パルス電流による非晶質 Co-Mo 合金電着

常光幸美* 大野 淑** 春山志郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 1 (1988), pp. 95-102

Electrodeposition of Amorphous Co-Mo Alloys with Pulsating Current

Yukimi Jyoko*, Izumi Ohno** and Shiro Haruyama**

Amorphous Co-Mo alloys have been electrodeposited with pulsating current from acid citrate baths, and their electrochemical properties in a sulfuric acid solution have been studied by means of electrochemical polarization and impedance measurements. The Co-Mo alloys pulse-plated at low duty cycles, namely at high activation overpotentials, exhibited an amorphous phase having a high degree of homogeneity, as well as high corrosion resistance, in spite of their very low molybdenum content compared with that of d.c.-plated alloys. The exchange current for cathodic hydrogen evolution on the amorphous alloys was two orders of magnitude larger than that on pure cobalt deposit and comparable to that on platinum electrode. This high activity for hydrogen evolution was ascribed to an increase in surface roughness caused by a selective dissolution of molybdenum from the amorphous alloy electrodes. On the basis of the partial polarization curves, it is highly probable that the induced codeposition of amorphous Co-Mo alloys proceeds *via* the formation of hydrated Co-Mo complex oxide as an adsorbed intermediate. The superiority of pulse plating over d.c. plating for producing amorphous alloys has been emphasized.

(Received August 5, 1987)

Keywords: *electrodeposition of amorphous alloy, cobalt-molybdenum alloy, pulse plating, corrosion resistance, electrocatalytic activity for hydrogen evolution, induced codeposition*

I. 緒 言

超急冷合金は、その非晶質構造による化学的均一性および熱力学的準安定性に起因した高耐食性、高触媒活性等優れた化学的特性、ならびに機械的性質を有するものが報告されており、更に多くの可能性を秘めた新素材の一つとして注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、その作製には極度に高い過冷却あるいは過飽和の条件が必要とされるため、作製可能な形状および寸法には原理的制約がある。

著者等は、パルスめっきにおける溶液内物質移動現象に関する理論的解析結果に基づき、パルス電解は、濃度分極を抑制し結晶化過電圧を増大させ、超過飽和条件を達成し得るという点で、微結晶の極限である非晶質合金の電着に有利であることを見出し⁽⁶⁾⁽⁷⁾、前報⁽⁸⁾においては、非晶質 Co-P 合金電着におけるパルス電解の効果、ならびに電着非晶質 Co-P 合金表面の電気化学的諸特性について検討した。

一方、非晶質合金の電着は、一般に、単独では水溶液から電析し得ない半金属あるいは高融点金属が基金属である鉄族遷移金属と共に合金として析出する、いわゆる誘起共

析⁽⁹⁾によるものであり、これら第2成分元素は表面の活性点に吸着して結晶核の成長を阻害し、結晶化過電圧を増大させ多核化を促進している。しかし、その析出過程は非常に複雑であり、誘起共析機構として従来より諸仮説が提案されているものの⁽¹⁰⁾、満足できる決定的結論を与えるには至っておらず、非晶質合金電着機構に関しては未だ推論の域を脱していない。

本研究では、パルス電流を用いて、特異な電析挙動を示す合金系の一つである Co-Mo 合金の電析を行い、非晶質 Co-Mo 合金電着におけるパルス電解の有効性、ならびに電着非晶質 Co-Mo 合金の硫酸溶液中における電気化学的挙動について考察すると共に、非晶質合金のパルス電着機構解明の一助として、酸性クエン酸塩浴における非晶質 Co-Mo 合金電着機構に関して検討を試みた。

II. 実 験 方 法

電解液には、酸性クエン酸塩 Co-Mo 合金浴(基本浴組成、条件: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.26 kmol/m³, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.14 kmol/m³, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.12 kmol/m³ (Mo 濃度比: $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Co})=46.2 \text{ at}\%$), 硫酸で pH 4.0

