リン酸-過酸化水素混合溶液中における 鉄の振動現象としきい値電位

石原 顕光*, 朝倉 祝治*

* 横浜国立大学工学部物質工学科

Threshold Potential in Oscillatory Behaviour of Fe in Phosphoric Acid Solution Containing Hydrogen Peroxide

Akimitsu Ishihara* and Shukuji Asakura*

* Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University

The autonomous oscillation of the electrode potential of iron immersed in oxidative solution has been studied by many workers. In this paper, the mechanism of this phenomenon in phosphoric acid solutions containing hydrogen peroxide was analysed by applying the pulsed current to the oscillatory systems. The threshold potential required to activate the passive surface of iron was found. It was confirmed that this threshold potential was the same as the Flade potential.

Key words: oscillatory phenomenon, threshold potential, Flade potential

1. 緒 言

電極界面における振動現象は、すでに 100 年以上前から観察されている¹⁾。多くの電気化学系において見られる振動現象は、ポテンシオスタットやガルバノスタットを用いて、電極をアノード分極させた時に生じる^{2)~7)}。しかし、外部からアノード電流を流すことが振動現象の本質ではない。例えば、本研究で取り扱ったリン酸-過酸化水素混合溶液中において、鉄は外部からのエネルギーの注入なしに自律的に振動する。振動現象は、電極のもつ電気化学的な性質と電極表面の環境変化のダイナミックな相互作用が本質であると考えられる。

しかし、自律振動が生じるための条件を系統的に調べた研究は少ない。そこで、本研究では、この自律的な振動現象に本質的に関与する、電極の電気化学的性質について研究した。まず、定電流パルス法により、不動態から活性態への転移点に相当するしきい値電位の性質を調べ、自律振動が起こるための条件との関係を求める。また、このしきい値電位と不動態特性値との関連を明らかにする。

2. 実験方法

電極として、S50C 鋼 (C: 0.50, Si: 0.19, Mn: 0.68, P: 0.024, S: 0.003, Ni: 0.07, Cr: 0.18, Cu: 0.13%) を用いた。直径 8 ミリの鉄電極を、テフロン棒に埋めこみ、電極表面が水平面に対して垂直になるように、リン酸-過酸化水素混合溶液中に浸漬した。本研究では、pH の依存性を調べた実験以外、リン酸濃度は $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pH=1.25) とした。電極表面は、1000 番までのエメリー紙で研磨し、エタノールで脱脂した。測定セルは、 0.10 dm^3 ガラス容器を用いた。電極電位は、2 本の塩橋を用いて、飽和カロメル電極によって測定した。塩橋には、液間電位差を最小にするために、飽和硫酸カリウム溶液を入れた。液間電位差は Henderson の式を用いて補正した。溶液は大気雰囲気とし、測定温度は $25 \pm 1^\circ \text{C}$ とした。

本論文における電極電位はすべて、標準水素電極基準に換算して表示した。

3. 結果および考察

リン酸-過酸化水素混合溶液中において観察される鉄の電位振動の例を、Fig. 1 に示す。長い不動態と短い活

* 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 (156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan)

性溶解が交互に繰り返されることがわかる。電位振動は電極浸漬後、ただちに観察される。振動の周期・振幅が定常値に達するまでの時間は、溶液の組成によって異なるが、電極を溶液に浸漬してから約 15 分後である⁸⁾。これは電極表面が活性に溶解し、適度に荒れてくるためであると考えられる。定常状態は 30 h 以上続き、周期・振

Fig. 1 An example of the periodical potential change of iron electrodes in aqueous solutions. $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 2 Illustration of a potential change when a cathodic impulse current is applied to an oscillatory system. $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

幅ともに非常に安定している⁸⁾。

3.1 電位振動の外乱に対する安定性

振動状態にある鉄にインパルス状の電流を流し、外乱に対する電位振動の安定性を調べた。ある周期の中で鉄が不動態化している状態のときに、外部からインパルス状の大きなカソード電流を流した。大きなカソード電流は、電位の急激な降下を引き起こす (Fig. 2)。しかし、図に示すようにカソード電流による活性溶解が生じた後、振動はすぐにもとの定常的な周期に戻る。これは、自律的な電位振動が外乱に対して、極めて安定であることを意味する。言い換えれば、この力学系は安定なリミットサイクルを形成する。

