# 電極の化学 - 水溶液系の反応を中心に

# 京都大学大学院工学研究科 邑瀬 邦明

# 1. はじめに

水、有機溶媒、イオン液体、溶融塩などの液体を溶媒とする電解質溶液中では、多くの場 合、そこに溶存している種々のイオン種が電気を運ぶ担い手となる。一方で、電解質溶液に 浸漬して電極系を構成する金属板や、そこにつないだリード線、さらにはその先の種々の機 器(「外部回路」と総称される)では、もちろん電子が電荷担体となる。したがって、電気 化学における「電極」の最も重要な役割は、溶液中に存在する電気化学的に活性なイオン種 (レドックス対;Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>など)と外部回路の間で電子を受け渡しすることである。ここで の電極は、電圧(電位差)や電流を計測するテスターの探針(プローブ)のようにそれ自身 は変化しないとの建前である。しかしながら、実在の電極反応の多くでは、電極自身が溶解 したりあるいはその表面に別の物質が析出するなどの化学変化を起こす。また、水素イオン (プロトン)が電極上で還元されて水素ガスとなる反応のように、見かけ上電極に変化がな いような場合も、その反応が電極表面で起こる限り、反応速度は反応場となる電極の材質に 大きく左右されることが知られている。ここでいう電極の材質とは、電極材料が白金である か銅であるかといった物質のバルクとして性質を指すだけではなく、当該溶液に浸漬した際 の表面の状態(自然酸化膜など)も意味する。したがって化学物質としての電極の性質を理 解することは電気化学的な種々の挙動を解釈する上で重要である。

本稿では、水溶液系での電極反応(酸化還元反応)を中心に、金属皮膜の析出、電極触媒、 および金属の腐食に関してその基礎となる考え方を述べる。なお、執筆にあたり以下の成書 を参考にした。

- ・大堺利行, 加納健司, 桑畑 進, ベーシック電気化学, 化学同人, 京都, 2000
- ・増子 昇, 高橋正雄, 改訂 電気化学-問題とその解き方-, アグネ技術センター, 東京, 1994
- J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1970
- M. Pourbaix, Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, U. K., 1966.

↑初版は絶版だが、National Association of Corrosion Science, Houston, Texas, USA から再販

• W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 2nd ed., Prentice-Hall, New York, 1952

↑この本は、還元方向を正に取るの電位記述(アメリカ式)となっているので、注意されたい

著 者:むらせ くにあき

連絡先:〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 e-mail:kuniaki.murase@a0017299.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

### 2. 種々の金属の標準酸化還元電位

redox potential) あるいは標準電位(standard potential)、すなわち関与する化学種の活量

電極の溶解や電極上への金属析出を考えるための前提として、種々の金属電極 M (還元体 reductant) が、水溶液中の対応する金属イオン種 M<sup>n+</sup> (酸化体 oxidant) と平衡しており、その酸化還元平衡反応

$$M^{n+} + ne = M \quad (e:$$

(1)

によって当該金属電極 M の電位が決定さ れている際の平衡電極電位 (equilibrium electrode potential)の序列を知っておくと 便利である。このような平衡電位 E は、金 属イオン種 M<sup>n+</sup>の活量  $a_{M^{n+}}$ に依存する<sup>\*1</sup>の で、一般には標準酸化還元電位 (E°, standard

表1 M<sup>n+</sup>/M系の標準酸化還元電位*E* (25°C,単位 V vs. NHE)

		()	
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1.52	$\mathrm{Sn}^{2+} + 2\mathrm{e} = \mathrm{Sn} \qquad -$	0.138
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1.188	$Ni^{2+} + 2e = Ni -$	0.257
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0.915	$Co^{2+} + 2e = Co -$	0.277
$Ag^+ + e = Ag$	+0.799	$Cd^{2+} + 2e = Cd -$	0.403
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0.796	$Fe^{2+} + 2e = Fe -$	0.44
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337	$Cr^{3+} + 3e = Cr -$	0.74
$2H^+ + 2e = H_2$	0.000	$Zn^{2+} + 2e = Zn -$	0.763
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126	$Mn^{2+} + 2e = Mn$ –	1.18

がすべて 1 であるときの平衡電位として電気化学の成書に記載されている。表1はその抜粋 であり、平衡電極電位 *E* と標準酸化還元電位 *E*<sup>°</sup>の関係は Nemst 式

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\rm M}}{a_{\rm M^{n+}}}$$
(2)

