

錯体や化合物を含む Pourbaix 図

～ その描画と応用 ～

京都大学大学院工学研究科 邑瀬 邦明

1. はじめに

18 世紀末に A. Volta が電池 (電堆) を発見して以来、電解質溶液に電極を浸漬した電極系、すなわち固液界面における酸化や還元など様々な物理化学的現象を扱う溶液系の電気化学は、「水」を溶媒とする水溶液系を軸に発展してきた。常温常圧近傍で三態をとり得る水の循環が地球環境を支配し、水が最も使いやすい溶媒であることを考えれば当然である。最近でこそ「リチウムイオン電池」や「イオン液体」など、非水溶液を扱う電気化学が花盛りだが、電気化学の基礎はいまなお水溶液系だ。学生諸氏が初めて学ぶ電気化学は水溶液系であるし、研究者が非水溶液を用いて最先端の電池を研究する際にも、思考の奥底には水溶液系電気化学がある。純度の高い水は装置に少しお金をかければ手間なく入手できるが、高純度の非水溶媒がボタン 1 つでピュッと出てくる世の中ではまだない。産業分野に目を向けても、電解採取や電解精製に代表される湿式製錬プロセス、あるいは電気めっきや無電解めっきのような湿式表面処理プロセスといった、社会基盤を支える大きなスケールの電解技術は水溶液系が主である。

様々な水溶液の状態を記述する指標のひとつに、酸性と塩基性 (アルカリ性) の尺度となる pH (水素イオン指数; hydrogen ion exponent) がある。周知のように溶媒の水 (H_2O) そのものを含め、水溶液中の成分は pH によってその状態が変わるものが多い。例えば、酸性水溶液中で安定な Zn^{2+} イオン (水和イオン) は、中性では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ として大部分が沈殿を形成し、さらに塩基性になれば ZnO_2^{2-} のような亜鉛酸イオンとなって再溶解する*¹。亜鉛が両性元素と呼ばれるゆえんである。また、水溶液中のアンモニア NH_3 とアンモニウムイオン NH_4^+ の濃度比 (活量比) は、酸-塩基平衡



のため、その $\text{p}K_a$ (酸解離定数の負の常用対数) に相当する $\text{pH} = 9.3$ 付近より酸性側では NH_4^+ が、塩基性側では NH_3 が優勢になることはよく知られている。これらの結果、たとえば Zn^{2+} イオンからの亜鉛電析反応



著者: むらせ くにあき

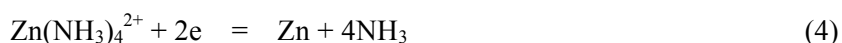
連絡先: 〒606-8501 京都市左京区吉田本町 36-1 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

e-mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp

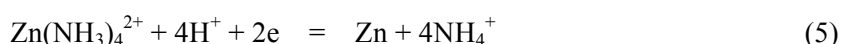
には H^+ イオンが関与しないのに対し、 ZnO_2^{2-} イオンからの亜鉛電析反応



には H^+ イオンが関与する^{*2}。したがって、Nernst 式を考えれば明らかなように、半電池反応(2)の平衡電極電位は pH に依存しないのに対し、半電池反応(3)の平衡電極電位は pH に依存する。また、アンミン錯体 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ からの亜鉛電析に目を向ければ、pH が反応(1)の pK_a より十分大きい領域 ($pH > 10.3$) での反応は



となって H^+ イオンは関与しないのに対し、pH が pK_a より十分小さい領域 ($pH < 8.3$) では反応が



となって配位子のアンモニアが NH_4^+ イオンとして脱離するため、左辺に H^+ イオンが現れるようになる。結果として、半電池反応(4)の平衡電極電位は pH に依存しないが、半電池反応(5)では依存するようになる。

