論文特集「溶融塩の化学」

(日本化学会誌, 1982, (6), p. 1039~1043)

© 1982 The Chemical Society of Japan

溶融水酸化物系におけるニッケルの平衡挙動

(1981 年 10 月 31 日 受理)

林 秀 考*・伊藤 靖彦**・吉澤 四郎

溶融水酸化物は、低融点、高電導度のイオン性融体であり、今後、様々な分野での応用が期待される。しかしながら、酸素や水などの酸化剤が共存すると、溶融水酸化物は強い腐食反応を引き起こすため、この系における金属の腐食挙動の解明とその防止、さらに耐食材料の開発は、実用プロセスへ溶融水酸化物を導入しようとするさい、避けては通れない問題である。

このような観点から、本報告では、623K (350°C) の溶融水酸化ナトリウム系を対象として、比較的良好な材料として知られているニッケルの平衡挙動を系の酸塩基特性と関連づけて検討した。まず、実験データに基づいて、電位- pO^{2-} 図を作成し、これをもとに、つぎのような点を明らかにした。(1) ニッケルは溶解水分とは反応しないが、容易に酸素によって酸化される。(2) ニッケルがこの系で良好な耐食性を示すのは、表面に生成する酸化物被膜の保護作用によるものと思われる。

1 緒 言

溶融水酸化物は、比較的低融点で、電導度が高いという、イオン性融体としてすぐれた特長をもっている。とくに 300~400°C の温度領域においては、使いやすい媒体であり、電気化学プロセスをはじめとして、太陽エネルギー貯蔵用の蓄熱材¹⁾や伝熱媒体などへの応用も試みられている。

ところで、溶融水酸化物系においては、溶融硝酸塩などの場合とは異なって、溶融水酸化物それ自体としては酸化力はないが、なんらかの酸化剤が共存する状態で金属がこの媒体に接したさいにははげしい腐食反応の起こることが広く知られており、溶融水酸化物を使用する新しいプロセスの開発にあたっては、装置材料の選択が非常に重要であると考えられる。したがって、この系における種々の金属材料の腐食挙動の理解とその防止、ならびに耐食材料の開発を進めることが、プロセスの実用化にさいして必要不可欠であり、その上、現状ではきわめてかぎられた領域でしか実用プロセスに組み込まれていない溶融水酸化物という機能材料の適用範囲を大きく広げることにつながるものと考えられる。

このような観点から、著者らは 350°C (623K) の溶融水酸化ナトリウム系を対象として、その中での金属の挙動を系の酸塩基特性と関連づけて考察したので、その結果について報告する。

2 溶融水酸化物系での酸塩基平衡と電位- pO^{2-} 図

水溶液系における Pourbaix ダイアグラム (電位-pH 図) にならって、溶融塩系における金属の平衡挙動を系の酸塩基特性と関

連づけて検討することは、従来から広く行なわれており、溶融硫酸塩系については Rahmel³⁾ が、溶融硝酸塩系については Conte⁴⁾ が、溶融炭酸塩系では Janz⁵⁾ が、公表されている熱化学データを使用して研究している。

溶融水酸化物系についても、500K の水酸化ナトリウム-水酸化カリウム共融物系における Tremillon⁶⁾ らの研究⁷⁾や、700K の水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムについての Antropov⁷⁾ の研究がみられるが、前者においては、実験に使用した基準電極の熱力学的意味が不明確であること、後者においては、酸素分子と溶融水酸化物との平衡の表示に不備な点があることなどの問題点がある。

また、従来の研究では、いずれも、この系を溶融水酸化物を溶媒とする一つの系とはとらえていないため、平衡定数算出のさいに系の中には存在しないはずの種の熱化学データを引用している場合がしばしば見られる。したがって平衡定数と実際の濃度との対応が不明確となり、実用上不便であることは否定できない。

一般に、オキソ酸イオンを含む溶融塩系においては、酸化物イオン O^{2-} に着目して、その受容、供与を酸塩基平衡の基準としている。溶融水酸化物系においては、酸塩基平衡は、つぎのような式で表示される。