によって与えられる。標準酸化還元電位 E°が相対的に高い Au、Pt、Ag、Cu などの金属は

「貴な金属」と呼ばれ、逆に相対的に低い金属は「卑な金属」と呼ばれる。硫酸銅水溶液(すなわち  $Cu^{2+}$ イオンを含む水溶液)に金属 Zn を浸漬すると、Zn が Zn<sup>2+</sup>イオンとなって溶出 すると同時に  $Cu^{2+}$ イオンが還元されて亜鉛電極表面に金属 Cu が析出する(すなわち亜鉛の ほうが「イオン化傾向が大きい」)。これは平衡電極電位の低いほうの反応

$$Zn^{2+} + 2e = Zn (E^{\circ} = -0.763 V vs. NHE)$$
 (3)  
が酸化方向(すなわち左側)に進み、平衡電極電位の高いほうの酸化還元反応

 $Cu^{2+} + 2e = Cu \ (E^{\circ} = +0.337 \text{ V} \text{ vs. NHE})$  (4)

が還元方向(すなわち右側)に進むような組み合わせの電気化学反応

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$
 (5)

は自発的に進行する(すなわち反応全体のギブズエネルギー変化  $\Delta G < 0$ )ことを意味する (電極電位の定義を考えればこれは自明である)。金属 Zn は塩酸に溶解する

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$
(6)

が、金属 Cu は塩酸に溶解しない。この事実も水素電極反応

 $2H^+ + 2e = H_2$  (取り決めにより  $E^\circ = 0$  V vs. NHE) (7) との電位を比較すれば自ずとわかる<sup>\*2</sup>。

- \*1 金属 M が単体 ( $a_M = 1$ ) ではなく別の金属と合金や金属間化合物を形成しているときには  $a_M < 1$  となり、この場合、平衡電位 E は  $a_M$  にも依存することになる。すなわち、平衡電 位は金属 M が単体である場合よりも高くなる(貴になる)。
- \*<sup>2</sup> 金属 Cu が硝酸や熱濃硫酸に溶解するのは H<sup>+</sup>イオンの還元を伴うもの(すなわち H<sup>+</sup>が酸 化剤となる)のではない。ここでは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン(5価の窒素を含む)や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン(6

価のイオウを含む)が酸化剤となり、NO<sub>2</sub>(あるいは NO)や SO<sub>2</sub>の発生を伴って溶解が 起こる。

## 3. 電位- pH 図を描く

酸化還元反応が式(1)のように表される場合、その平衡電位は水溶液の pH (=  $-\log a_{H^+}$ ) に は依存しない。これは平衡反応式が右辺や左辺に水素イオン H<sup>+</sup>を含んでいないためである。 一方、式(7)のように H<sup>+</sup>を含む酸化還元反応の平衡電位は、当然のことながら水溶液の pH に 依存する。2 価の亜鉛イオンは強アルカリ水水溶液には ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>のような亜鉛酸イオン(zincate ion<sup>\*3</sup>) として溶解している。この場合、金属 Zn との間の酸化還元反応は

 $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$ のように表され、平衡電位は水溶液の pH に依存 するようになる<sup>\*4</sup>。すなわち、水溶液系では pH が平衡電極電位を決める重要な因子となる場合が 多い。いいかえれば、2 組の酸化還元反応を組み 合わせた反応が水溶液中で自発的に進行するかど うかを判断するには、当該溶液の pH 情報も必要 ということである。

電位-pH 図 (Potential-pH diagram) はベルギ ーの Pourbaix が創案したもので、水溶液中にお ける酸化還元反応や酸塩基反応を総括的に理解す るのに役立つ一種の熱力学的状態図である。電位 -pH 図は Pourbaix の名前にちなんで Pourbaix 図 (Pourbaix diagram) とも称する。

2.0 ZnO<sub>2</sub>(s) 1.6 1.2 Ш ź 0.8 Potential / V vs. 10 Zn<sup>2+</sup>(aq) 0.4 H,0 0.0 Zn(OH)<sub>2</sub>(s) Ĥ, -0.4 ŹnႳ<sub>2</sub>²-(aq) -0.8 -1.210<sup>-6-</sup> 10<sup>-4</sup> 10<sup>-2</sup> Zn(s) -1.6 0 6 8 10 12 14 16 pН

図1 Zn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH図(温度: 25°C)

図1に示す Zn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図 (25 °C) を使ってその概要を説明しよう。図1では 横軸に水溶液のpH、縦軸に NHE 基準の電位が取られている。Zn(s)、Zn<sup>2+</sup>(aq)、Zn(OH)<sub>2</sub>(s)、 ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>(aq)のラベルを付した場所は、それぞれ単体亜鉛、亜鉛の水和イオン (アコイオン; aquo ion)、水酸化亜鉛、亜鉛酸イオン (上述) が安定に存在することを示している。Zn<sup>2+</sup>と Zn の 境界①の平衡電極電位  $E_1$ は、式(3)の酸化還元を記述する Nernst 式

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}}$$
(9-1)

