

ニッケル表面の酸化膜形成とその安定化

Formation and Stabilization of Oxide Film on Nickel Metal

児玉歩, 中瀬智穂, 山下順三*, 會川義寛

Ayumi KODAMA, Chiho NAKASE, Junzo YAMASHITA and Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学, 東京医科大学*)

1, はじめに

有機物の検出法として, 有機物が還元体であることを利用する方法がある. 還元体はエネルギーの高い電子を有しているので, これを電極を用いて電流として取り出し, その電流値より定量を, 酸化電位より定性を行なおうとするものである. ただし, 一般に有機物の酸化電位は皆似たり寄ったりなのでこの方法で定性分析をすることは実際的ではなく, こちらはクロマトグラフィーを用いて行なうことが多い.

この電気化学分析は, 有機物が π 電子などに基づく発色団を持たなくても(光学的分析が行なえなくても)可能なので, 特に糖の分析法として期待される. しかし, 界面で化学反応を生ずる型の電極では, 常に電極表面の汚染や腐蝕が問題となり得, このため, 電極の寿命や再現性の問題が生じてくる. 有機物の酸化を行なう電極としてはニッケル Ni が良好な感度を有することが知られている. しかし, やはりその表面腐蝕に基づくと思われる非再現性が問題となっている.

近年, この Ni 電極の代わりに, Ni-Ti 合金を電極として用いると, 電極の安定性が増し, 再現性が大きく向上することが報告された. 本稿では, Ni 表面の腐蝕と, その防止メカニズムに関して解説する.

2, Ni 及び Ni 酸化物の構造

(1) Ni

Ni は原子番号 $Z=28$, 電子構造 $[\text{Ar}] (4s)^2(3d)^8$ を持つ遷移金属である. その結晶構造は面心立方 fcc であり, 格子定数は $a = 3.5 \text{ \AA}$ である¹⁾ (Fig.1). fcc では最高面密度を有する面は (111) 面なので, 一般にはこの面が露出している. 従って表面から見ると, Ni^{2+} イオンが平面六方格子 (格子定数 $= 2^{-1/2} a = 2.5 \text{ \AA}$) を作っているのが見られる. この平面六方格子面が, 面間距離 $3^{-1/2} a = 2.0 \text{ \AA}$ で並んで, 金属 Ni を作っている.

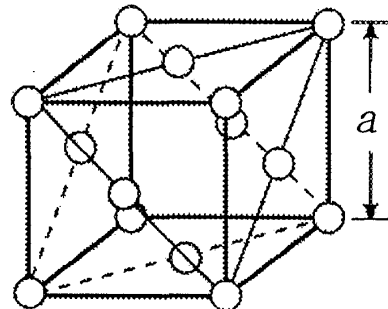


Fig.1 Crystal structure of nickel metal.

(2) α -Ni(OH)₂

金属を放置すれば, 一般には酸素 O_2 及び水 H_2O が表面に吸着する. そして, いずれは金属表面とこれらの分子が反応して, 金属表面に酸化膜を形成する.

この酸化膜形成の過程が, 水の豊富な環境の中で急速に行なわれると, 結晶中に水を含んだ構造が得られる. Ni の場合, この化学式は $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と表わされ, Fig.2 の六方格

子構造 (格子定数 $a = 5.3 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$) をとっている²⁾. 図から分かるように, 上下の面に Ni^{2+} イオンが, $c/2$ の高さに H_2O 分子が2つ, 上下面からそれぞれ $c/6$ の高さに OH^- イオンがある. 上下面の Ni^{2+} イオンにのみ注目すれば, これは平面六方格子を取っており, その最近接イオン間距離は $3^{-1/2} a = 3.1 \text{ \AA}$ である. この形は, 先ほどの Ni 金属の (111) 面の間 OH^- イオンと H_2O 分子が入り込んだ形になっており, そのため Ni^{2+} イオン間距離が, 2.5 \AA から 3.1 \AA に横方向に拡がり, 面間距離は, 2.0 \AA から 7.5 \AA に縦方向に拡がっている.

