硫酸酸性溶液中におけるクロムの分極ならびに インピーダンス挙動

門 哲 男*, 工 藤 清 勝*

* 中国工業技術試験所

Polarization and Impedance Behavior of Chromium in Sulfuric Acid Solution

Tetsuo Kado* and Kiyokatsu Kudo*

*Government Industrial Research Institute, Chugoku

A polarization behavior of chromium was investigated in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ solution of pH 2.0 at 298 K by the potentiostatic oxidation and electrode impedance technique. From the coulometry and the chemical analysis of electrolyte the thickness of the passive films on chromium was estimated to be about 2.1 nm after 3.6 ks potentiostatic oxidation. The frequency response of the electrode impedance were simulated by the equivalent circuit of a cascade connection of two parallel RC in the prepassive (the potential region of the negative loop) and passive region, and of a cascade connection of a parallel RC and a parallel RCL in the active and transpassive region. From the impedance analysis, it was conceivable that the potential drop across the passive film and film/solution interface was constant of about 0.56 V irrespective of the polarization potential in the passive region.

Key words: sulfuric acid, chromium, anodic oxidation, electrode impedance

1. 緒 言

クロムは鉄鋼の耐食性向上のための添加元素として重要な金属であり、多くの研究者によってその電気化学的性質について調べられてきた^{1)~10)}。例えば、Basiouny ら⁹⁾は、種々の pH の硫酸中におけるクロムの溶出挙動を調べ、また、Okuyama ら⁹⁾は回転リングディスク電極を用いて硫酸中におけるクロムの溶解機構を調べた。一方、Armstrong ら^{7),8)}は電極インピーダンス法を用いて電極面における溶出反応及び酸素の吸着の緩和過程を検討した。しかしながら、クロムは卑な電位においても安定な酸化皮膜を容易に形成することや、活性態-不動態の境界電位付近でカソードイックな水素発生反応を伴う溶解が起こることなどから、定量かつ再現性のある分極挙動の測定は比較的困難な状況にある⁹⁾。

本研究では、酸性溶液中で再現性のあるクロムの初期表面状態を規定し、pH 2.0 の硫酸酸性溶液中における

クロムの活性態、不動態及び過不動態でのアノード分極挙動を調べた。また、交流分極法により、クロムの界面インピーダンスを測定し、各状態における電極等価回路の素子定数を決定し、周波数 0 Hz に相当する直流分極状態での電極界面の電気的性質について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は純度 99% 以上の電解クロムを 10×15 mm の大きさに切り出し、1,073 K で 3.6 ks 間真空焼鈍後、2,000 番までエメリー研磨を行った。定電位分極試験には表面積を約 2 cm²、交流分極試験には約 0.5 cm² を残して他の部分をエポキシ樹脂で被覆して用いた。

2.2 定電位分極

定電位分極に用いた装置は他¹¹⁾に示した。試験液は 0.5 kmol/m³ の硫酸溶液と 0.5 kmol/m³ の硫酸ナトリウム溶液とを混合し、pH 2.0 及び pH 4.0 に調整した。溶液は一昼夜以上高純度窒素で脱酸素を行ってから実験

* 〒737-01 呉市広町 2 丁目末広 2 番 2 号 (2-2-2, Hiro-Suehiro, Kure, Hiroshima, 737-01 Japan)

Fig. 1 Polarization curves of chromium in sulfuric acid solution ($0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) at 298 K . The current density was measured after 300 s anodic oxidation at each potential. ; pH 0.5 ; pH 2.0 ; pH 4.0

