 507 (1938).
- 6) M. J. Pryor & U. R. Evans: *J. Chem. Soc.* (London), 1950, 1266.
- 7) H.-J. Engell: *Z. Elektrochem.*, **60**, 905 (1956).
- 8) G. Koch: *Ber. der Bunsenges.*, **69**, 141 (1965).
- 9) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛, 竹内辰郎: 工化誌, **72**, 1455 (1969).
- 10) M. Seo, R. Furuichi, G. Okamoto & N. Sato: *Trans. JIM*, **16**, 519 (1975).
- 11) M. Seo & N. Sato: *Boshoku Gijutsu*, **24**, 399 (1975).
- 12) J. F. Dewald: *Bell System Tech. J.*, **39**, 615 (1960).
- 13) J. F. Dewald: *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 155 (1960).
- 14) K. Bohnenkamp & H.-J. Engell: *Z. Elektrochem.*, **61**, 1184 (1957).
- 15) M. Hofman-Perez & H. Gerischer: *ibid.*, **65**, 771 (1961).
- 16) V. A. Myamlin & Yu. V. Pleskov: "Electrochemistry of Semiconductors," Plenum Press (1967).
- 17) D. Yohe, A. Riga, R. Greef & E. Yeager: *Electrochim. Acta*, **13**, 1351 (1968).
- 18) C.-H. Lee & E. Yeager: Technical Report No. 5, Office of Naval Research, Contract No. 1439 (09), October (1969).
- 19) K. Nii: *Corr. Sci.*, **10**, 571 (1970).
- 20) I. Gallily & S. K. Friedlander: *J. Chem. Phys.*, **42**, 1503 (1965).
- 21) N. Valverde, Forschungsinstitut, Berghof GmbH, Tübingen-Lustnau, West Germany, 私信
- 22) H. Gerischer: "Semiconductor Electrochemistry, Physical Chemistry, An Advanced Treatise," Vol. IXA, Ed. by H. Eyring, Academic Press, New York (1970).