から得られる。この式に $E_1^\circ = -0.763$  V vs. NHE (表 1 参照)、R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、T = 298 K、  $F = 9.649 \times 10^4$  C mol<sup>-1</sup> を代入し、自然対数を常用対数に変えると式(9-1)は

$$E_1 = -0.763 + 0.0295 \log a_{Zn^{2+}}$$
(9-2)

となる。境界①は 1、10<sup>-2</sup>、10<sup>-4</sup>、10<sup>-6</sup> とラベルされた 4 本の線から成り立っているがこれら は  $a_{Zn^{2+}}$ の値を示している。実際に式(9-2)にこれを代入すると

$$E_1 = -0.763 \text{ V} vs. \text{ NHE}$$
  $(a_{Zn^{2+}} = 1、標準酸化還元電位 E_1 に相当)$   
 $E_1 = -0.822 \text{ V} vs. \text{ NHE}$   $(a_{Zn^{2+}} = 10^{-2})$   
 $E_1 = -0.881 \text{ V} vs. \text{ NHE}$   $(a_{Zn^{2+}} = 10^{-4})$  (9-3)

(8)

# $E_1 = -0.940$ V vs. NHE $(a_{Zn^{2+}} = 10^{-6})$

となる。このように、溶存しているイオン種と固体化学種の間の平衡がある場合は、境界線 の位置は溶存イオン種の活量に依存する。計算する際の活量値は、その図を使ってこれから 考察しようとする系にあわせて設定すればよい。

境界②は、Zn<sup>2+</sup>(aq)とZn(OH)<sub>2</sub>(s)の間の酸塩基平衡

$$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+$$
 (10)

で与えられる。便覧によれば、この反応の平衡定数 K2 は

$$K_2 = \frac{a_{Zn(OH)2}a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}}^2} = 10^{-10.96}$$
(11-1)

である。ここで両辺の常用対数をとり、pH =  $-\log a_{H^+}$ および  $a_{Zn(OH)_2} = 1$ (取り決め)を代入 すれば

$$\log a_{Zn^{2+}} = 10.96 - 2 \text{ pH} \tag{11-2}$$

が得られる。境界①の場合に行ったのと同じように  $a_{Zn^{2+}}$ に 1、10<sup>-2</sup>、10<sup>-4</sup>、10<sup>-6</sup>を設定活量 としてそれぞれ代入すると、

pН	=	5.48	$(a_{\mathbb{Z}n^{2+}}=1)$	
pН	=	6.48	$(a_{\rm Zn^{2+}}=10^{-2})$	$(11 \ 2)$
pН	=	7.48	$(a_{\rm Zn^{2+}}=10^{-4})$	(11-3)
pН	=	8.48	$(a_{Zn^{2+}}=10^{-6})$	

表2 亜鉛を含む化学種

iの標準化学ポテンシャ

(単位:kJ mol<sup>-1</sup>, 25 °C)

-237.30

0 -157.24

0

-147.06

-464.31

-389.5

-559.47

JVμ°

 $H_2O(l)$ 

 $H^+(aq)$ 

Zn(s)

 $OH^{-}(aq)$ 

 $Zn^{2+}(aq)$ 

 $HZnO_2^{-}(aq)$ 

 $ZnO_2^{2-}(aq)$ 

Zn(OH)<sub>2</sub>(s) (ε相)

であることがただちにわかる。

さて、上記で筆者は「便覧によれば  $K_2 = 10^{-10.96}$ 」と当たり前の ように書いた。しかし、星の数ほどある酸塩基反応の平衡定数が 常に便覧に載っているとは限らない。便覧に平衡定数が見当たら なくても、各化学種の標準化学ポテンシャルはほとんどの場合、 記載されているので、その値を使って平衡定数を自分で計算する ことができる。亜鉛に関係する化学種 *i* の標準化学ポテンシャル  $\mu_i$ を**表 2**にまとめる。式(10)の場合、Zn<sup>2+</sup>(*aq*)、H<sub>2</sub>O(*l*)、Zn(OH)<sub>2</sub>(*s*)、 および H<sup>+</sup>(*aq*)の標準化学ポテンシャルを使えば、反応の標準ギブ ズエネルギー変化 $\Delta G_2$ は

 $\Delta G_{2}^{\circ} = (\mu^{\circ}_{Zn(OH)_{2}} + 2\mu^{\circ}_{H^{+}})_{\overline{\pi}\overline{\upsilon}} - (\mu^{\circ}_{Zn^{2+}} + 2\mu^{\circ}_{H_{2}O})_{\overline{\omega}\overline{\upsilon}}$ (12) と計算することができる。それぞれの値を代入し、 $\Delta G_{2}^{\circ} = -RT \ln K_{2} = -2.303RT \log K_{2}$ の関係 式を使えば  $K_{2} = 10^{-10.96}$ が得られる。

境界③は酸化還元反応

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$$
 (13)

