

電気化学インピーダンス測定法を用いたスルファミン酸ニッケル
電解液中における多結晶ニッケル表面の電気化学反応に関する研究*瀬口 邦彦^{*1}, 押川 渡^{*2}, 斎藤 正敏^{*3}A study of Electrochemical Reactions on Poly Crystalline
Nickel Surfaces in Nickel Sulfamate Electrolyte
by Electrochemical Impedance SpectroscopyKunihiko HAMAGUCHI^{*1}, Wataru OSHIKAWA and Masatoshi SAITOU^{**}Department of Mechanical Systems Engineering, University of the Ryukyus,
1 Senbaru, Nishihara cho, Okinawa, 903 0213 Japan

Electrochemical impedance spectroscopy measurements under a small alternating current were performed to investigate the electrochemical reactions on poly-crystalline nickel surfaces in nickel sulfamate electrolyte. The Nyquist diagrams exhibit the absence of inductive loops for the frequency range from 50 MHz to 100 kHz. A condition for the existence of inductive loops derived in this study suggests that the electrocrystallization of Ni^{2+} ions may take place in the slow reaction step $Ni^{2+} + e^- \rightarrow Ni^{ads}$ and fast reaction step $Ni^{ads} + e^- \rightarrow Ni$. In addition, the reaction impedances are found to have two exponents that slightly deviate from the values predicted by a homogeneous charge transfer reaction model.

Key Words: Homogeneous Charge Transfer Reaction, Impedance, Nickel Sulfamate, Electrocrystallization, EIS

1. 緒 言

EIS (電気化学インピーダンス測定法)を用いたワットバス ($NiSO_4$, $NiCl_2$ 及び H_3BO_3) におけるニッケル電積の研究⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾は多く、それらの研究におけるナイキスト表示には、数ヘルツから数千ヘルツの範囲においてインダクティブループの存在が報告されている。中間イオン種が存在する電析反応の場合、EIS 解析⁽¹⁾⁽⁶⁾によれば、ナイキスト表示には、インダクティブループの存在が明らかになっている。したがって、ニッケルイオンの結晶化が、二つの連続した反応 ($Ni^{2+} + e^- \rightarrow Ni^{ads}$ と $Ni^{ads} + e^- \rightarrow Ni$) を経て起こる場合、インダクティブループが存在することになる。実際、ワットバスのニッケル結晶化の EIS 測定において、インダクティブループの存在が報告されている。

しかしながら、電鍍⁽⁷⁾などに用いられるスルファミン酸ニッケルについての EIS 測定に関する論文はほとんど見当たらない。

そこで本研究では、スルファミン酸ニッケルにおける EIS 測定を行い、ナイキスト表示にインダクティブループが存在しないことから、ワットバスの結果とは異なることを示す。さらに、線形抵抗理論と等価回路を用いて、インダクティブループが存在するために必

要な条件を導入し、スルファミン酸ニッケルにおける多段階反応の可能性について論ずる。

EIS 測定は微小交流電流を適用する為電極と電解液間に濃度波を発生する。一般に電極と電解液間の電気化学的挙動は、電気的成分(抵抗, コンデンサー, インダクタンス)や特別な電気化学的成分(Warburg インピーダンス⁽⁸⁾, 反応インピーダンス⁽⁹⁾)を含む等価回路モデル⁽¹⁰⁾によって記述される。均一あるいは不均一な電荷移動反応インピーダンスは、半無限拡散における Fick の拡散方程式⁽¹¹⁾⁽¹²⁾より求められ、反応インピーダンスの周波数べき乗則が反応の型を決定する。

本論文の目的は、スルファミン酸ニッケルにおけるニッケル結晶化が、遅い反応 $Ni^{2+} + e^- \rightarrow Ni^{ads}$ と速い反応 $Ni^{ads} + e^- \rightarrow Ni$ の二つの電荷移動反応から成ること示し、多結晶ニッケルとスルファミン酸ニッケル間の電気化学的挙動を決定することである。

