なぜ陰イオンが酸性溶液中における鉄腐食のアノード反応を抑制または促進するのか？

荒 牧 國 次*

*慶應義塾大学

Why Do Anions Inhibit or Stimulate the Anodic Process of Iron Corrosion in an Acid Solution?

Kunitsugu Aramaki *

* Keio University

It has been reported in the previous studies that anions like Cl^- , Br^- , and I^- inhibit and those like SCN^- , SH^- , and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ stimulate the anodic process of iron corrosion in 1 M HClO_4 . These effects of anions on the anodic process were interpreted on the basis of the hard and soft acids and bases principle. The former three anions classified into the soft bases suppress the anodic process by the formation of a stable adsorption bond on bare iron, a soft acid. The latter three anions of the soft and hard bases accelerate the process due to soft acid-soft base and hard acid-hard base interactions.

Key words : iron, acid corrosion, anodic process, anions, inhibition, stimulation, hard and soft acids and bases principle

1. 緒 言

硬いおよび軟らかい酸塩基の法則 (HSAB 則)¹⁾によれば, 酸性水溶液中における裸の Fe 表面は軟らかい酸であるために, 軟らかい塩基の陰イオン X^- が Fe 表面によく化学吸着する²⁾.

たとえば, 1 M (mol/dm^3) HClO_4 中の Fe 表面に I^- , SCN^- , SH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ のような軟らかい塩基の陰イオンがよく吸着し, SO_4^{2-} , ClO_4^- のような硬い塩基の陰イオンは吸着しない. Cl^- のような少し硬い塩基の陰イオンは少ししか吸着せず, Br^- のような中位に軟らかい塩基は中程度に吸着する. これは軟らかい酸と軟らかい塩基が安定な酸塩基結合を作るためである.

陰イオンの吸着によって Fe の腐食速度が大きく変化する. 1 M HClO_4 中における Fe 電極の腐食電流密度を測定すると, 陰イオンを添加しないときに $0.691 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であるのが, $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の I^- の添加によって $0.066 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に抑制され, SCN^- の添加によって $2.95 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に促進される. この腐食の抑制, 促進は主として陰イオンの吸着が関与するアノード反応によって行われる. なぜ, この抑制, 促進が行われるかを HSAB 則に基づいて説明する. 実験方法や結果は既報³⁾にあるので, ここでは考察に必要なデータのみを示すことにする.

2. 酸性水溶液中における Fe 腐食のアノード反応

酸性水溶液中における Fe 腐食のアノード反応は X^- の吸着がない場合, OH^- の吸着を経る過程,

によって進行する⁴⁾. $(\)_s$ は Fe 表面上の物質を表し, (2c) 式が律速段階である. X^- の吸着が起こる場合にも同様に考えることができる⁵⁾.

(3c) 式が律速段階である. X^- の吸着が起こった場所の割合, すなわち表面被覆率 θ の部分で X^- の吸着を経る過程 (3a) ~ (3d) 式の反応が優先して起こり, 残りの $1 - \theta$ の部分で OH^- の吸着を経る過程 (2a) ~ (2d) 式が進行する. このように, アノード反応は 2 つの経路によって進行する.

アノード分極曲線のターフェル領域における一つの電位 -0.42 V vs. SCE を選び, この電位におけるアノード電流密度 i_a を OH^- の吸着を経る過程 i_a^1 と X^- の吸着を経る過程 i_a^2 に分けた. Table 1 に $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の陰イオンを含む 1 M HClO_4 中 30°C , この電位における Fe 電極上の陰イオンの θ と i_a^1 および i_a^2 を示す³⁾. ClO_4^- の θ を 0 と仮定した. 表中の負値は誤差で, 0 と考えてよい.

ClO_4^- と SO_4^{2-} は吸着性がなく, X^- の吸着を経る過程は起こらないので i_a^1 のみで, 約 $27 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であり, X^- の吸着がないとき ($\theta = 0$) の標準値 i_a^0 である. Cl^- ,

* 〒 158-0083 東京都世田谷区奥沢 2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158-0083 Japan)

Table 1 The surface coverage, θ of anion X^- adsorbed on the surface of Fe in 1 M HClO₄ containing 1×10^{-3} M anion at -0.42 V vs. SCE and the anodic current densities, i_a^1 and i_a^2 for the anodic processes through OH $^-$ and X^- adsorption, respectively³⁾.

