Ni | NiO | 水溶液 - 電極の電位について*

岡 本 剛** 佐 藤 教 男**

Go Okamoto and Norio Sato: On the Potential of the Electrode of Ni | NiO | Aqueous Solution. (Significance of the Potential in the Anodic Formation of Oxide-films on Nickel, 1st Report). Changes of the chemical and the electrochemical potential of electrons and of ions at the phase boundaries and in each phases were discussed in the electrode of Ni/NiO/H₂O. The equilibrium Galvani-potential $g_{(Ni/NiO)}$ at the phase boundary of Ni/NiO is given by $g_{(Ni/NiO)} = -[(Ni)\mu_{Ni^{2+}} - (NiO)\mu_{Ni^{2+}}]/2F$ since in equilibrium the electrochemical potentials of Ni²⁺ are equal in both phases of Ni and NiO. In the same way, $g_{(NiO/H_2O)}$ is given by $g_{(NiO/H_2O)} = -[(H_2O)\mu_{H_2O} - (NiO)\mu_{O^{2-}} - 2(H_2O)\mu_{H^+}]/2F$. Then, the Galvani-potential of Ni/NiO/H₂O electrode can be written in the form of $g_{(Ni/NiO)} + g_{(NiO/H_2O)} = -[(Ni)\mu_{Ni^{2+}} + (H_2O)\mu_{H_2O} - (NiO)\mu_{NiO} - 2(H_2O)\mu_{H^+}]/2F$ which is represented by the equilibrium potential E_a of the redox reaction (a) $Ni + H_2O = NiO + 2H^+ + 2\theta$, when referred to the normal hydrogen electrode. When the concentration of nickel ions in solution is lower than that corresponding to the solubility product of NiO, the spontaneous potential of a nickel electrode covered with pore-free NiO is slightly less noble than E_a because the Galvani-potential of $g_{(NiO/H_2O)}$ changes to the less noble direction so as to keep a mixed potential of both cathodic and anodic reactions of O^{2-} (NiO) + 2H⁺ (aq) → H₂O and Ni²⁺ (NiO) → Ni²⁺ (aq). If the surface film of NiO is porous, the spontaneous potential changes to the less noble direction to a greater extent with increase of the area of active holes. When a constant anodic current i is supplied to the electrode of Ni/compact NiO/H₂O, the potential difference E_{II} should appear between the phase boundary of Ni/NiO and NiO/H₂O to drive the nickel ions Ni²⁺ (NiO) through the film.

(Received September 4, 1959)

I. 緒 言

水溶液中の金属にアノード電流が与えられると、ある条件下でその金属の表面に酸化皮膜が生成する。この際生ずる酸化物の種類および皮膜の成長速度などはその金属の電極電位に依存する。酸化皮膜でおおわれた金属電極は、金属/溶液系の電極と違って二つあるいは二つ以上の相境界から成っている。そこで酸化皮膜の生成過程と電極電位との関係をしらべる際には、まずこのように幾つかの相境界から成っている電極について測定される電極電位の内容を明らかにする必要がある。表面皮膜生成過程における電極電位の解釈は主に平衡論の立場から Lange 一派の研究者らによつて行われている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。著者らは先にニッケルの不働態化現象を研究し、不働態化の原因が高級酸化皮膜の形成にあることを指摘した。このニッケル不働態に関する研究の一環として、本報および続報において、ニッケル表面におけるアノード酸化皮膜の生成およびその変態の過程における電極電位の役割を考察した。

II. 酸化物形成反応の熱力学的考察

Table 1, 2 および 3 にニッケル酸化物の標準生成自由エ

** 北海道大学工学部

* ニッケルのアノード酸化皮膜生成過程における電極電位の意義 (第 1 報)

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

(2) H. Göhr, E. Lange: Z. Elektrochem., 61(1957), 1291.

(3) H. Göhr, E. Lange: Z. phys. Chem., N.F., 7 (1958), 100.

ネルギーと disproportionation reaction *1 および水溶液中における酸化物形成反応の親和力および標準水素電極

Table 1 Affinities for the formation of nickel oxides from metallic nickel and gaseous oxygen at 25° and $P_{O_2}=1$ atm, and solubility product L in H₂O at 25°.