ここで、 H_2O は酸であり、 OH^- は塩基である。

(1) 式の平衡定数を K_1 とおくと、 K_1 はそれぞれのイオン、分子の活量あるいは分圧を用いて次式で表わすことができる。

3) A. Rahmel, *Electrochim. Acta*, 13, 495(1968).4) A. Conte, M. D. Ingram, *ibid.*, 13, 1551(1968).5) M. D. Ingram, G. J. Janz, *ibid.*, 10, 783(1965).6) J. Goret, B. Tremillon, *ibid.*, 12, 1065(1967).7) L. I. Antropov, D. A. Tkalenko, *Elektrokhimiya*, 6, 1557(1970).* 京都大学工学部工業化学教室, 606 京都市左京区吉田本町
** 京都大学工学部原子核工学教室, 606 京都市左京区吉田本町1) Y. Ito, S. Nakamatsu, S. Yoshizawa, *J. Appl. Electrochem.*, 6, 361(1976).

2) 長谷川純彦, 上原則尚, 溶融塩, 15, 240(1972).

Fig. 1 Example of E - pO_2^- diagram

$$K_1 = \frac{a_{O_2^-} \cdot P_{H_2O}}{(a_{OH^-})^2} \quad (2)$$

ここで、 O_2^- , OH^- の基準状態は陰イオン分率が1の状態であり、 H_2O の基準状態は、系と接する雰囲気の水蒸気分圧が1atmの状態である。

一方、 K_1 は水酸化物イオン、酸化物イオン、水のそれぞれの標準化学ポテンシャル μ^0 を用いることによって、(3)式のように表わすことができる。

$$\mu_{O_2^-}^0 + \mu_{H_2O}^0 - 2\mu_{OH^-}^0 = -RT \ln K_1 \quad (3)$$

ところで、623K の溶融水酸化ナトリウム系においては、陽イオンのほとんど全部をナトリウムイオンが占めているので、これを基準にとって、この温度におけるナトリウムイオンの標準化学ポテンシャル $\mu_{Na^+}^0$ を0と定義する。

$$\begin{aligned} \mu_{Na^+}^0 + \mu_{OH^-}^0 &= \mu_{NaOH}^0 \\ 2\mu_{Na^+}^0 + \mu_{O_2^-}^0 &= \mu_{Na_2O}^0 \end{aligned}$$

であるので、 $\mu_{Na^+}^0$ を0と定義したことによって、(3)式は(4)式へと書き換えることができる。

$$\mu_{Na_2O}^0 + \mu_{H_2O}^0 - 2\mu_{NaOH}^0 = -RT \ln K_1 \quad (4)$$

すでに著者らは、この系において酸化ナトリウムについて希薄状態で Henry の法則が成立するものとして、 $\mu_{Na_2O}^0$ の値を実測から求めているが⁹⁾、この値と公表されている熱化学データを用いて K_1 の値を算出したところ、 $K_1 = 1.0 \times 10^{-10} (\text{atm})^9$ という値を得た。

この値から判断すると、(1)式の平衡は、左側へ大きく片寄っており、事実上、水酸化物イオンの陰イオン分率は1 (したがって活量=1) と考えることができ、酸化物イオンの活量は、系と接する雰囲気の水蒸気分圧によって決定されと考えられる。

つぎに、イオンの状態では+2価だけが安定である金属Mの溶融水酸化ナトリウム中の挙動を、系の酸化物イオン濃度と関連づけて考えてみる。図1には、金属Mの電位- pO_2^- 図の概念図を示す。電位の基準は、電極反応が(5)式で表わされるナトリウム

Table 1 Species found in NaOH-Ni system

Anion	O_2^- , OH^-
Cation	Na^+ , Ni^{2+}
Neutral species	H_2O , Ni , NiO

電極の電位にとった。

pO_2^- は、(6)式で定義される量である。

$$pO_2^- = -\log a_{O_2^-} \quad (6)$$

図中の点線で囲まれた内側の領域は、この温度における溶融水酸化ナトリウムの安定領域であり、直線④、⑤、⑥は、それぞれ(7)、(8)、(9)の各式で表わされる電極反応に対応する。