に用いた。液温は 298 K とし、溶液の交換、分極試験等の操作は高純度窒素流通下で空気が混入しない条件で行った。

アノード酸化の基準となるクロムの初期表面状態は次のような前処理を施して調製した。Fig. 1 は予備実験として種々の pH 値の硫酸酸性溶液中、電流密度 1 A/m^2 、 600 s のカソード還元を行った後、 300 s のアノード酸化を行って得た分極曲線を示す。pH 2.0 の溶液における分極曲線の形状は pH 0.5 の溶液におけるそれと大差ないが、pH 4.0 の溶液では活性態は消失し、クロムは自己不動態化している。また、pH 2.0 の硫酸酸性溶液中では、 600 s の前処理カソード還元により、クロムは約 3 g/m^2 溶出し、溶液交換中においても試料に付着した液滴に水素発生を伴って自然溶出するのが認められ、このクロムの溶出のためアノード酸化後のクロムの溶出量には大きなばらつきが認められた。定電位分極後の溶出クロム量の再現性を向上させるために、pH 2.0 の溶液で還元処理後、脱酸素を行った pH 4.0 の溶液中に 2 s 間浸漬し、溶液交換中におけるクロムの自然溶出を停止させ、その後 pH 2.0 の試験液に交換後、試料を浸漬させると同時に、所定の電位で 3.6 ks の定電位アノード酸化を行った。この方法で pH 4.0 の溶液中から pH 2.0 の溶液中にクロムを浸漬すると直ちに電極電位が自然浸漬電位である -0.545 V に回復するため、pH 4.0 の溶液で生成した酸化皮膜は速やかに溶出するものと考えられる。その際のクロムの溶出量は 2 mg/m^2 で、ほぼ一定量であり、その後の 3.6 ks のアノード酸化後の溶出量からこの溶出量を差し引くことにより、アノード酸化に際して溶出するクロム量を再現性良く求めることができた。

3.6 ks の分極に要した酸化電気量は分極に際して流れ

Fig. 2 Circuit diagram for A.C. impedance measurement.

る電流値を図上積分して求めた。

溶出したクロム量は原子吸光分析法により求めた。分析に用いた装置は日本 Jarrell-Ash AA-1 型であり、この装置のクロムの検出感度は $0.01 \sim 0.02 \text{ ppm}$ である。セルの液量約 90 cm^3 に pH 2.0 の硫酸溶液を加えて 100 cm^3 とし、それを $1/10$ に加熱濃縮したものを分析用試験液とした。

2.2 交流分極実験

交流分極実験の装置の概略図を Fig. 2 に示す。

関数発生器より発生した振幅 5 mV の正弦波交流電圧をポテンシostatの設定電位に重畳して交流分極を行い、試料に流れる電流及び電圧の交流成分からリサージュ法によってインピーダンスの絶対値 $|Z|$ 及び位相差 θ を以下の式より求めた。

$$|Z| = (A^2 \sin^2 \phi + B^2 \cos^2 \phi)^{1/2} / (A^2 \cos^2 \phi + B^2 \sin^2 \phi)^{1/2}$$

$$\theta = \tan^{-1} (-B \sin \phi / A \cos \phi) - \tan^{-1} (B \cos \phi / A \sin \phi)$$

ここで、 A は楕円の長軸長さ、 B は短軸長さ、及び ϕ は長軸が X 軸となす角である。

測定したリサージュ図形のほとんどが楕円であったため A 、 B 及び ϕ の読み取りは容易であり、この方法は従来の X 及び Y 成分の振幅より求める方法に比べて読み取り誤差が少ないものと考えられる。

実験に先立ち、装置を実験条件に近い状態にして既知の抵抗及びコンデンサーからなるモデル回路によって較正を行い、周波数 0.01 Hz から 10 kHz まで振幅及び位相補正の必要がないことを確かめた。

3. 実験結果

3.1 定電位分極試験

pH 2.0 の硫酸酸性溶液中において、 3.6 ks 間定電位アノード酸化して得られたクロムの分極曲線を Fig. 3 に示す。自然浸漬電位 (-0.54 V) から -0.36 V の電位域で活性態、 $-0.22 \sim 1.0 \text{ V}$ の電位域で不動態、 1.0 V 以上で過不動態が認められた。不動態化電流密度及び不動態電流密度はそれぞれ 20 A/m^2 及び 1.5 mA/m^2 であっ

Fig. 3 Polarization curve of chromium after 3.6 ks anodic oxidation in pH 2.0 sulfuric acid solution ($0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) at 298 K.

Fig. 4 Relationship between amount of charge and potential during 3.6 ks anodic oxidation of chromium in pH 2.0 sulfuric acid solution at 298 K.