Formation reaction	Formal valency Z_{Ni}	Affinities in kcal		Solubility product L
		per mol oxide	per mol O	
Ni + 1/2 O ₂ → NiO	2	51.7*	1.7*	1.6×10^{-16} *
3Ni + 2O ₂ → Ni ₃ O ₄	8/3	189.7**	47.4**	
2Ni + 3/2 O ₂ → Ni ₂ O ₃	3	124.2**	41.1**	

* W. M. Latimer⁽⁵⁾; ** G. Okamoto, N. Sato⁽⁴⁾.

Table 2 Affinities for the disproportionation reactions of nickel and nickel oxides.

Reaction	Affinity A in kcal
NiO → 1/4 Ni ₃ O ₄ + 1/4 Ni	- 4.3
NiO → 1/3 Ni ₂ O ₃ + 1/3 Ni	- 10.6
Ni ₃ O ₄ → 4/3 Ni ₂ O ₃ + 1/3 Ni	- 25.3
Ni ₃ O ₄ → NiO + Ni ₂ O ₃	- 33.2

基準の可逆電位を示した。1 mol の酸素に対して最も大きな親和力を有する酸化物 NiO は、ニッケル表面に接して熱力学的にもつとも安定な酸化物である。これは Table 2 の数値からも予想されることで、Ni₃O₄ または Ni₂O₃ はニッケル表面に接した状態では安定に存在し得ない。水溶液中におけるアノード酸化皮膜についても事情は全く同様

*1 同一化学種で中間原子価の化合物が高原子価の化合物と低原子価の化合物とに分れる反応を disproportion reaction という。

であり, Table 3 に示すように, NiO 皮膜の形成反応が最も卑な可逆電位を与える.

Table 3 Affinity A and reversible potential E referred to the normal hydrogen-electrode for the redox reactions of nickel/nickel oxide/aqueous solution.

Reaction	Affinity A in kcal	Potential E in Volt	
		at pH=0	at pH=14
$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e$	-5.1	+0.108	-0.718
$\text{Ni} + 4/3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/3 \text{Ni}_3\text{O}_4 + 8/3 \text{H}^+ + 8/3 e$	-12.4	+0.217	-0.619
$\text{Ni} + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 3e$	-22.7	+0.328	-0.498
$\text{NiO} + 1/3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/3 \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2/3 \text{H}^+ + 2/3 e$	-11.1	+0.480	-0.346
$\text{NiO} + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ + e$	-17.7	+0.767	-0.059
$\text{Ni}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3/2 \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ + e$	-31.8	+1.38	+0.55

$$g\delta' = -(\text{IV}\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \text{IVb}\mu_{\text{O}^{2-}} - 2\text{IV}\mu_{\text{H}^+})/2F \quad (2)$$

従つて Ni|NiO|H₂O 電極の平衡ガルバニー電位差 g_a' は

$$g_a' = g_a + g\delta' = -(\text{I}\mu_{\text{Ni}^{2+}} + \text{IV}\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \text{IIa}\mu_{\text{Ni}^{2+}} - \text{IVb}\mu_{\text{O}^{2-}} - 2\text{IV}\mu_{\text{H}^+})/2F \quad (3)$$

となる. ここで NiO 相内の $\text{II}\mu_{\text{Ni}^{2+}}$ と $\text{II}\mu_{\text{O}^{2-}}$ とが場所に無関係に一定であると仮定すれば, $\text{IIa}\mu_{\text{Ni}^{2+}} + \text{IVb}\mu_{\text{O}^{2-}} = \text{II}\mu_{\text{NiO}}$ であるから, g_a' は電極反応

の平衡ガルバニー電位差を示す. この電極を

Fig.1 に示したように, 標準水素電極と結んでガルバニックスセルを作ると, セル反応は

となり, 標準水素電極に照合した可逆電位 E_a を導くことが出来る.

$$E_a = -(\text{I}\mu_{\text{Ni}} + \text{IV}\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \text{II}\mu_{\text{NiO}} - 2\text{IV}\mu_{\text{H}^+})/2F \\ = +0.108 + 0.0591 \log a_{\text{H}^+}, \quad (\text{volt}, 25^\circ) \quad (4)$$

NiO/H₂O 相境界では電極反応 δ' のほかに, Fig.1 に示した δ

$$g\delta = -(\text{IIb}\mu_{\text{Ni}^{2+}} - \text{IVa}\mu_{\text{Ni}^{2+}})/2F \quad (5)$$