以上のように、水溶液系では pH が平衡電極電位をつかさどる因子となることが多い。したがって、電極電位 E と水素イオン指数 pH を 2 つの座標軸にとり、興味のある元素 (上記の場合は「亜鉛」) についてイオン種や化学種の安定領域を 2 次元平面上に示した図を用意しておけば、水溶液中においてその元素が関わ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。これを実現したのが電位-pH 図 (Potential-pH diagram) である。電位-pH 図はこれを創案した University of Brussels の Marcel Pourbaix にちなんで Pourbaix 図 (Pourbaix diagram) とも呼ばれており、開いた系の熱力学的状態図の一種である。Pourbaix は電位-pH 図を主として腐食防食の問題に適用したが、Charlot は分析化学にこれを応用している¹⁾。また、冒頭に述べたような電析現象を扱う湿式製錬や表面処理、あるいは水系の電池技術においても電位-pH 図が役立つ。我々は現在、Pourbaix による集大成 Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions²⁾ を繙くことでほとんどすべての元素の電位-pH 図にアクセスできる。しかし、ここに所載の電位-pH 図はいずれも、 $Zn-H_2O$ 系や $Cu-H_2O$ 系のような単純なものであり、配位子が系に存在して金属錯体からの電析を論じる場合や、複数の金属イオン種が系に存在してそれらの化合物を電析する場合など、より複雑な系を議論するにはその系に即した電位-pH 図を自分で描くことが必要になる。FactSage (<http://www.factsage.com/>) や HSC Chemistry (<http://www.hsc-chemistry.net/>) のように複雑な系の電位-pH 図を、熱力学データをもとに描画してくれるソフトウェアももちろん開発されている。しかし、描画する際の基本概念を押さえておくことは学問をする上での基本であり、それをせずに漫然とソフトウェアに頼るのは感心しない。本稿では筆者の経験を踏まえ、金属錯体や化合物の安定領域を含んだ電位-pH 図について描画の基本を概説する。なお、金属錯体を含む電位-pH 図については久松と増子^{3,4)} による考え方を踏襲している。増子による解説⁴⁾ は J-Stage に収録されているので必要に応じて参照されたい。

*1 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 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。

*² アルカリ性領域なので式中に H^+ ではなく OH^- イオンを用いた $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$ 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(3)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。

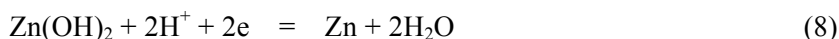
2. 電位-pH 図の基本

本稿では、Pourbaix が著した Zn-H₂O 系や Cu-H₂O 系のような単純な電位-pH 図の描画方法 (計算方法) については、改めて解説しない。ただ、電位-pH 図の見方の基本は少しおさらいしておこう。単純な電位-pH 図の計算方法を復習したい方は、電気化学の教科書や筆者が以前書いたテキスト⁵⁾ をご覧いただきたい。

図1は Zn-H₂O 系の電位-pH 図 (25 °C) である。境界線①は半電池反応(2)の平衡電極電位に相当し、この電位は pH に依存しないため横軸 (pH 軸) に平行な直線となる。これに対し、境界線⑤は半電池反応(3)の平衡電極電位をあらわしており、前述のようにこの電位は pH に依存するため斜めの直線で表現される。また、境界線②は Zn^{2+} イオン、境界線④は ZnO_2^{2-} イオンとそれぞれ $Zn(OH)_2$ の間の沈殿平衡



を表す。この2つは酸化還元をとまなわない酸-塩基平衡反応であるため電位に依存しない。すなわち電位軸に平行な直線となる。図1に描かれた境界線のうち、③以外の境界線は $1, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}$ とラベルされた4本の線から成り立っている。これは、計算するときに設定した溶存化学種 (ここでは Zn^{2+} や ZnO_2^{2-}) の活量を表している。これを「設定活量」と呼ぶ。濃度 1 mol dm^{-3} 程度の Zn^{2+} イオンを含む水溶液からの電析反応を考察したい場合は、設定活量 1 の線を参考にすればよいし、濃度 0.01 mol dm^{-3} 程度の希薄な Zn^{2+} イオンを含む電解液での事象を考えたい場合は設定活量 10^{-2} の線を使えばよい。また、設定活量 10^{-6} の線は腐食現象など、溶液中に当該イオンがほとんど溶存していない状況を相手にする場合に用いられる^{*3}。いずれにしても、溶存化学種の設定活量が小さくなれば、その領域は広がるということは知っておくとよい。なお、境界線③は単一の直線で表現され、他の境界線のような設定活量に応じた複数の線になっていない。これは、この半電池反応



