ニッケル Flade 電位に対する水素イオン濃度の効果*

岡本 剛** 佐藤教男**

Go Okamoto and Norio Sato: Effect of the Concentration of Hydrogen-Ion on the Flade Potential of Nickel. The anodic behavior of nickel in acid and alkaline solutions were investigated to clarify the significance of the Flade potential. Three potential-plateaus of $E_1 = +0.13 - 0.060$ pH, $E_2 = +0.48 - 0.060$ pH and $E_3 = +1.60 - 0.075$ pH were found on the decay curve of the passive nickel, of which E_2 shows the Flade potential. Beyond the potential E_3 , the passive nickel dissolved into the solution in the form of trivalent nickel ion. The observed value of E_1 is close to the theoretical redox potential of $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$, and E_3 is nearly equal to the potential of the formation of Ni_2O_3 in alkaline solution reported by previous workers. It was concluded from these facts that the Flade potential E_2 indicates the redox potential of $3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$ and E_3 the redox potential of $2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$. It should be pointed out that the passivation of nickel in acid solution does not result from the formation of a single oxide film of NiO but the formation of the higher valence

** 北海道大学工学部

* 1958 年 11 月化学関係学会東京大会に発表

oxide of Ni_3O_4 or a double oxide films of NiO and Ni_3O_4 .

(Received June 11, 1959)

I. 緒 言

金属の不働態化現象は古く Faraday の時代から知られ、多くの研究者らによつて調べられてきたが、その原因は未だに明らかにされていない。最近金属のアノード挙動の研究に新しい速度論的研究手段が用いられるようになったため、この現象は新たに注目されるに到つた。

金属の不働態化は Flade 電位⁽¹⁾ とよばれる特定な電位より貴な電位域で起こり、不働態から活性態へ自然に移行する際にこの電位で停滯が認められる[†]。Flade 電位は活性態と不働態との境界電位を示すので、不働態化の原因を知るにはまず Flade 電位の本質を明らかにすることが望ましい。

不働態の原因に関しては、従来、表面酸化皮膜膜によるとする酸化皮膜説と、酸素の吸着によるとする吸着説などが提案されている。酸化皮膜説では Flade 電位を酸化物形成反応 $\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeO}_n + 2n\text{H}^+ + 2n\ominus$ の平衡電位と考えているが、しかし鉄およびニッケルの Flade 電位がこの反応の平衡電位よりかなり貴な値であることから、この相違を説明するために、酸化皮膜内空電荷の分布⁽²⁾、皮膜の表面自由エネルギーなどを考慮した説明⁽³⁾、溶液側拡散層中に特殊なイオン飽和層を仮定した説⁽⁴⁾、あるいは二重酸化物皮膜を仮定した説明⁽⁵⁾などが試みられている。

他方吸着説では Flade 電位を酸素吸着層形式成反応、 $\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n/3 \cdot \text{O} - \text{O}_2(\text{ads. on Me}) + 2n\text{H}^+ + 2n\ominus$ の平衡電位と考えている。鉄の Flade 電位の実測値はこの平衡電位の計算値とほぼ一致すると報告されているが、ニッケルについての著者らの計算によると計算値と実測値とはかなり相違している⁽³⁾。

現在のところ Flade 電位に関する実験結果は比較적으로主として鉄に限られており、上述の説明はいずれも実験の根拠に乏しい。従つて広く鉄以外の金属についての実験が要望されていたので、著者らはニッケルの不働態に関して一連の実験を行い、先に不働態ニッケルの decay 曲線には Flade 電位における停滯のほかこれより卑な電位において停滯が認められる事実を報告した⁽⁶⁾。本報告ではさらに広い電位域に亘るニッケルのアノード挙動および、decay 曲線の停滯電位に対する溶液の pH の効果をしらべ、この結果から Flade 電位の電位決定反応を推定した。

(1) F. Flade: Z. Physik. Chem., **76**(1911), 513.

† 下働態から活性態へ自然に移行する際の電位-時間曲線を以下 decay 曲線とよぶ。

(2) K. T. Vetter: Z. Phys. Chem., **202**(1953), 1; N. F., **4**(1955), 165.

(3) 岡本, 高石, 佐藤: 電気化学, **26**(1958), 615; 岡本, 佐藤: 電気化学, **27**(1959), No. 6.

(4) W. Schottky: Halbleiter problem, **II**, (1958), 233.