があり, また NiO 皮膜が完全にニッケルを被覆していなければ, Ni/H₂O 相境界で次の反応 ω

$$g\omega = -(\text{I}\mu_{\text{Ni}^{2+}} - \text{IVa}\mu_{\text{Ni}^{2+}})/2F \quad (6)$$

が存在する. もし溶液内のニッケルイオン濃度が NiO の溶解積 L_{NiO}

$$L_{\text{NiO}} = a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} = 1.6 \times 10^{-16} \quad 25^\circ \quad (7)$$

に等しいならば, NiO/H₂O 相境界で δ' と δ が共に平衡状態にあるので $g\delta' = g\delta$ である. またこの場合には (1), (5) および (6) 式から $g\omega = g_a + g\delta = g_a + g\delta'$ となるので溶液に接する相境界での電極反応 ω , δ および δ' は共に平衡状態にある.

以上の考察から推定される Ni|NiO|H₂O 電極の平衡状態にある場合の各相内における各化学種の化学ポテンシャル μ , 電気化学ポテンシャル η および各相内の内部電位 φ を図式的に Fig.1 に示した. ここで相境界のガルバニー電位差の方向と大きさは任意に決めたものである.

2. 自然電極電位

溶液内のニッケルイオン濃度が(7)の溶解積より小さい場合には, $g\delta' > g\delta$ となり, δ のアノード反応が進行するので, NiO 相内の電気的中性条件を満足するために δ のアノード反応速度 i_δ に等しい速度で δ' のカソード反応が進行する^{*4}. 従つて自然浸漬状態における NiO/H₂O 相境界のガルバニー電位差 $g_{\text{II/IV}}$ は, Fig.2 a に示すように, 両

*4 δ と δ' とが組合わされた反応は NiO の溶解反応である.

III. Ni|NiO|H₂O 系の自然電極電位

1. 平衡電位

Fig.1 Equilibrium electrode of Ni/NiO/H₂O: Phase-scheme and schematic potential level in each phase.

水溶液中に浸漬したニッケルをアノードに分極すると, まず表面に最も安定なニッケル酸化物 NiO の皮膜が形成される^{*2}. このようにして作られた Ni|NiO|H₂O 電極の可逆電位は Fig.1 に示したガルバニックスセルの各相境界のガルバニー平衡電位差^{*3}の和として導くことが出来る. 各相境界で各々次の電極反応が平衡状態にあるものとして, そのガルバニー電位差 g を求める. Z は相境界を移動する電荷数を示す.

Ni/NiO 相境界

$$g_\alpha = -(\text{I}\mu_{\text{Ni}^{2+}} - \text{IIa}\mu_{\text{Ni}^{2+}})/2F \quad (1)$$

NiO/H₂O 相境界

*2 水溶液における金属のアノード酸化皮膜は水酸化物の形になつているものと推定されるが, 本報では一応酸化物として取扱う.

*3 C.I.T.C.E.(Comite Internationale du Thermodynamiques de Cinetique Electrochimiques) の定義に従つて相 1 と相 2 の内部電位の差をガルバニー電位差 g と呼ぶ. 相境界のガルバニー電位差の絶対値は測定し得ないけれど, この相境界で単一の電気化学反応が平衡状態にあるとすれば熱力学的に導くことが出来る. 電気化学的平衡状態とは, たとえば電極反応 α についてみるに, Ni^{2+} の電気化学ポテンシャル $\eta_{\text{Ni}^{2+}} = \mu_{\text{Ni}^{2+}} + Z_\alpha\varphi$ (φ は内部電位) が相 I と相 II において等しいことである. $\text{I}\eta_{\text{Ni}^{2+}} = \text{II}\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ 従つて $g_\alpha = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}} = -(\text{I}\mu_{\text{Ni}^{2+}} - \text{II}\mu_{\text{Ni}^{2+}})/2F$ を得る.

反応の混成電位差となり $g\delta'$ より卑な値である。図中の $i\delta$ および $i\delta'$ 曲線は各々反応 δ および δ' の分極曲線である。

Fig. 2 Schematic polarisation characteristics of the Ni/NiO/H₂O electrode.
(a) g - i curve at the phase boundary of NiO/H₂O
(b) E - i curve of nickel covered with the porous and the compact oxide film.