に相当する。この反応の標準ギブズエネルギー変化ΔG3は、表2の値を使うと

$$\Delta G_{3}^{\circ} = (\mu_{Zn}^{\circ} + 2\mu_{H_{2O}}^{\circ})_{\pm i2} - (\mu_{Zn(OH)_{2}}^{\circ} + 2\mu_{H^{+}}^{\circ})_{\pm i2}$$
  
= 85.87 kJ mol<sup>-1</sup> (14)

と得られ\*<sup>5</sup>、 $\Delta G^{\circ}_{3} = -nFE^{\circ}_{3}$  (*n* = 2)の関係を組み合わせると標準酸化還元電位  $E^{\circ}_{3} = -0.440$  V vs. NHE となる。反応式(13)についての Nernst 式は

$$E_3 = E_3^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn}}{a_{Zn(OH)_2} a_{H^+}^2}$$
(15-1)

である。この式に  $E_3^\circ = -0.440$  V vs. NHE、R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、T = 298 K、 $F = 9.649 \times 10^4$  C mol<sup>-1</sup> を代入し、自然対数を常用対数に変えると境界③を表す式

$$E_3 / V vs. \text{ NHE} = -0.440 - 0.0591 \text{ pH}$$
 (15-2)

となる。この反応に関与する亜鉛の化学種はいずれも純粋な固体(Zn(OH)<sub>2</sub> と Zn)である。 したがって、境界線①および②で行ったように、溶解している亜鉛イオン種の活量に依存し た複数の境界線を考える必要はない。

境界④および境界⑤についても、同様に考えると式を導出することができる。これらはそ れぞれ酸塩基平衡反応

$$Zn(OH)_2 = ZnO_2^{2-} + 2H^+$$
(16)

酸化還元反応

$$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$$
 (式(8)と同じ) (17)

を考えればよい。結果だけを示すと、境界④および境界⑤を表す式は以下のようになる。

 $\log a_{\rm ZnO_2^{2-}} = -29.78 + 2 \,\mathrm{pH} \tag{18}$ 

 $E_5 / V vs. \text{ NHE} = +0.441 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log a_{ZnO_2^{2-}}$  (19)

図中の1、 $10^{-2}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-6}$ は $a_{ZnO_2^{2-}}$ の値である\*6。

できあがった電位-pH 図をもう一度眺めてみよう。境界①は pH 軸に平行であり、したが って pH 依存性はない。これは前に述べたように酸化還元平衡を表す反応式(3)が水素イオン H<sup>+</sup>を含んでいないためである。これに対し、境界③と境界⑤は斜めの線で表される。これら も酸化還元反応であるが、反応式内に水素イオン H<sup>+</sup>を含んでいる。その結果、平衡電極電 位は pH に依存するのである。一方、境界②と境界④は電位軸に平行である。これらに対応 する平衡反応は化学種の酸化還元を伴わない単純な酸塩基反応である。したがって電位に依 存しないのは当然である。なお、水溶液系の電位-pH 図には、水の安定領域すなわち水素 との酸化還元平衡

$$2H^{+} + 2e = H_2 (\pm \hbar t_2 2H_2 O + 2e = H_2 + 2OH^{-})$$
 (20-1)

$$E / V vs. NHE = -0.0591 \text{ pH} - 0.0295 p_{\text{H}_2}$$
 (20-2)

および酸素との酸化還元平衡

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$
 ( $\pm \hbar t O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ ) (21-1)

$$E / V vs. NHE = +1.228 - 0.0591 pH + 0.0148 p_{02}$$
 (21-2)

に対応する境界線も図示されることが多い。図1には式(20-2)および式(21-2)で  $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$  atm としたときの境界線 (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>および O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) も描画してある。

図2には参考までに Cu-H<sub>2</sub>O 系、Sn-H<sub>2</sub>O 系、Al-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図をまとめて示す。基本的にはすべての元素に対して同様の電位-pH 図を描くことができる。また、配位子(錯形成剤)を含むような特殊な場合についても、配位子および当該錯体の標準化学ポテンシャル、もしくは錯生成定数のような熱力学データがあれば電位-pH 図を描画できる。

\*<sup>3</sup> [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>のようにヒドロキソ錯イオンとして表現される場合もある。

\*4 アルカリ性領域なので  $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$  との表現が推奨されるが、ここで