3.2 しきい値電位

次に、振動が継続している系について、不動態から活性態への転移点に相当する電位を調べた。鉄が不動態化している状態のときに、パルス状のカソード電流を流した。電位応答の例を Fig. 3 に示す。図において、流しているカソード電流のパルス幅は同一、電流密度は (a) よりも (b) の方が大きい。(a) の場合、流したカソード電流と共に電位は降下し、電流が切れると同時に上昇しもとの安定な振動状態にもどる。この場合、カソード電流は不動態皮膜を溶解させるが、破壊していない。(b) の場合、電極電位があるしきい値 E_t に達すると、活性溶解する電位まで急激に降下する。電極電位が E_t に達した瞬間に、流していたカソード電流を切っても、電位は急激に降下する。不動態から活性溶解に急変する電位 E_t を、本論文ではしきい値電位と呼ぶことにする。しきい値電位において、不動態皮膜は破壊されられる。

Fig. 3 Illustration of the potential responses of passive irons during oscillation to pulsed cathodic currents of different amplitudes.

Fig. 4 Dependence of E_{res} on $E_{ini} \cdot E_{res}$ and E_{ini} appeared in Fig. 3. $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pulse period = 0.10 sec, C.c.d. = $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 5 Dependence of E_{res} on the pulse period of cathodic currents. $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, C.c.d. = $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

しきい値電位を求めるために、振動している系において不動態化している時に、パルス状のカソード電流 i_c を流した。

Fig. 4 にカソード電流を流し始めた時の電極電位（初期電位と呼ぶ）に対して、電位応答の最低値をプロットした。パルス幅は 0.1 sec, カソード電流密度は $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で一定とした。電位応答の最低値は、初期電位 0.57 V 付近で、不連続に遷移する。初期電位 0.57 V 以上では活性溶解にいたる急激な電位降下は観察されず、不動態皮膜の破壊は起こらない。電位応答が不動態から活性態へ不連続に遷移する直前の電極電位がしきい値電位に相当するので、この条件下では、しきい値電位は 0.295 V である。

同じ組成の溶液を用いて、カソード電流密度を $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ に保ち、カソード電流のパルス幅と電位応答の関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。ただし、カソード電流は電極電位が最大値をとったときに流した。パルス幅 0.18 sec 付近で不連続な遷移が観察される。つまり、カ

Fig. 6 Dependence of the threshold potential on E_{ini} . $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, C.c.d. = $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 7 Plot of the threshold potential against the cathodic current density. $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

ソード電流密度が $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ のとき、0.18 sec 以上のパルスを与えなければ、不動態皮膜は破壊されない。この図より求まるしきい値電位は 0.295 V であり、先に求めたしきい値電位と一致する。不動態皮膜を破壊するために必要な最小のパルス幅はカソード電流密度に依存するが、両者の間に明確な対応関係は観察されなかった。

$8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ のカソード電流を、異なる初期電位に対して流し、パルス幅を変えることによりしきい値電位を求めた結果を Fig. 6 に示す。流したカソード電流密度 i_c が一定であれば、しきい値電位は初期電位とパルス幅に依存せず一定値をとる。したがって、しきい値電位はカソード電流密度のみの関数であることがわかる。

3.3 自然しきい値電位

しきい値電位のカソード電流密度依存性を調べた。結果を Fig. 7 に示す。しきい値電位は実測される電位であり、液抵抗によるオーム降下を含んでいる。しきい値電位は、カソード電流の増加とともに低下する。さらに、カソード電流が $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下では、線形関係を示す

Fig. 8 Relationship between threshold potential and the cathodic current density at small current density regions, and their extrapolation to zero current.

Fig. 9 Dependence of the natural threshold potential on the concentration of the hydrogen peroxide.