化学的には, 平面六方格子の Ni^{2+} イオン面の上下を OH^- が配位して挟み, これが1つの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層を形成し, この層とこれに平行なもう1つの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層との間に H_2O 分子が入っている構造になっている.

この構造を $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ と表わす. Ni^{2+} イオンは, 勿論+2 価である.

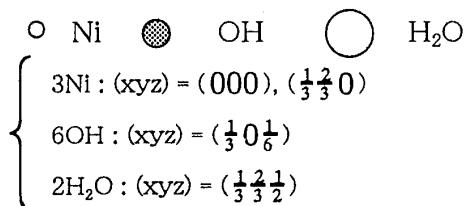
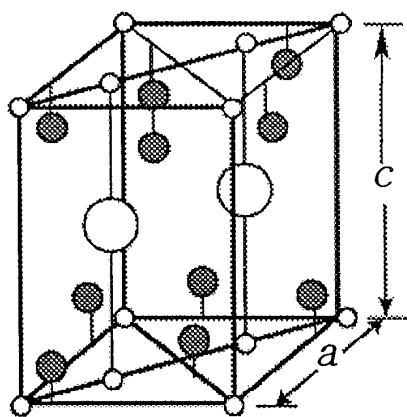


Fig.2 Crystal structure of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ as $(3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

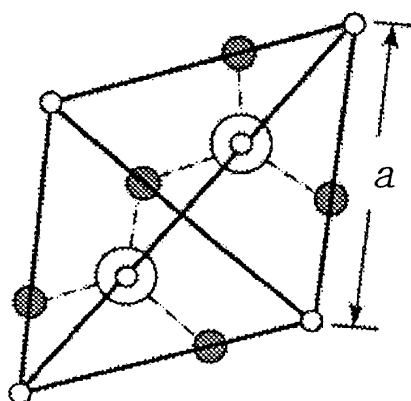


Fig.3 Ground plot of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ crystal.

Broken lines indicate hydrogen bonds.

(3) $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

Ni^{2+} の水酸化物である $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ は, 2つの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層の間に水分子を挟んでおり, それぞれの層が水分子との水素結合によって全体の構造を構成している. このためその構造は安定ではない. 従って, この層間から水の取れた結晶構造の方がエネルギー的に安定であり, 事実その脱水反応は $\Delta G = -14.3 \text{ kJ/mol}$ であることが知られている³⁾. これを $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ という. 格子定数は, $a = 3.1 \text{ \AA}$, $c = 4.6 \text{ \AA}$ である⁴⁾. この β 型の格子定数 a は, 先ほどの α 型と異なり, そのまま Ni^{2+} イオンの最近接距離を示している. 従って, α 型と β 型とでは, Ni 面の構造は, ひいては $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層の構造もほとんど変わっていない. ただ, Ni 面間距離が 7.5 \AA から 4.6 \AA まで水分子がなくなった分縦に 2.9 \AA だけ縮まった. これを Table.1 に示す.

Table.1 Closest distance between Ni^{2+} ions within c-plane, and planer distance between neighbouring c-plane.

	最近接 Ni^{2+} 間距離 / Å	Ni^{2+} 面間距離 / Å
Ni	2.5	2.0
$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	3.1	7.5
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	3.1	4.6

表より見れば, OH^- 面/ Ni^{2+} 面/ OH^- 面の3面から成る1枚の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層の厚みは 4.6 \AA , 水分子層の厚みは 2.9 \AA であることが分かる.