が固相の亜鉛種同士の酸化還元反応を表しているためである。

水溶液系の電位-pH 図には水の安定領域 (水の「電位窓」ともいう)、すなわち水素ガスとの酸化還元平衡

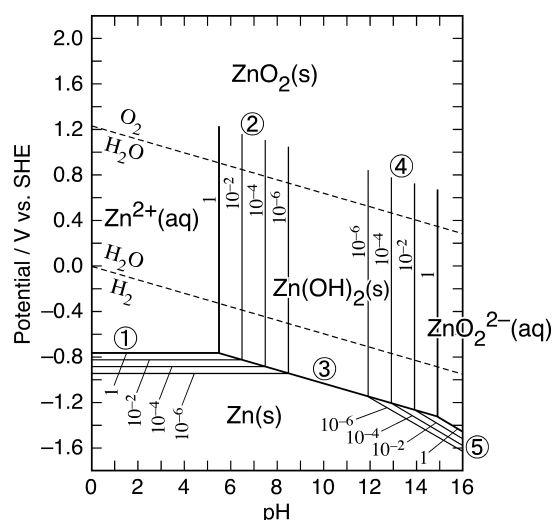
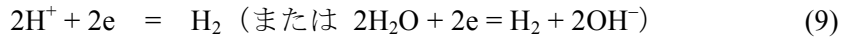
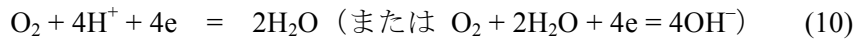


図1 Zn-H₂O 系の電位-pH 図 (温度 25 °C)



および酸素ガスとの酸化還元平衡



に対応する境界線も図示されることが多い。図1にも分圧 $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ に設定した境界線 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ および $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) が点線で描画してある。

硫酸銅水溶液に金属 Zn を浸漬すると、Zn が Zn^{2+} 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半電池反応



が酸化方向 (左向き) に進み、平衡電極電位の高いほうの半電池反応



が還元方向 (右向き) に進むような組み合わせの電気化学反応



が自発的に進行する (すなわち反応(12)のギブズエネルギー変化 ΔG が負である) ことを意味する。図2はこれを考察するために Zn-H₂O 系 ($a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}$) と Cu-H₂O 系 ($a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$) の電位-pH 図を重ねて描き、金属 Zn の酸化反応 (矢印 A) と Cu^{2+} イオンの還元 (矢印 B) を図示したものである。このよう

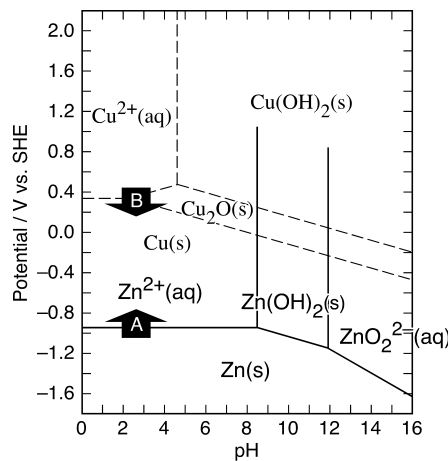


図2 Zn-H₂O 系 (実線) と Cu-H₂O 系 (鎖線) の電位-pH 図の重ね合わせ (温度 25 °C、 $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}$ 、 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$)

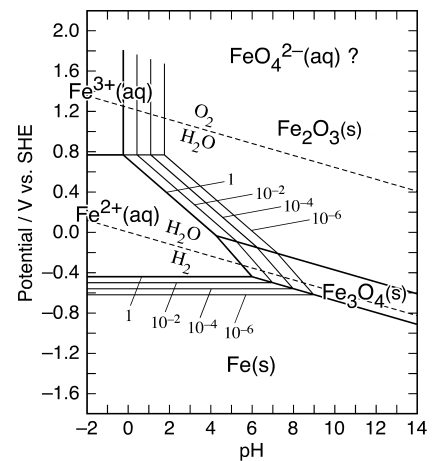
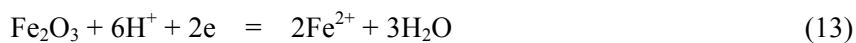


図3 Fe-H₂O 系の電位-pH 図 (温度 25 °C)

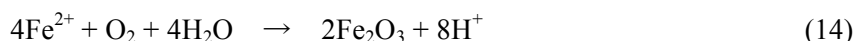
に、「互いに向かい合う矢印」で表現される 2 つの半電池反応の組み合わせは、自発的に進行し得ると覚えておけば便利である。図3は Fe-H₂O 系の電位-pH 図である。排水処理や湿式製錬において、弱酸性水溶液中の Fe^{2+} イオンを、溶液中に空気 (すなわち酸素) を吹き込んで酸化させ、沈殿 Fe_2O_3 (正確にはゲーサイト FeOOH) として除去することがある。ここでも、平衡電極電位の低いほうの半電池反応