示す。このことから Ni/NiO/H₂O 電極の自然電極電位は、Fig. 2 b に示すように、 e のアノード反応と a のカソード反応

との混成電位 $E\delta$ であらわされることがわかる*5。

NiO 皮膜に孔のある場合には、この部分でさらにアノード反応 ω が進行するので、Fig. 2 b に示すように、自然電極電位はアノード反応速度 $i=i\delta+i\omega$ とカソード反応速度 $i\delta$ との釣合つた混成電位 $E\delta'$ となる*6。

電極反応 e と ω とは反応系と生成系が各々同じであるから、各反応の平衡電位は等しいけれど、電極反応 e の過電圧は電極反応 ω のそれに比して極めて大きい。従つて NiO 皮膜の溶解速度、すなわち e のアノード反応速度が比較的小さい場合には、NiO 皮膜で完全に被覆されたニッケル電極の自然電極電位 $E\delta$ はほぼ電極反応 a の平衡電位に近い値を示すことが予想される。これに対して NiO 皮膜に孔のある場合の自然電極電位 $E\delta'$ は $E\delta$ よりかなり卑な値を示すであろう。しかし、この場合においても溶液内のニッケルイオン濃度が増大すると、 $E\omega$ は次第に貴方向へ移動するので、 $E\delta'$ は $E\delta$ に近づく。

前報⁽⁴⁾で示したように、アノード電流によつて表面酸化皮膜を形成させたニッケルの長時間後における自然電極電位が、窒素飽和の中性およびアルカリ性溶液中において $E_1 = +0.13 - 0.060 \text{ pH}$ となり、(5)式に示した電極反応 a の平衡電位 Ea に近い値であることは上に述べた考察の結果から容易に理解出来る。酸性溶液中では不動態ニッケルが

自然に活性化する際の電位-時間曲線に E_1 で一時的な電位停滞が認められるけれど、長時間後の電位は E_1 より卑な値になる。この結果は E_1 における停滞ではニッケル表面に緻密な NiO 皮膜が存在するけれど、やがて皮膜に孔が生ずるため電位が卑方向に変化するものと解釈される。

IV. Ni/NiO/H₂O 系の分極電位

1. NiO/H₂O 相境界における分極特性

取扱いを単純化するため、緻密な NiO 皮膜で被覆されたニッケル電極を考え、この電極がアノード電流 i によつて分極された場合の電極電位、および各相境界のガルバニー電位差について考察する。ここでは NiO 相内のイオン電導が主に Ni²⁺ イオンによつて行われるものと仮定する*6。アノード電流 i によつて各相境界では反応 α 、 δ および δ' が非平衡状態となるため、各反応について各々過電圧 $\Delta g\alpha$ 、 $\Delta g\delta$ および $\Delta g\delta'$ があらわれる。

NiO/H₂O 相境界についてみるに、分極された相境界のガルバニー電位差を $g_{\text{IIB/IVA}}$ であらわすと、 $\Delta g\delta$ および $\Delta g\delta'$ は各々

$$\Delta g\delta = g_{\text{IIB/IVA}} - g\delta, \quad \Delta g\delta' = g_{\text{IIB/IVA}} - g\delta' \quad (8)$$

で示される。溶液内のニッケルイオン濃度が NiO の溶解積に対応する値より小さい場合には一般に $g\delta' > g\delta$ であるから、 $\Delta g\delta > \Delta g\delta'$ となる。

ここで全電流 i は各反応の分担電流 $i\delta$ と $i\delta'$ とに分けることが出来るので、

$$i = i\delta + i\delta' \quad (9)$$

Ni/H₂O 相境界における分極曲線 (g - i 曲線) は図式的に Fig. 3 に示すように、 δ の分極曲線 (g - $i\delta$ 曲線) と δ'

Fig. 3 Total current and partial currents at the phase boundary of NiO/H₂O.

の分極曲線 (g - $i\delta'$ 曲線) との合成曲線として示される。これらの分極曲線からわかるように $g_{\text{IIB/IVA}}$ が $g\delta'$ より貴ならば、NiO 皮膜の形成反応が進行して皮膜厚さは増大するが、 $g_{\text{IIB/IVA}}$ が $g\delta'$ より卑ならば全電流 i がアノード方向にあつても NiO 皮膜の還元反応が進行するため皮膜の厚さは減少する。

*5 反応 a および e は NiO/H₂O 相境界についてみると各々 δ' および δ に対応する。

*6 裸のニッケル表面で水素イオンの放電反応がおけると、この反応がカソード反応に加わることになるけれど、ここではこの反応は無視した。

(4) 岡本, 佐藤: 本誌, 23(1959), 662; 24(1960), 105.