は pH に依存することを強調するため式(8)のように表した。どちらで考えても平衡電極電 位は同じになる。

- \*<sup>5</sup> 厳密には式(13)と式(7)を組み合わせた反応 (Zn(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = Zn + 2H<sub>2</sub>O) の $\Delta G^{\circ}$ として計算 せねばならない。しかし、取り決めにより $\mu^{\circ}_{H^{+}}$ と $\mu^{\circ}_{H_{2}}$ の値は 0 であるので、式(13)の $\Delta G^{\circ}$ を 計算する際、式(7)と組み合わせずに、反応式(13)中の電子以外の化学種に対して酸塩基反 応と同様に (右辺の $\mu^{\circ}$ の総和) - (左辺の $\mu^{\circ}$ の総和) として $\Delta G^{\circ}$ を出しても便宜上差し支 えない。
- \*<sup>6</sup> *a*<sub>ZnO2</sub><sup>2-</sup> が 10<sup>-4</sup>、および 10<sup>-6</sup> の場合、実際には Zn(OH)<sub>2</sub>(*s*)と ZnO2<sup>2-</sup>(*aq*)の間に HZnO2<sup>-</sup>(*aq*)の 領域が現れるが、簡単のためにここでは省略した。興味のある方は Pourbaix の成書を参照 のこと。



図2 左から順に Cu-H<sub>2</sub>O系、Sn-H<sub>2</sub>O系、および Al-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図 (温度:25℃、溶存イオン種の活量はすべて1)

# 4. 電極触媒 - 水素発生を例に

水溶液中に溶解させた金属イオンを電気化学的に還元し て、対応する金属単体を析出させることができる。複数の 金属を溶解させておき、これらを同時に還元して合金とし て析出させることも広く行われている。電気化学的に還元 する方法には大きく分けて2つの方法がある。外部電源に つないだ導電性の素地をカソード(陰極)とし、金属を析 出させる電析(electrodeposition)と、外部電源を用いずに 適当な還元剤を使って金属を析出させる無電解析出

(electroless deposition) である。もちろん前者の電析法で は、同じ外部電源につないでアノード(陽極)としてはた らかせる対極を同時に使用せねばならない。



金属電析は、(1) 金属の電解採取や電解精製などの製錬プロセス、(2) 耐食性皮膜、装飾 皮膜や、電子材料における配線形成に用いる電気めっき(electroplating) プロセスなどに重 要な要素技術である。電池(化学電池)を充電する際のカソード反応なども広義の電析と見 なすことができよう。しかし、水溶液から電析できる金属の種類は実は限られている。表1 に挙げた金属のうち Mn を除く各金属は、電析プロセスが実用化(もしくはよく研究)され ているものである。水溶液から金属を析出させるとき、それと競合する反応は水素発生(式 (7)もしくは(21-1))である。電析の際、カソードで水素発生が起こるとその分、金属イオン の還元に使われる電気量が減少し、効率(電流効率と称する)が低下する。熱力学的に考え ると、平衡電極電位が水素発生のそれよりも低い卑な金属析出を行う際は、平行して水素発 生が起こり、電流効率が低下する可能性がある。

ー例として、金属ニッケルの電析を考える。Ni-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図(図3)によれば、 Ni<sup>2+</sup>アコイオンが還元されて金属ニッケルが析出する反応

$$Ni^{2+} + 2e = Ni$$

(22)

を進行させるにはおよそ-0.26 V vs. NHE 以下の電位にする必要があると読み取れる。これに 対し、水素発生の平衡電極電位は pH 0 のとき 0 V vs. NHE である。したがって、硫酸酸性の NiSO<sub>4</sub> 水溶液 (pH 0) からニッケルの電気めっきをした場合、水素発生を伴ってニッケル析 出の電流効率は低下すると予測される。一方、水素発生の平衡電極電位 ( $p_{H_2} = 1$ ) には前節 で述べたように pH 依存性があり、pH の上昇とともに低下する。式(20-2)によれば、pH 6 で の水素発生の電位は約-0.35 V となり、ニッケルの析出電位よりも低くなる。このことは、 ニッケルを効率良く電析するには、ニッケルが安定に溶ける pH 範囲内で、なるべく高い pH の浴を使うのが望ましいことを意味する。実際のところ、ニッケルの電気めっきには pH 5 付近の弱酸性水溶液が使用される。

少し前置きが長くなったが、表題の電極触媒(electrocatalysis)を考える良い例として、金属 Zn の電析を次に考えてみる。金属 Zn 皮膜を鋼板に電気めっきしたり、亜鉛製錬プロセス

で金属 Zn を電解採取したり
する浴には、一般的に硫酸酸
性の ZnSO<sub>4</sub> 水溶液が使用され
る。Zn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図
(図1)によれば、Zn<sup>2+</sup>イオンが還元されて金属 Zn が析出する反応(3)の標準酸化還
元電位は-0.763 V vs. NHE であり、水素発生の電位と比較してかなり低い(かなり卑で



図4 金属電極上での水素発生反応の模式図

ある)。したがって熱力学的に考えれば、硫酸酸性の ZnSO<sub>4</sub> 水溶液を電解してもカソードで は水素発生ばかりが先行して、金属 Zn の析出は起こりにくいと予測される。しかしながら、