Anion	θ	i_a^1 (mA/cm ²)	i_a^2 (mA/cm ²)	
None (ClO ₄ $^-$) (0)		26.6	0	not adsorptive
SO ₄ $^{2-}$	-0.051	27.4	-0.60	"
Cl $^-$	0.292	13.3	13.1	inhibitive
Br $^-$	0.437	8.4	6.6	"
I $^-$	0.865	0.48	-0.17	"
SCN $^-$	0.865	0.48	95.2	stimulative
SH $^-$	0.841	0.66	88.1	"
S ₂ O ₃ $^{2-}$	0.837	0.70	98.7	"

Br $^-$ およびI $^-$ ではこの順に θ が増加し、 X^- の吸着のためOH $^-$ の吸着を経る過程が起こりにくく、 i_a^1 はこの順に減少する。一方、 i_a^2 もこの順に減少しているが、 X^- の吸着がHSAB則と関連するので、次章で述べる。ここで、

$$i_a = i_a^1 + i_a^2 \quad (4)$$

であるから、 i_a はCl $^-$ 、Br $^-$ 、I $^-$ の順に減少し、いずれも i_a^0 よりも小さいので抑制性の陰イオンに分類される。SCN $^-$ 、SH $^-$ およびS₂O₃ $^{2-}$ は θ が大きく、 i_a^1 は極端に小さい。最も特徴的なのはこのグループの i_a^2 であり、標準値 i_a^0 の3～4倍大きい。その結果、 i_a は非常に大きく、アノード反応が促進される。 i_a^2 が大きいことは X^- の吸着と関連するので、HSAB則から説明する。

3. HSAB 則に基づいたアノード電流密度の解釈

陰イオンの塩基としての硬さ、軟らかさの尺度が次のように示される⁶⁾。硬さの尺度 H は陰イオンの共役酸HXの解離平衡、

の解離定数から求められたもので、硬い酸H $^+$ との酸塩基結合の安定性を示す。その後、一部の数値は錯体の安定度定数から修正されている⁷⁾。

軟らかさの尺度 E_n は陰イオンの酸化の平衡反応、

の標準電極電位から求めたもので、陰イオンから電子の放出しやすさを示す。種々の陰イオンの H と E_n をTable 2に示す。これらの数値に基づいて陰イオンを分類する。

最初の3種類の陰イオン(F $^-$ 、CH₃CO₂ $^-$ 、SO₄ $^{2-}$)は H が大きいので硬さの性質が強く、 E_n が小さいため軟らかさの性質が弱いので、硬い塩基に分類される。ClO₄ $^-$ 、NO₃ $^-$ 、MoO₄ $^{2-}$ のようなオキシ酸イオンは中心原子を取り囲むOが硬い塩基であるために同じ硬い塩基のグループに属する。

次の3つの陰イオン(Cl $^-$ 、Br $^-$ 、I $^-$)は逆に H が小さいため硬さの性質が弱く、 E_n が大きいので軟らかさの性質が強いので、軟らかい塩基に分類される。その他の陰イオン(SCN $^-$ 、S₂O₃ $^{2-}$ 、SO₃ $^{2-}$ 、SH $^-$)は H も E_n も大きいので、両方の性質を持ち、軟らかく硬い塩基に分類される。これらの分類を使い、HSAB則に基づいて i_a^1 と i_a^2 を考察する。

ClO₄ $^-$ とSO₄ $^{2-}$ は硬い塩基であるため、軟らかい酸である酸性水溶液中の裸のFe表面に吸着しない。この理由により i_a^1 の過程のみを経ることになる。軟らかい塩基と軟らかく硬い塩基の陰イオンは軟らかさの尺度に従ってFe表面に吸着する。したがって、 $\theta > 0$ である。

X^- の吸着した場所ではOH $^-$ の吸着を経る過程は起こらないので、 i_a^1 はClO₄ $^-$ とSO₄ $^{2-}$ の場合よりも小さくなる。基本的に、軟らかい塩基である陰イオン、すなわち E_n が大きい陰イオンはFe表面に吸着しやすく、大きい θ を示す。軟らかい塩基に分類される抑制性陰イオンは E_n がCl $^-$ < Br $^-$ < I $^-$ の順であるので、その θ はこの順に大きく、 i_a^1 はこの順に小さくなる。 E_n が大きい陰イオンほどFe表面に安定な酸塩基結合を作るために、(3a)式でとどまり、(3b)式以下に進行しにくいので、アノード反応は完結せず i_a^2 は小さくなる。こうして E_n の順にアノード反応が抑制される。

