酸性溶液中における Ga 電極の電気化学的挙動

張 時 性* 沼 田 博 雄**
大 野 淑** 春 山 志 郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 3 (1989), pp. 308-313

Electrochemical Behavior of Gallium in Acidic Solutions

Si Song Jang*, Hiroo Numata**, Izumi Ohno**
and Shiro Haruyama**

Electrochemical polarization experiments were made on the liquid and solid gallium electrodes in acidic sulfate solutions of pH 1.0~3.0 over the temperature range of 288~313 K. The cathodic polarization curves for hydrogen evolution on gallium exhibited a Tafel line with the slope of 0.12 V/decade in a limited range of current density. The exchange current densities were of the order of 10^{-5} A/m² and their Arrhenius plots yielded a straight line which gave the apparent activation energy of 46.2 kJ/mol. No dramatic changes in the kinetics were observed at the melting point of gallium. The hydrogen evolution on gallium is probably controlled by charge transfer step. The anodic polarization curves on gallium were poorly dependent on the potential. It is likely that the anodic dissolution of gallium takes place via the formation of less-protective Ga₂O₃ film on the surface. Especially on a liquid gallium electrode, the anodic current increased steeply at -0.1 V (SCE), probably because of spalling of the anodic film.

The rate of corrosion of gallium in acidic sulfate solution was of the order of 0.3 A/m² and increased with decreasing the pH value and increasing temperature. There were no specific changes in the corrosion rate above and below the melting point of gallium.

(Received August 23, 1988)

Keywords: hydrogen evolution of gallium, exchange current density, Tafel slope, Arrhenius plot, corrosion resistance, anodic dissolution

I. 緒 言

Ga は常温近傍に融点(302.78 K)があり、固体-液体の相変化にともなう電気化学的特性(特に水素電極反応)の変化を調べるための電極として興味を持たれてきた。また、Ga は希薄溶液(HCl, H₂SO₄, HClO₄)中で比較的腐食速度は小さく、アノード分極の際、金属の崩壊(disintegration)が観察される金属としても知られている⁽¹⁾。近時 Ga は、発光ダイオード、トランジスター、赤外レーザーダイオードなどの半導体素子材料として重要視されているが、その電気化学的研究は1960年代にいくつか行われたが最近の報告例はきわめて少なく、とくにアノード挙動については古くからあまり研究が行われていない。水素電極反応に関しては Sabo と Bagotskaya⁽²⁾, Preis⁽³⁾, Butler と Meehan⁽⁴⁾, Klimnik と Rotinyan⁽⁵⁾ および Bagot-

skaya と Khalturina⁽⁶⁾により、高純度 Ga 電極を用いて電気化学的測定が行なわれた。これまでの報告では Ga 電極の電気化学的データが極めて異なった値が見られる。これはひとつの理由として、Ga の純度あるいは電解質の精製法の差によるものと考えられている。一方、Ga 電極のアノード溶解反応は崩壊現象が報告されているが、固体・液体 Ga 電極および pH を変化した時の溶解反応機構に関する研究は少ない。

本研究では、Ga 電極の電気化学的分極測定により、酸性溶液中における液体および固体 Ga 電極上のカソード水素発生反応、アノード溶解反応を検討するとともに、その腐食挙動について考察した。

II. 実験方法

本研究の測定温度範囲は Ga の融点(302.78 K)の上下に

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

** 東京工業大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

広がっているの、試料極は Fig.1 のようにプール型とし、対極はらせん状白金線を用い、飽和カロメル電極基準で電位を測定した。

試料は純度 99.99% の Ga であり、前処理は 303 K, 1 M HCl 溶液に浸漬して、表面の酸化物を除いた後、エタノールで洗浄して試料極とした⁽⁷⁾。電解セルは 0.25 dm³ の円筒状ガラス容器を使用し、攪拌なしの条件で分極測定を行った。硫酸溶液中における Ga 電極の分極測定は pH 1.0~3.0, 温度範囲 288~313 K で変化させ、ポテンシヨスタット, X-Y レコーダにより電流 - 電位, 電位 - 時間曲線を記録した。試薬はすべて特級試薬を用い、再蒸留水により溶液を作製した。電解液は 0.1 M 硫酸および硫酸ナトリウム混合溶液で混合比を変えて pH を調節した。測定は窒素ガスによる脱酸素雰囲気で行なった。