* 東京工業大学大学院生(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

** 東京工業大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

に調整, 浴温 298 K)を用いて, 前報⁽⁸⁾と同様に定電流パルス電解を行った. パルス条件は, 平均電流密度 i_{av} 10^2 A/m², パルス時間 t_{on} 10^{-3} s を一定とし, パルス休止時間 t_{off} を変化させて duty cycle ($= t_{on}/(t_{on}+t_{off}) = i_{av}/i_p$) を 0.05~1(直流電解)の範囲で変化させた. それ故, パルス電流密度 i_p は $(1\sim 20)\times 10^2$ A/m² と変化することになる.

合金析出の分極測定は, ポテンシオスタットおよび関数発生器を用い, 試料極には Co めっきを施した Pt 板(表面積 0.25 cm²)を使用し, スパイラル Pt 線を対極, 飽和カロメル電極(SCE)を参照電極として電位走査法(走査速度 2×10^{-3} V/s)により行い, X-Y レコーダを用いて電流-電位曲線を記録した. パルス電解においては, アナライジングレコーダ(YOKOGAWA HOKUSHIN ELECTRIC, MODEL 3655)を用いて電位変化を記憶・記録し, パルス終期における電位から iR 降下を除いた電位をパルス電流に対してプロットして電流-電位曲線とした. また, 試料極に Pt 板(表面積 0.25 cm²)を使用し, 電位規制下において定電流量電解を行い, 吸光光度法により Mo を定量し電析合金組成を決定し, Co, Mo 析出の部分分極曲線を測定した. なお, 合金の結晶構造は X 線回折により, また表面形態は干渉コントラスト顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)により検討を行った.

硫酸溶液中における電析 Co-Mo 合金電極の直流分極および交流インピーダンス測定法, ならびにその解析法は前報⁽⁸⁾と同様である.

III. 実験結果および考察

1. 非晶質 Co-Mo 合金のパルス電着

(1) 電解条件と電析合金組成および結晶構造

Fig.1 は, パルス条件を平均電流密度 i_{av} 10^2 A/m², duty cycle 0.1 と一定とし, 基本浴条件中, 浴中の Mo 濃度比を変化させて電析した Co-Mo 合金の Mo 含有量ならびに X 線回折の一例である. Fig.2 に示すように, 電析合金の Mo 含有量は, 浴中の Mo 濃度比の増加に伴い増加するが, 図中, 破線で示すように, 同一浴組成の直流の場合に比較し, パルス電流によるめっきでは, 一般に合金の Mo 含有量は低く, 浴中の Mo 濃度比の増加にもかかわらず飽和する傾向を示す. X 線回折の結果, Mo 含有量 21.3 at% 以下の合金では, Co₇Mo₆ に相当する高い結晶性を示す回折線が現れ, 一方, Co-Mo 2 元系合金の平衡状態図における共晶組成 26.5 at% Mo 近傍の Mo 含有量 28.5 at% 以上の合金では, 電析 Co で現れる hcp Co の (100), (002), (101) および (110) 面の回折線は, Mo 含有量の増加と共に連続的にブロードになり, その回折像は $2\theta = 44.5^\circ$ (Cu-K α) 付近に最大強度をもつ非晶質特有のハローとなる. 特に, 図中に例示するように, 基本浴組成, すなわち浴中の Mo 濃度比 46.2 at% 一定とし, duty cycle

	Mo/(Mo+Co) in bath/ at%	Mo content/at%
(a)	23.1	21.1
(b)**	46.2	37.8
(c)	46.2	28.5
(d)***	46.2	21.6
(e)	61.5	30.2

* ASTM Card No. 5-0727, No. 29-489.

** Duty cycle 1(As d.c.-plated).

*** Duty cycle 0.05.

Fig.1 X-ray diffraction patterns of pulse-plated Co-Mo alloys (i_{av} : 10^2 A/m², Duty cycle 0.1).