直線①、③、⑤は、それぞれ(10)、(12)、(14)式で表わされる電気化学平衡を、直線②、④は、(11)、(13)式で表わされる化学平衡を示す線である。

(10)、(12)、(14)の各式の電極電位は、(10')、(12')、(14')のNernst式で(11)、(13)の各式の平衡定数は、(11')、(13')式で表わされる。

$$① \quad E_{M/M^{2+}} = E_{M/M^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \quad (10')$$

$$② \quad K_{SP} = a_{M^{2+}} \cdot a_{O_2^-} \quad (11')$$

$$③ \quad E_{M/MO} = E_{M/MO}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{O_2^-} \quad (12')$$

$$④ \quad K_C = \frac{a_{MO_2^{2-}}}{a_{O_2^-}} \quad (13')$$

$$\begin{aligned} ⑤ \quad E_{M/MO_2^{2-}} &= E_{M/MO_2^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{MO_2^{2-}} \\ &\quad - \frac{RT}{F} \ln a_{O_2^-} \end{aligned} \quad (14')$$

ある系を対象に、図1に示したような電位- pO_2^- 図を作図するさいには、(10')から(14')の各式の標準単極電位、平衡定数の数値が必要である。これらの数値のうちのいくつかは、既存の熱化学データによって算出が可能であるが、残りの値については、実測を行なって決定しなければならない。

3 溶融水酸化ナトリウム-ニッケル系の検討

ここでは、溶融水酸化物中で比較的良好な耐食材料として知られているニッケルの溶融水酸化ナトリウム中 (623K) での挙動について、前節までの理論にそって検討を進めた結果について述べる。

表1には、この系における存在種を示した。なお、平衡と直接

8) H. Hayashi, S. Yoshizawa, Y. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 124, 229(1981)

9) なお、単位としては実用上の使いやすさを考慮して、イオンについてはイオン分率を用い、気体 (O_2 , H_2O など) については、系と接する雰囲気の水蒸気分圧 (atm) で表示した。

Fig. 2 Experimental setup of the cell

A : Thermocouple, B : β -Alumina, C : Molten sodium, D : Alumina crucible, E : Alumina tube, F : Zirconia tube, G : Pt paste, H : Ni electrode, I : Counter electrode, J : Molten NaOH (NiO saturated), L : Gas inlet, K : Gas outlet

には関係のない, H_2 , O_2 などは表からは省略した。これらの化学種の間には, (15), (16)式の電気化学平衡と, (17)式の化学平衡が成立する。

(15), (16)式の電極電位は, (15'), (16')の Nernst 式で, (17)式の平衡定数は, (17')式で表わされる。

$$E_{Ni/Ni^{2+}} = E_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ni^{2+}} \quad (15')$$

$$E_{Ni/NiO} = E_{Ni/NiO}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}} \quad (16')$$

$$K_{SP} = a_{Ni^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} \quad (17')$$

さらに, $E_{Ni/Ni^{2+}}$, $E_{Ni/NiO}$, K_{SP} の間には, 次式の関係が成立する。

$$E_{Ni/NiO}^0 = E_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_{SP} \quad (18)$$

電位- pO^{2-} 図の作成に必要なこれらの三つの数値のうち, $E_{Ni/NiO}^0$ の値は, 以下に示すような方法で算出できる。

いま, (5)式および(16)式を組み合わせると, 次式で示すような総反応の電池を構成することができる。

この電池の標準起電力値, すなわち, (5)式および(16)式の電極反応の標準単極電位の差は, (19)式中の各成分の標準化学ポテンシャルによって, (20)式のように表わすことができる。

$$2F(E_{Ni/NiO}^0 - E_{Na}^0) = 2\mu_{Na_2O(soln.)}^0 + \mu_{Ni(s)}^0 - \mu_{NiO(s)}^0 - 2\mu_{Na(l)}^0 \quad (20)$$

