

# 在含水溶液中鎳的鈍態—利用光學以及ESCA的技術來鑑別鎳電極上不溶性之腐蝕產物

劉書豪譯

交通大學機械工程研究所

第一章	前言簡介
第二章	實驗方法
第三章	實驗結果與討論
第四章	結論
	參考文獻

## 第一章 前言簡介

鎳和鎳合金廣泛的被使用來防止在一些酸類中的腐蝕，雖然鎳的  $\phi^{\circ} = -0.25 V_{SHE}$  在 E M F 系列中較氫來的活潑，但鎳經常可在除氣的酸和鹼中形成鈍態，一般相信金屬與溶液界面會形成一層膜。雖然有極多的論文討論到此主題，但是精確的成份和特性還沒有被計算和結論出來。這些在酸中鎳電極的鈍態膜不是  $Ni(OH)_2$ ， $NiO$ ， $NiOOH$ ， $Ni_3O_4$ ， $Ni_2O_3$ ， $NiO_2$ ， $NiO_{1.5-1.7}$  就是氧氣的化學吸附層，它們的形成是經由  $NiO_{ads}$ ， $NiOH^+$  或  $NiOOH$  的中間物，膜也經常被料準膜是經由沈澱物和/或正確的氧化機構來形成，且其厚度從一單原子層厚到 90 Å。

大約 60% 的論文都詳細討論在中性溶液中， $NiO$  是鈍態膜。其他的研究討論出  $NiOOH$ ， $Ni_3O_4$ ， $NiO_2$  這些化合物或許都有可能。

鎳在鹼性電極，大多數的研究員的結論是  $Ni(OH)_2$  形成鈍態，但是  $Ni_3O_4$ ， $Ni_2O_3$  或  $NiOOH$  的形成對鈍態的現象亦有所貢獻，極少的論文詳細討論這轉變的行為似乎同意這薄膜破壞

的一般機構，雖然這特定的機構沒有經常被提及，但是一般相信這破壞的發生是藉由膜中局部的缺陷，未來相信  $Cl^-$  會加速這過程，雖然  $[Cl^-]$  所扮演特定的角色尚未清楚，但一般相信它會在膜中引起高的缺陷密度，在這方面史密司有特殊的論文。

第一種鑑定膜的方法是利用熱力學參數來企圖解釋一些實驗的特點並得到極化曲線。不僅是熱力學上為了算出不同的鎳氧化物和氫氧化物的平衡電位，而且要小心的作實驗，因為即使在熱力學上有可能形成膜，但是礙於動力學的原因，不能形成足夠的膜來保護，換言之，這必須考慮過電壓的問題了。

第二種方法將漸為樂於採用，那就是表面分析技術，像是電子光譜於化學分析 (ESCA)，從一個電極樣品的移動過程中，就需要這些技術，必須要乾燥且在高度真空中，且不能假設膜的成份與厚度是不變的。

另一種 *in situ* 技術—交流阻抗法 (A.C impedance method)，此法得出極化的電阻，這在計算腐蝕機構和腐蝕速率都非常有用，但是不能決定膜的成份。

近年來，第三種 *in situ* 的技術，差別式反射計 ( differential reflectometry ) ( DR )，如果膜的穿透能量知道，則 DR 就可連續的顯示出膜的厚度。這方法使用單色光束，它是由兩個在相同溶液中的鄰近樣品交接反射出來的，一個樣品是被腐蝕而另一個為無腐蝕。這反射光的強度可畫出  $\Delta R / \bar{R}$  V.S 激發光波長 (  $\lambda$  ) 的圖形，這裏的  $\Delta R$  是反射性的差，而  $\bar{R}$  是兩樣品反射性的平均值。