Fig.2 Composition of Co-Mo alloys electro-deposited under various pulse conditions (i_{av} : 10^2 A/m²).

Fig.3 Microscopic photographs of the surfaces of pulse-plated Co-Mo alloys (i_{av} : 10^2 A/m 2 , Duty cycle 0.1).

を変化させたパルス電流によるめっきでは、duty cycle の減少、すなわちパルス電流密度の増大に伴い合金の Mo 含有量はかなり顕著に減少する傾向を示し、直流の場合に比較し Mo 含有量が 21.6 at% と極めて低いにもかかわらず X 線回折ピークは観測されず、合金は更に非晶質化が進行している。

Fig.3 は、このようにして得られた電析 Co-Mo 合金の表面形態の顕微鏡写真である。電析 Co の表面には微視的凹凸が見られ、外観も灰白色、半光沢であるが、Co-Mo 合金は、Mo 含有量の増加と共に組織は著しく微細になり鏡面光沢を呈するようになる。パルス電流によるめっきでは、更に一様に微細化した非晶質 Co-Mo 合金膜が緻密かつ平滑に析出していることが分かる。

換言すると、鉄族金属-半金属系非晶質合金の一例として先に報告した非晶質 Co-P 合金電着⁽⁸⁾と同様、高融点金属を第 2 成分元素とした非晶質 Co-Mo 合金電着におけるパルス電解の効果は、組織を著しく微細化し、極めて低い第 2 成分元素濃度にもかかわらず合金を非晶質化することにあると結論される。これは、後述するように、合金の非晶質化を促す高過飽和条件、すなわちパルス電解による濃度分極の抑制に起因した高結晶化過電圧条件の達成に帰することができ、ならびに、Ibl 等が電析物の表面形態に及ぼすパルス条件、特にパルス休止時間の効果に関して報告しているように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、パルス休止時における浴中のアニオン種、モリブデン酸イオン MoO_4^{2-} の活性サイトへの吸着効果も非晶質化を促す要因の一つになっているものと考えられる。

(2) 硫酸溶液中における電析 Co-Mo 合金の直流分極挙動

Fig.4 は、Figs.1, 2 に例示した Mo 含有量の異なる電析 Co-Mo 合金膜の 0.5 kmol/m 3 硫酸溶液中における分極曲線である。X 線回折ピークが観測された Mo 含有量 21.3 at% 以下の合金では、電析 Co に比較しアノード分

Fig.4 Polarization curves of pulse-plated Co-Mo alloys in 0.5 kmol/m 3 H $_2$ SO $_4$ at 298 K (i_{av} : 10^2 A/m 2 , Duty cycle 0.1).

* As d.c.-plated.

極曲線には大きな変化は見られないが、カソード分極曲線は大きく貴に移行する。すなわち、Mo との合金化により水素発生反応が大きく加速され、結果として、この合金の耐食性は著しく低下し、分極曲線から推定される腐食速度は電析 Co の数百倍にも達する。しかし、合金の Mo 含有量の増加、すなわち非晶質化が進むに従いアノード分極曲線には電流停滞部が存在し大きく貴に移行する。その結果、

腐食速度は電析 Co の 1/10 程度まで減少する。特に、パルス電流による電着非晶質 Co-Mo 合金は、前述のように、同一浴組成の直流の場合に比較し合金の Mo 含有量は極めて低いが、数倍優れた耐食性を示すことが分かる。

Table 1 に、カソード分極曲線から求めた電析 Co-Mo 合金の水素発生反応の Tafel 勾配ならびに交換電流密度を示す。電析 Co の Tafel 勾配は 0.140 V/decade であるのに対し、X 線回析ピークが観測された合金では、0.200 V/decade と若干大きく、その交換電流密度は約 10^2 A/m² と異常に高い。一方、非晶質 Co-Mo 合金では、Tafel 勾配には大きな差異は認められないものの、その交換電流密度は 1~10 A/m² 程度であり、電析 Co に比べ二桁以上高く、この水素発生反応に対する電極触媒活性は硫酸溶液中における Pt 電極にも匹敵する大きさである。