た。 $-0.36 \sim -0.22 \text{ V}$ の電位域では、破線で示すように最大 1 A/m^2 の負の電流密度を示し、negative loop²⁾ が認められた。

Fig. 4 に 3.6 ks 間のアノード酸化に伴う酸化電気量-電位曲線を示す。酸化電気量は分極曲線に対応して活性電位域では極大を、negative loop が認められる電位域では負の極小を示した。不動電の $0.04 \sim 0.9 \text{ V}$ の電位域ではほぼ一定の 25 C/m^2 を示した。また、 1.04 V 以上では急な電気量の増加が認められた。

Fig. 5 にアノード酸化に伴って溶出するクロム量の電位依存性を示す。分極曲線に対応して活性電位域及び過不動電位域で溶出クロム量は 10 g/m^2 以上の高い値を示し、不動電位域では、クロムの溶出量は約 3 mg/m^2 の低い値を示した。また、negative loop が認められた電位域では、最大 50 mg/m^2 のクロムの溶出が認められた。

Fig. 5 Relationship between amount of chromium ions and potential during 3.6 ks anodic oxidation of chromium in pH 2.0 sulfuric acid solution at 298 K.

3.2 交流分極試験

交流分極法によるクロムの活性電位域、negative loop が認められた電位域、不動電及び過不動電位域における界面インピーダンスの測定結果を Fig. 6 (a)～(d) にボード線図で示す。

Fig. 6 (a) は活性電位である -0.46 V における界面インピーダンスである。 $|Z|$ は $0.51 \Omega \text{ m}^2$ 以下で、 θ は 10 Hz 及び 1 kHz 付近で極大値 30° 及び 40° を示した。また、 0.1 Hz 付近で負の値をとり、 -6° の極小値を示した。

Fig. 6 (b) は negative loop を示す電位域である -0.31 V における界面インピーダンスである。 $|Z|$ は周波数 1 Hz 以下では $0.3 \Omega \text{ m}^2$ の一定値を示し、 $1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ kHz}$ で減少し、 3 kHz 以上では $400 \mu\Omega \text{ m}^2$ の一定値を示した。 θ は 30 Hz で 80° の極大値を示した。

Fig. 6 (c) は不動電である 0.24 V における界面インピーダンスである。 $|Z|$ は $0.01 \text{ Hz} \sim 3 \text{ kHz}$ までの周波数帯域で $100 \Omega \text{ m}^2$ から $0.3 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ まで直線的に減少し、 θ は 0.1 Hz 及び 100 Hz 付近で極大値を示した。

Fig. 6 (d) は過不動電である 1.24 V における界面インピーダンスである。 $|Z|$ は $0.01 \text{ Hz} \sim 1 \text{ kHz}$ の周波数帯域で $30 \Omega \text{ m}^2$ 以下であり、 10 Hz 付近で極大値を示した。 θ は 1 Hz 付近で極小値 -15° を、 100 Hz 付近で極大値 50° を示した。図には比較のため、Armstrong⁸⁾ による 0.5 kmol/m^3 の硫酸中、過不動電 (1.32 V) における測定結果を黒丸と点線で示した。溶液の pH 及び測定電位は多少異なっているが、彼らが示したボード線図の形状は今回測定したものと類似している。

4. 考 察

4.1 定電位分極試験

3.6 ks の定電位アノード酸化に際して流れる通電電気

Fig. 6 Bode diagram of impedance for chromium electrode in the active region: (a), negative loop region: (b), passive region: (c) and transpassive region: (d).

量 Q_a , 溶出したクロムイオン量 W から換算した電気量 Q_w , 水素発生に要する電気量 Q_h , 表面酸化皮膜の形成に要する電気量 Q_f 及び酸素発生に要する電気量 Q_o には以下の関係があると考えられる。

$$Q_a + Q_h = Q_w + Q_f + Q_o \quad (1)$$

また、活性電位域では Q_f 及び Q_o が、negative loop を示す電位域では Q_o が、不動電位域では Q_o 及び Q_h が、及び過不動電位域では Q_h がそれぞれ 0 であると考えることができる。

活性電位域 -0.4 V ではアノード酸化に際して流れた通電電気量 Q_a は、Fig. 4 より 90 kC/m^2 である。また、Fig. 5 より、溶出したイオン量 W は 33 g/m^2 であり、クロムが 2 価のイオンとして溶出する^{6), 7), 8)}と考

