

# 新しい電気化学的手法による銅硫化物の定量

中山 茂吉\*・梅本 登紀子

Quantitative Analysis of Copper Sulfides by New Electrochemical Method — by Shigeyoshi Nakayama and Tokiko Umemoto — A new voltammetric method using a strongly alkaline electrolyte (6 M KOH + 1 M LiOH) as the supporting electrolyte was applied to the simultaneous determination of copper oxides and sulfides. It was found that the reduction peak of  $\text{Cu}_2\text{S}$  was well separated from those of copper oxides and appeared at a slightly higher potential than that of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On the other hand,  $\text{Cu}_2\text{O}$  was reduced prior to the reduction of  $\text{Cu}_2\text{S}$  in 0.1 M KCl, which has frequently been used as an electrolyte for conventional methods. The electrolyte of 6 M KOH + 1 M LiOH, having a special ability for inhibition of the reduction of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , enabled the reverse of the reductive potentials of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$ . As a result, the three peaks of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{CuO}$  were sufficiently separated. In the voltammetric measurement of a copper plate in 6 M KOH + 1 M LiOH containing  $\text{S}^{2-}$ , the existence of  $\text{Cu}_2\text{S}$  was confirmed by the emergence of its redox peak pair. In addition,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  was detected by its reduction peak appearing at a potential slightly higher than that of  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Keywords: voltammetry, 6 M KOH + 1 M LiOH, copper sulfides, copper oxides, and quantitative analysis

## 1. 緒 言

金属材料の腐食防食技術分野に関する学術専門誌「材料と環境」に掲載された論文「高アルカリ液を用いたボルタンメトリーによる銅硫化物の定量分析」<sup>(1)</sup>に対し、(社)腐食防食協会から平成23年度「論文賞」が与えられた。論文内容は、電気化学的還元法（ボルタンメトリーによるカソード還元法）により銅表面の腐食生成物の定量分析法を確立し、その還元機構を明らかにしたものである。強いアルカリ溶液を電解液に用いることによって、これまで困難であった銅酸化物と銅硫化物の同時定量が可能となった。今後、腐食解析等に広く用いられることが期待されている。本分析法の開発にあたり、日本伸銅協会テクニカルアドバイザー・能登谷武紀氏および神戸大学・大堺利行准教授の助言を頂いた。

## 2. 銅硫化物の定量法の開発経緯

酸化物皮膜や硫化物皮膜の種類や厚さに応じて銅表面の色調が変わり<sup>(2)</sup>、工業製品では機能上問題がなくても商品価値が下がることがある。また半田濡れ性やワイヤボンディング性の低下<sup>(3)</sup>、応力腐食割れ<sup>(4)</sup>、コネクタの接触抵抗の増大<sup>(5)</sup>などを引き起こすこともある。銅酸化物や銅硫化物の性質はそれぞれ異なり、腐食現象に対する影響度合いも様々である。そのため、腐食解析の目的では、腐食生成物の定性的かつ定量的な分析法の確立が求められてきた。

近年、表面機器分析法（XPS（X-ray photoelectron

spectroscopy）、XRD（X-ray diffraction）などの定性的な能力が著しく向上しているが、銅の腐食生成物の定量的評価は依然として課題となっている。一方、評価手法が少なかった1930年代に、還元反応を利用した銅酸化物（ $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ ）の状態別定量法<sup>(6)</sup>が報告され、銅酸化物と銅硫化物（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ）の同時分析<sup>(2)、(7)</sup>への応用が展開された。電気化学分析用の支持電解質としては0.1 M (= mol dm<sup>-3</sup>) KClの中性の水溶液がよく用いられてきた。銅の腐食研究者にとっては、古くより銅酸化皮膜に加えて銅硫化皮膜に対する関心が強く、現在でも、 $\text{H}_2\text{S}$ を含む混合ガスを流しながらの腐食試験が行なわれている<sup>(8)、(9)</sup>。

米国では、銅酸化物の定量法がASTM（American Society for Testing and Materials）法として標準化されているが、銅硫化物に対しては存在しない。また最新版<sup>(10)</sup>の内容は初出論文<sup>(6)</sup>と本質的には変わらず、70年以上も手法の見直しが行われていない。計測過程では $\text{Cu}_2\text{O}$ の後に $\text{CuO}$ が還元される、すなわち熱力学的安定性とは逆の順番で還元すると記載されている。この還元順番は、 $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ の電気化学的な状態分析において重要な意味を持つ。近年、上述の還元順番に対し、反論がなされている<sup>(11)、(12)</sup>。