1. Counter electrode
2. Working electrode
3. Reference electrode
4. Thermometer

Fig.1 Cell arrangement for electrochemical measurement.

III. 実験結果および考察

1. 硫酸溶液中における Ga のカソード分極挙動

Ga 電極上の水素電極反応に及ぼす電極の相変化の影響についてはいくつかの研究が行われている。しかし、その結果は固体 Ga 上の水素過電圧は液体 Ga より大きいとするもの⁽⁴⁾、小さいとするもの⁽²⁾、同じとするもの⁽⁹⁾など極めてばらついている。また水素過電圧は pH に依存しないとする報告⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が多いが、固体 Ga 上では $(\partial\eta/\partial \text{pH}) = 0.030 \text{ V}$ とする報告⁽¹²⁾もある。

Fig.2 に、温度を 298 K 一定とし、pH を変化させた硫酸溶液中の固体 Ga 電極の硫酸溶液中の電流 - 電位曲線を示す。カソード反応は水素発生であり、ある電位範囲で勾

Fig.2 Polarization curves for Ga in acidic sulfate solutions of different pH's at 298 K.

配 0.12 V/decade のターフェル直線を示している。その H⁺ に関する反応次数 n は次のように求めた。

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

Fig.2 から求められる反応次数は $n = 0.83$ であり、Bockris と Reddy⁽¹³⁾ により報告された値 $n = 1$ よりやや小さい。

Fig.3 は pH を 1.0 と一定にして、温度を変化させた場合の電流 - 電位曲線である。カソード分極曲線は温度の上昇とともにわずかに貴に移行するが、Ga の融点 302.78 K 近傍で大きな変化はみられない。すなわち、固体と液体の Ga 電極で、電極反応速度および機構に変化はないと考え

Fig.3 Polarization curves for Ga in sulfate solution (pH 1.0) at different temperatures.

られる。

Fig.2 および Fig.3 の分極測定結果から水素発生に関する速度論的パラメータを整理して、Table 1 に示す。いずれの場合にも、カソード側の Tafel 勾配 b は 0.12 ± 0.01 V 程度であり、したがって反応の通過係数 ($\alpha = 2.303 RT/bF$) として 0.5 が得られた。このターフェル勾配は Preis ら⁽³⁾、Bagotskaya と Khalturina⁽⁶⁾ の報告した $b = 0.110 \sim 0.115$ V, $b = 0.12$ V とほぼ一致した。また、ターフェル直線を水素電極電位に外挿して得られる見かけの交換電流密度 i_0 は $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のオーダーで、先に述べたように電極が固体と液体での交換電流密度の差は認められない。前述の Butler と Meehan⁽⁴⁾ は、水素発生反応の i_0 として $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のオーダーの値を報告しているが、本研究では約 10 倍大きな値が得られた。この

Table 1 Kinetic parameters for hydrogen evolution on Ga.

b i_0	pH T (K)					
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Tafel slope (V · decade ⁻¹)	288	0.112	0.120	0.115	0.120	0.120
	293	0.116	0.115	0.115	0.124	0.122
	298	0.116	0.118	0.117	0.130	0.124
	303	0.128	0.120	0.123	0.131	0.132
	308	0.128	0.124	0.128	0.129	0.135
	313	0.134	0.128	0.132	0.130	0.135
i_0 ($\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)	288	2.8	1.3	2.5	2.2	1.0
	293	4.0	2.9	3.4	2.6	2.1
	298	5.8	4.5	4.0	3.6	4.0
	303	8.0	6.4	5.0	4.4	4.8
	308	9.8	7.6	6.2	5.4	6.0
	313	13.0	9.0	8.4	6.2	7.4

Fig.4 pH dependence of exchange current density of hydrogen evolution on Ga in acidic sulfate solutions at different temperatures.