ここで, E_{Na}^0 はナトリウム電極の標準単極電位である。

Fig. 3 Dependence of Ni electrode potential on pO^{2-}

この系では, μ_{Na}^0 を 0 と定義しているの, E_{Na}^0 は 0 である。また, (20)式右辺の μ^0 の値のうち, $Ni(s)$, $NiO(s)$, $Na(l)$ については, 熱化学データが存在し, $Na_2O(soln.)$ については, すでに著者らの行った実験によって値が得られているので⁸⁾, ただちに $E_{Ni/NiO}^0$ の値が計算できる。

そこで, ここでは溶解度積 K_{SP} の値を実験によって求め, (18)式を用いることによって, $E_{Ni/Ni^{2+}}^0$ の値を得ることとした。さらに酸化ニッケル飽和の熔融水酸化ナトリウム中におけるニッケル電極電位の測定から, $E_{Ni/NiO}^0$ の値を求め, 熱化学データを使用して得た計算値との比較を行なった。

3.1 実験方法

使用した装置の概略を図2に示した。試薬特級の水酸化ナトリウムに, 同じく試薬特級の酸化ニッケル(II)を飽和になるように添加したのち, 623 K に保持し, 実験に使用した。この中には, アルゴンと水蒸気の混合ガスを分圧比が一定になるように調整して吹き込み, 系の pO^{2-} が一定となるようにした。容器には, コランダム製ルツボ (アルミナ 99.5%) を使用した。ニッケル電極電位の測定には, 厚さ 0.1 mm, 面積 2 cm^2 のニッケル板を使用し, 測定の直前に, $0.1 \sim 1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度で陰分極をすることによって, 電極表面の吸着酸素などを除去した。基準電極には, β -アルミナ/ナトリウム電極を用いた。

溶解度積 K_{SP} は, 酸化ニッケル飽和の熔融水酸化ナトリウム中に一定分圧比のアルゴンと水蒸気の混合ガスを吹き込むことによって系の pO^{2-} を一定にたもち, 上澄み部分を一部秤取して, 溶解ニッケル(II)イオンを原子吸光度法によって定量することによって求めた。

3.2 結果および考察

3.2.1 ニッケル電極電位の測定: ニッケル電極電位は, (15)式の Nernst 式で表わされるが, 酸化ニッケル(II)が熔融水酸化ナトリウム中に飽和している状態では, ニッケル(II)イオン濃度は, (17)式の溶解平衡によって支配されるため, 観測される電位は, (16')式の Nernst 式にしたがうものと考えられる。

図3には, ニッケル電極電位の酸化物イオン濃度依存性を示した。○印で表わした実測値と(16')式の理論勾配値 $2.3RT/2F$ との間にはよい一致が見られる。そこで, 勾配を $2.3RT/2F$ に固定して実測値に最小二乗法を適用したところ, $E_{Ni/NiO}^0$ の値として 0.73 V という値が得られた。公表されている熱化学データなどを用い, (20)式に基づいて算出した $E_{Ni/NiO}^0$ の値は 0.76 V であり, 両者は比較的良好一致を示している。

Table 2 Solubility of NiO

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	$[\text{O}^{2-}] \times 10^{11}$ (mole fraction)	$[\text{Ni}^{2+}] \times 10^6$ (mole fraction)
0.064	156	23
0.118	84.7	24
0.201	49.8	34
0.303	33.0	43
0.466	21.5	54
0.699	14.3	72

Fig. 4 Dependence of Ni^{2+} ion concentration on partial pressure of water vapor

3.2.2 溶解度積 K_{SP} の決定: 表2には, 原子吸光光度法によって求めたニッケル(II)イオン濃度と酸化物イオン濃度および系と接する雰囲気の水蒸気分圧の関係を示した。熔融水酸化ナトリウム中では, (1)式の酸塩基平衡がほぼ成立することを考慮すると, (17)式を用いることにより, ニッケル(II)イオン濃度と水蒸気分圧との間に, 次式に示されるような関係が得られる。

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{K_{\text{SP}}}{K_1} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (21)$$

