白金めっきの電気化学特性に及ぼすブラスト材の除去工程の影響

八木 雄太^{a,*}, 望月 紀保^a, 市川 大樹^b, 野田 和彦^b

^a (株)ナカボーテック 技術開発センター (〒362-0052 埼玉県上尾市中新井 417-16)

^b 芝浦工業大学 工学部 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

Effect of Blast Material Removal Process on Electrochemical characteristic of Platinum Plating

Yuta YAGI^{a,*}, Noriyasu MOCHIZUKI^a, Hiroki ICHIKAWA^a and Kazuhiko NODA^b

^a Innovation and Technology Center, Nakabohtec Corrosion Protecting Co., LTD. (417-16, Nakarai Ageo Saitama 362-0052)

^b Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology (3-7-5, Toyosu Koto-ku Tokyo 135-8548)

Base material surface conditions affect the reactivity and deterioration of a platinum plating electrode. After platinum plating electrodes are blasted during anchoring treatment, the blast material might or might not be removed. The surface conditions of the base material are considered to differ depending on the presence or absence of the blasting material removal step. Moreover, it is highly probable that the platinum plating electrochemical characteristics change. Therefore, this study investigated the influence of the presence or absence of the blast material on the platinum plating reactivity. Results demonstrated that the presence or absence of the blast material can lead to differences in properties of the platinum plating or the oxide film. Furthermore, platinum plating without the blast material exhibited better reaction characteristics than without. Because of the substrate surface roughness, the platinum plating and oxide film properties and reaction characteristics differ depending on the change in the current distribution during electroplating.

Keywords : Platinum plating, Blast material, Cyclic voltammetry, Current interrupter technique

1. 緒 言

貴金属めっき電極はアノード電解してもほとんど溶解しないため、環境負荷が極めて小さく、長期間使用できる電極で、工業分野での使用範囲および数量が拡大している。電気防食においても従来の鉛銀合金電極から貴金属めっき電極への交換がおこなわれている。ここで電気防食には金属の電位差を利用した犠牲陽極方式と商用電源から電気を供給する外部電源方式の二つの方法があるが、電位制御が必要な場合や高抵抗環境においては外部電源方式が採用される¹⁾。外部電源方式で使用する電極はアノード分極された状態で長期間保持されるため、高い耐久性が要求される。そこで貴金属めっき電極の適用が検討されてきた。数種類ある貴金属めっき電極^{2)~4)}の中で電気防食においては白金めっき電極の適用が圧倒的に多い。電気防食用白金めっき電極は基材のチタンを形状加工し、投錨処理、洗浄・脱脂処理などの前処理をおこなった後、電解で白金めっきを施す。これらの工程の中で投錨処理はブラスト法や薬品法などさまざまな方法があり、めっき会社や使用環境・条件によって採用される方法が異なる。電気防食用白金めっき電極の投錨処理としてはブラスト法が選択されることが多いが、電極仕様、防食対象設備の種類、使用環境や条件によりブラスト後にブラスト材を除去する場合と除去し

ない場合がある。ブラスト材の除去の有無が白金めっき電極の耐久性に及ぼす影響については酸性環境下において検討がなされており、ブラスト材を除去したものはブラスト材を除去していないものより耐久性に優れていることが報告されている。白金めっき電極の劣化は白金の溶解とめっき膜のはく離が原因とされているが、ブラスト材の除去の有無による耐久性の違いはめっき膜のはく離が大きく影響していると考えられている。ブラスト材を除去している場合はめっき膜の密着力は低下しにくい、ブラスト材が残存している場合はブラスト材の周囲のめっき膜の密着力が低下し、その後、はく離が発生、進行していく。めっき膜の密着力の低下は、ブラスト材周囲にわずかに露出している基材 Ti の酸化皮膜が成長するため、Ti が溶解するためなどが報告されている。このようにブラスト材の除去の有無が白金めっき電極の耐久性に及ぼす影響に関しては、そのメカニズムは完全に解明されていないが、いくつかの報告^{5),6)}がなされている。ところがブラスト材の除去の有無が白金めっき電極の反応性に及ぼす影響について検討した文献はほとんど見当たらない。そこで本研究では前処理条件やめっき成膜条件の異なる白金めっき材および表面粗さの異なる白金板材(バルク材)の電気化学測定をおこなうことでブラスト材の除去工程が白金めっきの電気化学特性に及ぼす影響について検討した。また、本研究では溶液抵抗による誤差や白金めっきの表面粗さによる反応面積の誤差を考慮した測定、解析をおこなった。溶液抵抗によ

