硫酸ナトリウム水溶液中における銀電極の陽極挙動*

小林 秀彦**, 野口 文雄***, 丸山 正樹***, 三田村 孝***

埼玉大学大学院 *埼玉大学工学部応用化学科

Anodic Behavior of Silver Electrode in Sodium Sulfate Aqueous Solution*

Hidehiko Kobayashi**, Fumio Noguchi***, Masaki Maruyama***
and Takashi Mitamura***

**Graduate School, Saitama University

***Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

The electrochemical investigation of reactions on the silver electrode in 0.035 M sodium sulfate aqueous solution was carried out by means of potential sweep techniques and under potentiostatic conditions in conjugation with X-ray powder diffraction analyses. In the potential sweep experiments, a current peak, which shows the dissolution potential at approximately 0.4 V (vs. S.C.E.), was observed on the anodic polarization curves. The maximum current i_p and the peak potential E_p were proportional to $\sqrt{v}$ and $\log v$, respectively, where v is the sweep rate. It is explained that the current peak leads to the formation of Ag_2O , Ag_2SO_4 and AgO in terms of the analysis of the cathodic peaks. In the experiments of the initial potentiostatic oxidation, it revealed that the reaction of $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ and $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$, and then the phase change of Ag_2SO_4 to AgO proceeded predominantly. It is suggested that a dissolution-precipitation mechanism to form Ag_2SO_4 occurs under some conditions prior to the formation of silver oxide.

1. 緒 言

銀の陽極酸化の研究はアルカリ水溶液については電池関係に多いが、酸性溶液については少なく、1961年に Fleischmann¹⁾ が硫酸水溶液中での影響を調べているに過ぎず不明の点が多い。

著者らは前報²⁾ で述べたように、硫酸ナトリウム水溶液中における鉛-銀合金の陽極酸化について実験を行い、3%以上の銀を含有するものの陽分極曲線で水溶液濃度によらず不動態領域内の 0.5 V (S.C.E) 付近に電流ピークを見出した。これは銀の溶解によるもので鉛の酸化を促進する効果があることがわかった。そこで、本報では純粋な銀についてその挙動を調べるために 0.035 M 硫酸ナトリウム水溶液中で電位 sweep および定電位電解によって実験を行い、銀電極表面に生成する酸化被膜について検討した。

2. 実験方法

高純度銀 (99.9%) の試料板 (1.0×2.0×0.3 cm) を 4/0 および 6/0 のエメリー紙で研磨し、アセトン脱脂のちエタノール、高純度水で順次噴射洗浄して陽極に用いた。電解液は前報²⁾ に示したように人工海水濃度に相当する 0.035 M 硫酸ナトリウム水溶液を調製して用い、電解セルはパイレックス製の 3 電極系を対極には白金板を、参照電極には飽和甘コウ電極を使用した。

電位 sweep 実験は自動電位 sweep 装置 (日亜計器製 K-3T) にポテンシオスタット (日亜計器製 NP-G1000 E) を接続し、X-Y レコーダ (東亜電波製 XYR-2A) により試料の電位-電流変化を記録させて行った。電位 sweep 速度は 0.35~4.17 mV/sec のうち 4 種の方法を選んだ。

定電位実験ではポテンシオスタットにより電流の経時変化を記録計 (理研電子製 8P-G6P) で記録した。また、定電位実験で電極表面に生成した酸化物の同定は X 線回折装置 (理学電機製 DS 型) により Cu-K α 線を用いて 30kV, 20mA で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 電位 sweep 速度による電位-電流曲線の変化

* 人工海水中における鉛合金陽極に関する研究 (第2報)

* (Studies on Lead Alloy Anodes in Artificial Sea Water (Part 2))

** , *** 〒338 浦和市中大久保 255 (255 Shimo-Okubo, Urawa-shi 338, Japan)

Fig. 1. Current against potential curve showing sweep rate dependence, (1) 4.17, (2) 2.08, (3) 0.69, (4) 0.35 mV/sec.

Fig. 2. Plot of log maximum current and log sweep rate taken from linear potential sweep experiments.

1/l (=0.035 M) 硫酸ナトリウム水溶液中で、電極をゼロ電位 (vs. S.C.E.) から貴な方向へ各種速度 (0.35, 0.69, 2.08 および 4.17 mV/sec) で sweep を行い、得られた電位-電流曲線の変化を Fig. 1 に示す。いずれの場合も約 0.4 V で溶解電位を示し、酸素発生電位に至るまでに曲線上に各 1 つのピークが観測された。ピーク電流 i_p は sweep 速度の増加に伴って大となり、ほぼ 40, 55, 83, および 110 mA を示した。またピークの現われる電位 E_p は sweep 速度が大きいくほど貴な方向に移行する傾向が見られた。

この電流極大値 i_p の電位 sweep 速度における変化を両対数プロットで表示すると Fig. 2 が得られる。その勾配はほぼ 1/2 で、一般的な拡散律速過程³⁾ の場合に現われる電流ピーク値に対応している。

ピークの現われる電位 E_p の sweep 速度依存性を Fig. 3(a) に示す。 E_p の sweep 速度に対する依存性はかなり大きく、320 mV/decade 程度の勾配をもつような直

Fig. 3(a). Plot of potential and log sweep rate taken from linear potential sweep experiments.