2. 実 験

多結晶ニッケル表面の EIS 測定は次のようにして行った。作用電極はサイズ 9.40×8.65 mm², 厚さ 0.10 mm, 純度 99.7% の多結晶ニッケルを用い、表面は 1 μm および 0.1 μm のダイヤモンドペーストで研磨して仕上げた。対向電極はサイズ 60.50×60.65 mm², 厚さ 0.05 mm の多結晶ニッケル板を用い、#800 の研磨シートで研磨して仕上げた。作用電極と対向電極の面積比は 1/45 であり、対向電極と電解質間のインピーダンス

* 原稿受付 2002年10月7日。

^{*1} 学生員, 琉球大学大学院(〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原1)。^{*2} 正員, 琉球大学工学部。^{*3} 琉球大学工学部。

E-mail: saitou@tec.u-ryukyu.ac.jp

は無視できる。

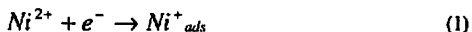
これらの電極は、湿式プロセスにより洗浄し、スルファミン酸ニッケル電解液中に平行に設置する。電解液には、0.186 または 1.86(M/l)のスルファミン酸ニッケル、0.0386(M/l)塩化ニッケルおよび 0.647(M/l)ホウ酸が含まれ、温度は 300K または 313K、液の pH は 4 に保たれている。LCR メータは、GP-IB インターフェイスを経由してパソコンに接続される。以上の条件下で、周波数 50mHz から 100 k Hz の範囲で EIS 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

(a) インダクティブループの存在

図 1 は、温度 313K、1.86(M/l)スルファミン酸ニッケルにおける多結晶ニッケルのナイキスト表示であり、キャパシティブループが存在していることがわかる。また、図 2 は 300K、1.86(M/l)のスルファミン酸ニッケルにおけるナイキスト表示である。この結果もまた、キャパシティブループが存在しているが、インダクティブループは存在しない。これらはワットバスにおける EIS 測定の結果とは異なっている。図 1, 2 における交流電流密度の大きさは、 0.24 mA/cm^2 と十分小さいものである。これら温度差の違いから反応にかかわる動力学的パラメータを決定できるが、本研究では測定値の分散の問題が未解決であるため本論文から除いている。

連続したファラデー反応においてインダクティブなループが存在する条件を求める。二つの連続したファラデー反応について、ナイキスト表示に一つのインダクティブループが現れる条件を線形摂動方程式及び等価回路から求める。作用電極と対向電極間に適用された微小交流電流は、電気化学反応に必要な過電圧を生ずる。スルファミン酸ニッケル電解液におけるニッケルの結晶化が、次のような吸着したニッケルイオン Ni^+_{ads} による二つの連続したファラデー反応を引き起こすとする。



正味の Ni^+_{ads} の形成速度を v_1 、ニッケル原子の形成速度を v_2 とし、微小交流電流 $i \exp(j\omega t)$ に対して(ここで t は時間)、1 次までテイラー展開すると、次式のようになる。

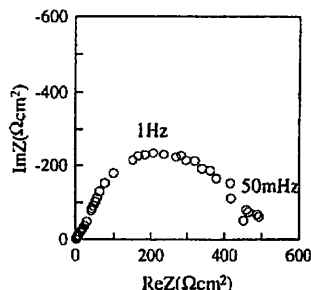


Fig. 1 A typical Nyquist diagram of poly-crystal nickel for nickel sulfamate 1.86M/l at a temperature of 313K

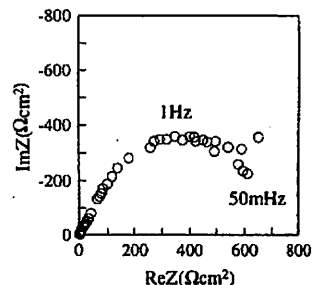


Fig. 2 A typical Nyquist diagram of poly-crystal nickel for nickel sulfamate 1.86M/l at a temperature of 300K

$$\Delta v_i = v_i - v_i^0 = \left(\frac{\partial v_i}{\partial \Delta c} \right) \Delta c + \left(\frac{\partial v_i}{\partial \Delta \eta} \right) \Delta \eta, (i = 1, 2) \quad (3)$$