えると、それに相当する電気量 Q_w は 120 kC/m^2 となる。従って、 Q_w と Q_a の差、 30 kC/m^2 は (1) 式より Q_h であり、水素の発生により費やされたものと考えられる。

negative loop が認められた電位域、 -0.36 V における通電電気量 Q_a は -3.3 kC/m^2 , 溶出したイオン量 W は 75 mg/m^2 である。Armstrong ら⁷⁾によれば、 0.5 kmol/m^3 の硫酸中において活性溶出するクロムのイオン価数は、活性態ではほとんど 2 価であるが、電位が貴になるに従って 3 価のイオン量の存在比率が高くなるという。また、不動態ではクロムは 3 価のイオンとして溶出するとされている¹²⁾。ここでは、negative loop が認められた電位域ではクロムは 3 価のイオンとして溶出す

るものと考え、溶出したイオン量 W から電気量 Q_w を求めると 420 C/m^2 となる。この電位域では、酸化皮膜が形成されるとすれば、(1) 式より $Q_w - Q_a = Q_h - Q_f = 3.72 \text{ kC/m}^2$ であり、また、negative loop が認められるのは、この電位域で水素の還元反応の電流密度の絶対値がクロムの不動態電流密度のそれより大きいためであると考えられているので²⁾、少なくとも 3.72 kC/m^2 の電気量が水素の発生に費やされたものと考えられる。

リン酸-リン酸ナトリウム溶液におけるクロムの不動態皮膜厚さを測定した Seo ら¹⁸⁾の報告によれば、皮膜厚さは電位が貴になるに従って増大するとされている。本研究においては、不動態電位域におけるクロムの溶出量は極めて小さく、測定によりばらつくため、クロムの不動態皮膜厚さは不動態電位域における平均厚さとして推定した。ここで硫酸溶液における不動態皮膜は Cr_2O_3 からなっていると仮定した⁹⁾。不動態電位域におけるアノード酸化では水素の発生は認められず、この電位域における平均の Q_a を 32 C/m^2 及び Q_w をクロム溶出量を 2 mg/m^2 から求めた値、 11 C/m^2 として、不動態皮膜の形成に要する電気量、 Q_f を (1) 式より算出したところ、 Q_f として 21 C/m^2 の値が得られた。従って、不動態皮膜厚さ L_f は、分子量 M を 152、価数 ν を 3、比重 ρ を 5.21、及び表面粗度 δ を 1 として不動態電位域では平均として 2.1 nm の値が得られた。この値は Lovrecek⁵⁾ が 1 kmol/m^3 硫酸溶液中でのクロムの不動態皮膜厚さとして示した値、 2.5 nm に近い。

過不動態電位 1.14 V では通電電気量 Q_a は 1.6 kC/m^2 、溶出したイオン量 W は 100 mg/m^2 であり、クロムは 6 価のイオンとして溶出する⁹⁾とすれば電気量 Q_w は 1.11 C/m^2 となる。(1) 式より Q_a と Q_w の差 490 C/m^2 は酸化皮膜の形成及び酸素発生に費やされるものと考えられる。

4.2 交流分極試験

腐食系の電極インピーダンスは時定数の異なる数組の CR 回路を結合した等価回路で近似的に表されることが知られている。一例として、Fig. 7 に広く用いられている 2 組の RC 並列回路及び抵抗を直列に接続した等価回路を示す。これは具体的には 2 組の RC 並列回路は電極表面に形成される皮膜/溶液界面の二重層容量と反応抵抗、皮膜内における抵抗と容量を模し、抵抗は溶液抵抗等のいわゆるオーミック抵抗の総和を模している。しかし、特定の CR 回路が不動態皮膜、界面、電解質の物性に必ずしも対応しているわけではなく、また、水流¹⁸⁾が指摘しているように、等価回路から一義的に電極の構造が決まるものではないと考えられる。

Armstrong ら¹⁴⁾ 及び Epelboin ら¹⁵⁾は、界面インピーダンスは電極反応のモデルを仮定して、

Fig. 7 Equivalent electrical circuits of chromium electrode.

$$1/Z_t = 1/R_t + 1/R_0 (1 + j\omega t) \quad (2)$$

と表すことができることを示した。この右辺第 2 項はコールコールプロット上で半円を与え、これは等価回路において 1 つの CR 回路に対応している¹⁰⁾。(2) 式において、 $1/R_t$ 及び $1/R_0$ はそれぞれ、 $(dJ/dE)_x$ 及び $(dJ/dX)_E(dX/dE)_x$ で与えられるが、 X は吸着種の被覆率、 J は溶液中 (皮膜中) のイオン種の移動量の関数として示されるため、1 つの CR 回路は電極系全体が関与する特定の電極反応に対応していると考えられる。