当社実験室にて、銅表面に厚さ1 μm程度の $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ が共存する試料を調製してASTM法を適用した結果、両酸化物の分離が困難であることが判明し、新たな問題点を知ることとなった。一方、社内では、銅線の応力腐食割れに及ぼす酸化皮膜の影響に強い関心が持たれていた。こ

のような背景のもと、銅酸化物の状態別の定量データの取得が必要となり、新規分析法の開発に着手した。選択した手法は、電位を掃引しながら電流を計測するボルタンメトリーである。この手法では、条件を整えば視覚的に分かりやすいピーク状の曲線が得られる。これまでの報告事例にとらわれずに鋭意検討を行った結果、銅酸化物の状態分析のためには混合溶液 6 M KOH + 1 M LiOH (以後“高アルカリ液”と呼ぶ) が最も優れた電解液との結論に至り、米国電気化学会論文誌に研究成果を発表した<sup>(13)</sup>。高アルカリ液には Cu<sub>2</sub>O の還元を選択的に抑制する効果があり、CuO との分離が著しく向上した<sup>(14)</sup>。また還元順番は熱力学的安定性の順に CuO → Cu<sub>2</sub>O であった。併せて、0.1 M KCl 中での挙動も調べたところ、Cu<sub>2</sub>O → CuO の順で還元すると述べている ASTM 法とは逆の結果を得た<sup>(15)</sup>。国内では、日本伸銅協会発行の“伸銅品データブック (第 1 版)”に銅酸化皮膜の状態分析法の概要が掲載されているが、考え方は ASTM 法に準じている。ところが第 2 版<sup>(16)</sup>では、第 1 版と同じ図を使いながら、我々の論文と同じ還元順番に変更されている。

開発法を取得後、社内品を中心に数多くの分析を行い、一定の成果を挙げてきた。しかしながら、時折 Cu<sub>2</sub>O の還元電位に相当する電位からずれた電位でピークが出現することがあった。試料の履歴調査などにに基づき、酸化物ではなく硫化物を計測している可能性を想定した。そこで改めて銅硫化物 (主に Cu<sub>2</sub>S) に着目して検討を行うことにした。その結果、幸運にも、銅酸化物の評価用に最適化した電解液“高アルカリ液”が、銅酸化物と銅硫化物の同時定量にも使えるとの結論を得た<sup>(1)</sup>。

学会発表の場では、常識外とも言える高アルカリ液に対して多くの質問を頂いた。論文の精査を重ねることで、現在では国内外の多くの銅腐食研究者により我々の論文が引用されるようになってきている。

### 3. 銅硫化物の分析方法の概要

一連の研究に関わる実験の詳細は成書<sup>(17)</sup>に、計測上の注意点は論文<sup>(18)</sup>に記載してある。計測手法として選択したボルタンメトリーには、電位を一方方向へ掃引するリニアスイープボルタンメトリー (linear sweep voltammetry; LSV) と、折り返し計測開始電位まで戻すサイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry; CV) の計測モードがある。腐食生成物の量に応じて電位掃引速度を調節すると、ピークを上手く分離できる。本報に示した計測データの掃引速度はいずれも 10 mV s<sup>-1</sup> であり、粉末試料以外は、1 cm<sup>2</sup> を計測対象とした。また電気化学インピーダンス法 (electrochemical impedance spectroscopy; EIS) では、対象試料に対して一定の電流を負荷 (-1 mA cm<sup>-2</sup>) しながら (つまり酸化物皮膜や硫化物皮膜を還元しながら) 10 kHz から 10 mHz の周波数領域で交流電流 (±0.1 mA) を重畳して、計測を行った。

**3-1 銅酸化物および銅硫化物の還元挙動** 図 1 は、0.1 M KCl または高アルカリ液を電解液として粉末の銅酸化物 (Cu<sub>2</sub>O、CuO) および銅硫化物 (Cu<sub>2</sub>S) を LSV で計測した電流-電位曲線である。粉末の標準試料は容易に市販品を取得できるが、電気化学的な計測を行う際にはカーボンペースト電極による方法を用いる<sup>(19)</sup>。