* E-mail : y.yagi@nakabohtec.co.jp

る誤差は電流遮断法により分離し、反応面積の誤差はサイクリックボルタンメトリにより測定された CV から実効表面積を算出することで補正した。

2. 実験方法

2.1 試験電極

試料には白金めっき材と白金板材を用いた。白金めっき材は Ti をブラスト処理(ブラスト材には Al_2O_3 を使用)した後、そのまま洗浄・脱脂をおこなったものと酸性溶液中に浸せきして Ti をわずかに溶解させることで表面に刺さっているブラスト材を除去してから洗浄・脱脂をおこなったものを基材として用いた。めっきは電解めっきとし、電解めっき時の電流密度は電気防食用白金めっき電極と同様の電流密度、 10 mA cm^{-2} および 20 mA cm^{-2} の 3 パターンとした。めっき膜厚は 3 mm または 1 mm とした。なお、白金めっき材はブラスト材の除去の有無、めっき時の電流密度、めっき膜厚以外の条件はすべて統一した。また、前処理から電解めっきまでのすべての工程を同一のめっき会社(アスカエンジニアリング、埼玉県上尾市)にておこなった。めっき後、試料の端部にリード線をスポット溶接で取り付けた。白金板材については裏面に導電性接着剤でリード線を接続し、エポキシ樹脂に埋め込んだ。試験面を SiC 耐水研磨紙 #1000 まで湿式研磨後、パフ研磨(ダイヤモンド砥粒 $9 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, コロイダルシリカの順に研磨)により鏡面とした試料と SiC 耐水研磨紙 #80 で湿式研磨した試料の二種類を作製した。白金めっき材および白金板材の試料はすべてエタノール洗浄後、試験面(10 mm×10 mm)以外をフッ素樹脂系テープ(日東電工, NITOFLOON 粘着テープ No.903UL)で被覆して試験電極とした。なお、各電気化学測定後に試験電極を目視確認したところ、フッ素樹脂系テープに剥がれなどは生じておらず、適正な電極表面を維持した状態で測定が実施されていたと考えられる。

2.2 サイクリックボルタンメトリ測定

0.5 mol dm^{-3} (以下 M と表記) H_2SO_4 水溶液中に白金めっき材または白金板材の試験電極、対極、参照電極を浸せきし、電気化学測定システム(HZ3000, 北斗電工)に接続した。浸せきしてから 60 s 後の電位からアノード方向に電位走査を開始した。試験電極の電位が 1.4 V vs. 飽和 KCl 銀・塩化銀電極(以下, SSE と表記)に到達後、走査方向を反転させ、引き続き電位を走査し、 -0.15 V vs. SSE に到達後、再び走査方向を反転させ初期電位まで戻すという手順を繰り返した。電位走査速度を 100 mV s^{-1} 、サイクル数を 100 サイクルとし、100 サイクル目のサイクリックボルタモグラム(CV)で評価をおこなった。対極は Ti, 参照電極は SSE とし、大気解放、室温環境で測定を実施した。

2.3 電流ステップスイープによるアノード分極曲線測定

電流ステップスイープにより白金めっき材および白金板材のアノード分極曲線を測定した。図 1 に測定セルおよび測定回路の概略を示す。 0.5 M NaCl 水溶液中に試験電極、対極、参照電極を浸せき後、直流電源装置(SICZ-1J6, 日本スタビライザー工業)のプラス端子に試験電極、マイナス端子に対極を接続した。試験溶液に試験電極を浸せきしてから 600 s

Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical cell

間、電位を安定させた後、電流を通电した。所定の電流を通电して 60 s 経過後の電位を測定してから電流を上昇させるという手順を繰り返してアノード分極曲線を得た。電流密度範囲は $0.1 \sim 300 \text{ mA cm}^{-2}$ とした。電位は溶液抵抗による誤差(IR)を除去するため電流遮断法⁷⁾により測定した。通电回路に設けたスイッチを開いて通电されている電流を遮断し、遮断してから 0.24 ms 後の電位を IR が除去された電位(インスタントオフ電位)⁸⁾として読み取った。その後、スイッチを閉じて通电回路を復帰した。電流遮断が測定系に及ぼす影響を極力小さくするため通电回路を開いている時間は 0.3 ms とした。また、通电回路に設けたスイッチは無接点スイッチ(半導体スイッチ)とすることでチャタリングを起こさずに回路の開閉をおこなうことができたようにした。対極は Ti, 参照電極は SSE とし、大気解放、室温環境で測定を実施した。