3, 酸化膜の形成

(1) α -Ni(OH)₂膜の形成

Ni 金属を電極として、その電位を-0.44V (vs NHE) とすると、電子 e⁻が金属バルク側に引っ込み、水溶液側から替わりに OH⁻が入って来て(その際水分子も共に入って来て) α -酸化膜が形成される。これを還元側に戻すと、 α -膜はまた Ni 金属に戻る⁵⁾。これは、 α -酸化膜が水を多く含んで安定ではなく、その構造も緻密ではないので、膜を通しての分子の移動が容易なため、可逆的に酸化還元が生ずるのである。

しかし、一旦生じた α -酸化膜をそのまま放置しておくと、膜から水を徐々に放出して、緻密な β -酸化膜になる。先ほど述べたように、この α 型から β 型への変化は不可逆である。

(2) β -Ni(OH)₂膜の形成

Ni 金属の酸化を、その電流密度を小さく取ってゆっくり行なうと、表面に β -酸化膜が形成される。電流密度を大きく取って α -膜を作っても、そのまま放置しておけば時間とともに β -膜に変換される。

β -膜が一旦形成されると、この膜は安定かつ緻密なので、 β -膜を通しての物質移動は極めて困難となり、イオンの動きを必要とする電流は、実質的に流れなくなる。すなわち、 β 膜が表面に Ni(OH)₂ 層3層分だけ形成されれば、それ以上の酸化反応は実質的に起こり得ず、酸化膜層の成長は、酸化条件下にあっても止まる。逆に還元条件下にあっても、この膜は還元されて元の金属に戻ることはない⁶⁾。

4, 酸化還元触媒としての β -酸化膜

(1) β -Ni^{3+/2+}

以上に述べた β -酸化膜は、膜中に遷移金属である価数2の Ni²⁺イオンを含んでいる。この膜の電位を、酸化側の 0.65V (vs NHE) までもっていくと、3層の Ni(OH)₂ 層から成る緻密な β -膜は、原子やイオンは通さないけれども、電

子は透過させるので、膜中の Ni²⁺から電子を1個奪って、Ni³⁺に酸化することができる。この Ni イオンの酸化に伴って、OH⁻イオンのプロトン H⁺が、膜から溶液側に出る。プロトンは小さいので膜中の移動が可能だからである。すなわち、Ni(OH)₂は、NiOOH となる。以上より、 β -膜中の Ni^{3+/2+}は、電子が入り出りできる準位として働き、そのエネルギーは 0.65V (vs NHE) に対応していることがわかる^{5,7)}。

この様にして生成した β -膜中の Ni³⁺イオンは、電子準位 Ni^{3+/2+}に正孔 h⁺が存在することと同じであり、その酸化エネルギーは十分に大きいので、有機物の酸化に用いることができ、この β -Ni^{3+/2+}は有機物の酸化触媒として利用できる^{8,9)}。

(2) β -酸化膜の γ 型への劣化

β -酸化膜は平面六方格子の Ni²⁺面の上下を OH⁻面が挟む形で1つの Ni(OH)₂ 層を作り、この層ふたつがそれぞれ表面の上下の層の OH⁻イオン間の水素結合を作って上下に付着する構造をとっている。すなわち、Ni²⁺イオンは上下とも OH⁻イオンに結合し、挟まれている形になっている。

ところが、この β -膜が酸化されて、Ni²⁺面が Ni³⁺面になると、これを上下から挟む OH⁻面も一部が O²⁻となり、この、O²⁻OH⁻面と Ni³⁺面から成る3層全体としては、電氣的に中性ではあるが、中の Ni³⁺プラス面およびこれを上下に挟む OH⁻ マイナス面の電荷は大きくなる。そのため、この3面から成る NiOOH 層の結合はより強固になる。すなわち層内は上下に引き締まる。しかし、それに反して層間は、この層とその下の層との間の結合は、層の外側にある大きなマイナス電荷間の相互反発により、緩やかになる傾向を示す。すなわち、この層を単位として、表面から剥がれやすくなる。この層間のマイナス電気間反発を弱めるために、間にまた水

分子が入ってくる。これを γ - $\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}\text{OH}^-$ という。すなわち、 Ni^{2+} の β 膜は、これを酸化して Ni^{3+} の β 膜としても、いづれ水を吸って γ 膜となってしまう¹⁰⁾。