の酸化方向 (左向き) に、平衡電極電位の高いほうの半電池反応



の還元方向（右向き）を組み合わせて、自発的な電気化学反応



を起こさせている。図2と同じように電位-pH 図上に当該反応の向きを上下方向の矢印で書けば、それらが向かい合っていることがわかるだろう。

*³ 活量是对数の真数部分に現れるため、「当該イオンがない状況」を表現する場合でも設定活量をゼロにするわけにはいかない。では、「ない」ことを表現するための設定活量はなぜ 10^{-6} なのだろう？ 活量 10^{-5} をおおよそ $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ と考えると Zn^{2+} の場合これは約 0.6 ppm に相当する。この濃度ではまったく「ない」とは主張しにくい。一方、活量 10^{-7} は 0.006 ppm (6 ppb) であり、「ない」にしても少し非現実的な低濃度である。「ない」ことを表現する設定活量 10^{-6} はこれらを踏まえた現実的数字なのである。

3. 配位子を含む電位-pH 図

各種電析プロセスのなかでも、特に電気めっきや無電解めっきでは、金属イオンに対する配位子を浴に添加することが多い。配位子には塩化物イオン Cl^- 、アンモニア NH_3 、シアン化物イオン CN^- のような無機配位子に加え、図4に示すような有機配位子がある。配位子を加えて金属イオンを錯化する理由はいくつかある。酸性水溶液中で水和イオンとして安定な金属イオンも多くの場合、pHが高くなれば水酸化物として沈殿してしまう。これを防ぐ目的で配位子を加えることがある。また、金などの

貴金属めっきでは、当該金属とその水和イオン（たとえば Au^+ や Au^{3+} ）の間の平衡電極電位が高すぎて水中に水和イオンを安定に溶存させることができない。このような場合も配位子を加えて $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ などの錯体にしてやることで Au^+ や Au^{3+} イオンの活量を下げ、水溶液から実用的なめっきができるようにする。配位子を加えて平衡電位を「調節」することは合金めっきでも行われる。卑な金属

と貴な金属を同時に析出させる合金めっきでは、貴な金属のイオンに対して優先的に配位する配位子を使えば、貴な金属が電析する電位が下がって卑な金属のそれに近づき、合金として共析しやすくなる。

いずれにしても、金属錯体からの電析を詳しく考察しようとするれば、金属錯体の存在を考慮して電位-pH 図をカスタマイズする必要がある。筆者が描いた電位-pH 図をいくつか示して

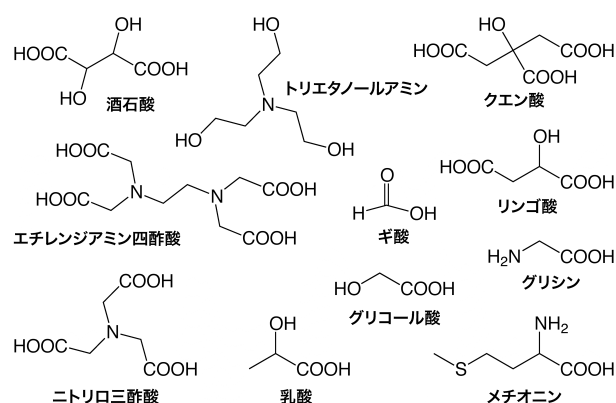


図4 電析プロセスで用いられる種々の有機配位子

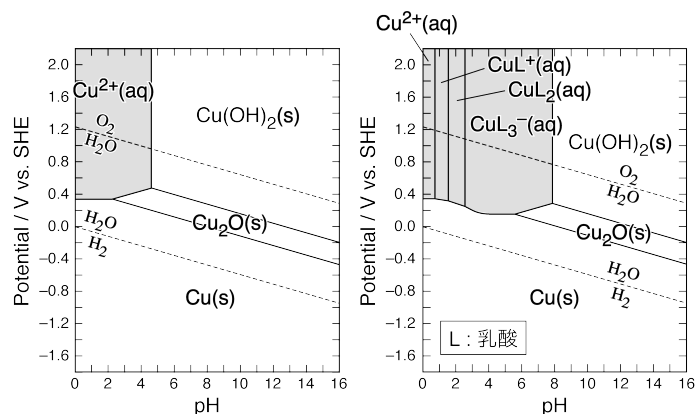


図5 Cu-H₂O系（左）および Cu-乳酸-H₂O系（右）の電位-pH 図（温度 25 °C、 $a_{\text{Cu(II)}} = 1$ 、乳酸濃度 3 mol dm^{-3} ）