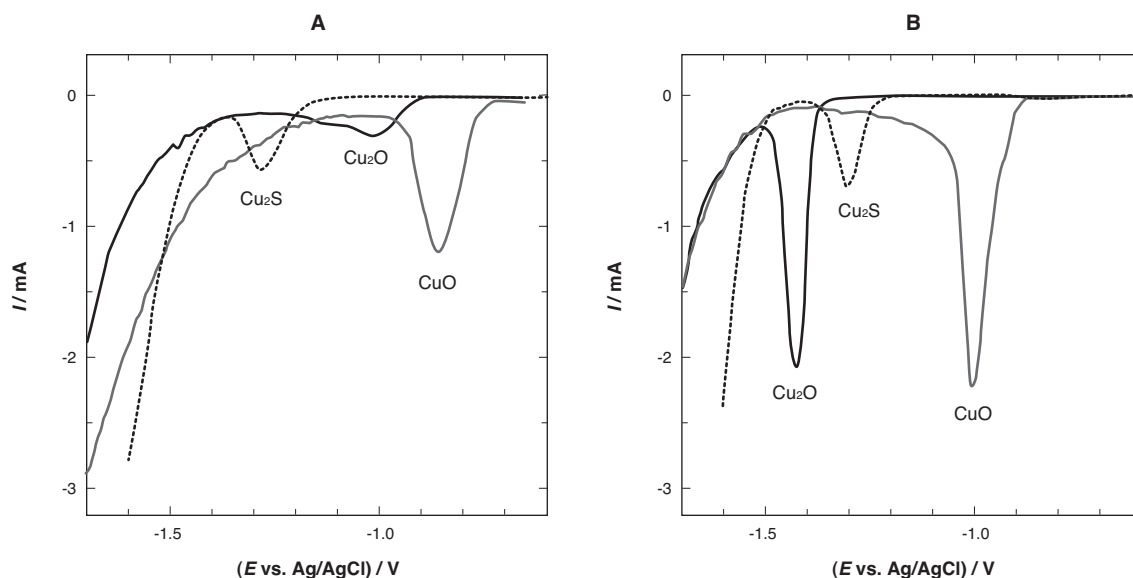
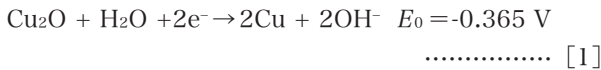


図1 LSV測定による電流-電位曲線  
電解液 A : 0.1 M KCl  
B : 高アルカリ液

図1から分かるように、高アルカリ液中ではCu<sub>2</sub>OとCuOのピークが十分分離するのに対して、0.1 M KCl中の挙動は不明瞭となっている。一方、Cu<sub>2</sub>Sの還元電位には電解液依存性が余りない。また、ここでは示していないが、銅硫化物CuSはCu<sub>2</sub>Sを経由して2段階で還元する<sup>(1)</sup>。

高アルカリ液中ではCu<sub>2</sub>SのピークがCu<sub>2</sub>Oよりもやや高電位側に現れている。この電位の順は熱力学的には異常である。Cu<sub>2</sub>OまたはCu<sub>2</sub>SのCuとの間の酸化還元反応式(E<sub>0</sub>は標準電位)を以下に示す。



[1] 式よりも [2] 式のE<sub>0</sub> (-0.898 V) の方が遥かにカソード側であり、その電位の値は、図1から読み取ることができるCu<sub>2</sub>Sの還元電位(Ag/AgClの電位を加算)に近い。一方 [1] 式の方は水溶液のpHに依存するため、実際の電位Eは [3] 式のようになる<sup>(20)</sup>。

$$E = 0.471 - 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots [3]$$

仮にpHに15を代入しても [2] 式のE<sub>0</sub> = -0.898 Vよりも小さな値とはならない。しかしながら、実際にはCu<sub>2</sub>SよりもCu<sub>2</sub>Oの方が低電位側で還元されており、熱力学的には説明できない。これに対して、中性～弱アルカリ性の電解液中では、Cu<sub>2</sub>SよりもCu<sub>2</sub>Oの方が先に還元される<sup>(2)、(7)~(9)</sup>。

図1Aでも同様の還元順番となっている。

銅硫化物および銅酸化物の還元挙動を詳細に調べる目的で、EIS測定を適用することにした。検討に供したのはCu<sub>2</sub>S/Cu試料<sup>(1)</sup>、Cu<sub>2</sub>O/Cu試料(ジュメット線; JIS H 4541, 住友電工製)<sup>(21)</sup>およびCuO/Cu試料<sup>(21)</sup>である。Cu<sub>2</sub>S/Cu試料は、Na<sub>2</sub>S水溶液(室温下5 mMの条件; 以降の実験でも同じ)に8 h浸漬させて調製した。銅をS<sup>2-</sup>イオンを含む水溶液に浸漬させるとCu<sub>2</sub>Sが生成することが分かっている<sup>(22)</sup>。図2は、2種類の電解液で計測を行い、横軸を実数、縦軸を虚数のインピーダンスで表記したコールコールプロットである。CuO/Cu試料の結果は図2Bの右上に小さく表示してある。