這些現在研究的目的是得到鎳在水溶液中陽極的行為，經由這些腐蝕膜的

鑑定可得。

## 第二章 實驗方法

當 DR 測量這兩鄰近樣品的反射性的正常差，它是連續地比較一個本質性的自由膜，這電極的設計如圖 1，這每一個 “ split insulated disk ” ( SID ) 電極開始時可以鑑定其成份。當在溶液時，一個電極是陰極保護，而保證沒有膜生成直到這鄰近的樣本得到較多的陽極電位而能產生腐蝕膜，在這環境中，DR 可量出這膜的重量。

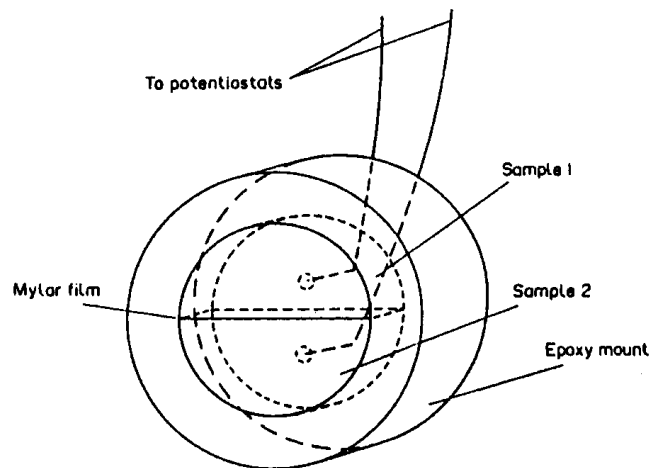


FIG. 1. The split insulated disk (SID) electrode used for *in situ* optical measurements.

這些碟子 ( 1 公分直徑，0.3 公分厚度 ) 是用 99.95 % 的純  $N_4$  用鑽石切割的。這絕緣的線路是被鐸在每一片碟子的背面，這兩片碟子是用一種叫作 Mylar 的薄片 (  $25 \mu m$  厚 ) 將電性隔開。這組合的表面是用經  $1 \mu m$  鑽石鉛玻璃的標準冶金繪圖製程而磨亮的。然後這些樣品是在肥皂水溶液清洗，再在蒸餾水中清洗，最後在慢流的乾空氣中風乾。所有的 SID 在磨光後五分鐘以內必須放入電解液中。

這電解液 (  $0.15 N Na_2SO_4$  ) 是用三倍的蒸餾、無離子的水和一倍的化

學試劑。這 pH 值的評斷不是加入  $0.1 N NaOH$  就是加入  $0.3 N H_2SO_4$ 。溶液去碳酸的過程是用純化的  $N_2$  (  $0.1\% O_2$  殘留 ) 經 18 小時洗淨完成，未除碳酸水溶液在實驗的過程是暴露於大氣中的。此被歸於 “ 開放溶液 ”。

這電極是一平方英吋的向金遮蔽物，在此篇及往後數篇的 paper 中都是使用飽合甘汞電極 ( S.C.E )。

樣品沈入溶液中最初的陽極電位為  $50 mV$  相對於可逆氫氣電位。 [ ie -  $450 mV$  ( S.C.E ) at pH = 4.0 ; -  $600 mV$  ( S.C.E ) 在 pH = 8.0 ;

- 900 mV (SCE) 在 pH = 12.0 ) 在這些電位下，而在陰極尚未有 H<sub>2</sub> 放出實驗之前，我們發現有充分的陰極來防止膜的生成，因 H<sub>2</sub> 有改變電極反射性的能力。

*ex situ* DR ( differential reflectograms ) 是從溶液中移開 SID 電極而得的，同樣的也是在蒸餾水中洗淨及在乾空氣中風乾。在從溶液中移出到進入 DR 這段時間要少於五分鐘。

這樣本到 ESCA 儀器的轉移是在非活性的氣體中進行。根據此法，SID 樣品要在 ESCA 分析後且必須算出 *ex situ* 才能在進入 ( differential reflectometer )。在所有的例子中，這初 ( *in situ* ) 和末 ( *ex situ* )