Fig. 3(b). Tafel plot of potential and log current for active dissolution taken from linear potential sweep experiments.

線関係が得られた。また、ピークの立ち上がりの電位-電流曲線から、Ag 酸化物生成の Tafel 勾配を求めると、ほぼ 270 mV/decade と 640 mV/decade の勾配に分けられた (Fig. 3(b))。

3.2 くり返し分極による電位-電流曲線の変化

一例として、Fig. 4 に電位 sweep 速度 2.08 mV/sec におけるくり返し分極の結果を示す。ここで、曲線 1 は不働態化領域内の電位 1.2 V で、曲線 2 は不働態化領域を経たのち電流が上昇しはじめる電位 1.5 V で、曲線 3 は不働態化領域を経たのち電流が上昇する途中の電位 1.8 V で、それぞれ還元側に折り返した場合である。

還元側に現われるピークは、熱力学的データ⁴⁾ およびアルカリ水溶液中での報告⁵⁾ に基づいて検討を加えたところ、約 0.35 V における電流ピークは、 Ag_2SO_4 の還元

Fig. 4. Potential sweep curve recorded with a sweep rate of 2.08 mV/sec. (1) 1.2, (2) 1.5, (3) 1.8 V are potentials of sweep reversal.

Fig. 5. Potential sweep curve recorded with a sweep rate of 2.08 mV/sec. (1) 0.6, (2) 0.8, (3) 0.9, (4) 1.1 V are potentials of sweep reversal.

ピークに、約 0.2 V のピークは、 AgO の Ag_2O への還元ピークに、また、約 0 ~ -0.15 V のピークは、 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ および $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ の還元ピークにそれぞれ相当するものであった。

つぎに、酸化側に現われる電流ピークの解析のために、くり返し分極を行った結果を Fig. 5 に示す。ここで曲線 1 は 0.6 V の、曲線 2 は 0.8 V の、曲線 3 は 0.9 V の、曲線 4 は 1.1 V の電位で、それぞれ還元側に折り返したものである。還元側に現われるピークより、いずれも Ag_2SO_4 および AgO の生成が考えられる。酸化側で電流ピークの極大値を示すところで Ag_2SO_4 の生成が最大となり、そののちは電位が貴になるにしたがって AgO の生成が著しくなる。これは酸化側の一つのピーク内で相変化が起こり、初期の相変化は $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ であり、 Ag_2SO_4 の生成が最大になったのちに、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AgO}$ となることを示唆している。したがって酸化側に現われるピークは、 Ag_2SO_4 、 Ag_2O および AgO の生成によるピークであると考えられる。

3.3 定電位酸化

不動態化被膜の化学組成、構造の電位依存性や被膜成長の機構に関する知見を得るために定電位での電流-時間曲線を求めた。

Fig. 6. Current-time transient recorded at (1) 0.5, (2) 0.6, (3) 0.8, (4) 1.0, (5) 1.2 V.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns which show the influence of time on the crystal growth of Ag_2SO_4 during anodic polarization of Ag at 1.0 V, (A) 1 min, (B) 60 min.

設定電位、0.5, 0.6, 0.8, 1.0 および 1.2 V で定電位酸化を行った結果を Fig. 6 に示す。0.3 と 0.4 V においては電流変動が小さく、1.4 と 1.6 V では、1.2 V と曲線の形状が変わらないのでこれらは省略した。

Na_2SO_4 水溶液中での顕著な銀の酸化物生成および成長は数分で終わり酸化被膜の溶解が起こりはじめて、電流値は 20 分位ではぼ一定となる。

陽極酸化を 1 分と 60 分間行った電極表面上の生成酸化物についての X 線回折パターンを Fig. 7 に示す。酸化初期 (1 分) に生成する酸化物の Ag_2SO_4 は、(010) 面の著しい成長が起こっていることが明らかになった。1.4 V 以上の高電位になると、 Ag_2O および AgO の酸化物生成ピークが現われる。酸化 60 分においては、 Ag_2SO_4 酸化物は ASTM カード⁹⁾の相対強度比に従うようになり、 Ag_2O および AgO のピークも顕著に見られるようになった。また電解液中の沈殿物は Ag_2O であることが確認されたが、これは被膜上に生成した Ag_2O の一部が

Fig. 8. Potential sweep curve recorded for 30 min with a sweep rate of 2.08 mV/sec and different potentials, (1) 0.5, (2) 0.6, (3) 0.8, (4) 1.0, (5) 1.2, (6) 1.4, (7) 1.6 V.