Cu<sub>2</sub>Oのインピーダンス挙動は2種類の電解液で大きく異なっている。高周波数領域での半円の直径が電荷移動抵抗(R<sub>ct</sub>)に対応するので、R<sub>ct</sub>が大きいほど還元速度が遅い。すなわち高アルカリ液は、0.1 M KClと比較してCu<sub>2</sub>Oの還元を著しく抑制している。この特異的な挙動は、Li<sup>+</sup>イオンおよび強アルカリ性の2つの要因の相乗効果による<sup>(14)</sup>。併せて、低周波数領域では向きが反対の半円(インダクティブループ)が現れており、反応中間体の存在が示唆される<sup>(22)</sup>。一方Cu<sub>2</sub>Sの還元過程におけるR<sub>ct</sub>の差異は相対的に小さく、2種類の電解液でCu<sub>2</sub>Sの還元電位の差が小さい点(図1を参照)と対応する。すなわち高アルカリ液が持つCu<sub>2</sub>Oに対する特異的な還元抑制力が、熱力学的には説明できないCu<sub>2</sub>OとCu<sub>2</sub>Sの還元電位の逆転現象をもたらしたものと考えられる。

なおCuOの還元時のR<sub>ct</sub>は電解液により多少変動するが、Cu<sub>2</sub>Oと比較してその程度は相対的に小さい。高アル

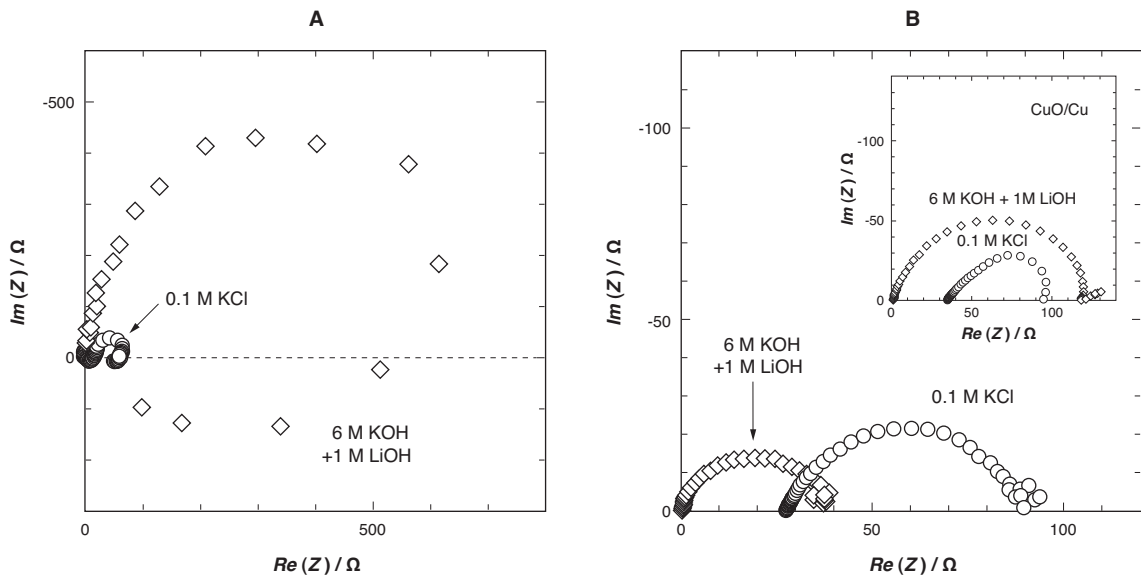


図2 コールコールプロット  
A : Cu<sub>2</sub>O/Cu 試料  
B : Cu<sub>2</sub>S/Cu 試料、右上はCuO/Cu 試料

カリ液によるCu<sub>2</sub>Oの還元抑制力が、Cu<sub>2</sub>OとCuOの分離に対して大きく寄与している<sup>(14)</sup>。

**3-2 銅の硫化反応** 銅表面の硫化には、当然ながら硫化源が必要である。H<sub>2</sub>Sガスの導入または硫化物イオンが存在する水溶液中への浸漬によって、銅表面に、比較的容易に硫化皮膜が生成する。

銅板をあらかじめ2000番のSiC研磨紙で研磨してから所定時間Na<sub>2</sub>S水溶液に浸漬させ、引き続き倍率100倍で観察した結果を図3に示す。光干渉作用によって色調が赤→青→灰色と変化している。図4に示すのは1 min、10 min、1 h浸漬させた銅板のLSV測定による電流-電位曲線である。