図4は, 表2の結果を図示したものである。ニッケル(II)イオン濃度と水蒸気分圧の間には直線関係は成立するが, 直線は原点を通らず(21)式と一致しない。これは, 試料秤取のさいに, 分子の状態で浮遊している酸化ニッケル(II)が試料中に混入して, ニッケル(II)イオン濃度の分析値を真の値よりも大きくしたためと推定される。そこで, ここでは混入の割合がいずれの分析値の場合もほぼ同程度であるとして, 図4における直線の傾きが, K_{SP}/K_1 に等しいとみなして K_{SP} の値を算出した。計算の結果, $K_{\text{SP}} = 7.9 \times 10^{-15}$ という値が得られた。

3.2.3 電位- pO^{2-} 図の作成: 検討の結果得られた K_{SP} の値,

Fig. 5 E - pO^{2-} diagram of Ni

および $E_{\text{Ni/NiO}}^0$ の値を用いて, (18)式の関係から $E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^0$ の値を求めた (なお, $E_{\text{Ni/NiO}}^0$ の値としては, 熱化学データから算出した数値, $E^0 = 0.76 \text{ V}$ を採用した)。計算の結果, $E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^0 = 1.63 \text{ V}$ という値を得た。これらの諸数値をもとにした作成した電位- pO^{2-} 図の一例を図5に示した。

図から明らかなように, $E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}$ の値は, 酸素電極電位よりも卑であり, 酸素の存在する熔融水酸化ナトリウム中では, ニッケルは容易に酸化されることがわかる。一方, 酸化ニッケル(II)の溶解度積は, 他の金属酸化物と比較してかなり小さい。したがって, 熔融水酸化物系でニッケルの耐食性が比較的良好であるのは, ニッケル表面に存在する酸化物の溶解度が小さいために保護被膜として機能するためと考えられる。

4 結 論

本報告では, 熔融水酸化物系における金属の平衡論的挙動を系の酸塩基特性と関連づけてとらえることを目的として, 623K の熔融水酸化ナトリウム中のニッケルの挙動について検討を加えた。結果は, つぎのようにまとめることができる

- (1) この系において, ニッケルは水素よりも貴な金属であり, 溶解水分とは反応しないが, 酸素によって酸化される。
- (2) ニッケルは, 熔融水酸化物系における数少ない耐食材料の一つであるが, これは, 金属の表面にきわめて溶解度の小さい酸化物被膜が生成し, これが保護膜として働くためと思われる。

電位- pO^{2-} 図は, 金属の平衡挙動を直接的に表現しているので実用的な価値は大きいと考えられる。本報では, 一例としてニッケルの平衡挙動についてののみ検討したが, 同じ方法論によって他の金属材料の平衡挙動の解明, 腐食挙動の解明が可能である。

Special Articles on
Molten Salt Chemistry

Thermodynamic Behavior of Nickel in Molten Hydroxide System

Hidetaka HAYASHI*, Yasuhiko ITO** and Shiro YOSHIZAWA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

*** Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Potential- pO^{2-} diagram for nickel, which is known to be corrosion-resistant material, in the molten sodium hydroxide system at 623K (350°C) has been studied. The solubility product of nickel(II) oxide, K_{sp} , was determined to be 7.9×10^{-15} by chemical analysis and also determined the standard electrode potential of Ni/NiO couple ($E_{\text{Ni/NiO}}^\circ$) to be 0.73V vs. Na/Na⁺ (for $\text{pO}^{2-}=0$), by the use of following cell:

From the experiment, following conclusions were derived. (1) In this system, nickel is more electronegative than oxygen but is more electropositive than hydrogen, so nickel does not react with dissolved water in molten NaOH. (2) Corrosion-resistant property of nickel in this system is attributed to the formation of the protective film on the metal surface, since the solubility product of nickel is very small as compared with other metal oxides.

It is expected that the potential- pO^{2-} diagram will be of considerable use in interpreting thermodynamic behavior of metals and for selecting materials to be used in this media. The same idea of constructing diagram shown here can be applied to other systems.

~~~~~