

CuTi合金電極の表面状態 Surface of CuTi alloy electrode

三浦明香子 MIURA Sayaka

1. はじめに

空気または水溶液中の金属表面は自然状態においても酸化薄膜が形成されており、水溶液と接触する電極は必ず酸化薄膜を介して接している。従って電極の特性を決定する際には測定時における金属電極の表面状態を検討することが極めて重要である。

本研究では精検出の金属電極として銅チタン合金を検討している。銅チタン合金の相図を Fig.1(H. Okamoto, 2002) に示す。

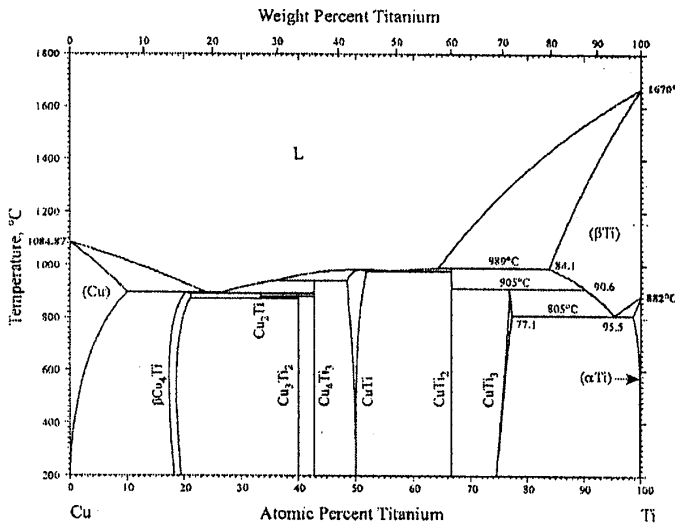


Fig.1 Phase diagram

本研究では金属電極として Cu₃Ti₂ 合金を用いた。この合金は単一化合物である (Fig.1)。この合金電極の表面状態をその cyclic voltammogram (CV) で検討した。

2. 実験

Cyclic voltammetry は、Potential sweep unit (扶桑製作所, HECS 321B), DC-pulse polarograph (扶桑製作所, HECS 321B), X-Y recorder (理研電子, Model F-34C) で構成し、これに電気化学 3 極セルを接続した。

電気化学 3 極セルは、銅チタン合金 Cu₃Ti₂ を作用極 W, Pt を対極 C, 飽和カロメル電極 SCE = Hg / Hg₂Cl₂ / KCl (東亜電波工業, HS 205C) を参照電極 R とした。濃度 0.1M (pH = 13) の NaOH 水溶液を作成しセル内を満した。

銅チタン合金電極 (3 mm × 3 mm) は、エポキシ樹脂 (d = 10 mm) 中に埋め込んだ。(Fig.2)

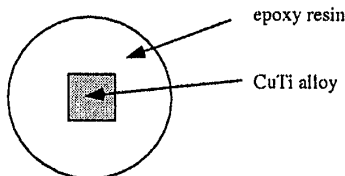


Fig.2 Surface of electrode

実験の前処理として耐水紙やすり # 1000 と # 2000 (三共理化学株式会社) で合金表面の腐蝕物を除去し、イオン交換水で洗浄した。電流が安定して流れるまで掃引速度 $v = 100 \text{ mV/sec}$, 掃引範囲 $-1 < \phi/V < 1$ で掃引を繰り返した。

3. 結果と考察

(1) Cu₃Ti₂ の cyclic voltammogram

掃引速度 $v = 100 \text{ mV/sec}$, 掃引範囲 $-1 < \phi/V < 1$ で得た CV を Fig.3 に示す。2つの酸化ピーク (-0.3 V , -0.1 V) と 2つの還元ピーク (-0.8 V , -0.6 V) が見られた。カソード側への掃引の時 $0.3 < \phi/V < 0.4$ の範囲に緩やかな還元ピークが現れた。

銅の CV の場合 0 価 (Cu) から 1 価 (Cu₂O) への酸化反応のピーク電位は CV 中の -0.4 V 付近に、1 価から 2 価 (CuO) は -0.2 V 付近に、1 価から 0 価への還元反応のピーク電位は -0.7 V 付近に、2 価から 1 価は -0.3 V 付近に存在すると報告されている (A.M.Castro Luna de Medina, 1978)(S.L.Marchiano, 1980)。よって本実験の CV 中のピーク電流はこれらの反応に対応すると考えた。Cu の場合と比較してピーク電位がアノード側への掃引では大きくなり、カソード側への掃引では小さくなった。銅チタン合金の表面に Ti の酸化膜が形成しており、この酸化膜中で合金に加えた電位が下がったためだと考えられる。