本研究では、インピーダンス解析としてボード線図より CR 結合を抽出することを試みた。不動態では Fig. 7 の (A) のモデルのように 2 つの CR 結合で近似的に表すことができたが、活性態及び過不動態に誘導成分が現れているので 2 組の RC 並列回路の 1 組を Epelboin ら¹⁷⁾が鉄電極の解析に用いた等価回路で置き換えた Fig. 7 の (B) のモデルを採用した。モデル (A) はモデル (B) に対して誘導成分が 0 の極限か、あるいは誘導成分に直列に入っている抵抗成分が無無限大の極限として示すことができ、(B) のモデルに含むことができる。

電算機シミュレーションにより、実験で得られたボード線図は (B) のモデルで近似的に表すことができた。ボード線図と一致するよう選んだ (B) のモデルの各素子定数を Table 1 に示す。また、得られた理論曲線は Fig. 6 (a)~(d) に実線で示す。

周波数 0 の直流分極状態では容量成分のインピーダンスは無無限大、誘導成分のインピーダンスは 0 となるので、Table 1 に示した素子定数より得られる抵抗分の総和より溶液抵抗 R_3 を差し引いた抵抗 $R = R_1 + 1/(1/R_2 + 1/R_2')$ は電位が $-0.46, -0.31, 0.24, 0.74, 1.04$ 及び 1.24 V でそれぞれ約 $0.004, 0.035, 400, 400, 6$ 及び $0.001 \Omega \text{ m}^2$ となる。 R は近似的に皮膜及び皮膜/溶液界面の抵抗と考えることができる。 3.6 ks 後の定常電流密

Table 1 Parameters of electrical equivalent circuits of chromium electrode.

Impedance \ E/V		-0.46 V	-0.31 V	0.24 V	0.74 V	1.04 V	1.24 V
Z1	R1/Ω m ²	1.4×10 ⁻³	4.5×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	3 ×10 ⁻⁴
	C1/Fm ⁻²	2.5×10 ⁻¹	1.0×10 ¹	6.0×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻¹	1.5×10 ⁰	5.0×10 ⁰
Z2	R2/Ω m ²	3.8×10 ⁻³	3.0×10 ⁻¹	4.0×10 ²	4.0×10 ²	6.0×10 ⁰	2.0×10 ⁻³
	C2/Fm ⁻²	6.0×10 ⁰	4.0×10 ⁻¹	2.2×10 ⁻¹	1.5×10 ⁻¹	9.0×10 ⁻¹	1.5×10 ⁰
	R2/Ω m ²	9.0×10 ⁻³	∞	∞	∞	∞	1.2×10 ⁻³
	L2/Hm ²	1.1×10 ⁻²	0	0	0	0	2.0×10 ⁻⁴
Z3	R3/Ω m ²	4 ×10 ⁻⁴	4 ×10 ⁻⁴	4 ×10 ⁻⁴	4 ×10 ⁻⁴	4 ×10 ⁻⁴	4 ×10 ⁻⁴

Table 2 Polarization parameters R , i and ΔE at respective potential.

E / V	R / Ω m ²	i (measurement) / Am ⁻²	Δ E / V (R × i)
-0.46	0.004	1.9 ×10 ¹	0.08
-0.31	0.035	-1.3 ×10 ⁻²	-0.005
0.24	400	1.4 ×10 ⁻³	0.56
0.74	400	1.4 ×10 ⁻³	0.56
1.04	6	6.0 ×10 ⁻³	0.036
1.24	0.001	3.4 ×10 ¹	0.037

度 i 及び R と i との積で与えられるオーミックな電位差 ΔE を Table 2 に示す。電位差 ΔE はクロムの表面に皮膜が存在する場合、近似的に皮膜及び皮膜/溶液界面にかかる電位差と考えることができ、皮膜が存在しない場合には、近似的に電極反応の電荷移動抵抗による電位差と考えることができる。

活性態 -0.46 V における ΔE は約 0.08 V であり、 ΔE はクロムの溶解反応 $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$ の活性化過電圧に相当するものであろう。

negative loop が認められた電位域 -0.31 V では ΔE は約 -0.005 V の小さい値である。この電位域では不動態皮膜が存在することが考えられ、 ΔE は皮膜及び皮膜/溶液界面にかかる電位差及び不動態皮膜上での水素還元反応の電荷移動抵抗による電位差であると推定される。