軟らかく硬い塩基に分類される陰イオンは軟らかい塩基の性質によってFe表面に安定な酸塩基結合を作り、よく吸着し θ は大きい。このため、OH $^-$ の吸着を経る i_a^1 の過程は起こりにくい。しかし、このグループの陰イオンは(3a)式でとどまらず、(3b)、(3c)式へと進行する。これはこれらの陰イオンの存在によって i_a^2 が高いことから明らかである。Feが軟らかい酸であるのに対してFe²⁺は中位に硬い酸である。このため、Fe腐食のアノード反応によってFeからFe²⁺へ酸としての硬さが変化する。この時に、軟らかく硬い塩基の陰イオンは硬

Table 2 The values of the hardness, H and the softness, E_n and classification of anion bases^{6),7)}.

Anion	H	E_n	Classification
F $^-$	4.89	0.27	Hard base
CH ₃ CO ₂ $^-$	6.46	0.57	"
SO ₄ $^{2-}$	3.74	0.59	"
Cl $^-$	-0.5	1.12	Soft base
Br $^-$	-2.1	1.45	"
I $^-$	-4.6	2.06	"
SCN $^-$	1.00	1.83	Soft and hard base
S ₂ O ₃ $^{2-}$	3.60	2.52	"
SO ₃ $^{2-}$	9.00	2.57	"
SH $^-$	14.66	3.08	"

さの性質も持つために、 FeX^+ の結合を切らずに反応を進行させることができる。(3c)式の反応を進行することによって、律速段階が触媒的に促進され、 i_a^2 が高くなると考えられる。軟らかい塩基の I^- が同じようによく吸着するのに、(3c)式の過程を通過できないのは硬さの性質がないためであると考えれば理解できる。軟らかく硬い塩基の陰イオンが、アノード反応による酸の硬さの変化に対応できる硬い塩基の性質を持つために、アノード反応を完結し、律速段階を加速することでアノード反応が促進される。

4. 結 論

Fe 表面に吸着しない硬い塩基の陰イオンでは、 OH^- の吸着を経る過程によってアノード反応が進行する。軟らかい塩基の陰イオンは安定な酸塩基結合によって吸着し、 OH^- の吸着を経る過程を抑制し、また、 X^- の吸着を経る過程を安定な吸着結合によって抑制する。この結果、アノード反応は抑制される。軟らかく硬い塩基の陰

イオンは軟らかい塩基の性質から安定な酸塩基結合によって吸着し、 OH^- の吸着を経る過程を抑制する。さらにアノード反応による Fe が Fe^{2+} に酸の硬さに変化するのに対応した硬い塩基の性質によって、 FeX^+ を生成する過程において安定な結合を維持し、触媒的にアノード反応を促進する。

参 考 文 献

- 1) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 2) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1896 (1987).
- 3) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- 4) J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).
- 5) D. MacFarlane and S. I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2240 (1986).
- 6) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954).
- 7) M. Misono and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3680 (1970).

(Manuscript received February 7, 2013;
in final form April 15, 2013)

要 旨

以前の研究において、 Cl^- 、 Br^- および I^- のような陰イオンが1 M HClO_4 中における鉄腐食のアノード反応を抑制し、 SCN^- 、 SH^- および $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ のようなものが促進することを報告した。アノード反応に及ぼす陰イオンのこれらの影響を硬い及び軟らかい酸塩基の法則に基づいて説明した。軟らかい塩基に分類される前3者の陰イオンは軟らかい酸である裸の鉄上に安定な吸着結合を作ることによってアノード反応を抑制する。軟らかく硬い塩基の後3者の陰イオンは軟らかい酸-軟らかい塩基および硬い酸-硬い塩基の相互作用のために反応を促進する。

キーワード 鉄, 酸性腐食, アノード反応, 陰イオン, 抑制, 促進, 硬いおよび軟らかい酸塩基の法則