図4から分かるように、3種類の還元ピークが現れている。-0.8 V~-0.9 VのピークはCu(OH)<sub>2</sub>の還元ピークである<sup>(24)</sup>。また低電位側のピークは、浸漬時間に対して成長している。このピークは2重になっており、Cu(OH)<sub>2</sub>以外

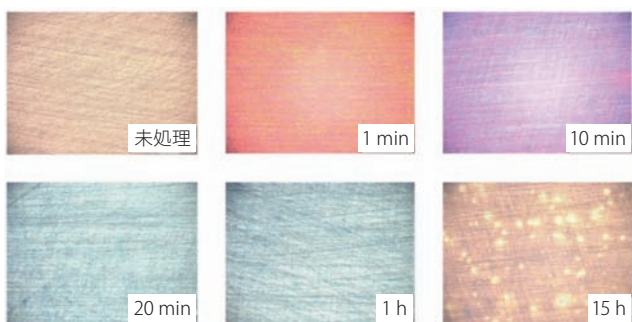


図3 5 mM Na<sub>2</sub>S水溶液に浸漬させた銅板

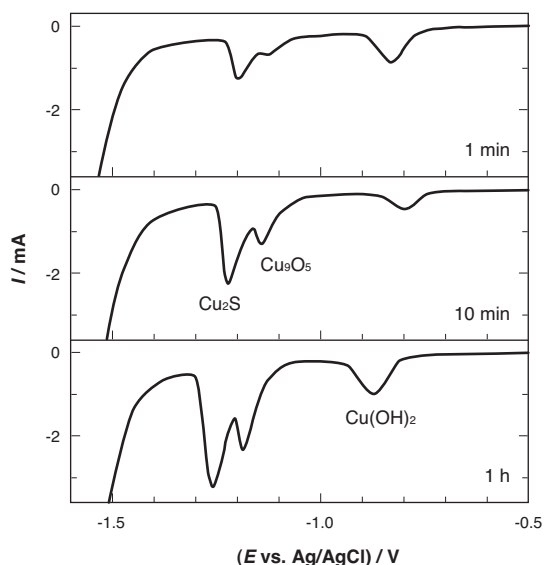


図4 LSVによる電流-電位曲線  
銅板をNa<sub>2</sub>S水溶液に浸漬

にも2種類の化学種が存在することが示唆される。図5は、銅硫化物を同定する目的で薄膜XRDを適用した結果である。感度面を考慮して、Na<sub>2</sub>S水溶液に8 h浸漬させた銅板を計測対象としているが、Cu<sub>2</sub>Sに加えて微弱なCu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>の回折ピークも確認されている。この知見などにに基づき、2重ピークの高電位側はCu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>、低電位側はCu<sub>2</sub>Sの還元ピークと判定した。このように銅硫化物では、化学量論からずれた組成の化学種が生成しうる。

Cu<sub>2</sub>Sの還元ピークの面積(電気量)に基づき、ファラデーの法則を用いて得た物質量を、並行して別法で検証した結果、十分定量性があることを確認している<sup>(1)</sup>。例えば