差は Ga 電極の純度の差というよりもターフェル直線を外挿する時の差によるものと考えられる。

Fig.4 は見かけの交換電流密度を pH に対して、各温度でプロットしたものである。この図から、ばらつきが大きい、見かけの交換電流密度 i_0 の pH 依存性は、ほぼ、0.15 と極めて小さいことが分かる。

Fig.5 に示すように見かけの交換電流密度のアレニウスプロットは比較的良好な直線を示し、この勾配から得られる見かけの活性化エネルギー ΔE_a は 46.2 kJ/mol (11 kcal/mol) であり、Butler と Meehan⁽⁴⁾ が測定した $17.8 \pm 1 \text{ kcal}$ よりやや小さい。

水溶液中のカソード水素発生反応は次の素反応よりなることが知られており⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、種々の金属上の水素発生反応の機構・律速段階についてはすでに集録される⁽¹⁶⁾。

Tafel 勾配などの、反応次数から考えて、Ga 電極上の水素発生律速段階としては、(1)の反応、すなわち水素イオンの放電が有力であると考えられる。また、液体電極が均一な表面を持つのにに対し、固体電極は、キンク、ステップ、レッジ、粒界など多くの欠陥を持つ表面である。この両電極で水素電極反応の速度あるいは機構に大きな変化がないことは、表面の活性点と強い相互作用を持つ中間体(吸着水素原子)の再結合あるいは脱着が律速していないことを暗示しており、放電律速機構を支持している。

Fig.5 Arrhenius plot of exchange current density of hydrogen evolution on Ga at different pH's.

2. 酸性溶液中の Ga のアノード溶解機構

Fig.2 に示すように、アノード分極曲線は、ターフェル直線を示さず、電位を貴にするにしたがい、徐々に増加する。また、Fig.3 に示すように、液体 Ga では -0.1 V 付近から急激なアノード溶解電流の増大が観測される。さらに $+0.1$ V より貴な電位において、アノード溶解電流は拡

散限界電流に達することが溶液の攪拌による実験から確かめられた。Fig.6 に -0.3 V における電流値を pH に対して示すが、アノード電流は pH の減少とともに増加する。pH 2~3 では、アノード電流の pH 依存性は -1 であり、水素イオン濃度に対する反応次数は、 $n=1$ となるが、低い pH では $n=1$ より低い値をとるが、これは測定された pH 値に多少ずれがあったことによると考えられる。Fig. 3 では明瞭でないが、電極が液体となる 303 K 以上では、浸漬電位近傍に negative loop が観測され、また、0 V 付近で電流の上昇が観測される。これらの事実は、アノー

Fig.6 Dependence of the anodic current on pH at 298 K ($E=-0.3\text{ V}$).

Fig.7 Effect of temperature on the anodic current on Ga at a reference potential (-0.3 V). (pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)