Fig.5 に、硫酸溶液中における電析 Co および電着非晶質 Co-28.5 at% Mo 合金電極の分極曲線の pH 依存性を示す。カソード分極曲線は水素発生反応であり、その H⁺ に関する反応パラメータ

$$n = -(\partial \log i / \partial \text{pH})_E \\ = -(\partial \log i / \partial E)_{\text{pH}} (\partial E / \partial \text{pH})_i \quad (1)$$

は、いずれの電極についてもほぼ 1 である。また、硫酸溶液中における電析 Co 電極のアノード分極挙動に関しては、既に報告したように、Co のアノード溶解反応は、Fe の場合と同様にその反応速度が OH⁻ により加速され、CoOH_{ad} を反応中間体とする Bockris 機構により説明される⁽⁸⁾。一方、図から分かるように、非晶質 Co-Mo 合金電極のアノード分極曲線は明確な pH 依存性を示さない。

この理由については明らかではないが、Co-Mo 合金のアノード溶解は、化学量論的には、

の反応によるものであり、その中間過程として電極表面上に Mo の低級水和酸化物あるいは Co との複合水酸化物皮膜が形成され、合金の非晶質構造による化学的均一性と相まって、この表面皮膜の安定性が非晶質 Co-Mo 合金の高耐食性を保証する重要な因子になっているものと考えられる。この点に関しては更に検討する必要がある。

Table 1 Tafel slope and exchange current density i_0 for hydrogen evolution on pulse-plated Co-Mo alloys in 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ at 298 K (i_{av} : 10^2 A/m², Duty cycle 0.1).

Alloy	Composition/ at% Mo(P)	Structure	Tafel slope/ V.decade ⁻¹	i_0 / A · m ⁻²
Co-Mo	0	Crystalline	0.140	1.96×10^{-2}
	21.1		0.200	2.50×10^2
	28.5	Amorphous	0.130	9.20
	30.2		0.120	0.74
	40.8*		0.120	1.00
Co-P ⁽⁸⁾	7.07	Amorphous	0.070	4.80×10^{-3}
	13.1*		0.070	5.80×10^{-3}

* As d.c.-plated.

Fig.5 pH dependence of polarization curves of Co and amorphous Co-28.5 at% Mo alloy electrodes in H₂SO₄ solutions at 298 K.

(3) 硫酸溶液中における電着非晶質 Co-Mo 合金電極の交流インピーダンス

Figs.4, 5 に例示した硫酸溶液中における電着非晶質 Co-Mo 合金の電極特性について一層の知見を得るために、電着非晶質 Co-P 合金電極⁽⁸⁾の場合と同様に、電析 Co および電着非晶質 Co-28.5 at% Mo 合金電極について、各々の腐食電位 (Fig.4 に $E_{cor}(\text{Co})$, $E_{cor}(\text{Co-Mo})$ で示す.)ならびに腐食電位に対し Co 電極では 0.200 V, 非晶質 Co-Mo 合金電極では 0.150 V 各々カソード分極した電位 (Fig.4 に $E_c(\text{Co})$, $E_c(\text{Co-Mo})$ で示す.)において交流インピーダンス測定を行った。