*7 NiO 内のイオン移動 O^{2-} によつて行われる場合、あるいは Ni^{2+} と O^{2-} との両者によつて行われる場合でも以下の取扱いは本質的に変らない。

$g_{IIb/IVa}=g_s'$ ならば NiO 皮膜の厚さは一定であるから, Ni|NiO|H₂O 電極はアノード電流 i^0 ($i^0=i_a=i_s'$, $i_s=0$) のもとで定常状態を保つ. 自然浸漬状態におけるガルバニー電位差は前項で述べたように $g_{IIb/IVa}^s$ であり, この際の NiO 皮膜の溶解度 i_s は一般に定常状態における溶解速度 i^0 より小さいことが予想される.

2. NiO 皮膜内の電位差

一定アノード電流のもとで NiO 皮膜が成長する際には, Ni|NiO 相境界の反応 α および NiO/H₂O 相境界の反応 δ' のほかに, NiO 皮膜内でのニッケルイオンの移動を必要とする. この過程を κ で示すと

アノード電流 i は

$$i=i_a=i_{\kappa}=i_s'+i_s \quad (10)$$

であらわされる.

常温における NiO 内のイオン電導度は極めて小さいので, 比較的小さなイオン電流 i_{κ} に対して, 相 II 内にかなり大きなニッケルイオンの電気化学ポテンシャルの差 $*8$ $IIa\gamma_{Ni^{2+}} - IIb\gamma_{Ni^{2+}} \gg 0$ を必要とする. ここでニッケルイオンの化学ポテンシャル $\mu_{Ni^{2+}}$ が NiO 相内で場所に依存せず一定であると考え得るならば $*9$, $\gamma_{Ni^{2+}} = \mu_{Ni^{2+}} + 2F\varphi$ の関係から相 II 内の電位差 E_{II} を導くことが出来る.

$$E_{II} = \varphi_{IIa} - \varphi_{IIb} = (IIa\gamma_{Ni^{2+}} + IIb\gamma_{Ni^{2+}})/2F > 0 \quad (11)$$

いま NiO/H₂O 相境界での溶解反応速度 i_s が無視出来る場合についてみるに, $i=i_a=i_{\kappa}=i_s'$ となり, NiO 皮膜の厚さ d_{II} は一定速度で増大する. ここで皮膜内の一定イオン電流 i_{κ} を保つためには皮膜内の電場の強さ $\epsilon_{II}(i)$ が一定でなければならぬので, $\epsilon_{II} = E_{II}/d_{II}$ の関係からわかるように皮膜厚 d_{II} に比例して電位差 E_{II} は増大する.

NiO 皮膜の成長には皮膜内のイオン移動に要する電位差 E_{II} のほかに各相境界における過電圧 Δg_a および $\Delta g_s'$ があるので, 非可逆的な皮膜成長に要するエネルギー $\Delta A_a'$ は

$$\Delta A_a' = 2F\{E_{II}(i) + \Delta g_a(i) + \Delta g_s'(i)\} \quad (12)$$

で与えられる. 従つて Ni|NiO|H₂O 電極に一定のアノード電流を与えると, この電極の電位は平衡電位 E_a から ($E_{II} + \Delta g_a + \Delta g_s'$) だけ貴方向に分極される.

ここでアノード酸化皮膜内のイオン電流 i と電場の強さ ϵ との関係は速度論的に重要である. 一般にアルミニウム, 鉄などのアノード酸化皮膜について両者の間でオームの法則が成立せず, 対数則 (7)

$*8$ 一般に荷電粒子の移動はその電気化学ポテンシャルの差によつて生ずる.

$*9$ この仮定は以下の理論的取扱いに対して重要な意味を有する. 酸化皮膜の厚さが比較的薄い場合, あるいはイオン移動が十分に速い程度の高温においてはこの仮定は成立するものと考えて差支えないであろう.

(5) W. M. Latimer: *Oxidation Potential*, New York, Prentice-Hall Inc. (1952).

(6) 岡本, 佐藤: 本誌, **23**(1959), 721.