ド側では電極は酸化皮膜、おそらく Ga_2O_3 に覆われ、アノード溶解は Ga_2O_3 を経由して起こることを暗示している。

Fig.7 および Fig.8 は、Fig.3 に示した分極曲線からそれぞれ -0.3 V および $+0.3\text{ V}$ における電流値を温度に対してプロットした図である。電流は温度の上昇とともに増加するが、 -0.3 V における電流は、電極が固体から液体に変化する約 303 K で急激な低下を示す。そして、この -0.3 V におけるアノード電流の固体電極 (m.p. 以下) 上のみかけの活性化エネルギーは $52\sim135\text{ kJ/mol}$ 、液体電極上ではばらつきの大きい pH 2.5 のデータを除くと 44 kJ/mol である。一方 $+0.3\text{ V}$ における電流は、逆に融点付近で急激に増加し、特に、低 pH では、相変化に伴うこの電流変化は極めて大きい。その固体 Ga 電極上のみかけの活性化エネルギーは 76 kJ/mol 、また液体電極上では $0\sim48\text{ kJ/mol}$ である。電極が固体でも液体でも生成する酸化皮膜は Ga_2O_3 であるから、固体電極 -0.3 V におけるアノード電流が大きいのは固体電極上の酸化皮膜のエピタキシーの制約に伴う結晶欠陥によるものと考えられる。これに対し、 $+0.3\text{ V}$ においては液体電極の流動等により酸化皮膜が剥離することにより、液体電極で電流が増大するものと思われる。いずれにしても、 -0.2 V を境にして固体および液体のアノード溶解挙動に大きな差がある。

Fig.3 の液体電極の分極曲線では、浸漬電位近傍で negative loop が見られるが、この部分の分極曲線を拡大し、そのカソードおよびアノード部分分極曲線とともに Fig.9 に示す。ここでは水素発生反応の部分分極曲線 (298, 313 K) をリニアスケールで表わし、全分極曲線から各電

Fig.8 Effect of temperature on the anodic current on Ga at a reference potential (0.3 V). (pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)

Fig.9 Schematic representation of the partial anodic and cathodic polarization curves for Ga in the vicinity of corrosion potential at 298 and 318 K.

位における部分アノード分極曲線を算出した。部分カソード分極曲線は、固体(298 K)と液体(313 K)電極では、温度上昇によるわずかな電流増加を示すのみであるが、部分アノード分極曲線は大きく異なる曲線を示している。固体電極の場合、明確な活性溶解はみられず、電流値は一定値を示している。それに対して、液体電極の場合では、活性溶解の電流ピークならびに酸化皮膜形成によると思われる電流低下がはっきり見られる。

Fig.10は浸漬電位から0.5 Vあるいは0.9 Vアノード側に電位をステップ変化させたときの、電流の時間変化を示す。いずれの場合でも、初期には皮膜形成によると思われる勾配1の電流の減少が観測される。0.5 Vの電位ステップの場合には、固体、液体電極ともに皮膜形成による電流減少を経て定常電流に達する。一方、0.9 Vの電位ステップでは、固体電極では0.5 Vの時とはほぼ同じであるが、液

Fig.10 Potentiostatic transient currents (0.5 and 0.9 V) on Ga at 298 and 318 K (pH 1.0).

体電極の場合には皮膜形成による電流低下を経て定常電流に達し、再び電流が急激に上昇する。これは定常電流-電位曲線について述べたように、液体電極では酸化皮膜が不安定で、剥離あるいは破壊することによるものと思われる。

以上のことから、Gaのアノード溶解に対して、予想される反応は次のようである。

アノード溶解の場合、固体電極ではわずかに活性溶解(1)が起こり、ついで(2)のように酸化皮膜が形成され、続いて(3)、(4)のように皮膜の化学溶解が起こると考えられる。一方、液体電極では活性溶解(1)が固相の場合より明確に観測される以外は固体電極とほぼ同じであるが、貴な電位域で電流の急激な増加が起こることから液体電極では皮膜が不安定で剥離、あるいは破壊が起こり易いと考えられる。

3. 硫酸溶液中における Ga の腐食

酸性溶液中での分極曲線から Ga の腐食速度を推定することができる。Fig.3の分極曲線から求めた浸漬電位の温度による変化を Fig.11 に示す。温度の上昇ならびに pH の増加とともに浸漬電位は卑な方向に移動している。腐食電位における分極抵抗 R_t の値から次式に示す Stern-Geary 式から推定した腐食電流密度 i_{corr} を Fig.12 に pH に対して示す⁽¹⁷⁾。

$$i_{\text{corr}} = B/R_t$$

ここで B は腐食系により異なる比例定数であり、Fig.12 では

$$B = 2.1 \times 10^{-2} \text{ V (298 K)}^{(18)}$$

Fig.11 Temperature dependence of corrosion potential of Ga at different pH's.