(5) G. H. Cartledge: Z. Elektrochem., **62**(1958), 684; H. Göhr, E. Lange: Z. Elektrochem., **61**(1957), 1291.

(6) G. Okamoto, H. Kobayashi, M. Nagayama, N. Sato: Z. Elektrochem., **62**(1958), 775.

II. 実 験

試料は表面積 5~10 cm^2 のニッケル薄板上にニッケルを約 0.5 mm の厚さに電着して作つた。電着のアノードには市販の電解ニッケルを用い、組成 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 30g, H_3BO_3 : 3.8g および H_2H 100 cc の電解液中で温度 40~50°, 10 mA/ cm^2 の条件で電解した。試料を樹脂等で被覆するとその影響が認められるので、ガラス管に封入した白金リード線にニッケル薄板を熔接し、この全面にニッケルを電着させて被覆端の影響をさけた。試料は実験に先だつて H_2SO_4 と HNO_3 の濃混酸溶液中でエッチし蒸留水で十分洗滌した後に使用した。

溶液は主に H_2SO_4 , K_2SO_4 および KOH を使用し、 SO_4^{2-} の濃度を 0.5 m/L に保つて水素イオン濃度の違う各種の溶液を調整した。この種の溶液は中性域で水素イオン濃度の緩衝作用が少ないので、この領域では特に上の溶液に 0.1 m/L の $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ を添加した。後に述べ

るように燐酸系の緩衝液は Flade 電位の測定値に影響を与えない。

電解槽は Fig.1 に示すように試料室と対極室とは分離され、両者は K_2SO_4 のカンテン橋でつながれている。

Fig.1 Electrolytic cell.

a=test piece, b=capillary tip, c=saturated calomel reference electrode, 約200 cc の d=auxiliary platinum electrode, e=measuring tube for gas evolution, f=試料室は密閉され、必要に応じてガス発生量を測定出来る。試料の電位は飽和甘汞電極に照合し直読式真空管電位計を用いて測定した値を標準水素電極電位に換算した。試料の分極には定電位分極装置計を使用し、decay 曲線の測定には必要に応じて電磁オシログラムを用いた。

decay 曲線は溶存酸素によつて影響を受けるので、実験に先だち 1 昼夜純窒素ガス (O_2 含有 0.001% 以下) を通

†† 使用した定電位装置は電子管によつて電位を連続的に制御する方式であり、応答速度は 10^2 -sec である。装置の詳細については、[岡本, 永山, 三谷: 化学技術, **3**(1959), 68] の報文を参照されたい。

してほぼ完全に酸素を除き、測定はすべて恒温 25°, 純室酸素飽和条件下で行った。

ニッケル溶液速度の測定は一定時間ごとに試料室下端から溶液を取出し、デメチルグリオキシムによる比色定量法で行った。

1. 溶解のイオン価

1 nH₂SO₄ 中のニッケルの定電位定常分極曲線は、Fig.2

Fig.2 Stationary potential-current curve of nickel obtained by a potentiostatic method. Electrolyte: 1n H₂SO₄. Temperature: 25°C.

に示すように、鉄の場合と異なり不働態の電位域において A および B の 2 領域が認められる。この両領域に於いてニッケル溶解のイオン価が 2 価であることはすでに報告した⁽⁶⁾。B 領域をこえると酸素発生を伴う C 領域に移行するが、この際定電位条件下で電流の周期的振動がみられる。この種の振動は両領域において不働態ニッケル表面の状態動が異なることを示唆するものである。

C 領域では酸素発生と不働態ニッケルの溶解が同時に進行しているので、ガス発生速度とニッケルの溶解速度とを同時に測定し、これらをアノード電流と比較した。Table 1 に示すように、A および B 領域では酸素発生を伴わず溶解のイオン価は 2 価であるが、C 領域ではニッケルが 3 価で溶解するとして、溶解と酸素発生 of the passive nickel in 1n H₂SO₄ at 25°.

Table 1 Anodic current, oxygen evolution rate and dissolution rate of the passive nickel in 1n H₂SO₄ at 25°.

Potential region	Potential V	Dissolution rate 10 ⁻³ g/h-cm ²	Dissolution current of Ni ²⁺ μA/cm ²	Observed anodic current μA/cm ²
A	+0.750	1.41	1.29	1.38
	+0.800	1.46	1.34	1.40
B	+1.150	5.95	5.43	5.92
	+1.200	11.2	10.2	10.5
	+1.390	197.	180.	168.