3. 結果および考察

3.1 サイクリックボルタンメトリによる白金めっきの電気化学特性の検討

3.1.1 ブラスト材の除去工程の有無が CV 挙動に及ぼす影響

ブラスト材の除去工程の有無が白金めっき電極の反応表面積や酸化物に及ぼす影響を調べるため、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中において白金めっき材の CV を測定した。図 2 にブラスト材を除去した白金めっき材と未除去の白金めっき材の CV を示す。各試料のめっき時の電流密度およびめっき膜厚(3 mm)は電気防食用白金めっき電極と同様とした。ブラスト材の除去工程の有無によらず酸化物の生成・還元および水素の吸着・脱着に起因する電流ピークが確認され、文献⁹⁾などに示されている白金の CV と非常によく似た曲線が得られた。電流密度を比較するとブラスト材が未除去の白金めっき材の方がブラスト材を除去したものより大幅に大きいことがわかる。これはブラスト材が未除去の白金めっき材の方が実効表面積が大きいことを示している。この原因を調べるため各試料の断面を SEM で観察した。図 3 に各白金めっき材の断面 SEM

像を示す。プラスト材を除去した白金めっき材は基材 Ti と白金めっきが密着しており、界面にすきまなどは存在せず、めっき内にも空隙やクラックはない。しかし、プラスト材が未除去の白金めっき材は基材 Ti にプラスト材が食い込み、プラスト材の周囲の Ti の内側にも白金めっきがされている。また、白金めっき中にも空隙やクラックが確認できる。プラスト材の食い込み部やめっき中の空隙内も反応表面となったことからプラスト材が未除去の白金めっき材は実効表面積が大きくなったと考えられる。

一様の反応面積で CV を比較するため実効表面積を算出し、実効電流密度で CV をプロットし直すことにする。白金においては CV の卑電位域のアノード電流は水素脱着に起因しており、この電位域で消費された電子数から脱着した水素原子数が算出され、水素原子数から実効表面積を求めることができる¹⁰⁾。水素脱着に対応する電気量は図 4 に示す電位範囲における曲線の積分値に関連付けることができる。水素脱着の電気量 Q は(1)式から算出される。

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} (I - I_{\text{cap}}) dt = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} (I - I_{\text{cap}}) dE \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I は電流密度、 E は電位、 v は電位走査速度、 I_{cap} は電気二重層容量に起因する電流密度である。また、実効表面積 S は(2)式から算出される。

$$S = \frac{Q}{\sigma_{\text{PtH}}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 σ_{PtH} は白金の水素原子吸着の理論表面電荷密度である。本計算では $\sigma_{\text{PtH}} = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$ を用いた¹¹⁾。各白金め

き材の CV を実効電流密度でプロットし直すと図 5 のようになる。プラスト材を除去した白金めっきはプラスト材が未除去のものより酸化物の生成、還元に起因する電気量が大きく、酸化物の還元電流ピークの電位も貴側にシフトしている。酸化物の生成、還元に起因する電気量や還元電流ピークの電位の違いは白金めっき表面に生成する酸化皮膜の種類や厚さが異なっていることを示唆している。白金の耐食性は表面に生成する酸化皮膜の影響を受ける^{12), 13)}とされており、プラスト材の除去の有無により白金めっきの耐食性に違いが生じている可能性がある。プラスト材の除去工程の有無により CV 挙動に違いが生じた原因としてはプラスト材の影響、白金めっきの表面粗さ、白金めっき膜の性質の違いの三つが考えられる。一つ目のプラスト材の影響については、本実験の試料はアルミナ (Al_2O_3) をプラスト材として用いており、絶縁体、難溶性である Al_2O_3 が CV 挙動の変化に直接関与したとは考えにくく、プラスト材の影響はないと推測される。二つ目の白金めっきの表面粗さについては、白金めっきの表面粗さの違いにより電流・電位分布が変化し、CV 挙動に違いを生じさせる可能性がある。三つ目の白金めっき膜の性質¹⁴⁾の違いについては、白金めっき膜の結晶構造や組織の分布状態、

Fig. 2 Cyclic voltammograms of platinum plating with and without blast material in 0.5 M H_2SO_4

Fig. 3 SEM images of cross section of platinum plating with and without blast material. (a) Without blast material (b) With blast material