溶液中に沈殿堆積したものと考えられる。

Fig. 8 は、0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 および 1.6V の設定電位で、30 分間定電位酸化を行ったのち sweep 速度 2.08 mV/sec で還元側に sweep させたときに得られた電位-電流曲線である。すべての電位で、AgO および Ag_2SO_4 の生成が起こっている。

Ag_2O の還元ピークは、0.8 V までほとんど見られないが、1.0 V 以上で明らかとなり電位が貴になるほど大きくなる傾向を示している。また AgO の還元ピークは 1.0 V で極大値を示したのち 1.4 V まで電位が貴なほど小さくなり、これに対応して Ag_2O の還元ピークは大きくなる。

これらの結果は、還元において $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ と反応が進行するが、第 1 段目で生ずる Ag_2O 中での O^{2-} の拡散が起こりにくいため Ag_2O 層がある厚さとなると直ちに Ag の生成がはじまり、 $\text{Ag} + \text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ の反応により AgO が消費されて反応が進行するとする吉沢ら⁷⁾の結果と一致している。

酸化物生成の機構を検討するために、0.6 V および 1.0 V の設定電位で酸化を行ったのちに、sweep 速度 2.08 mV/sec で還元側に sweep させたときに得られた電位-電流曲線を Fig. 9(a), (b) に示す。

Fig. 6 の電流-時間曲線と対応させて考えると、酸化

Fig. 9(a). Holding experiment at a sweep rate of 2.08 mV/sec and a potential of 0.6 V, (1) 200, (2) 500, (3) 1000 sec.

Fig. 9(b). Holding experiment at a sweep rate of 2.08 mV/sec and a potential of 1.0 V, (1) 50, (2) 100, (3) 500 sec.

初期において 0.6 V (Fig. 9(a)) では、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ および $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$ の生成反応が起こり、1.0 V (Fig. 9(b)) では、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$, $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$ および $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AgO}$ の生成反応が起こっていると考えられる。これらのことから初期に急激な電流低下を示すのは Ag_2SO_4 および AgO の生成が活発に起こるためであり、そのうち電流上昇が現われるのは Ag_2SO_4 の一部が、AgO へ変化するのに伴い電極表面が多孔質の被膜になるためであると推察される。

3.4 不動態化機構の検討

以上の実験結果および考察から、電位 sweep 曲線に現われる不動態化過程の電流ピークについての性質をまとめると、 i_p は $\sqrt{v}$ に比例し、 E_p は $\log v$ に比例する。またピークは、3つの酸化物生成 (Ag_2SO_4 , Ag_2O , AgO) を伴っており明確な区別はできない。

S. Asakura⁸⁾ らは、アルカリ性塩化物水溶液中の Fe

の不働態化について電位 sweep の解析を行い、Dissolution-Precipitation 機構による不働態化を仮定して、ピーク電流 $i_p = 2FC_s\sqrt{Dv/k}$, ピーク電位 $E_p = (k/2) \ln v + \ln(2FC_s\sqrt{D/k})$ を導き出した。ここで v : sweep 速度, D : 拡散定数, F : Faraday 定数, C_s : Fe^{2+} の飽和溶解度, k : $b/2.3$, b : Tafel 勾配である。

本実験の場合, i_p および E_p の依存性は, この Dissolution-Precipitation 機構に類似しており Tafel 勾配をこれから求めると, 640 mV/decade となり, 実験で得られた値は $dE_p/d \ln v = 320 \text{ mV/decade}$ であるから Tafel 勾配の 1/2 に近く, S. Asakura の式と良く一致し, これに従う酸化物生成反応機構は Ag_2SO_4 の生成反応である。

また, Tafel 勾配の 270 mV/decade については, B. Miller⁹⁾ による Ag_2O の生成反応が Dissolution-Precipitation 機構に従うとするものに対応すると考えられる。

4. 結 論

電位 sweep 法と定電位酸化により, 硫酸ナトリウム水溶液中での Ag の陽極挙動に関する結果をまとめて記す。

(1) 硫酸ナトリウム水溶液中で, Ag 電極の電位 sweep 実験を行うと, その電位-電流曲線上に一つの電流ピークが観測される。

(2) このピークについては, ピーク電流 i_p は $\sqrt{v}$ に比例し, ピーク電位 E_p は $\log v$ に比例する。また, 還元側のピーク解析から酸化側の一つのピークは Ag_2SO_4 , Ag_2O および AgO の生成によるものである。

(3) 初期の定電位酸化において, $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$ および $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ が生成し, ついで $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AgO}$ の相変化が起こる。

(4) 本研究から硫酸ナトリウム水溶液中での Ag_2SO_4 の生成機構は, Dissolution-Precipitation 機構によるものと結論した。

(Received July 4, 1977)

文 献

- 1) M. Fleischmann: *Electrochimica Acta*, **5**, 229 (1961).
- 2) 三田村 孝, 小林秀彦, 野口文雄, 菊池 実: *DENKI KAGAKU*, **45**, 176 (1977).
- 3) 高村 勉: 電気化学, **39**, 445 (1971).
- 4) M. Pourbaix, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", (1963), Gauthier Villars, Paris.
- 5) T. P. Hoar, C. K. Dyer: *Electrochimica Acta*, **17**, 1563 (1972).
- 6) ASTM card, File No. 7-203 (1973).
- 7) 吉沢四郎, 竹原善一郎: 電気化学, **34**, 588, (1966).
- 8) S. Asakura, K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 19 (1971).
- 9) B. Miller: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 491 (1970),