Potential region	Potential V	Dissolution rate 10 ⁻⁶ g/h-cm ²	Dissolution current of Ni ³⁺ μA/cm ²	Equiv. current of O ₂ evolution μA/cm ²	Total equiv. current μA/cm ²	Observed anodic current μA/cm ²
C	+1.775	—	—	—	—	2,370
	+1.800	801	1,100	1,980	3,080	3,150
	+1.830	1,030	1,420	2,910	4,390	4,500
	+1.870	—	—	—	—	11,600
	+1.930	1,630	2,240	17,900	20,100	20,400

流値に換算した値である。C 領域においてニッケルが 3 価で溶解する事実は溶液中に KI を加えた場合に遊離された

(7) U.F.Franck; Z. Elektrochem., 62(1958), 649.

I を検出できたことから確かめられた。

C 領域における酸素発生および 3 価ニッケル溶解の各分

Fig.3 Anodic current, oxygen evolution and dissolution of the passive nickel in 1n H₂SO₄ at 25°C.

i_{O_2} : equivalent current of oxygen evolution.

$i_{Ni^{3+}}$: equivalent current of dissolution of Ni³⁺.

担電流を Fig.3 に示す。C 領域のニッケル溶解速度は B 領域高電位側の溶解速度よりむしろ小さくなり、その電位依存性も少ない。

2. dePay 曲線

1 nH₂SO₄ および 1 m H₃PO₄ 中

で A あるいは B 領域からの下働態ニッケルの decay 曲線を測定すると、Fig.4 に示すような 2 段の停滞が認められる。この停滞電位 E₁ および E₂ は初期の不働態ニッケ

Fig.4 Potential decay curves of the passive nickel.

1: 1n H₂SO₄, pH 0.45. 2: 1m H₃PO₄, pH=0.98

3: 1n H₂SO₄+0.1n NiSO₄, measured by N.W. Herzog.⁽⁸⁾

ルの電位とは無関係に一定値を示す。電位停滞の時間は初期電位および試料の状態によつて大巾に変化し、不働態に

保持する時間が短いと Herzog⁽⁸⁾の測定曲線にみるように E₂ での停滞が不明瞭になる。

前報⁽³⁾で明らかにしたように、decay 曲線の停滞電位

(8) N.W.Herzog: Prom.Nr.2671 Eidgenössischen Techn. Hochschule Zurich, (1957).

E_2 が Flade 電位を示す。

decay 曲線は硫酸中と燐酸中で同様の形を示すが有機酸溶液、たとえば醋酸中では停滞電位が不明瞭になり、その値を正確に測定することは出来ない。鉄についてもこの種の事実は認められており⁽⁹⁾、これはおそらく有機酸イオンの吸着によるものであろう。

Fig. 5 Potential decay curve of the passive nickel from a potential of the region C. Electrolyte: 1n H_2SO_4 . Temperature: 25°C.

上述の3段の停滞は酸性のみならず、Fig. 6 に示すように中性およびアルカリ性溶液中においても観察される。但

Fig. 6 Potential decay curves of the passive nickel in neutral and alkaline solution at 25°C. Electrolyte: 0.5m Na_2SO_4 + 0.1m $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$ pH=6.6; 0.5m Na_2SO_4 + 0.01n NaOH , pH=11.7.

し、pH が增大すると E_1 は自然電極電位に一致する。また pH の増大に従って各電位における停滞時間を増大する。

3. Flade 電位の pH 依存性

0.5 m SO_4^{2-} の溶液中における decay 曲線の停滞電位 E_1 , E_2 , E_3 および自然電極電位と pH との関係を Fig. 7 に示す。実測値より求めた E_1 , E_2 および E_3 の pH 依存性は

$$E_1 = +0.13 - 0.058 \text{ pH} \quad (1)$$

$$E_2 = +0.48 - 0.058 \text{ pH}$$

$$E_3 = +1.60 - 0.075 \text{ pH}$$

で示される。ここで E_3 の実測値は従来アルカリ性溶液中で測定されている Ni_2O_3 の形成電位とほぼ一致する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

比較のために、Flade 電位について従来の測定値と本実験の結果とを Fig. 8 に示す。

III. 考 察

decay 曲線の停滞電位 E_2 が Flade 電位を示すことは、すでに前報⁽³⁾で明らかにした。decay 曲線には Flade 電位 E_2 のほかに E_1 および E_3 の電位停滞が存在する。この事実は Flade 電位を解釈する際に有力な実験資料を与

Fig. 7 Effect of pH on E_1 , E_2 , and E_3 at 25°C.