Fig. 4 Region corresponding to hydrogen desorption in the CV measured on Pt in 0.5 M H_2SO_4

Fig. 5 Cyclic voltammograms corrected to the effective current density of platinum plating with and without blast material in 0.5 M H_2SO_4

結晶方位などの性質の違いにより CV 挙動が変化する可能性が考えられる。

3. 1. 2 白金めっきの表面粗さが CV 挙動に及ぼす影響

白金めっきの表面粗さは基材の表面粗さにより変化すると考えられる。プラスト材を除去した場合は酸性処理により基材を溶解しているため基材表面の凹凸が小さく、白金めっきの表面粗さが小さくなる。一方、プラスト材が未除去の場合は基材を酸性処理していないためプラスト材の食い込み部などが残り基材表面の凹凸が大きく、白金めっきの表面粗さも大きくなると考えられる。表面粗さの大きい白金めっきは通電すると電流が集中する部分(突起状の部分など)とほとんど流れない部分(プラスト材の巻き込み部のすきま内など)が顕著に生じて、電位分布が不均一になるが、表面粗さの小さい白金めっきは電流集中が起こらず、電位分布が均一になると推測される。このような白金めっきの表面粗さの違いによる電流・電位分布の違いが CV 挙動を変化させている可能性がある。そこで性質が同じで表面粗さの異なる試料として鏡面研磨した白金板材と #80 研磨した白金板材を用い、CV を測定、比較した。図 6 に鏡面研磨と #80 研磨した白金板材の CV を示す。図 6 の縦軸は実効表面積から算出した実効電流密度で表記しており、表面粗さによる反応面積の違いは補正してある。鏡面研磨と #80 研磨の白金板材の CV は非常によく一致しており、表面粗さが異なっても性質が同じであれば CV 挙動は一致することがわかる。白金めっき材においても白金めっきの表面粗さが CV 挙動に及ぼす影響は小さいと考えられる。

3. 1. 3 白金めっき膜の性質が CV 挙動に及ぼす影響

白金めっき膜の結晶構造や組織の分布状態、結晶方位などの性質はめっき時の電流密度により変化すると予想される。表面粗さの大きい基材(プラスト材が未除去の基材)にめっきする場合は局所的に電流集中が起こることで極端に高い電流密度や低い電流密度でめっきされる部分が生じる。表面粗さの小さい基材(プラスト材を除去した基材)の場合は電流集中が起こりにくく、均一な電流密度で全体がめっきされると考えられる。このようなめっき時の電流密度の違いにより白金

めっき膜の性質が変化することで CV 挙動に違いが生じた可能性がある。そこで表面粗さが同じで性質の異なる試料の CV を比較することにした。白金めっき膜の性質の異なる試料として電流密度 10 mA cm^{-2} と 20 mA cm^{-2} でめっきした白金めっき材を用いた。これらの試料は基材の前処理条件(プラスト材を未除去)、めっき膜厚(1 mm)は統一した。また、 10 mA cm^{-2} でめっきした試料の実効表面積 S_{10} と 20 mA cm^{-2} でめっきした試料の実効表面積 S_{20} を算出して比較すると、 $S_{10}/S_{20}=1.06$ となり、ほぼ同等の実効表面積であった。つまり、 10 mA cm^{-2} と 20 mA cm^{-2} でめっきした白金めっきの表面粗さは同じであると推測される。なお、めっき膜厚が 1 mm より厚くなると 10 mA cm^{-2} と 20 mA cm^{-2} とで実効表面積が大きく異なってしまったため、めっき膜厚は 1 mm を選定した。図 7 に電流密度 10 mA cm^{-2} と 20 mA cm^{-2} でめっきした白金めっき材の CV を示す。縦軸は実効電流密度で表記している。 10 mA cm^{-2} と 20 mA cm^{-2} の白金めっき材では酸化物の生成、還元に起因する電流量が異なり、酸化物の還元電流ピークの電位もずれている。白金めっき膜の性質は CV 挙動を変化させる要因であることがわかる。以上の結果からプラスト材の除去工程の有無により CV 挙動に違いが生じた原因は白金めっきの表面粗さの違いではなく、白金めっき膜の結晶構造や組織の分布状態、結晶方位などの性質の違いであると考えられる。