実際の Zn 電析反応では、金属 Zn の析出が 90% 以上の電流効率で進行する。これは、電極 (カソード)表面がひとたび金属 Zn で覆われると、その表面では水素発生が速度論的に起 りにくい(金属 Zn 表面では水素発生反応の速度が非常に遅い)ためである。

水素イオンが還元されて水素ガス H<sub>2</sub>になる反応(水素電極反応)の過程を模式的に示したのが図4である。水素イオンが還元されるには、これらがまず (a) カソード表面に十分近づく必要がある。その後、(b) 電極から水素イオンへの電子の移動が起こり、(c) 生じた原子

状水素と電極表面原子の間に化学結合が生成する。別々 に生じた2つの表面水素原子 H<sub>(ads)</sub>が十分に近接してい る場合、(d) その間に新たな共有結合が生成し、同時に (e) 水素分子 H<sub>2</sub> となって電極表面から離脱する。これ らの一連の過程がつつがなく進行してはじめて、水素 発生がスムーズに起る。言い換えれば、電位-pH 図か らの予測によって水素発生が起る電位領域に電極電位 を設定しても、使用している電極材料表面で上の過程 が進行しにくければ水素発生は起らない。図5は水素 発生のカソード分極曲線をターフェルプロットで表し た模式図である。水素電極反応速度を示すパラメター

として最も重要なのは、その交換電流密度 io で 表3 水素発生の最小過電圧 ηH.min あるが、ここでは pH 0 付近で気体水素発生が 実際に起るのに必要な最小過電圧 η<sub>Hmin</sub> を見て みよう (表3)。表の値を比較すると、Pt や Pd などの白金族金属は一般に、水素発生がスムー ズに進行する電極材料であることがわかる(Pt 上では  $i_0 = 10^{-3.3}$  A cm<sup>-2</sup>)。この現象は「白金は 水素触媒活性が高い」、「白金電極では水素過



図5 水素発生反応の分極曲線(ター フェルプロット)の模式図

		(単位	立:mV、	酸性溶液	ī中)
Pd	0.00	Ag	97	Cd	392
Pt	0.002	Ni	137.5	Pb	402
Ru	0.43	W	157	Zn	482
Os	1.48	Fe	175	In	533
Ir	2.55	Cr	182	Та	538
Rh	4.0	Cu	190	Hg	570
Au	16.5	Ti	236		
Co	67	黒鉛	335		

電圧が小さい」、「白金は水素発生のための電極触媒(electrocatalysis)として働く」などと 表現される。一方、亜鉛は水素過電圧が大きな(すなわち水素発生反応の交換電流密度 ia が 小さい)金属であり、平衡電位から 0.48 V 以上卑な電位で初めて水素が発生し始める。金属 Znの電析が大きな水素発生を伴わずに進行し得るのはこのためである。

図6には、種々のカソード材料について、金属-水素(M-H)結合の結合エネルギーと水 素電極反応の交換電流密度の相関を示す。ここから明らかなように、M-H 結合エネルギーが 大きすぎても小さすぎても水素の発生はスムーズには起らない(io は小さい)。M-H 結合エ ネルギーが小さい場合には十分な量の表面水素原子が形成されず、それら同士が反応して分 子状水素となる確率が低い。一方、M-H 結合エネルギーが大きいと、表面水素原子がその状 態で安定化してしまうため、反応がその先に進みにくくなるのである。

以上の議論から明らかなように、電位-pH 図から予測 されるのは、ある酸化還元反応が起こり得るかどうかと いった熱力学的側面が主であり、電位-pH 図によって起 り得ると判断された反応が、実際にどの程度の速さで進 行するか(速度論)の情報をここから正確に読み取るこ とはできない(もちろん「平衡電位に対して過電圧か大 きいから反応が速いであろう」程度の類推には使用でき るが)。よく知られているように、電気化学反応では上で 述べた電極触媒の他に、物質移動(物質拡散)も速度論





を決定する重要な因子となる。

# 5. 金属の腐食

## (1)局部電池理論

ー片の金属は、もしそれが真空中に置かれたとすれば、 ほとんど無限に安定である。これに対し、種々の金属材 料は一般に、湿潤状態の大気雰囲気下で使用され、その 際は腐食が大きな問題となる。鉄系材料の腐食は、金属 Fe が Fe<sup>2+</sup>イオンや鉄酸化物(鉄さび)を生じる電気化学 反応(酸化反応)であり、条件が整えば、自発的に反応 が進行する。腐食を議論する前に、電気化学反応が自発 的に進行する一般的な必要条件についてまず考えよう。