(Fig. 8). 直線を $i=0$ に外挿することにより, $i=0$ に相当するしきい値電位 E_t^0 が求まる。このしきい値電位 E_t^0 は電極にカソード電流が流れていないときに, 不動態から活性態へ遷移する電位に相当すると考えられる。言い換えると, しきい値電位 E_t^0 において, 不動態皮膜は自発的に破壊されることを意味する。このしきい値電位 E_t^0 を, カソード電流を流しているときに観察されるしきい値電位 E_t と区別するために自然しきい値電位と呼ぶことにする。

自然しきい値電位 E_t^0 の過酸化水素濃度依存性を Fig. 9 に示す。自然しきい値電位は, 過酸化水素濃度に依存しない。したがって, リン酸濃度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ における自然しきい値電位は, 0.465 V である。過酸化水素は酸化剤としてのみ作用しており, 不動態皮膜の溶解反応に直接に関与していない。

自然しきい値電位のもつ電気化学的意味を, 定電位法によって調べた。Fig. 10 に, 定電位法によるアノード

Fig. 10 Potentiostatic anodic polarization curve. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 11 Dependence of the natural threshold potential on pH of the bulk solution. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

分極曲線を示す。図において電位に対するプロットが2点ある電位領域では, 電流の振動現象が観察されたことを意味しており, 電流の最大値と最小値をプロットした。振動領域と不動態領域を区別する電位は, 定電流パルス法により求めた自然しきい値電位 0.465 V と等しい。電極電位が 0.465 V 以上のとき, 鉄は不動態化しており, 活性溶解しない。つまり, 自然しきい値電位は, 振動領域と不動態領域を区別する。

3.4 自然しきい値電位と Flade 電位の関係

不動態から活性態への転移点に相当する電位として Flade 電位が知られている。自然しきい値電位と Flade 電位の関係について調べた。Flade 電位において, 電極表面に不動態皮膜が生成する⁹⁾。Frank は, 酸溶液中において Flade 電位の pH 依存性を測定し, 次の結果を得た¹⁰⁾。

$$E = 0.58 - 0.059 \text{ pH} \quad \text{V (vs. SHE)} \quad (1)$$

本研究で用いたリン酸溶液 ($\text{pH} = 1.25$) に対する Flade 電位は 0.506 V となる。一方, 実測された自然しきい値

電位は 0.465 V である。この電位に対応する pH は (1) 式より 1.95 となり、溶液の pH よりも大きい。したがって、Flade 電位と自然しきい値電位の差は、カソード反応

によって、電極表面の pH が増加するためであると考えられる。さらに、両者の対応を検討するために自然しきい値電位の pH 依存性を調べた。Fig. 11 に示すとおり、次の関係式を満たす直線関係が得られた。

$$E_i^0 = 0.55 - 0.063 \text{ pH} \quad \text{V (vs. SHE)} \quad (3)$$

(3) 式の pH は、電極表面ではなく溶液バルクの pH である。pH に対する依存性が、(1) 式とよい一致を示す。このことから自然しきい値電位は、Flade 電位であることが支持される。Flade 電位は、金属と溶液の pH によってきまり、過酸化水素濃度にはよらない。このことは、Fig. 9 の実験結果とも一致する。

4. 結 言

リン酸-過酸化水素混合溶液に、鉄を浸漬したとき観察される電位振動を調べ、以下の結果を得た。

1. 電位振動は、外乱に対して極めて安定である。
2. 振動が継続している系について、不動態から活性態への転移点に相当するしきい値電位が存在する。

3. しきい値電位は、カソード電流を流す初期電位やパルス幅によらず、カソード電流密度のみの関数である。

4. しきい値電位と微小なカソード電流密度は直線関係にあり、直線を外挿することにより、不動態皮膜が自然に破壊される自然しきい値電位が求まる。

5. 自然しきい値電位は、過酸化水素濃度に依存しない。

6. 自然しきい値電位は、Flade 電位と対応する。

(Received December 22, 1992)

文 献

- 1) A. Th. Fechner: *Schweigg.*, **53**, 141 (1828).
- 2) K. F. Bonhoeffer: *Z. Elektrochem.*, **51**, 24 (1948).
- 3) K. F. Bonhoeffer & H. Gerisher: *ibid.*, **51**, 149 (1948).
- 4) J. J. Podesta, R. C. V. Piatti & A. J. Arvia: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1363 (1979).
- 5) J. B. Talbot & R. A. Oriani: *Electrochim. Acta*, **30**, 1277 (1985).
- 6) H. P. Lee, K. Nobe & A. J. Pearlstein: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1031 (1985).
- 7) P. Russel & J. Newman: *ibid.*, **133**, 2093 (1986).
- 8) A. Ishihara & S. Asakura: in Preparation.
- 9) K. F. Bonhoeffer: *Z. Metallk.*, **44**, 77 (1953).
- 10) U. F. Frank: *Z. Naturforsch.*, **4a**, 378 (1949).