おこう。図5はCu-乳酸-H₂O系の電位-pH図で、乳酸錯体を含む浴からのCu₂O半導体の電析⁶⁾を考察するために描いたものである。乳酸を加えることで、Cu(II)種の溶存域を広げることができる。図6aは高濃度(活量 $a_{Cl^-}=5$)の塩化物イオンを含む、新しい銅電解採取の研究⁷⁾のために描いたCu-Cl-H₂O系の図である。塩化物イオン濃度が高くなるとCuCl₄³⁻といった1価の銅を含む錯体の溶存領域が現れる。このような1価の銅錯体からの電析をうまく使えば、電解採取の電気量は2価の銅からの場合に比べて半分ですむ。ここでは、横軸にpHではなくpCl、すなわち塩化物イオン活量 a_{Cl^-} の負の常用対数(-log a_{Cl^-})をとった電位-pCl図(図6b)も描いた(pH=0)。このような図を描けば、塩化物イオン濃度が大きくなる(すなわちpClが小さくなる)とともに1価銅イオンを含む化学種の安定領域が現れることや、pCl = -0.2~0.4ではその1価銅が固体のCuClとして存在するため電解浴には向かないことがわかる。

以上のような錯体を含む電位-pH図の組み立てを、Cd-H₂O系を使って考えてみよう。図7aは配位子を含まないCd-H₂O系の電位-pH図であり、このときは化学種としてCd²⁺、Cd、Cd(OH)₂のみが現れるシンプルな図となる。ここへ配位子としてアンモニアを加えたCd-NH₃-H₂O系の電位-pH図が図7bから図7dである。アンモニアを加えることでCd(NH₃)₄²⁺の安定領域が新たに現れていることがわかる。ここでは図7b、図7c、図7dの順に加えた総アンモニア濃度 $[NH_3]_{total}$ (すなわちアンモニアとアンモニウムイオンの濃度の和 $[NH_3] + [NH_4^+]$)が小さくなっていくよう設定して描いている。また、図7では簡単のために優勢な4配位のアンミン錯体Cd(NH₃)₄²⁺だけ

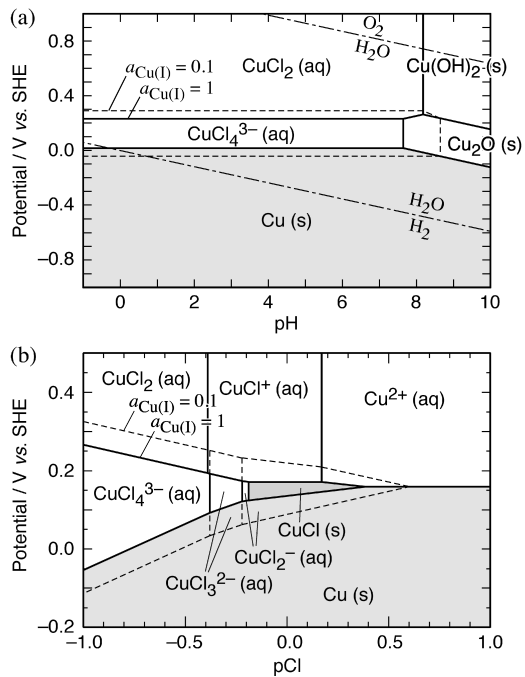


図6 Cu-Cl-H₂O系の(a)電位-pH図(温度25°C、 $a_{Cu(II)}=10^{-6}$ 、 $a_{Cl^-}=5$)および(b)対応する電位-pCl図(pH=0)