3. 2 アノード分極曲線による白金めっきの反応特性の検討

3. 2. 1 プラスト材の除去工程が反応特性に及ぼす影響

海水環境下における定常状態の反応(触媒)特性に及ぼすプラスト材の除去工程の影響を調べるため、海水を模擬した 0.5 M NaCl 水溶液中でプラスト材を除去した白金めっき材とプラスト材が未除去の白金めっき材のアノード分極曲線を測定した。図 8 に電流ステップスイープにより測定したプラスト材除去および未除去の白金めっき材のアノード分極曲線を示す。この分極曲線は横軸を IR 誤差が含まれない電位、縦軸を実効電流密度で表記している。プラスト材の除去工程の有無によらず $1.3 \sim 1.7 \text{ V vs. SSE}$ で電流が停滞し、その後、

Fig. 6 Cyclic voltammograms corrected to the effective current density of mirror and coarse polishing platinum bulk in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Fig. 7 Cyclic voltammograms corrected to the effective current density of platinum plating of 10 mA cm^{-2} and 20 mA cm^{-2} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

電流が急激に上昇している。1.3~1.7 V vs. SSE の電流は塩化物イオンの酸化(次亜塩素酸の発生)¹⁵⁾に起因するものであり、1.7 V vs. SSE 以降の電流の急激な上昇は水の電気分解による酸素発生が主反応になっていると考えられる。1.3~1.7 V vs. SSE の電流停滞の原因は PtO が PtO₂ に変化したことにより不活性化した¹⁶⁾ためと推測している。プラスト材を除去した白金めっき材とプラスト材が未除去のものとはプラスト材を除去した白金めっき材の方がアノード反応が増加する方向に曲線がシフトしており、反応特性に優れていることがわかる。プラスト材の除去工程の有無によって反応特性に違いが生じた原因としては CV 挙動と同様に白金めっきの表面粗さと白金めっきの性質の違いが考えられる。

3. 2. 2 白金めっきの表面粗さおよび性質がアノード反応特性に及ぼす影響

まず、白金めっきの表面粗さが反応特性に及ぼす影響を検証するため、鏡面研磨と #80 研磨の白金板材のアノード分極曲線を測定した。図 9 に鏡面研磨と #80 研磨の白金板材のアノード分極曲線を示す。横軸は IR 誤差が含まれない電位、縦軸は実効電流密度で表記している。図 8 に示したプラスト材除去および未除去の白金めっき材と同様に鏡面研磨と #80 研磨の白金板材はともに 1.3~1.7 V vs. SSE で電流が停滞し、その後、電流が急激に上昇しており、それぞれ次亜塩素酸の

発生と酸素の発生による挙動と考えられる。また、鏡面研磨と #80 研磨の白金板材は表面粗さが異なるにもかかわらず分極曲線がほぼ一致しており、表面粗さが反応特性や分極挙動に及ぼす影響は小さいことがわかる。白金めっき材においても表面粗さは反応特性に影響を及ぼさないと推測される。次に白金めっき膜の性質の違いが反応特性に及ぼす影響について検証するため、10 mA cm⁻² と 20 mA cm⁻² でめっきした白金めっき材のアノード分極曲線を比較する。図 10 に 10 mA cm⁻² と 20 mA cm⁻² でめっきした白金めっき材のアノード分極曲線を示す。横軸は IR 誤差が含まれない電位、縦軸は実効電流密度としている。10 mA cm⁻² と 20 mA cm⁻² でめっきした白金めっき材はともに 1.3~1.7 V vs. SSE で電流が停滞し、その後、電流が急激に上昇しており、これまでの試料と同様の挙動であった。白金めっき膜の性質が異なっても分極挙動は変化しないことがわかる。しかし、20 mA cm⁻² でめっきした白金めっき材は 10 mA cm⁻² でめっきしたものよりアノード反応が増加する方向にシフトしており、反応特性に優れている。白金めっき膜の性質が変化すると反応特性に違いが生じると考えられる。以上の結果からプラスト材の除去工程の有無により白金めっき材の反応特性に違いが生じた原因は白金めっきの表面粗さの違いではなく、性質の違いであると推測される。また、10 mA cm⁻² と 20 mA cm⁻² の白金めっき材では 20 mA cm⁻² の白金めっき材の方が反応特性に優れていることから、高電流密度でめっきした方が高い反応特性を有する白金めっきが生成すると予想される。プラスト材を除去した白金めっき材とプラスト材が未除去の白金めっき材ではプラスト材を除去した方が反応特性が優れていることから、プラスト材を除去した方がめっき時の実効電流密度が高くなると考えられる。これは表面の凹凸が大きい基材(プラスト材が未除去の基材)はめっき時に電流が突出部に集中してしまうことで突出部以外の実効電流密度が低くなるが、表面の凹凸の小さい基材(プラスト材を除去した基材)はめっき時の電流分布が均一となり実効電流密度が低下しにくいと推測される。