ここで Δc は熱平衡濃度 c_0 よりの Ni^+_{ads} 濃度の変化を、 $\Delta \eta$ は熱平衡過電圧 η_0 からの過電圧変化、 Δv_1 、 Δv_2 は熱平衡速度 v_1^0 、 v_2^0 よりの反応速度変化を表している。(3)式は次の連続方程式を満たす。

$$\frac{d\Delta c}{dt} = \Delta v_1 - \Delta v_2, \quad (4)$$

$$\Delta i = F(\Delta v_1 - \Delta v_2), \quad (5)$$

ここで F はファラデー定数、 $\Delta i = i \exp(j\omega t)$ である。

熱平衡の場合、 $v_1^0 = v_2^0$ である。Gerischer, Motlosz に従い、正味の速度 v_1 、 v_2 を次のように表す。

$$v_i = k_i c \exp(b_i \eta), (i = 1, 2) \quad (6)$$

ここで b_1 は反応 1 と 2 のターフェル定数, k_i は, 速度定数である. (6)より(7)式となる.

$$\frac{\partial v_i}{\partial \Delta c} = k_i \exp(b_i \eta_0), \frac{\partial v_i}{\partial \Delta c} = b_i v_0 \exp(b_i \eta) (i=1,2) \quad (7)$$

(3)式及び(7)式を(4)式に代入すると, 微小値 $|\Delta \eta|$ 及び

$d\Delta c/dt = j\omega \Delta c$ に対して, Δc は, 次のようになる.

$$\Delta c = \frac{(b_1 - b_2)v_0}{j\omega - k_1 \exp(b_1 \eta_0) + k_2 \exp(b_2 \eta_0)} \Delta \eta. \quad (8)$$

同様に, (5)式は次のようになる.

$$\delta I = [k_1 \exp(b_1 \eta_0) + k_2 \exp(b_2 \eta_0)] \Delta c + (b_1 + b_2)v_0 \Delta \eta. \quad (9)$$

(8)式及び(9)式よりファラデーアドミッタンス Y が導かれる.

$$Y = (b_1 + b_2)v_0 + \frac{v_0 [k_1 \exp(b_1 \eta_0) + k_2 \exp(b_2 \eta_0)] (b_2 - b_1)}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{j\omega \tau^2 v_0 [k_1 \exp(b_1 \eta_0) + k_2 \exp(b_2 \eta_0)] (b_2 - b_1)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (10)$$

ここで, $\tau^{-1} = k_1 \exp(b_1 \eta_0) + k_2 \exp(b_2 \eta_0)$ である. また, $b_1 > b_2$ のとき, インダクティブな成分が存在する. $v_1^0 = v_2^0$ を用いると条件 $b_1 > b_2$ は, $k_1 > k_2$ と等価である. このことは, 表面に到達する二価のニッケルイオン数を多くしようとすると(端子間の電流密度を増大させようとすると), ニッケル表面に蓄積する 1 価のニッケルイオン数が増大し, そのクーロン力のため端子間に流れる電流は抑制される. 逆に表面に到達する二価のニッケルイオンが少ない場合(端子間の電流密度が小さい), ニッケル表面に蓄積するニッケルイオンも減少するので, 端子間に流れる電流を増大させることができる. この作用は, ファラデーインピーダンス測定においてインダクティブな成分として観察される. 言い換えれば, $k_1 < k_2$ のときは反応(1)によってニッケル表面上に一価のニッケルイオンが生成され, それらがすぐにニッケル原子となる為に二つの連続した反応が $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ の一つの反応であるように見える. スルファミン酸ニッケルの場合, ニッケルの結晶化は, 遅い反応 $Ni^{2+} + e \rightarrow Ni^{+ads}$ と早い反応 $Ni^{+ads} + e \rightarrow Ni$ を経て起きていると推定される.