(7) N. F. Mott: *Trans. Farad. Soc.*, **43**(1947), 429; N. Cabrera, N. F. Mott: *Rep. on Prog. Phys.*, (1949), 163; K. Vetter: *Z. Elektrochem.*, **58** (1954), 235.

$$i = K \exp(\epsilon/B) = K \exp(E_{II}/d_{II} \cdot B) \quad (13)$$

の成立することが知られている. ニッケルの場合にも, すでに報告したように, 不働態皮膜についてこの種の関係の成立することがたしかめられた (8) . (13) 式の K および B は酸化物の種類および温度に依存する定数である.

酸化物はイオン空孔あるいは格子間イオンなどのイオン欠陥を有するので, 一般に電子伝導性を持つ. いま NiO 皮膜内の自由電子に注目すると, 平衡状態において

$$I\eta_{\Theta} = IIa\eta_{\Theta} = IIb\eta_{\Theta} \quad (14)$$

の関係が成立する. NiO/H₂O 相境界で電子の関与する電極反応が存在しなければ, NiO 相内での電子移動はおこらないので, (14) 式の関係はアノード電流 i のもとにおいても成立する. 従つて, Ni|NiO 相境界で電極反応 λ

$$g_{\lambda} = -(I\mu_{\Theta} - IIa\mu_{\Theta})/(-F) \quad (15)$$

が平衡状態にあり, ガルバニー電位差 $g_{I/IIa}$ は g_{λ} に等しく,

$$g_{\lambda} = g_{I/IIa} = g_a + \Delta g_a \quad (16)$$

を得る. この関係から $g_{I/IIa}$ に対応する $IIa\mu_{\Theta}$, すなわち IIa における自由電子濃度 $IIaC_{\Theta}$ が導かれる.

もしアノード電流 $i=0$ ならば $\Delta g_a=0$ であるから,

Fig.4 Polarized electrode of Ni/NiO/H₂O with a constant anodic current: Phase-schema and schematic potential level in each phase.

$g_a = g_{I/IIa} = g_a$ となり,

$$I\mu_{Ni} = I\mu_{Ni^{2+}} + 2I\mu_{\Theta} = IIa\mu_{Ni^{2+}} + 2IIa\mu_{\Theta} = IIa\mu_{Ni} \quad (17)$$

を得る. 従つてこの場合には NiO 内に溶解したニッケル原子は IIa において飽和状態にあるものと解釈される $*10$.

(11), (14) 式および $\eta_{\Theta} = \mu_{\Theta} - F\varphi$ の関係から

(8) 岡本, 佐藤: 電気化学誌, **27**(1959), 321.

$*10$ NiO 相内に溶解したニッケル原子を考えることは熱力学的便宜上行うものであつて, 実際に原子状態で存在しているという意味ではない.

$$\Pi_a \mu_{\ominus} - \Pi_b \mu_{\ominus} = F(\varphi_{\Pi a} - \varphi_{\Pi b}) = FE_{\Pi} > 0 \quad (18)$$

を得る。この式はアノード電流のもとで NiO 相内の自由電子濃度がニッケル側に近づくほど大きいことを示すものである。 $\Pi_a C_{\ominus} - \Pi_b C_{\ominus} > 0$

ここで $\mu_{\text{Ni}^{2+}}$ が NiO 相内で一定であると考え得るならば*,

$$\Pi_a \mu_{\text{Ni}} - \Pi_b \mu_{\text{Ni}} = 2 F \cdot E_{\Pi} > 0 \quad (19)$$

となり、溶液側に近づくほどニッケル原子の濃度は減少する。

このように NiO 内に溶解したニッケル原子に注目すると、アノード電流 i によつて NiO 皮膜が成長する際の NiO 相の端 Π_b におけるニッケル原子の化学ポテンシ

ルは

$$\Pi_b \mu_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}} - 2 F \{ E_{\Pi}(i) + \Delta g_a(i) \} \quad (20)$$

で示される。

Ni/NiO/H₂O 電極の分極状態における各相内の内部電位と各化学種の化学ポテンシャルおよび電気化学ポテンシャルの変化を図式的に Fig.4 に示した。

V. 総 括

ニッケル表面でのアノード酸化物皮膜形成過程における電極電位の役割を明らかにする目的で、NiO の単一酸化物皮膜の生成される場合について、表面酸化物皮膜内の電子および各化学種の化学ポテンシャルおよび電気化学ポテンシャルの変化と電極電位との関係を考察した。