本検討においては白金めっき表面を単純な凹凸と想定したが、プラスト材が未除去の白金めっき材の表面は図 3 からわかるようにめっきの巻き込み部やめっき中の空隙などのミ

Fig. 8 Polarization curves corrected to the effective current density and IR removed potential of platinum plating with and without blast material in 0.5 M NaCl

Fig. 9 Polarization curves corrected to the effective current density and IR removed potential of mirror and coarse polishing platinum bulk in 0.5 M NaCl

Fig. 10 Polarization curves corrected to the effective current density and IR removed potential of platinum plating of 10 mA cm⁻² and 20 mA cm⁻² in 0.5 M NaCl

クロなすきま構造が多数形成されていると考えられる。マイクロなすきま構造が多数形成されている表面は単純な凹凸表面とは異なる電流・電位分布になる可能性があり、マイクロなすきまが電気化学挙動に及ぼす影響についても検討する必要がある。また、本研究においてはプラスト材の除去工程の有無が白金めっきの消耗、劣化に及ぼす影響について検討していない。電気防食の電極材に求められる性能としては白金めっきの耐久性、めっきと基材との密着性、基材の耐食性などを含めた総合的な寿命の重要度が高い。今後、プラスト材の除去工程の有無が白金めっきの耐久性、めっきの密着性などに及ぼす影響を検討し、「白金めっき電極」としての総合的な寿命を見極めていく必要があると考える。

4. 結 言

各種白金めっき材および白金板材の電気化学測定をおこなった結果、以下の結論を得た。

- (1) プラスト材の除去工程の有無により白金めっき材のCV挙動に違いが生じることがわかった。プラスト材を除去した白金めっき材と除去していない白金めっき材では表面に生成する酸化皮膜の種類や厚さが異なっている可能性がある。
- (2) プラスト材の除去工程の有無により白金めっき材のアノード分極挙動に違いが生じることがわかった。プラスト材を除去した白金めっき材は除去していない白金めっき材より反応(触媒)特性が優れている。
- (3) プラスト材の除去工程の有無により白金めっき材の反応特性(CV挙動やアノード分極挙動)に違いが生じる原因は基材の表面粗さによって、めっき時の実効電流密度が

変化することで、白金めっき膜の結晶構造や組織の分布状態、結晶方位などの性質に違いが生じるためと考えられる。なお、白金めっきの表面粗さが反応特性に及ぼす影響は小さいと推測される。

(Received December 11, 2020 ; Accepted March 2, 2021)

文 献

- 1) Y. Yagi ; *Journal of Society of Piping Engineers*, **56**, (1), 66 (2016).
- 2) N. Masuko ; *Tetsu-to-Hagané*, **77**, 871 (1991).
- 3) 尾崎 萃 ; 触媒調整化学, p. 151 (講談社, 1981).
- 4) Y. Murakami, Y. Takasu ; *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **68**, 489 (1995).
- 5) K. Yamaguchi ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **28**, 245 (2009).
- 6) H. Nitto, K. Sakai, K. Saito, T. Yokooji ; *Tetsu-to-Hagané*, **66**, 359 (1980).
- 7) H. Tanabe ; *Hyomen Gijutsu*, **45**, 43 (1999).
- 8) T. Kodama, Y. Shinoda, K. Tanaka ; *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 187 (2010).
- 9) M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 47 (2003).
- 10) 西川尚男 ; 燃料電池の技術, p. 127 (東京電機大学出版局, 2010).
- 11) S. A. Sheppard, S. A. Campbell, J. R. Smith, G. W. Lloyd, T. R. Ralph, F. C. Walsh ; *Analyst*, **123**, 1923 (1998).
- 12) 電気化学会 ; 電気化学便覧第4版, p. 270 (丸善, 1985).
- 13) A. Nishikata ; *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 288 (2009).
- 14) Y. Nagano ; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **69**, 830 (2002).
- 15) H. Ogata ; *Bulletin of the Society of Sea Water Science*, **13**, 303 (1959).
- 16) M. Takahashi ; *Denki kagaku oyobi kōgyō butsuri kagaku*, **35**, 2 (1967).