) 的 reflectograms 是被鑑定的，這樣才能保證在此例中的膜在轉移和 ESCA 分析中是不變的。

對個人實驗的條件在圖 2 - 11. 有說明，在 ESCA 光譜中的橫座標適用於結合能。

### 第三章 實驗結果和討論

藉著控制 pH 值，電位和溶液成份，有三種形式的腐蝕膜會在 Ni 電極生成。一種典型的反射重量計相當於這膜是經常看到的而表現在圖 2.，當波長增加，就有一段連續的  $\frac{\Delta R}{R}$  增加。

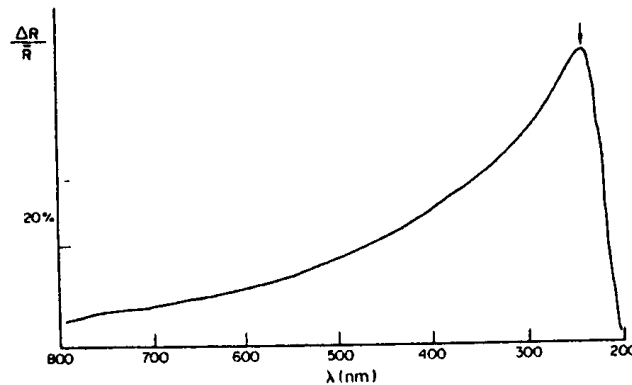


FIG. 2. *In situ* differential reflectogram characteristic for Ni(OH)<sub>2</sub> [+50 mV(SCE), pH = 4.0, 10 min]

圖 3. 和圖 4. 是藉著 ESCA 分析後得到 O<sub>2s</sub> 1 s 和 Ni 2 p<sup>3/2</sup> 的峯點。這 Ni 2 p<sup>3/2</sup> 峯點是發生在 856.1 eV，在其中一區間會由於 Ni(OH)<sub>2</sub> 而降落，而為其下數值 ( 855.6 eV<sup>1</sup>，855.9 eV<sup>2</sup>，856.1 eV<sup>3</sup>，856.45

eV<sup>4</sup> ) 1 ~ 4 為參考資料。O<sub>2s</sub> 1 s 峯點在 532.2 eV，其中也是由於 Ni(OH)<sub>2</sub> 使值為 531.95 eV (Barr<sup>4</sup>)，531.7 eV (McIntyre et al<sup>2</sup>) 和 532.1 eV (Al i<sup>3</sup>)。

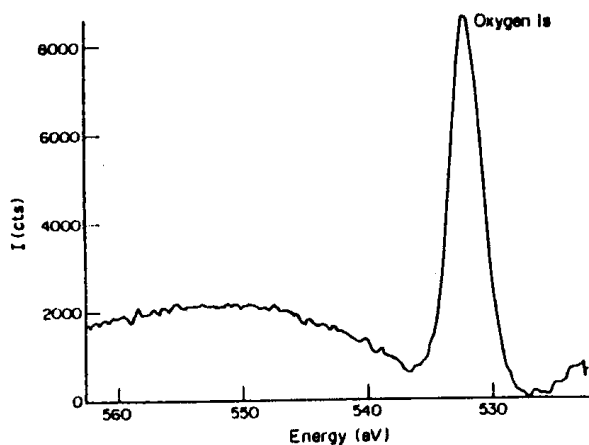


Fig. 3. The ESCA oxygen 1s peak from a Ni electrode [+50 mV(SCE), pH = 4.0, 10 min]