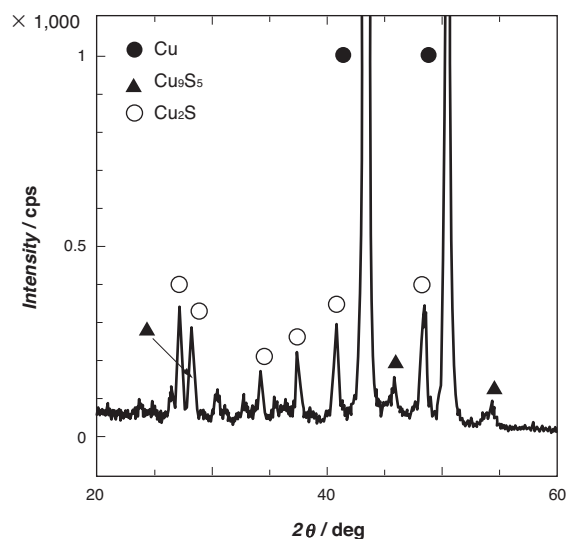


図5 Cu<sub>2</sub>S/Cu 試料のX線回折の結果  
Na<sub>2</sub>S水溶液に銅板を8 h浸漬

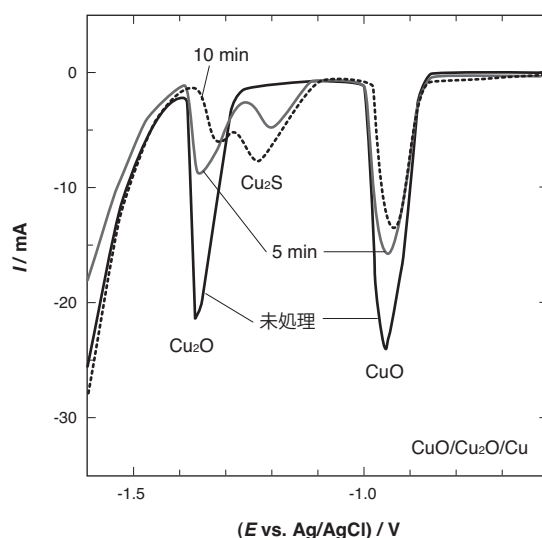


図6 LSVによる電流-電位曲線  
CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu 試料をNa<sub>2</sub>S水溶液に浸漬



銅板を 5 mM Na<sub>2</sub>S 水溶液に 1 min 浸漬した場合には 10 nm 程度の硫化皮膜が生成する。

なお Cu<sub>2</sub>S は Cu<sub>2</sub>O の化学変換によっても生成しうる<sup>(22)</sup>。



図 6 に示すのは、CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu 試料<sup>(15)</sup>を Na<sub>2</sub>S 水溶液に所定時間浸漬し、引き続き LSV 計測を行って得た電流-電位曲線である。この試料には約 1.4 μm の酸化皮膜が存在するが、分単位で Cu<sub>2</sub>O 膜の減少および Cu<sub>2</sub>S 膜の生成、成長が確認されている。また処理途上から CuO 膜も減少している。このように、比較的短時間で酸化皮膜→硫化皮膜への変換が生じることを確認した。なお Cu<sub>2</sub>O/Cu 試料<sup>(21)</sup>を用いた場合には変換速度が相対的に遅く、本反応の促進に対する CuO の関与が推察される。

**3-3 酸化還元反応を利用した Cu<sub>2</sub>S の存否の判定**  
 図 1 B を見ると、Cu<sub>2</sub>O と CuO の還元ピークの差異と比較して、Cu<sub>2</sub>O と Cu<sub>2</sub>S の電位の差は小さい。そのため Cu<sub>2</sub>O と Cu<sub>2</sub>S の存在比率に大きな差がある場合には、両者の分離が難しくなることが想定された。そこで Cu<sub>2</sub>S の存否を簡単に判定することを目的に、基礎的な検討を加えることにした。

図 7 A は、高アルカリ液中で銅板を LSV 測定して得た電流-電位曲線であり、(b) では 5 mM の S<sup>2-</sup> を添加してある。銅板を水素発生の起こる -1.7 V に保持した後に、酸化方向へ 10 mV s<sup>-1</sup> の速度で掃引すると、P<sub>1</sub> (Cu<sub>2</sub>O の生成)、P<sub>2</sub> (Cu(OH)<sub>2</sub> の生成) に加えて、S<sup>2-</sup> の存在下では -1.0 V 付近

に微弱な酸化ピーク (矢印) が現れている。図 7 B は、酸化方向の電位範囲を狭めて CV 測定を 2 回繰り返して得た電流-電位曲線である。図 7 A と同様、S<sup>2-</sup> が存在すると -1.0 V 付近に酸化ピークが、また折り返しの測定では還元ピークが現れ、2 回目 (点線) の測定における酸化還元ピークの面積は 1 回目 (実線) と変わっていない。これらデータを精査して、S<sup>2-</sup> の存在下では [5] 式と [6] 式の酸化還元反応が可逆的に起こると推定した。



図 7 B (b) の還元ピークは、図 1 B の Cu<sub>2</sub>S のピークと電位的にほぼ同じである。Cu<sub>2</sub>S の還元反応に伴って溶出した S<sup>2-</sup> の一部が、酸化過程では Cu<sub>2</sub>S の生成反応に費やされ、再度電位を負方向へ掃引すると再び Cu<sub>2</sub>S が還元するというサイクルを繰り返すのであろう。

推定した一連のメカニズムを検証する目的で、Cu<sub>2</sub>S/Cu 試料 (Na<sub>2</sub>S 水溶液に 1 h 浸漬) を用意して同様の計測を行うことにした。1 回目の測定は、電位を浸漬電位から水素発生電位まで掃引し、折り返し浸漬電位に戻すまでの計測過程である。

図 8 から分かるように、還元方向への計測後、折り返し酸化方向へ計測する過程で -1.0 V 付近に微弱な酸化ピークが、また 2 回目の測定では再び還元ピークが現れるが、1 回目よりも還元ピークの面積は小さい。図 7 B における実