不動態領域の 0.24 V 及び 0.74 V では共に R は約 400 Ωm² と大きな値を示し、計算された ΔE は約 0.56 V で

ある。不動態電位域では電位にかかわらず皮膜及び皮膜/溶液界面にかかると推定される電位差は交流インピーダンス測定から見れば、見掛け上、等しいといえる。

ところで、0.74 V で 3.6 ks の定電位分極後、クロム試料の浸漬電位の時間変化を調べた結果では、浸漬電位は分極停止と同時に約 0.4 V まで急速に変化し、その後は徐々に減少した。この 0.4 V が不動態皮膜の分極中における実際の電位と仮定すれば、皮膜及び皮膜/溶液界面の抵抗 R , 400 Ωm² のうち 0.34/0.56 分、約 240 Ωm² が皮膜の抵抗 R_f となり、残りの 160 Ωm² が皮膜/溶液界面の抵抗 R_i とみなすことができよう。

不動態-過不動態遷移域 1.04 V 及び過不動態 1.24 V では、 ΔE はそれぞれ約 0.036 及び 0.037 V であり、ほぼ等しかった。この電位域では CrO_3 からなる薄い酸化皮膜が形成されているという報告⁹⁾があり、 ΔE は皮膜及び皮膜/溶液界面にかかる電位差及び皮膜からの Cr^{6+} イオンの溶解反応の電荷移動抵抗による電位差であると推定される。

5. ま と め

pH 2.0 の硫酸酸性溶液中におけるクロムの直流及び交流分極挙動を測定した結果、以下のような結果が得られた。

(1) 定電位アノード酸化に際して流れた通電電流量、溶出イオン量より、不動態皮膜が Cr_2O_3 から形成されていると仮定して不動態電位域における不動態皮膜の平均厚さを求めた結果、約 2.1 nm が得られた。

(2) negative loop が認められるカソードックな水素発生域及び不動態域のインピーダンスは近似的に二つの CR 並列回路及び抵抗を直列に結合した等価回路で、

活性態及び過不動態のインピーダンスは二つの CR 並列回路の一つを L, C, R からなる回路で置き換えた等価回路で表すことができた。

(3) 不動態状態では電位にかかわらず不動態皮膜及び皮膜/溶液界面にかかると推定される電位差は、交流インピーダンス測定からみれば、約 0.56 V でほぼ一定であると推論される。(Received February 10, 1988)

文 献

- 1) H. Heumann and H. S. Panesar: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 628 (1963).
- 2) B. E. Wilde and F. G. Hodge: *Electrochim. Acta*, **14**, 619 (1969).
- 3) M. A. Genshaw and R. S. Sirohi: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1558 (1971).
- 4) R. Knoedler and K. E. Heusler: *Electrochim. Acta*, **17**, 198 (1972).
- 5) B. Lovrecek and J. Sefaja: *Electrochim. Acta*, **17**, 1151 (1972).
- 6) M. S. Basiouny and S. Haruyama: *Corros. Sci.*, **17**, 405 (1972).
- 7) R. D. Armstrong, M. Henderson and H. R. Thirsk: *Electroanal. Chem.*, **35**, 119 (1972).
- 8) R. D. Armstrong and M. Henderson: *Electroanal. Chem.*, **40**, 121 (1972).
- 9) M. Okuyama, M. Kawakami and K. Ito: *Electrochim. Acta*, **30**, 757 (1985).
- 10) T. Hepel, J. Qsteryoung: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 757 (1986).
- 11) 門 哲男, 工藤清勝, 上条長生: 中国工業試験所報告, **9**, 11 (1980).
- 12) R. D. Armstrong and K. Edomondson: *Electrochim. Acta*, **18**, 937 (1973).
- 13) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, **41**, 306 (1977).
- 14) R. D. Armstrong, R. E. Firman and H. R. Thirsk: *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **56**, 244 (1974).
- 15) I. Epelboin, M. Keddam and J. C. Lestrade: *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **56**, 264 (1974).
- 16) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会誌, **46**, 1156 (1982).
- 17) I. Epelboin, M. Keddam: *Electrochim. Acta*, **17**, 177 (1972).
- 18) M. Seo, R. Saito, N. Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1909 (1980).