金属 Zn 板を硫酸銅水溶液に浸漬すると、金属 Zn が Zn<sup>2+</sup>



**図7** Zn-H<sub>2</sub>O 系と Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位 -pH 図の重ね合わせ

(温度:25°C、 $a_{Zn^{2+}}=10^{-6}$ 、 $a_{Cu^{2+}}=1$ )

イオンとなって酸化溶出(腐食)すると同時に  $Cu^{2+}$ イオンが還元されて亜鉛電極表面に金属 Cuが析出することは以前述べた。図7は  $Zn-H_2O$ 系( $a_{Zn^{2+}}=10^{-6}$ ) と  $Cu-H_2O$ 系( $a_{Cu^{2+}}=1$ )の電位-pH 図を重ね描きし、金属 Zn の酸化反応(矢印A) と  $Cu^{2+}$ イオンの還元反応(矢印B)を図示したものである<sup>\*7</sup>。このように、互いに向かい合う矢印で示される2つの酸化還元反応の組み合わせは、自発的に進行する(可能性がある)といえる。すなわち金属 Zn が酸化溶解( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ )して腐食が進行するには、酸化によって生じた電子を消費する還元反応(電子受容反応)が相手として必要であるが、このような電子受容反応の平衡電極電位は金属が溶解する電位よりも必ず高くなければならない。また、もう一つ重要なのは、金属の酸化が起る部位と電子受容反応が起る部位は電気的につながっていなければならないことである。図1から明らかなように、水の還元による水素発生(式(20-1))や溶存酸素の還元(式(21-1))も金属 Zn が酸化溶解する際の電子受容反応となり得る。実際、一般的な金属の腐食ではこの2つの反応が最も重要な電子受容反応となる。複数の電子受容反応が可能な場合、それらのうちで最も大きな腐食電流(後述)を生み出す反応が他に優先して起る。

以上のように、腐食している金属表面では、(1) 当該金属の酸化反応および(2) 電子受容 のための還元反応が同時に起っている。別の言い方をすれば、腐食が進行している金属片は、 酸化溶解による電子発生場所であると同時に、その電子を消費するための電子消滅場所も提 供し、またその間で電子を伝達する電子伝導体でもある。反応が自発的に起るという点で、 腐食反応は化学電池の負極(電子発生場所)と正極(電子消滅場所)を短絡した場合と同じ と見なせる。そのため、腐食系に対するこのような考え方は局部電池機構(local-cell mechanism)もしくは局部電池理論(local-cell theory)と呼ばれている。局部電池機構の下で は、腐食が進行している表面において、微視的に酸化溶解が進行している部分と電子受容反 応が進行している部位は異なっており、それぞれ局部アノード(local anode)および局部カ ソード(local cathode)と呼んでいる。実在の金属表面の多くは、結晶粒界や格子欠陥、あ るいは介在物や不純物など様々な乱れを表面にもつ。こういった乱れを含め、相対的に金属 の溶出が起りやすい部位が局部アノードとなり、そうでない部位が局部カソードとして働く と考えればよい。このことは、腐食が進行している表面の顕微鏡観察等で確かめることがで きる。

# (2) 混成電位

電解質水溶液中で一片の金属の腐食が進行しているとき、局部アノード反応で放出された 電子の総和は、局部カソードで受容される電子の総和と必ず等しい。したがって局部アノー ド電流と局部カソード電流は、絶対値が同じで符合が逆の値をとる。金属の腐食速度は局部 アノード電流によって決まるので、この電流のことを腐食電流(corrosion current)と呼んで いる。腐食が進行している金属素地表面では一般に、局部アノード部位と局部カソード部位 はそれぞれ多数ミクロに入り乱れて混在している。いいかえれば、アノード部位とカソード 部位は金属側(電子伝導体側)からみても、溶液側から見ても互いに近接している。その結 果、腐食が起っている系を短絡された電池と考えた場合、アノード部位の電極電位とカソー ド部位の電極電位は実質的に等しいと見なすことができる。腐食が進行している際に観測さ れるこの自然電位のことを腐食電位(corrosion potential)と呼んでいる。腐食電位は、異な る2組の酸化還元反応によって決定される混成電位(mixed potential)であり、平衡電位で はないことに注意すべきである。また重要なことは、一般には腐食電流は実測できない(も ちろん腐食による金属の減少速度など間接的な方法では推測できる)のに対し、腐食電位は 適当な参照電極を使えば実測可能なことである。



図8 局部アノード反応 (M  $\rightarrow$  M<sup>2+</sup> + 2e) と局部カソード反応 (2H<sup>+</sup> + 2e  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>)の分極曲線と、腐 食電流  $I_{corr}$  および腐食電位  $E_{corr}$ の関係 ((b)および(c)はエバンズーダイアグラムと呼ばれる)

腐食電位の発現は、図8のように金属の溶解反応(アノード反応)と、電子受容反応(カ ソード反応)の分極曲線を重ね合わせることで理解される。 ここでは金属Mの溶解反応