Fig.6 は、0.5 kmol/m³ 硫酸溶液中における電析 Co および電着非晶質 Co-28.5 at% Mo 合金電極の各々の腐食電位でのインピーダンスの測定結果を Bode 線図で表示したものである。既に報告したように、Co 電極のインピーダンスの Bode 線図は、電気化学系にしばしば見られる形状を示しており、図中に示す、電気二重層容量 C_{dl} と通過抵抗 R_t の並列回路に溶液抵抗 R_{sol} が直列結合した等価回路を基にして考えることができ、この等価回路のインピーダンス Z は次式で表される⁽⁸⁾。

$$Z = R_{sol} + R_t / (1 + j\omega C_{dl} R_t) \quad (3)$$

ただし、 $j = \sqrt{-1}$, ω は角周波数 ($= 2\pi f$, f は周波数)。一方、非晶質 Co-Mo 合金電極のインピーダンス線図は、中間周波域において複雑な位相変化を示しており、現象の

Fig.6 Impedance diagrams of Co and amorphous Co-28.5at%Mo alloy electrodes at corrosion potentials in 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ at 298 K.

複雑化を暗示している。しかしながら、いずれの電極の場合も低周波域のインピーダンスの絶対値は平坦になっており、位相差もほぼ0になっているので、この値はほぼ通過抵抗 R_t に対応するものと考えられる。また、腐食電位における R_t の値は、Stern-Geary の式 ($R_t = K/i_{cor}$)⁽¹³⁾ と同形の式により腐食電流密度 i_{cor} に対応しており、非晶質 Co-28.5at%Mo 合金電極では、Co 電極とはほぼ同程度の R_t 値を示し、従って、腐食速度にも大きな差異はないと推定される。

Fig.7 に、0.5 kmol/m³ 硫酸溶液中における電析 Co および電着非晶質 Co-28.5at%Mo 合金電極のカソード分極時の水素電極反応に対するインピーダンスの Bode 線図を示す。Tafel 則が成立する電位域では、分極した電極の R_t の値とその電位における定常電流値 i_s の間に次式が成立することが知られている。

$$R_t = RT/azFi_s \quad (4)$$

ただし、 a は移動係数。図から分かるように、非晶質 Co-Mo 合金電極では、Co 電極に比較し約 0.200 V 貴な電位での測定結果であるにもかかわらず、 R_t 値が約 1/100 になっており、約二桁高い水素電極触媒活性を示す。

前報⁽⁸⁾において、インピーダンス線図の高周波部の折点近傍の勾配 -1 の直線部を $\omega = 1$ に外挿することにより求めた電気二重層容量 C_{dl} の値は、Co、非晶質 Co-P 合金電極いずれの場合もほぼ等しく 0.10 F/m² であることを報告した。この結果に基づき、Table 1 にも明示したように、電着非晶質 Co-P 合金の水素発生反応に対する電極触媒活性が、非晶質 Ni 基 2 元系合金電極⁽⁵⁾について従来報告されている表面粗度の増大に起因した交換電流密度の増大によるものではなく、Tafel 勾配の顕著な減少からみて、明らかにその反応機構の変化に基づくものであると結論した。これに対し、非晶質 Co-Mo 合金電極では、

Fig.7 Impedance diagrams for hydrogen electrode reaction on Co and amorphous Co-28.5 at%Mo alloy electrodes at $E_c(\text{Co})$ and $E_c(\text{Co-Mo})$ (Fig.4) in 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ at 298 K.

Tafel 勾配は Co 電極と同様に 0.120 V/decade であり、電気二重層容量は約 10 F/m² と Co 電極の百倍にも達する。それ故、電着非晶質 Co-Mo 合金の高い水素電極触媒活性は、Mo の選択的な均一溶解による電極表面粗度の増大に起因するものであると考えられる。合金の非晶質構造がどのようにそのアノード溶解ならびに水素発生反応機構に寄与しているかは未だ明らかではないが、電着非晶質 Co-Mo 合金は、硫酸溶液中において高耐食性、高水素電極触媒活性を示し、電着非晶質 Co-P 合金と同様、水電解用陰極としての応用が期待される。