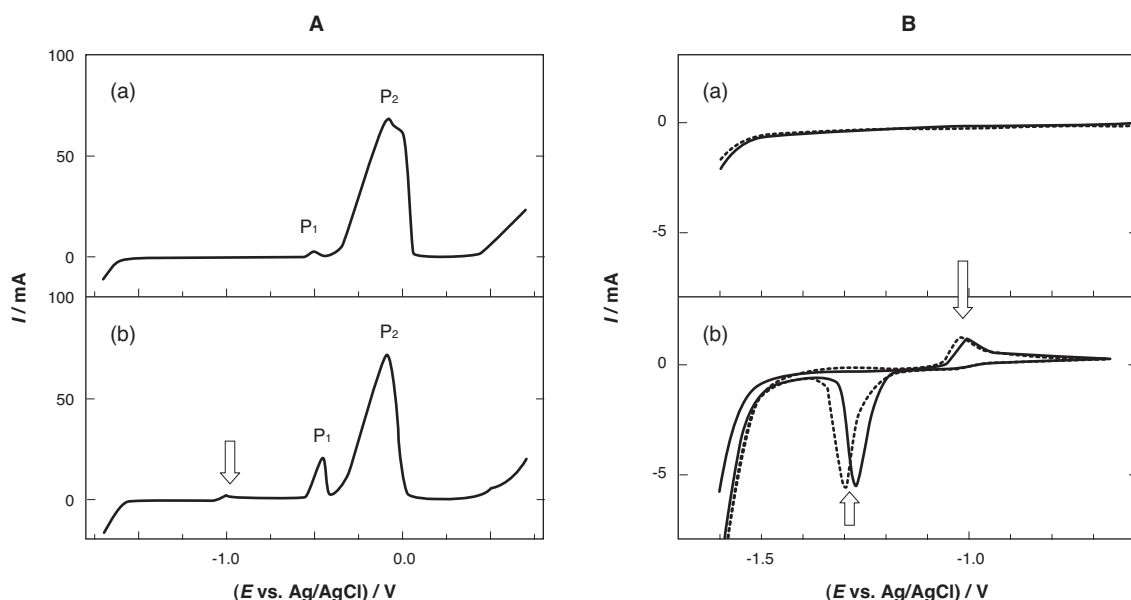


図 7 銅板の電流-電位曲線  
 分析手法: A ; LSV、B ; CV  
 電解液: (a)高アルカリ液  
 (b)高アルカリ液+ 5 mM Na<sub>2</sub>S

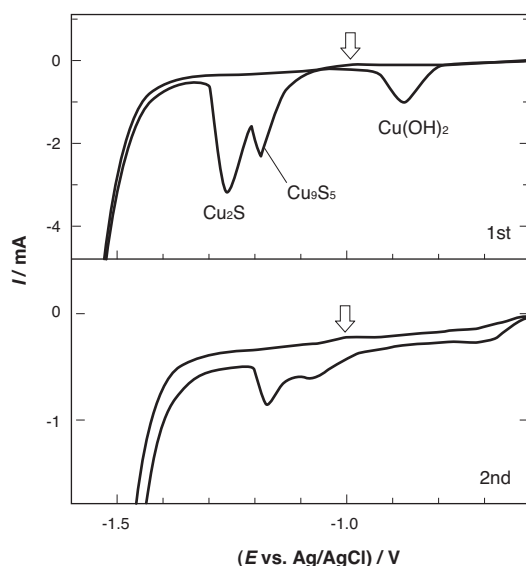


図8 Cu<sub>2</sub>S/Cu試料の電流-電位曲線  
2回繰り返し計測データを表記

験系では初めから一定濃度のS<sup>2-</sup>が存在するのに対して、こちらの系ではCu<sub>2</sub>Sの還元過程で溶出したS<sup>2-</sup>の一部がCu<sub>2</sub>Sの生成源になると考えられる。したがってピーク面積の減少は妥当であり、Cu<sub>2</sub>S/Cu試料には元よりCu<sub>2</sub>S皮膜が存在していたと判断できる。

以上示した検討結果に基づき、皮膜を還元した後に、折り返し電位を酸化方向へ掃引するという手順をとることによって、酸化皮膜が共存しても硫化皮膜の存否を判定できると結論付けた。

#### 4. 結 言

高アルカリ液を用いたボルタンメトリーによる銅硫化物の分析手法を解説した。本法は、銅酸化物 (Cu<sub>2</sub>O、CuO) の状態別定量法の応用展開との位置付けで開発に取り組んだものである。