The passivation of nickel in aqueous solutions—I

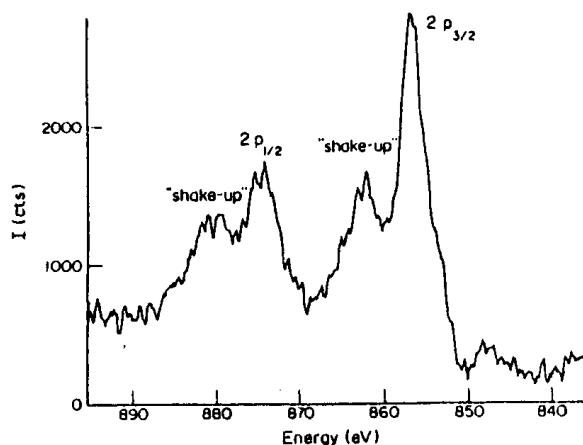


Fig. 4. The ESCA Ni 2p<sub>1/2</sub> peak from a Ni electrode [+50 mV(SCE), pH = 4.0, 10 min]

一些研究員(5~7)藉著在真空系統中 O<sub>2</sub> 的粒子撞擊乾淨的 Ni 表面而得 ESCA 的資料與圖 3 和圖 4 非常相像，他們討論其是產生 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的化合物而非 Ni(OH)<sub>2</sub>，在水溶液和無水環境中所生成的膜沒有理由會是相同的，總結，在圖 2 所顯示的是 Ni(OH)<sub>2</sub>。

第二種膜是與 Ni(OH)<sub>2</sub> 同時伴生的次成份 NiO，在圖 5 描述這混合物，峯點發生在 345 nm，而其餘的地方

暗示有 Ni(OH)<sub>2</sub> 存在。△R/R̄ 最大值的相對高度在 238 nm。由於溶液 pH 值及電極電位的不同而造成次高的 △R/R̄ 發生在 345 nm，即使這相對高度會隨著某些因素而改變，但有趣的是，在溶液中成長這次高的部份從來不會發展到最高點，反而經常是 Ni(OH)<sub>2</sub> 曲線的一個部份。

圖 5. ESCA 的分析沒有顯示有第二種成份，很明顯地，這些膜就是純的

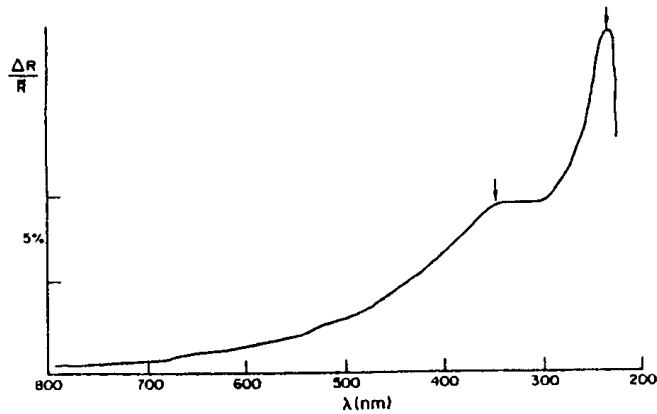


Fig. 5. *In situ* differential reflectogram indicating a mix of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{NiO}$  [ $+300 \text{ mV}(\text{SCE})$ ,  $\text{pH} = 13.0$ ,  $20 \text{ min}$ ].

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。有三種可能的解釋如下：第一，可顯示的是大量的化合物成爲次高區太小的原因，已由ESCA確定的測出。第二，這第二種化合物( $\text{NiO}$ )是只在金屬與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的界面形成，此時，這噴出的電極會被 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 完全的變細。第三，是第二種可能的化合物會由於暴露於真空和乾燥的過程中被破壞掉。

爲了釐清第二種 $\text{Ni}$ 氧化物存在的問題，一種不同膜的準備方法被應用而取代這膜在水溶液中陽極極化的生長，SID的一半從經過磨亮和在純氧加熱三分鐘的epoxy架中移出，末溫在約 $460^\circ\text{C}$ 左右在經這半個樣品冷至室溫經過流通的氧氣。結果如圖6，一個良好