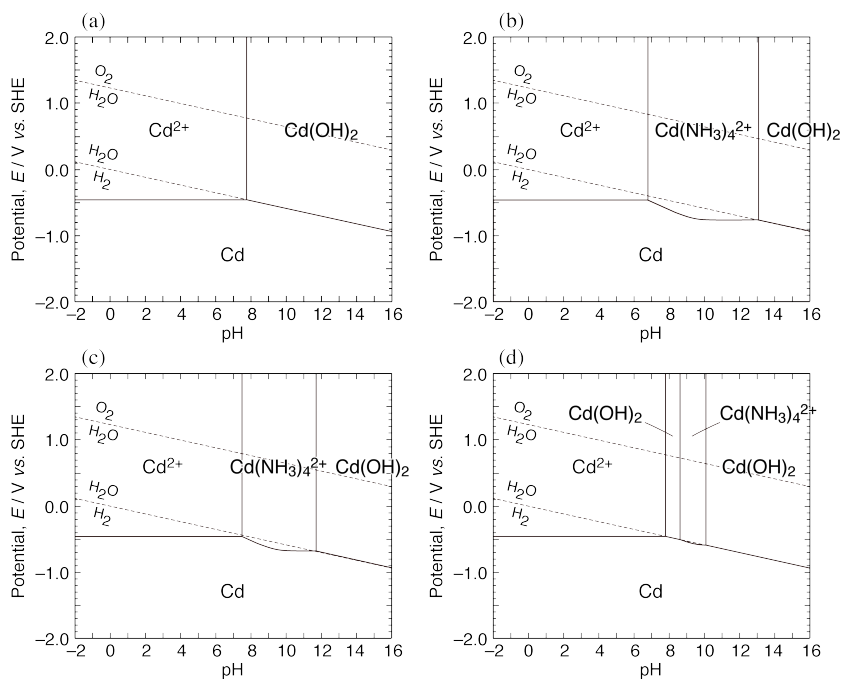


図7 (a) Cd-H₂O系および(b-d) Cd-NH₃-H₂O系の電位-pH図(温度25°C、 $a_{Cd(II)}=10^{-2}$ 、総アンモニア濃度 $[NH_3]_{total}=[NH_3]+[NH_4^+]$ は(b) 5.0 mol dm⁻³、(c) 1.0 mol dm⁻³、(d) 0.5 mol dm⁻³)

とがわかる。ここでは図7b、図7c、図7dの順に加えた総アンモニア濃度 $[NH_3]_{total}$ (すなわちアンモニアとアンモニウムイオンの濃度の和 $[NH_3] + [NH_4^+]$)が小さくなっていくよう設定して描いている。また、図7では簡単のために優勢な4配位のアンミン錯体Cd(NH₃)₄²⁺だけ

け考えている（実際にはこの系では6つの錯体 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ ($x=1\sim6$) が平衡して生成する）。

さらに詳しく見てみよう。Cd-NH₃-H₂O系を考えるということは、電位軸とpH軸に加え、配位子としてはたらくNH₃の活量を第3の軸にとることを意味する。具体的には図6bで行ったのと同様にNH₃の活量 a_{NH_3} の負の常用対数 ($\text{pNH}_3 = -\log a_{\text{NH}_3}$) を定義し、これを第3の軸にとる。こうして描いた3次元の電位-pNH₃-pH 図⁸⁾が図8である。このような3次元の図は、単純な電位-pH図を計算する素養とそれなりの時間があれば描くことができるが、これをそのまま活用するのはいかにも不便である。そこで実際には、この立体をある断面で切った際の切り口を使う。このとき重要になってくるのがpHとpNH₃の関係である。さきに述べたようにアンモニアNH₃は、プロトン化されて配位子として作用しないアンモニウムイオンNH₄⁺との間に酸-塩基平衡



がある。NH₄⁺イオンの活量を $a_{\text{NH}_4^+}$ 、式(1)の酸解離定数を $K_a (= a_{\text{H}^+} a_{\text{NH}_3} / a_{\text{NH}_4^+})$ とすれば、pHとpNH₃の間には

$$\text{pH} + \text{pNH}_3 = \text{p}K_a - \log a_{\text{NH}_4^+} \quad (15)$$

の関係がある。以後、簡単のために活量と濃度が等しいと近似し、さらに系に含まれる総アンモニア濃度 $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$ を一定

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = A \quad (\text{一定}) \quad (16)$$

と考えれば*4、式(15)と式(16)から、

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pNH}_3 &= \text{p}K_a - \log [\text{NH}_3]_{\text{total}} + \log(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}) \\ &= \text{p}K_a - \log A + \log(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}) \end{aligned} \quad (17)$$