× = spontaneous potential.

○ = 0.5m SO_4^{2-} , ● = 0.5m SO_3^{2-} +

0.1m $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$,

△ = 0.5m SO_4^{2-} + 0.1m $(\text{CH}_3\text{COOH}$

+ $\text{CH}_3\text{COOK})$, △ = 1m H_3PO_4 , ○ =

1n KOH , + = values measured by

Hickling and Spice⁽¹¹⁾.

範囲内に存在する酸化還元系は水素電極および酸素電極反応であるが、溶存水素および酸素が存在しなければ、両電極間の電位域では電極反応は存在しない。従つてこの場合金属電極の示す電位は金属および表面生成物などの関与した電極反応系によつて決定されなければならない。従来、金属アノードの decay 曲線で観測される電位の停滞は一般に表面酸化皮膜の生成還元に対応するものとして取扱われており、両者の対応は金属の溶解が無視出来るような系、たとえば Pb/KOH ⁽¹⁵⁾ および Ag/KOH ⁽¹⁶⁾ 系の各電極系について実証されている。金属および表面酸化皮膜の溶解が無視出来ない場合には、厳密には decay 曲線の停滞電位を直ちに酸化物形成反応の平衡電位に対応させることは出来ないが、溶解速度が比較的小さいならば停滞電位がほぼ酸化物形成反応の平衡電位を示すと考えて差支えない。

ニッケルの酸化物には岩塩型結晶構造を有する正規の

(10) O. Glemser, J. Eimerhand: Z. anorg. Chem., **261** (1950), 26, 43.

(11) A. Hickling, J. E. Spice: Trans. Farad. Soc., **43**(1947), 762.

(9) K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer: Z. Physik. Chem. N. F., **4**(1955), 175.

NiO の外に Ni_3O_4 , Ni_2O_3 などが従来報告されている⁽¹⁷⁾. Ni_3O_4 および Ni_2O_3 の結晶構造は Fe_3O_4 あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様なスピネル構造を持つと考えられているが、実験的には未だ明らかにされていない。このほか NiO_2 に相当する酸化物も報告されているが⁽¹⁰⁾, この存在は疑わしい。これらの酸化物のうちで熱力学的数値の

Fig. 8 Potential-pH region for corrosion and the passivation of nickel.

1: present experiment. 2: N.W. Herzog⁽⁸⁾. 3: M. Pourtaix, N. Zoubov and E. Deltombe⁽¹²⁾. 4: D.R. Turner⁽¹³⁾. 5: V. Rothmond⁽¹⁴⁾. ----- potential-pH diagram calculated by Pourbaix⁽¹²⁾.

比較的良く知られているものは NiO だけである。

ここで NiO 形成反応

の平衡電位 E_1 (calc.) を計算すると*

$$E_1(\text{calc.}) = \frac{1}{2F}(\mu^\circ_{\text{NiO}} + 2\mu^\circ_{\text{H}^+} - \mu^\circ_{\text{Ni}} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} = +0.108 - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (3)$$

であり、実測の E_1 と良く一致する。従つて電位 E_1 は反応(2)によつて決定されるものと考えられる**。

このことから判断して、 E_2 および E_3 はより酸化度の高い酸化物の酸化還元系に対応するものと考えられる。ここで各電位の電位決定反応として各々次の酸化還元反応を推定すれば実測の pH 依存性を説明出来る。

(12) M. Pourbaix, N. de Zoubov, E. Deltombe: Compt. Rendus de la 7 Reunion de C.I.T.C.E. Lindau. (1955), 193.

(13) D.R. Turner: J. Electrochem. Soc., **98**(1951), 434.

(14) V. Rothmond: Z. Phys. Chem., **110**(1924), 384.

(15) E. Lange, K. Nagel: Z. Phys. Chem., Abt. A., **181**(1937), 1.

(16) H. Göhr, E. Lange: Z. Phys. Chem., **17**(1958), 100.

(17) S.B. Hendricks, M.E. Jefferson, V.N. Shultz: Z. Krist., **73**(1930), 376.