定義的peak(峯)在 $345 \text{ nm}$ 而且是真的比在 $238 \text{ nm}$   $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的peak還大。 $\text{Ni}$   $2p_{3/2}$ 和氧  $1s$  peaks藉ESCA表在圖7和圖8，兩個peak顯示圖形是成變成對的，這成變成對的情形經電腦解析如圖9與圖10， $\text{Ni}$ 的peaks是 $854.1 \text{ eV}$ 和 $856.0 \text{ eV}$ ，而氧的是 $529.1 \text{ eV}$ 和 $531.9 \text{ eV}$ 。這 $856 \text{ eV}$   $\text{Ni}$  peak和 $531.9 \text{ eV}$ 氧peak與 $856.1 \text{ eV}$ 和 $532.2 \text{ eV}$ 的值一致，對純的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。這剩下的 $854.1 \text{ eV}$   $\text{Ni}$  peak與 $854.0 \text{ eV}$   $\text{NiO}$ 的值一致， $529.7 \text{ eV}$   $\text{O}_2$  peak與公告的 $\text{NiO}$ 值相當的一致。這強而有力的顯示混合膜包括了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NiO}$ 且成爲反射重量的原因，示於圖5與圖6。

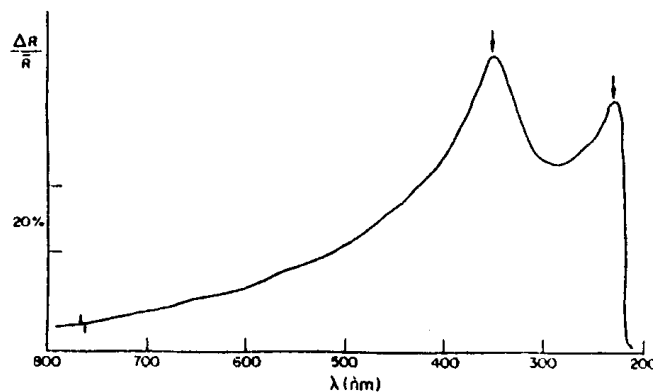


Fig. 6. Differential reflectogram of  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$  prepared in an  $\text{O}_2$  atmosphere at  $460^\circ\text{C}$  for  $3 \text{ min}$ .

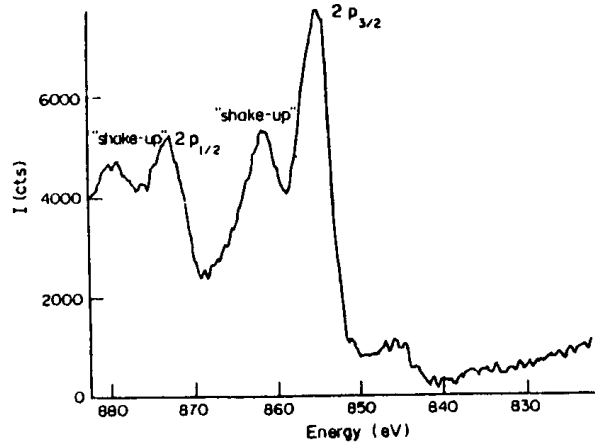


FIG. 7. The ESCA Ni 2p<sub>3/2</sub> peak obtained from a Ni sample oxidized at 460°C in an O<sub>2</sub> atmosphere for 3 min.

基於Ni 2p<sup>3/2</sup> peak 相對面積的計算，可得一結論，在圖 6.的膜是 52% 的NiO，比較圖 5.與圖 6.的 peak 高度，並假設峯的高度與成份成直線關係，可知陽極形成的膜是 10% NiO 和 90%

Ni(OH)<sub>2</sub>，因為在Ni(OH)<sub>2</sub> 中的NiO 其上限最大為 10%的層次，因此無須驚異用ESCA分析後在圖 5.中膜的成份找不到NiO。