Fig.12 pH dependence of corrosion current density on Ga at different temperatures.

として i_{corr} を推定した。Fig.12 に示すように腐食速度は常温、pH 1 で約 0.3 A/m^2 と比較的小さく、温度の上昇、pH の低下により腐食速度は上昇することが分かる。この挙動は浸漬電位の pH ならびに温度への依存性と対応している。すなわち、Ga の融点近傍で腐食速度、腐食電位は連続的に変化している。

IV. 結 論

硫酸溶液中における液体ならびに固体 Ga 電極の電気化学的分極測定を行ない考察した結果、次のような結論を得た。

(1) Ga 電極上のカソード水素発生反応に関する Tafel slope は約 0.12 V 、 i_0 は $0.1 \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、活性化エネルギーは 46.2 kJ/mol 、 H^+ に関する反応次数は 0.83 で、電極の固体から液体への相変化による差はみられず放電律速と考えられる。

(2) Ga 電極のアノード溶解は Ga_2O_3 皮膜を経由して

進行するが、耐食性の良い不動態は存在しない。液体 Ga 電極では、 Ga_2O_3 皮膜が不安定なため、約 0.3 V でアノード電流は急上昇する。また固体 Ga 電極は浸漬状態で、すでに Ga_2O_3 皮膜で覆われているが、液体 Ga 電極では活性溶解ならびに negative loop が観測される。

(3) 酸性溶液中の Ga の腐食速度は約 0.3 A/m^2 (常温、pH 1.0) で比較的小さく、温度上昇、ならびに pH の低下により上昇するが、融点近傍では特異な挙動は見られない。

文 献

- (1) M.E.Straumanis and K.A.Pauch: J. Electrochem. Soc., 111(1964), 795.
- (2) K.Sabo and I.A.Bagotskaya: Dok. Acad. Nauk SSSR, 149(1963), 139.
- (3) E.Preis, K.Sabo, S.Raicheva and I.A.Bagotskaya: Elektrokhimiya, 2(1966), 1209.
- (4) J.N.Butler and M.L.Meehan: Trans.Faraday Soc., 62(1966), 3524.
- (5) A.B.Kilimnik and A.L.Rotinyan: Elektrokhimiya, 5(1969), 1234.
- (6) I.A.Bagotskaya and T.I.Khalturina: Elektrokhimiya, 6(1970), 1013.
- (7) W.M.MacNevin and E.D.Moorhead: J.Amer. Chem. Soc., 81(1959), 6382.
- (8) S.G.Christov and S.Rajceva: Z. Electrochem., 66(1962), 484.
- (9) B.Allison and W.A.Johnson: Trans. Electrochem. Soc., 70(1936), 16.
- (10) S. Rajceva and S. G. Christov: C. R. Acad. Bulg. Sci., 14(1961), 183.
- (11) S.Christov and S.Rajceva: Naturwissenschaften, 48(1961), 127.
- (12) I.A.Bagotskaya and T.I.Khalturima: Elektrokhimiya, 8(1972), 402.
- (13) J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy: Modern Electrochemistry, vol.2, Plenum Press, N.Y. (1977), 1012.
- (14) D.C.Grahame: J. Amer. Chem. Soc., 68(1946), 301.
- (15) B.E.Conway and J.O'M.Bockris: J. Chem. Phys., 26(1957), 532.
- (16) 喜多英明, 本多正孝: 電気化学, 38(1970), 17; 38(1970), 93.
- (17) F.Mansfeld: J. Electrochem. Soc., 120(1973), 515.
- (18) S.Haruyama and T.Tsuru: ASTM STP 727, ASTM, (1981), 167.