(b) 均一電荷移動反応

図3に示すような等価回路を考え, 多結晶ニッケルとスルファミン酸ニッケル間の電気化学的挙動の詳細な分析を行った. 等価回路は, 溶液抵抗 R_e , 二重層容量 C_d , 電荷移動反応インピーダンス R_r と C_r , 1 個の

ニッケルイオンが電子 1 個を受受してニッケル原子になる際の抵抗 R_c から成っている. C_r は, 2 価のニッケルイオンが電気 2 重層を移動, 或いは, ニッケル表面に吸着するために生ずる容量である. (a) が電極と電解質間の等価回路モデルであり, (b) を経て (a) の測定系回路に変換され, (11) で表される.

$$Cl + Cd = \frac{\omega(\omega C)^{-2}}{R^2 + (\omega C)^2}, Rl = \frac{R^2 + (\omega C)^{-2}}{R} \quad (11)$$

$$Rr = \frac{(Rl)^{-1}}{(Rl)^{-2} + (\omega Cl)^2}, (\omega Cr)^{-1} = \frac{\omega Cl}{(Rl)^{-2} + (\omega Cl)^2}$$

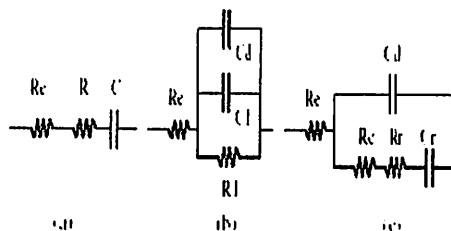


Fig.3 Equivalent circuit models

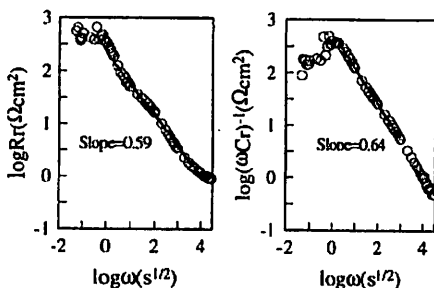


Fig.4 Plots of R_r vs ω and $(\omega C_r)^{-1}$ vs ω in a log scale using the data in Fig.1

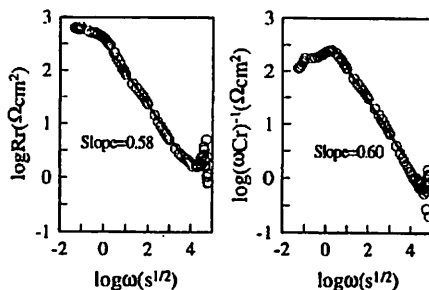


Fig.5 Plots of R_r vs ω and $(\omega C_r)^{-1}$ vs ω in a log scale using the data in Fig.2

Gerischer によれば(11), (12)式は, 電極間に微小電流を振動項として加えたとき, 電極と電解質の反応が均一電荷移動反応の場合, $Rr, (\omega Cr)^{-1}$ は次のように与えられる.

$$Rr = G \sqrt{\frac{k + \sqrt{\omega^2 + k^2}}{\omega^2 + k^2}}, \quad (12)$$

$$(\omega Cr)^{-1} = G \sqrt{\frac{-k + \sqrt{\omega^2 + k^2}}{\omega^2 + k^2}}.$$

ここで $G = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D}}$, D は拡散係数, n は電子

数, そして ν は化学量論的関数である.

一方, 不均一電荷移動反応の場合, $Rr, (\omega Cr)^{-1}$ は次式のようになる.

$$Rr = G' \frac{k}{\omega^2 + k^2} \quad (13)$$

$$(\omega Cr)^{-1} = G' \frac{\omega}{\omega^2 + k^2}$$

ここで, $G' = \frac{\nu^2 RT}{n^2 F^2 c_0}$ である.