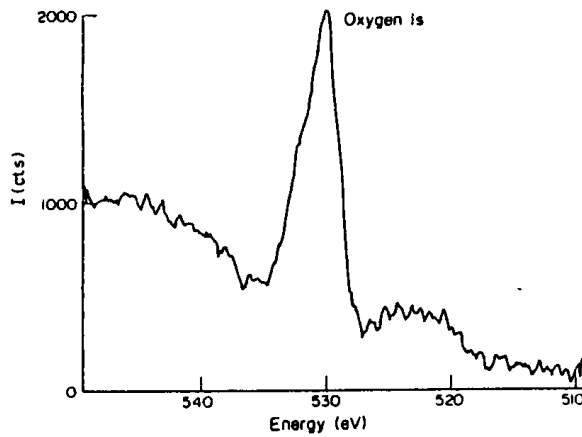


FIG. 8. The ESCA oxygen 1s peak obtained from a Ni sample oxidized at 460°C in an O<sub>2</sub> atmosphere for 3 min.

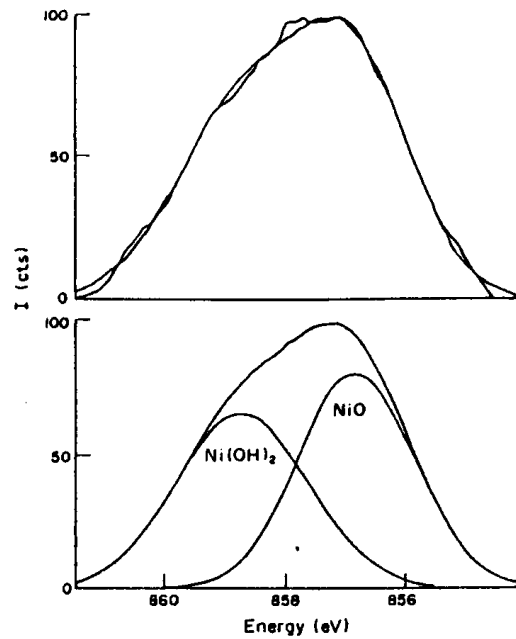


FIG. 9. Deconvolution of the Ni  $2p_{1/2}$  peak of Fig. 7. (The carbon correction factor of 2.5 eV must be subtracted from the energy scale.)

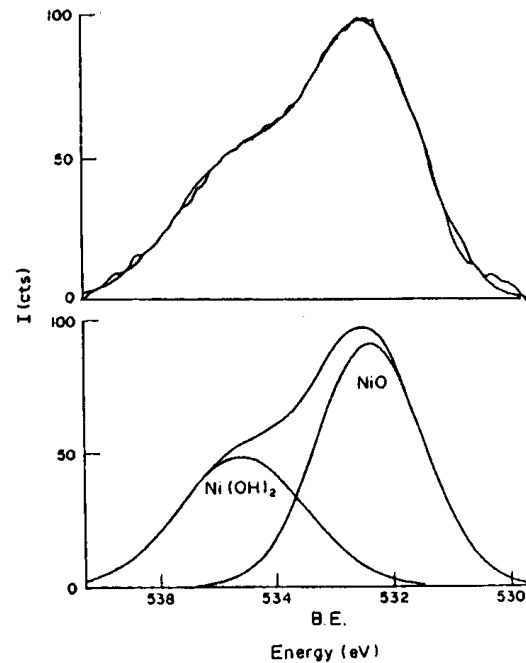


FIG. 10. Deconvolution of the oxygen 1s peak of Fig. 8. (The carbon correction factor of 2.5 eV must be subtracted from the energy scale.)