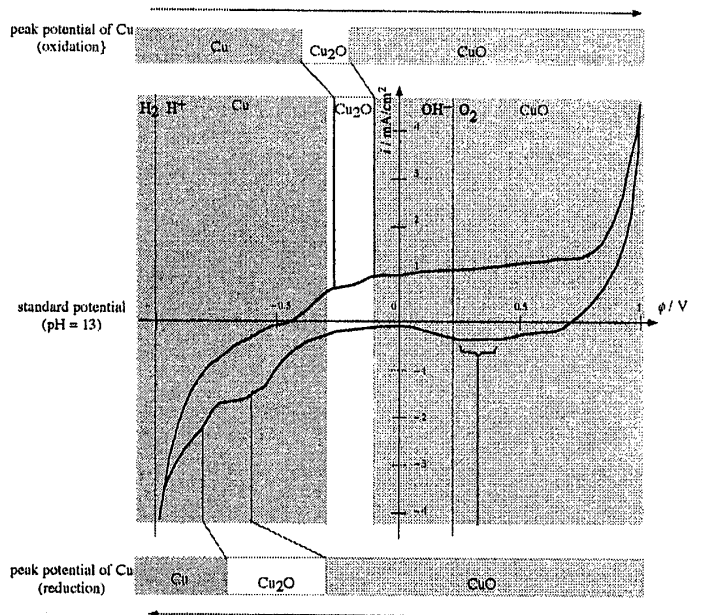


Fig.3 Cu_{0.6}Ti_{0.4}, $-1 < \phi/V < 1$

pH = 13 での標準酸化還元電位は Cu と Cu₂O との間は -0.30 V , Cu₂O と CuO との間は -0.10 V であることが知られている。よって合金の溶液に接している表面の銅の状態は $\phi/V \leq -0.3$ で Cu, $-0.3 \leq \phi/V \leq -0.1$ で Cu₂O, $-0.1 \leq \phi/V$ で CuO であると予想される。これらの予想を Fig.3 の CV 中に示した。また表面と合金との間に Ti の酸化膜が存在していると予想される。

(2) 電位と電流密度の速度依存性

掃引速度 $v = 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 \text{ mV/sec}$, 掃引範囲 $0 < \phi/V < \phi_{\lambda}/V$ ($\phi_{\lambda}/V = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) で CV を得た。掃引範囲 $0 < \phi/V < 0.4$ で得た CV を Fig.4 に示す。

Fig.4 より酸化電流と還元電流が現れたので酸化還元反応が生じたことがわかる。酸化ピークは現れなかったが還元ピークは現れた。

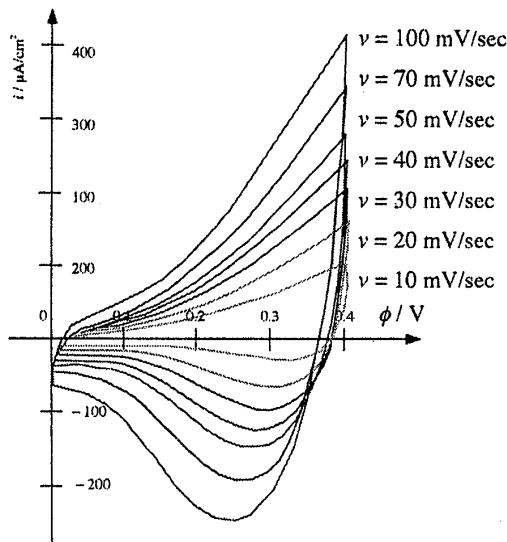


Fig.4 Cu_{0.6}Ti_{0.4}, 0 < φ/V < 0.4

実験結果より switching potential φ_λ での電流密度 i_λ を Fig.5 のように求め i_λ と掃引速度 v との関係を探った. Fig.6 のように i_λ は √v に比例した.