図1と2のデータを使った Rr 対 ω 及び, $(\omega Cr)^{-1}$ 対 ω の対数プロットを図4,5に示す. 図より二重層容量 Cd を求めるとそれぞれ $13.0 \mu\text{F}$, $17.9 \mu\text{F}$ であった. $k \ll \omega$ のとき (ここで k は反応(1), (2)において k_1 に相当する), スケーリング則が成立し, $Rr \propto \omega^{-2}$ 及び $(\omega Cr)^{-1} \propto \omega^{-1}$ の指数 α, β は均一電荷移動反応の場合, (12)より $\alpha = 0.5, \beta = 0.5$ をとり, 不均一な電荷移動反応の場合, (13)より $\alpha = 2, \beta = 1$ の値をとる. 図4における α, β の値は $0.59, 0.64$ である. 同様に, 図5では $\alpha = 0.58, \beta = 0.60$, それぞれの α 及び β の値が, 0.5 に近い値をとっていることより, スルファミン酸ニッケルにおける電荷移動反応は均一であると結論づけられる.

図6は均一反応について(13)式で与えられる理論値と実験値の比較である. ここで, $G = 720 (\Omega^{-1/2})$, $k = 3.8 (\text{s}^{-1})$ とした. 実線が理論値であり, \circ が Rr , \square が $(\omega Cr)^{-1}$ の実験値である. この図より, 理論値と実験値の角振動数にたいする挙動がよく一致していることがわかる. 例えば, Rr は角振動数 ω の減少とともに一定値に漸近し, 一方, $(\omega Cr)^{-1}$ は, 極値をもっていることなどである.

4. 結論

電気化学インピーダンス測定法により, スルファミン酸ニッケルにおける多結晶ニッケル表面の電気化学反応について検討した. 得られた実験結果をまとめる

と次のようになる.

- (1) 50mHz~100 kHz でのナイキスト表示において, インダクティブループは, 存在しない.
- (2) Ni^{2+} イオンの結晶化は2段の反応で進行すると推定され, $\text{Ni}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ni}^{\text{ads}}$ が律速する.
- (3) 電荷移動インピーダンスと角振動数の関係から指数 α 及び β の値が 0.5 に近い値をとることにより, スルファミン酸ニッケルにおける電荷移動反応は均一であると考えられる.

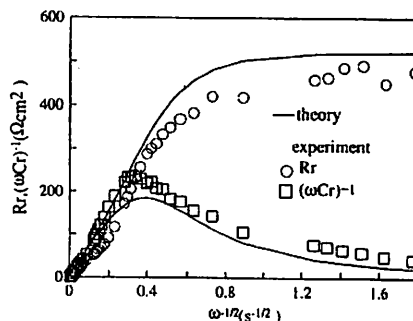


Fig.6 Comparison between the experimental reaction impedance and theoretical values for the homogeneous

5. 参考文献

- (1) I. Epelboin and R. Wiart, J. Electrochem. Soc., 188, (1971) 1577-1582.
- (2) C.-C. Chang and A. C. West, J. Electrochem. Soc., 144, (1997), 3050-3056.
- (3) C. Madore, P. Agarwal and D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 145, (1998), 1561-1565.
- (4) A. Lachenwitzer and O. M. Magnussen, J. Phys. Chem. B, 104, (2000), 7414-7430.
- (5) M. Holm and T. J. Okoefc, J. Appl. Electrochem., 30, (2000), 1125-1132.
- (6) R. D. Armstrong and M. Henderson, J. Electroanal. Chem., 39, (1972), 81-90.
- (7) R. Bischofberger, H. Zimmermann and G. Stauffert, Sensors and Actuators A, 61 (1997), 392-399.
- (8) J. O'M Brockris, A. K. N. Reddy and M. G-Aldeco, Modern electrochemistry 2A, Kluwer Academic, New York (2000).
- (9) E. Warburg, Annu. Phys. Chem., 67, 493 (1899).
- (10) K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York (1967).
- (11) H. Gerischer, Z. Phys. Chem., 198, (1951), 286-313.
- (12) H. Gerischer, Z. Phys. Chem., 201, (1952), 55-67.