第三種膜的型式只發生在 pH28 的硫酸和未經觸過活性——鈍態轉變的電極。這膜的一個有趣的特性是似乎形成與否只決定於  $Ni(OH)_2$  的轉變，除

了一層  $Ni(OH)_2$  最先在電極上生成，否則成形一點也不會發生。圖 11 示第三種膜的情形。在 640 nm 與 238 nm 可強烈的顯示有轉變反應發生。如果電

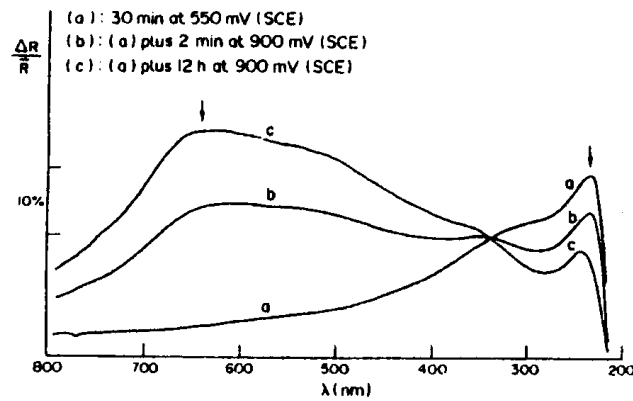
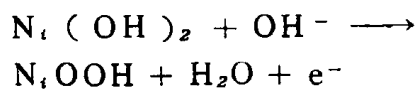


Fig. 11. *In situ* differential reflectogram indicating the conversion of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  to  $\text{NiOOH}$  as a function of applied potential.

極電位降到任何陰極電位而致使  $\text{O}_2$  放出，這 640 nm 的峯點會在數秒之內消失，而  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的峯點會快速上升。若電極離開溶液，這可逆轉變的反應也會發生。因為這型的膜不能被孤立 *ex situ*，ESCA 正性的鑑定是不可能的。

由 Jones 和 Wynne-Jones<sup>10</sup> 和 Lukoutsev<sup>11</sup> 的討論， $\text{Ni}(\text{OH})_2$  可在高電位下被氧化成  $\text{NiOOH}$ ：



在電池放電時，逆反應會產生，由圖 11  $\text{NiOOH}$  峯點接近 640 nm。

#### 第四章 結論

在 0.15 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中基本上形成的陽極膜是  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，除非在一些特定的條件下  $\text{NiO}$  才會生成出來。這  $\text{NiO}$  的形成是與  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  同時發生的。資料顯示  $\text{pH} > 8$ ， $\text{Ni}(\text{OH})_2$  會部份變成第三種型式的膜在接近氧氣釋放所需要的電壓。第三種型式

就是  $\text{NiOOH}$ ，而且是藉去質子的反應。

#### 參考文獻

1. N. S. McINTYRE and M. G. Cook, *Anal. Chem.* 47, 2208 (1975).
2. N. S. McINTYRE, T. E. Rummery, M. G. Cook and D. Uwen, *J. electrochem. Soc.* 123, 1164 (1976).
3. J. ALI, Ph. D. Dissertation, University of Florida (1983).
4. T. L. Barr, *J. phys. Chem.* 82, 1801 (1978).
5. K. S. Kim, *J. Electron Spectrosc.* 5, 351 (1974).
6. K. S. Kim, *J. Electron Spectrosc.* 1, 254 (1972).
7. K. T. NG, *J. phys. Chem.* 80, 2095 (1976).
8. H. Windawi and F. F. L. Ho, *Chemical Analysis* (eds D. J. Elving and J. D. Winefordner),



p. 89. Wiley , New York  
( 1982 ).

9. D. Briggs and M. P. Seah,  
Practical Surface Analysis,  
Wiley , New York ( 1983 ).
10. E. Jones and W. F. K Wynne-  
Jones, Trans. Faraday Soc.  
52 , 1260 ( 1956 ).
11. P. D. Lukortsev, Proceedings  
of the 4th Conference on  
Electrochemistry of the  
Academy of Sciences ,  
Moscow ( 1959 ).
12. S. F. Uno, J. electrochem.  
Soc. 107 , 661 ( 1960 ).

本文譯自 Corrosion Science Vol.  
27 , No. 8. pp 803 - 813,  
1987. 作者爲 R. E. Hummel,  
R. J. Smith and E. D.  
Verink Jr.