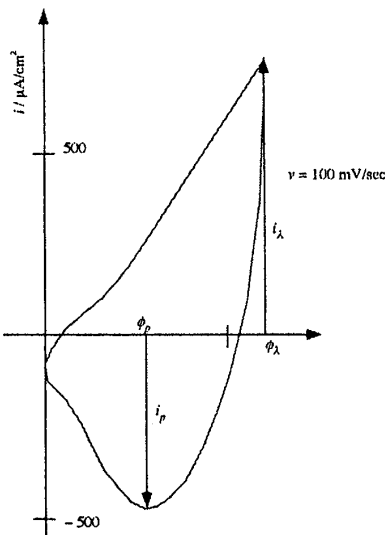


Fig.5 Cu_{0.6}Ti_{0.4}, 0 < φ/V < 0.6

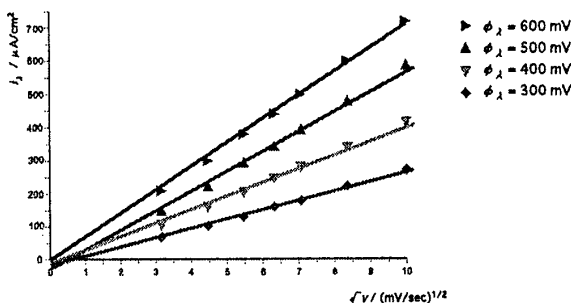


Fig.6 Sweep rate dependency of oxidation current

反応物の拡散に依存した酸化または還元反応の場合, そのピーク電流密度は √v に比例するとされている. ピークの形は掃引速度に対して相似形で変化するとし, ピーク中の電流密度も √v に比例するとする. よって実験結果 (i_λ が √v に比例したこと) から, 生じた酸化反応は拡散律速を受けていると考えられる.

実験結果より φ_p, i_p を Fig.5 のように求め φ_p, i_p と掃引

速度 v との関係を探った. Fig.7 のように φ_p は ln v に比例し, Fig.8 のように i_p は v に比例した.

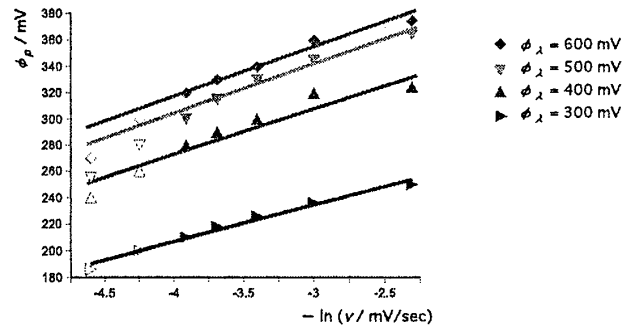


Fig.7 Sweep rate dependency of reduction peak potential

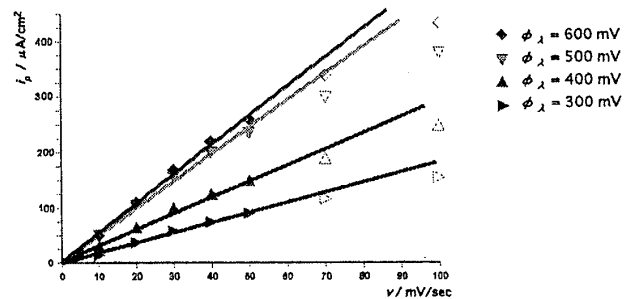


Fig.8 Sweep rate dependency of reduction peak current

反応物の反応速度に依存した酸化または還元反応の場合, そのピーク電位は ln v に, ピーク電流密度は v に比例するとされている. よって実験結果より生じた還元反応は反応速度律速を受けていると考えられる.

Fig.7, 8 で φ_λ = 600 mV と φ_λ = 500 mV の実験結果の還元ピーク電位と還元ピーク電流密度の値はほぼ一致したがそのほかの φ_λ では一致しなかった. 酸化反応でできた酸化物の量が少なすぎたため, 還元反応で酸化物の時間変化を適切に評価できなかったためだと考えた.

Fig.7, 8 で v = 100 mV/sec と v = 70 mV/sec の実験結果の還元ピーク電位と還元ピーク電流密度の値が直線から大きくはずれた. 掃引速度が反応速度より速すぎて反応量が適切に評価できなかったためだと考えた.

4. おわりに

合金と溶液とが接している界面は酸化銅の薄膜で覆われている. アノード側への掃引では -0.8 < φ/V < -0.6 で Cu₂O, -0.6 < φ/V で CuO, カソード側への掃引では -0.3 < φ/V < -0.1 で Cu₂O, -0.1 < φ/V で CuO が形成された.

発表状況

1. 「移動現象とナビエ・ストークスの式」, 生活工学研究 6(2), 232-233, 2004
2. 「分子と固体のバンド構造」, 生活工学研究 7(1), 50-51, 2005
3. 「ラプラス演算子とヘルムホルツ方程式」, 生活工学研究 7(1), 142-145, 2005
4. 「論理式とその表現」, 生活工学研究 7(2), 216-221, 2005
5. 「演算子法とラプラス変換」, 生活工学研究 7(2), 222-225, 2005
6. 「曲線と曲面」, 生活工学研究 8(1), 156-159, 2006
7. 「ラプラス演算子とその表現」, 生活工学研究 8(2), 228-231, 2006

引用文献

1. A. M. Castro Luna De Medina, *J. appl. electrochem.* 8, 1978
2. S. L. Marchiano, *J. appl. electrochem.* 10, 1980