2. 酸性クエン酸塩浴における Co-Mo 誘起共析挙動

本節では、非晶質 Co-Mo 合金のパルス電着機構解明の一助として、酸性クエン酸塩浴における Co-Mo 誘起共析挙動に関して詳細に検討した。

Fig.8 は、酸性クエン酸塩 Co-Mo 合金基本浴における合金電析の際の典型的分極曲線である。図中、○印は通常の直流分極曲線、△印はパルス電解における分極曲線の一例として duty cycle 0.1 の場合を示し、パルス終期電位をパルス電流に対してプロットしたものである。いずれの分極曲線も卑な電位域では拡散により飽和する傾向を示すが、パルス電解においては、Tafel 領域、すなわち活性化支配領域が大きく拡張し、活性化過電圧が約 0.150 V 増大している。一般に、結晶化過電圧を活性化過電圧から分離測定することは困難であるが、活性化過電圧の増加により結晶化過電圧を増大させることができ、パルス電解により合金の非晶質化を促す高結晶化過電圧条件を達成し得る。

また、Co-Mo 合金浴においては、図から分かるように、破線で示すこれと同濃度の Co 単独浴の場合の -0.9 ~ -1.1 V(vs. SCE) の電位域における Co 析出による第 1 段波に

Fig.8 Typical polarization curves for electro-deposition of Co and Co-Mo alloy from acid citrate baths.

前段波が生じ、水素発生による第2段波の電流の立ち上がりも貴な電位域に移行する。これらは、複雑な Co-Mo 誘起共析機構が反映されたものであり、更に、図中、一点鎖線で示す酸性クエン酸塩浴におけるモリブデン酸イオンのカソード還元反応、これは、前述のように Mo は単独では水溶液から電析し難いので、Mo の低級原子価状態への還元であると考えられるが、この反応の異常に大きい Tafel 勾配、約 0.250 V/decade は、電極表面皮膜の存在に起因した抵抗過電圧によるものと考えられ、従来の仮説^{(14)~(16)}と同様に、合金電析過程における Mo の低級水和酸化皮膜の生成を示唆している。

Fig.9 に、0.26 kmol/m³ 酸性クエン酸塩溶液中におけるモリブデン酸イオンのカソード還元反応の分極曲線を示す。モリブデン酸イオンを含有する溶液においては、分極曲線はその濃度にはほとんど依存せず、図中、破線で示すクエン酸塩のみの溶液の場合に比較し大きく貴に移行し、更に、溶液の pH の減少に伴いモリブデン酸イオンの低級原子価状態への還元は大きく加速されている。酸性モリブデン酸塩溶液中には、

の平衡が存在し⁽¹⁷⁾、カソード還元反応は、 HMoO_4^- から次式に示すように吸着中間体 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ を經由して進行すると考えられる。

それ故、カソード反応時、電極表面は 4 価あるいはより高

Fig.9 Cathodic polarization curves of Co in acid citrate solutions containing molybdate.

次の Mo 水和酸化皮膜で覆われており、この表面皮膜の存在が異常に大きい Tafel 勾配の原因であると考えられる。しかし、反応(7)は Mo 単独浴では極めて遅く、極薄い Mo 皮膜が析出するに止まり、図に示すカソード電流は主として次式による Mo^{3+} への還元によるものと思われる。

反応(8)は、反応(6)および(7)と同様に H^+ により加速され、従って、カソード電流値は溶液の pH の減少に伴い増大することになる。

Fig.10 は、酸性クエン酸塩 Co-Mo 合金基本浴における合金析出の部分電流密度 - 電位曲線、また、Fig.11 は、この部分分極曲線を導き出すために求めた電析合金組成および Co, Mo 析出の部分電流効率 - 電位曲線である。図中、実線は Co-Mo 合金浴、破線はこれと同濃度の Co 単独浴の場合を示す。合金浴においては、水溶液からほとんど単独電析しない Mo のみならず、Co 析出もその単独析出に比較し大きく加速され、水素発生は著しく抑制されている。結果として、Fig.11 に示すように、Co 単独析出の電流効率が 40% 程度の極めて低い値に留まるのに対し、Co, Mo 析出の部分電流効率の和として算出される合金析出の全電流効率は約 90% までに上昇している。また、Fig.10 には非晶質相の生成電位域も示してあるが、電析合金の Mo 含有量は電位にかなり顕著に依存しているものの、この組成範囲ではいずれの合金についても X 線回折ピークは観測されなかった。しかし、貴な電位域において電析した合金の表面には、5 価および 6 価の Mo 混成酸化物 Mo_3O_8 あるいは $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot x\text{MoO}_3$ に特有な“モリブデン青”⁽¹⁷⁾の色が極めて明瞭に確認された。これは、明らか