 $M \rightarrow M^{2+} + 2e$  (23)

の分極曲線と、電子受容反応として水素発生反応の分極曲 線が示されている。図8 a では、アノード電流を正方向に、 カソード電流を負方向にそれぞれ表現してある\*<sup>8</sup>。上記の 考えに従えば、これら2つの電流の絶対値が等しくなる場 所が腐食電流 *I*corr であり、それに対応する電位が腐食電位 *E*corr である。電流の絶対値のみを考慮して、アノードとカ



図9 溶存酸素が電子受容反応の場合のエバンズ-ダイヤグラム

ソード電流を同一象限に描くと(図8b)、その交点として 腐食電流  $I_{corr}$  と腐食電位  $E_{corr}$  をより明確に認識することがで きる。またさらに、電流を対数で表現した場合には(図8 c)、それぞれの酸化還元反応の交換電流  $I_0$  やターフェル勾 配が  $I_{corr}$  や  $E_{corr}$  に与える影響を議論することができよう。図 8 b および図8 c のような表現方法はエバンズーダイアグ ラム (Evans diagram) として知られている。

以上の例では水素発生を電子受容反応としているが、も ちろん他の受容反応の場合も同様に考えることができる。 溶存酸素が電子受容反応の場合の典型的なエバンズーダイ アグラムを図9に示す。空気 (po, = 0.21 atm) と平衡した 水への酸素の溶解度は、図10に示すように室温で 8 ppm 程度 (1 ppm =  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$ ) である。その結果、静止 した(無撹拌の)水溶液中では溶存酸素の還元反応は容易 に拡散限界となり、その拡散限界電流値(約  $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>) が腐食速度を支配するようになる。このような状況下にお いては、腐食が進行している水溶液を撹拌して酸素の供給 を速めると、腐食速度は  $I_{corr}^{1}$  から  $I_{corr}^{2}$  に増大し、同時に腐 食電位も  $E_{corr}^{1}$  から  $E_{corr}^{2}$  にシフトすると期待される。この ように腐食系をつかさどる種々のパラメータ(撹拌、物質 濃度、pH ····)を変化させた際の Ecorr の腐食速度の変化 から、電子受容反応が何であるか考察することが可能であ る。



**図10** 空気と平衡している水中 の溶存酸素濃度



図11 Fe-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図 (温度:25°C)

# (3) 鉄の腐食

もっとも身近な腐食の例として最後に鉄の腐食を考えよう。図11に Fe-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図を示す。酸性水溶液中では金属 Fe は容易に Fe<sup>2+</sup>に腐食される。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (23)

このときの電子受容反応の候補が水素発生もしくは溶存酸素であることは図から容易に予測 できる。どちらが優勢な電子受容反応だろうか。水素発生反応の平衡電位(式(20-2))と酸

素還元反応の平衡電位(式(21-2))を比較すると、 後者のほうが 1.23 V も高い値をもっている。した がって、式(23)の平衡電極電位との差が腐食の駆動 力と考えると、熱力学的には溶存酸素の還元反応 のほうが常に優先的である。しかしながら、pH 0 付近においては、速度論的には水素発生反応のほ うが電子受容反応として有利である。これは金属 Fe 上の水素発生反応の交換電流密度が溶存酸素還





元のそれに比べて数桁大きいことに由来する(酸素の還元反応の交換電流密度は一般に小さい)。この状況を示したのが図12のエバンズーダイアグラムである。溶存酸素の還元反応が電子受容反応の場合の腐食電流 *I*<sub>cor</sub><sup>1</sup>よりも水素発生反応の場合のそれ *I*<sub>cor</sub><sup>2</sup>のほうが大きいことが推察される(ここでは図9で議論した溶存酸素の拡散限界は一時的に無視している)。 一方、pH が上昇すると水素発生の交換電流密度(*i*<sub>0</sub> は水素イオン濃度の関数でもある)は減少するとともに、水素発生の平衡電極電位も低下する。その結果、中性あるいはアルカリ性水溶液中では、溶存酸素の還元反応が主たる電子受容反応となる。もちろん図から分かるように、高い pH 領域においては金属 Fe の溶出よりも黒さび Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や赤さび Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が優先的に起る。

- \*<sup>7</sup> Zn<sup>2+</sup>イオンの活量を 10<sup>-6</sup> とするのは、水溶液中に Zn<sup>2+</sup>イオンがほとんど<u>溶存していない</u>状況を表現するためである。腐食を考える際の設定活量としてはこのように 10<sup>-6</sup> がよく使われる。
- \*\* ここでの電流は電流<u>密度</u>ではなく、それにアノード部位あるいはカソード部位の面積を乗 じた、全アノード電流あるいは全カソード電流であることに注意せよ。