検討の結果、従来法で良く用いられる電解液0.1 M KCl中とは逆に、高アルカリ液中では銅硫化物Cu<sub>2</sub>SがCu<sub>2</sub>Oよりも高電位側に十分分離して現れることを確認した。高アルカリ液のCu<sub>2</sub>OとCuOに対する高い分離能が相まって、銅の主要な腐食生成物Cu<sub>2</sub>O、CuO、Cu<sub>2</sub>Sを1回の測定で定量的に評価できるに至った。この高アルカリ液を用いた新しい分析法では、nmレベルのCu<sub>2</sub>Sを定量的に評価できる。薄膜でも銅硫化物は光干渉作用により色調が変わり、銅製品の商品価値を失うこともあるので、本分析法は特に管理分析用に有効と考えられる。

この新規ボルタンメトリー法のさらなる応用展開として、現在、緑青の分析法の開発に取り組んでいる。

#### 用語集

##### ※1 ボルタンメトリー

電気化学測定法の中でも最も汎用されている手法の一つである。作用電極（本法では銅の試料）の電位を変化させ、それに応答して変化する電流を計測する。得られた電流-電位曲線から、電極表面の電気化学反応を解析する。

##### ※2 電気化学インピーダンス法

微小の交流信号を加え、周波数を変化させながら電極のインピーダンスを計測する手法。電極界面の電気二重層容量や電荷移動抵抗などの特性値を知ることができる。

##### ※3 コールコールプロット

周波数の変化に伴う複素インピーダンス・ベクトルの変化の軌跡を複素平面に描いたもの。

#### 参 考 文 献

- (1) 中山茂吉、榎登紀子、能登谷武紀、大塚利行、「材料と環境」、57、327 (2008)
- (2) W. E. Campbell and U. B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc., 76, 303 (1939)
- (3) 副田益光、尾崎良一、「伸銅技術研究会誌」、29、57 (1990)
- (4) A. J. McEvily, Jr and A. P. Bond, J. Electrochem. Soc., 112, 131 (1965)
- (5) H. Abbott, Mater. Perform, 24, 46 (1985)
- (6) H. A. Miley, J. Am. Chem. Soc., 59, 2626 (1937)
- (7) J.B. Dyess and H.A. Miley, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 133, 239 (1939)
- (8) M. Reid, J. Punch, L.F. Garfias-Mesias, K. Shannon, S. Belochapkin and D.A. Tanner, J. Electrochem. Soc., 155, C147 (2008)
- (9) K. Demirkan, G. E. Derkits, Jr., D. A. Fleming, J. P. Franey, K. Hannigan, R. L. Opila, J. Punch, W. D. Reents, Jr., M. Reid, B. Wright, and C. Xu, J. Electrochem. Soc., 157, C30 (2010)
- (10) Standard Test Method for Coulometric Reduction of Surface Films on Metallic Test Samples, ASTM Standard B825-08 ASTM, Philadelphia, PA (2008)
- (11) Y.-Y. Su and M. Marek, J. Electrochem. Soc., 141, 940 (1994)
- (12) R. L. Deutscher and R. Woods, J. Appl. Electrochem., 16, 413 (1986)
- (13) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 148, B467 (2001)
- (14) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, Electrochim. Acta, 53, 3493 (2008)
- (15) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 154, C1 (2007)
- (16) 「伸銅品データブック (第2版)」、日本伸銅協会、p130 (2009)
- (17) 能登谷武紀、中山茂吉、大塚利行、「ベンゾトリアゾール銅および銅合金の腐食抑制剤」、日本防錆技術協会 (2008)
- (18) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、「銅と銅合金」、49、273 (2010)
- (19) 中山茂吉、柴田雅裕、大塚利行、能登谷武紀、「銅と銅合金」、43、235 (2004)
- (20) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Second English ed., p. 386 (1974)
- (21) 中山茂吉、能登谷武紀、大塚利行、「分析化学」、51、1145 (2002)

- (22) J.M. Smith, J.C. Wren, M. Odziemkowski and D.W. Shoosmith, J. Electrochem. Soc., 154, C431 (2007)
- (23) I. Epelboin, M. Keddam, J. Electrochem. Soc., 117, 1052 (1970)
- (24) S. Nakayama, T. Notoya and T. Osakai, J. Electrochem. Soc., 157, C289 (2010)
- 

**執筆者**

---

**中山 茂吉\*** : シニアスペシャリスト  
解析技術研究センター 主幹  
電気化学分析法等の化学分析法の開発およびサービスに従事



**梅本登紀子** : 解析技術研究センター

---

\*主執筆者