に, Co-Mo 誘起共析が Mo 低級水和酸化物あるいは Co との複合水酸化物を中間体として進行することを示すものである。

Fig.10 Partial polarization curves for electro-deposition of Co-Mo alloy from acid citrate bath.

Fig.11 Alloy composition and cathode current efficiency for electrodeposition of Co-Mo alloys from acid citrate bath.

3. 非晶質 Co-Mo 合金電着機構

以上の結果を基に, 酸性クエン酸塩浴における非晶質 Co-Mo 合金電着機構に関して検討した。

先に報告したように, Co の単独電析は, Fe の場合と同様に pH の上昇により加速され, CoOH_{ad} を反応中間体として進行する⁽⁸⁾。それ故, 前節で検討した Mo 単独浴における分極挙動を考慮すると, 非晶質 Co-Mo 合金の誘起共析は, Co および Mo の水和複合酸化物あるいは複合水酸化物 $\text{CoO} \cdot x\text{MoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を吸着中間体として進行すると考えられる。東ら⁽¹⁸⁾は, 鉄族金属-Mo 系合金電析に関する一連の研究報告において, MoO_4^{2-} の還元過程には 4 価水和酸化物 $\text{MoO}_{2-n}(\text{OH})_{2n} (n=0\sim2)$ が生成し, この中間体は同時発生する原子状吸着水素により更に金属状態まで還元され合金が電析するとし, 実質的には 8 電子還元されるとしている。しかし, Figs.10, 11 に示したように, Co-Mo 合金電析では, 水素発生は著しく抑制されており, 電流効率率は 90% 以上であり, 原子状水素による還元では説明し得ない。非晶質合金の電着が, 一般に, 鉄族遷移金属を主成分元素とした誘起共析によるものであるという事実からして, 鉄族金属 Co 独自の有する 3d 帯不對電子という特異な電子構造に起因した強固な水和結合に基づく析出中間体 CoOH_{ad} が, Mo 低級水和酸化物と容易に水和複合酸化物 $\text{CoO} \cdot x\text{MoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を形成し, 更に, この吸着中間体は, 本来大きな析出過電圧を有する Co 単独析出に比し電気化学的に貴な電位で還元され, 従って, 高電流効率で非晶質 Co-Mo 合金が電着するものと考えられる。一方, 貴な電位において電解終了時に観察された“モリブデン青”は, この水和複合酸化物が更に電気化学的に還元され合金として析出せずに, 溶液により酸化されるためであり, その還元の遅い貴な電位域では顕著に表面化しているものと考えられる。

それ故, 先に述べたパルス電流による非晶質 Co-Mo 合金電着における duty cycle の減少, すなわちパルス電流密度の増大に伴う合金の Mo 含有量の著しい減少は, パルス休止時において, 吸着中間体 $\text{CoO} \cdot x\text{MoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ から MoO_2 が溶液により酸化溶解されるためであり, と同時に, この吸着中間体は結晶化過電圧を増大させ, パルス電解に基づく高過飽和条件の達成と相まって, 合金の非晶質化を促す重要な因子になっているものと考えられる。