従って、折角緻密な β -膜を作ったにも拘らず、 Ni イオンを3価にすれば、また水の入った γ 型を形成してしまい、これを還元して Ni イオンを2価に戻すと、元の水を含んだ α 型の膜になってしまう。これを、 β -酸化膜の γ 型への劣化という。

Ni^{2+} の α 型や Ni^{3+} の γ 型はいづれも水を含み、構造が緻密ではなく、 Ni 金属バルクを保護する機能を有さない。このため、さらなる Ni 金属の腐蝕が進行する。

(3) Tiとの合金化による γ 劣化の抑制

Ni 電極を酸化触媒として用いるには、安定な酸化還元触媒中心 $\text{Ni}^{3+/2+}$ を有する β -酸化膜を表面に形成し、表面の固定化を図らなければならない。 β -膜は Ni イオンが2価のときは安定であるから問題ないが、3価になると γ 型に移行し不安定になる。従って、安定で再現性のある触媒電流を得るためには、 Ni 3価膜の γ 型への移行を阻止しなければならない。

Ni と Ti の合金を電極として用いれば、電極表面には Ni 酸化膜の形成と同時に（というよりも真っ先に） TiO_2 膜が形成する。この TiO_2 膜が Ni^{3+} β 膜への水の浸入を防止する。このため γ 劣化が止まる¹¹⁾。

このメカニズムは未だ明確ではない。

5. おわりに

Ni 触媒電極の触媒活性と安定性は、 β -酸化膜の特性に基づくことを解説した。この β -酸化膜は、 Ni^{2+} が Ni^{3+} になると不安定になる。この不安定化防止に TiO_2 膜が寄与しているが、そのメカニズムは未だ不明である。現在我々はこれを検討している。

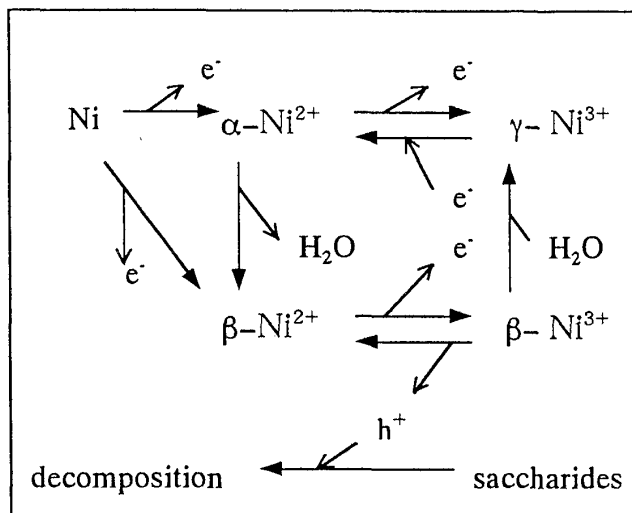


Fig.4 Formation of oxidation film on nickel metal surface.

参考文献

- 1) 小原 嗣朗「金属材料概論」p.281 朝倉書店, (1998)
- 2) H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366, 1 (1969)
- 3) W. Visscher and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, 154, 69-80 (1983).
- 4) R. S. McEwen, *J. Phys. Chem.*, 75, 1782 (1971).
- 5) R. S. S. Guzman, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1578-1587 (1971).
- 6) F. Hahn, B. Beden, M. J. Croissant and C. Lamy, *Electrochimica Acta*, 31, 335-342 (1986).
- 7) P. F. Luo and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 68, 3330-3337 (1996).
- 8) T. Masuda, Y. Nishimura, M. Tonegawa, K. Kitahara, S. Arai, J. Yamashita, N. Takai, *J. Chrom.*, A845, 401-408 (1999).
- 9) P. F. Luo and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 66, 2775-2782 (1994).
- 10) J. M. Marioli, P. F. Luo, T. Kuwana, *Analytica Chim. Acta*, 282, 571-580 (1993).
- 11) H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta*, 11, 1079-1087 (1966).