(18) W.M. Latimer: The Oxidation Potentials, New York, Prentice-Hall Inc. 1952.

* ここで μ° は各化学種の標準生成自由エネルギー, F は Faraday 定数, R はガス定数, T は絶対温度を示す。

$\mu^\circ_{\text{NiO}} = -51,800 \text{ cal}$, ⁽¹⁸⁾ $\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -56,690 \text{ cal}$ ⁽¹⁸⁾.

** 表面酸化皮膜は水酸化物の形になっていることが予想されるが、例えば $\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$ の親和力は極めて小さく 1 kcal 程度であるので、電位測定から両者を区別することは困難である。以下表面皮膜はすべて酸化物として取扱う。

$$E_2(\text{calc.}) = \frac{1}{2F}(\mu^\circ_{\text{Ni}_3\text{O}_4} + 2\mu^\circ_{\text{H}^+} - 3\mu^\circ_{\text{NiO}} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (5)$$

$$E_3(\text{calc.}) = \frac{1}{2F}(3\mu^\circ_{\text{Ni}_2\text{O}_3} + 2\mu^\circ_{\text{H}^+} - 2\mu^\circ_{\text{Ni}_3\text{O}_4} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.059 \text{ pH}, 25^\circ \quad (7)$$

従つてニッケルの Flade 電位は従来考えられていたような NiO の形成電位を示すものではなく、低級酸化物から高級酸化物への変態電位 (3) を示すものと推定される***。このことはさらに、不働態域 (A) および (B) におけるニッケル溶解のイオン価が 2 価であり、酸素発生域に到つて 3 価になる事実から、また E_3 の実測値が従来アルカリ性溶液中で測定されている Ni_2O_3 形成の電位と一致することから判断して妥当なものと考えられる。

そこで、ニッケルの不動態皮膜は NiO と Ni_3O_4 の 2 相からなる二重酸化物皮膜あるいは Ni_3O_4 皮膜であり、酸素発生域 (C) に移行すると Ni_3O_4 と Ni_2O_3 の 2 重皮膜または Ni_2O_3 皮膜に変化するものと推定される****。

ニッケルの酸化物は他の金属酸化物に比較してその組成、結晶構造などが複雑であり不明な点が多いが、Glemser-Einerhand⁽¹⁰⁾, Feithnecht⁽²¹⁾ らの研究によるとアルカリ性溶液中でニッケルアノードに生ずる酸化物は各々 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ および $\beta\text{-NiOOH}$ で形で示され、3 者共に C-6 型六方晶構造を有することが指適されている。 $\beta\text{-NiOOH}$ は層状格子のいわゆる Arnfeld 構造*****を有し、 $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ は変形を受けた不規則な層状構造で結晶内ニッケルイオンの平均距離は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\beta\text{-NiOOH}$ のそれとの中間の値を有する。このように結晶構造が似ていることから 3 者間の変態は比較的容易に進行するものと考えられている。

IV. 総 括

不動態ニッケルの decay 曲線には 3 段の停滞が認められ、その実測値は各々

$$E_1 = +0.13 - 0.060 \text{ pH}$$

$$E_2 = +0.48 - 0.060 \text{ pH} \quad (\text{Flade 電位})$$

$$E_3 = +1.60 - 0.075 \text{ pH}$$

で示される。このうち E_1 は、 $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$ の平衡電位と一致する。

E_3 より貴な電位で不動態ニッケルは酸素発生を伴い 3 価イオンで溶解することから判断して E_2 および E_3 を各々次の酸化還元反応の平衡電位と推定した。

従つて Flade 電位は従来考えられていたような NiO の形成電位ではなく、低級酸化物 NiO から高級酸化物 Ni_3O_4 への変態電位を示すものと判断される。

(19) 岡本, 佐藤: 本誌, **23**(1959), No. 12.

(20) 岡本, 佐藤: 本誌, 投稿中.

*** $\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{O}_4$ の酸化還元電位が活性態と不動態との境界になることの説明は別に報告する⁽¹⁹⁾.

**** 不動態皮膜構造の平衡論的取扱は別に報告する⁽²⁰⁾.

(21) W. Feithnecht, H.R. Christen, H. Studer: Z. anorg. Chem., **283**(1956), 88.

***** 層が一定の距離内で重畳し、しかも互に僅かにずれている構造。