IV. 結 言

パルス電流を用いて Co-Mo 合金電析を行い, 非晶質 Co-Mo 合金電着におけるパルス電解の有効性, ならびに電着非晶質 Co-Mo 合金表面の電気化学的諸特性について考察すると共に, 酸性クエン酸塩浴における非晶質 Co-Mo 合金電着機構に関して検討した結果, 次のような知見を得た。

(1) 非晶質 Co-Mo 合金電着におけるパルス電解の効果は、組織を著しく微細化し、極めて低い Mo 含有量にもかかわらず合金を非晶質化することにある。これは、合金の非晶質化を促す高過飽和条件、すなわちパルス電解による高結晶化過電圧条件の達成に帰することができる。

(2) 最適パルス条件で電着した非晶質 Co-Mo 合金は、電析 Co に比較し硫酸溶液中において数十倍優れた耐食性を示す。

(3) 硫酸溶液中における電着非晶質 Co-Mo 合金の水素電極触媒活性は Pt 電極に匹敵し、その交換電流密度は 10 A/m^2 程度であり、電析 Co 電極に比べ二桁以上高い。これは、Mo の選択的溶解による電極表面粗度の増大に起因するものである。

(4) 非晶質 Co-Mo 合金の誘起共析は、吸着中間体 $\text{CoO} \cdot x\text{MoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を経由して進行すると考えられる。それ故、パルス電流による非晶質 Co-Mo 合金電着における duty cycle の減少、すなわちパルス電流密度の増大に伴う合金の Mo 含有量の著しい減少は、Co-Mo 水和複合酸化物が更に電気化学的に還元され合金として析出せず、パルス休止時において溶液により酸化されるためであり、と同時に、この吸着中間体は、結晶化過電圧を増大させ非晶質化を促す重要な因子になっているものと考えられる。

文 献

- (1) K.Hashimoto: *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed. by M.Froment, Elsevier, Amsterdam, (1983), 235.
- (2) M.Hara, K.Hashimoto and T.Masumoto: *Electrochim. Acta*, **25**(1980), 1215; *J. Appl. Electrochem.*, **13**(1983), 295.
- (3) M.Ratzker, D.S.Lashmore and K.W.Pratt: *Plat. Surf. Finish.*, **73**(Sep. 1986), 74.
- (4) M.Enyo, T.Yamazaki, K.Kai and K.Suzuki: *Electrochim. Acta*, **28**(1983), 1573.
- (5) K.Machida, M.Enyo, I.Toyoshima, K.Miyahara, K.Kai and K.Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**(1983), 3393.
- (6) I.Ohno, H.Ohfuruton and S.Haruyama: *Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels, Proc. U.S.A.-Japan Seminar*, Ed. by H.Leidheiser, Jr. and S.Haruyama, NACE, (1985), 240.
- (7) 大野 淳, 大古殿秀穂, 春山志郎: 日本金属学会誌, **50**(1986), 1075.
- (8) 常光幸美, 大野 淳, 春山志郎: 日本金属学会誌, **51**(1987), 51.
- (9) A.Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, **1**, 2, Academic Press, New York and London, (1963).
- (10) 東 敬, 福島久哲: 日本金属学会会報, **13**(1974), 865.
- (11) N.Ibl, J.Cl.Puippe and H.Angerer: *Surf. Technol.*, **6**(1978), 287.
- (12) J.Cl.Puippe and N.Ibl: *Plat. Surf. Finish.*, **67**(Jun. 1980), 68.
- (13) M.Stern and A.L.Geary: *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957), 56.
- (14) D.W.Ernst and M.L.Holt: *J. Electrochem. Soc.*, **105**(1958), 686.
- (15) B.S.R.Sastry: *Metal Finishing*, **63**[11](1965), 86.
- (16) L. A. Golubkov and B. P. Yur'ev: *J. Appl. Chem. USSR*, **44**(1971), 2491.
- (17) M.Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd English Ed., NACE, Cebelcor, (1974), 272.
- (18) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬: 鉄と鋼, **72**(1986), 918.