の関係が導かれる。この式は複雑そうに見えるものの、pHがpK_aから十分（1pH単位以上）離れている場合は近似を使って

$$\text{pH} + \text{pNH}_3 = \text{p}K_a - \log A \quad (\text{pH} \ll \text{p}K_a) \quad (18-1)$$

$$\text{pNH}_3 = -\log A \quad (\text{pH} \gg \text{p}K_a) \quad (18-2)$$

と簡単になる。さらに、pK_a = 9.3を代入すれば、

$$\text{pH} + \text{pNH}_3 = 9.3 - \log A \quad (\text{pH} < 8.3) \quad (19-1)$$

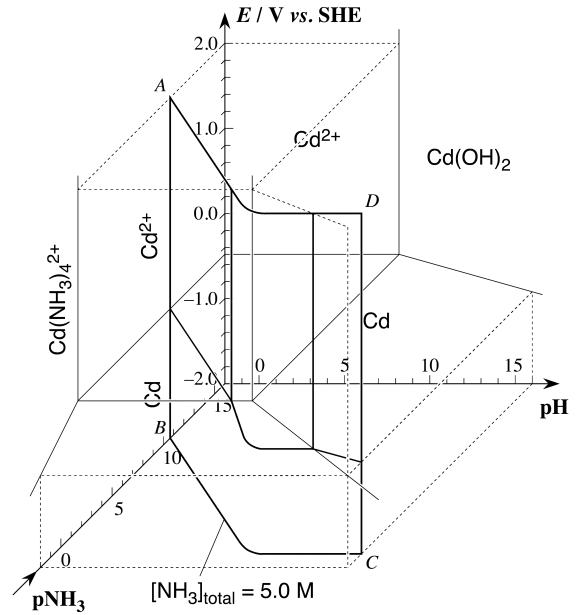
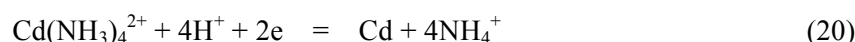


図8 Cd-NH₃-H₂O系の電位-pNH₃-pH図（温度25°C、 $a_{\text{Cd}(\text{II})} = 10^{-2}$ ）太線の曲面ABCDは総アンモニア濃度 $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 5.0 \text{ mol dm}^{-3}$ の断面を表している

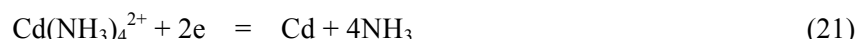
$$\text{pNH}_3 = -\log A \quad (\text{pH} > 10.3) \quad (19-2)$$

が得られる。したがって $\text{p}K_a = 9.3$ のもとでの式(17)は、 $\text{pH} = 8.3 \sim 10.3$ 付近でなめらかに曲がり、その両側 ($\text{pH} < 8.3$ および $\text{pH} > 10.3$) が平面であるような、**図8**に面 $ABCD$ で表す曲面に相当することになる (**図8**では $A = [\text{NH}_3]_{\text{total}} = 5.0 \text{ mol dm}^{-3}$ とした)。結局のところ、式(15)と式(16)の縛りのもとでは、 pH と pNH_3 を独立な2つの変数として扱うことができなくなり、3次元の電位- pNH_3 - pH 図全体を考える意味がなくなる。その曲面 $ABCD$ での切り口だけを考えておけばよいことになる。図をよく見比べるとわかるが、この切り口 $ABCD$ を電位- pH 平面上に投影 (正射影) したものが**図7b**なのである。

図7bを改めて見てみよう。 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と単体 Cd の境界線が $\text{pH} = 9.3$ 付近で曲がっているのは、曲面 $ABCD$ の「曲がり」に対応している。すなわち、 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ から単体 Cd が電析する反応が $\text{pH} = 9.3$ ($= \text{p}K_a$) を境に異なるのである。 pH が $\text{p}K_a$ より 1 pH 単位以上酸性側 ($\text{pH} < 8.3$) では、式(1)は左側に偏っているので、電析反応は



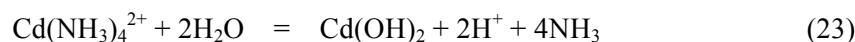
となり、式が H^+ イオンを含むことからこの電位は pH 依存性をもつ。結果としてこの部分の境界線は pH 軸に対して一定の傾きをもつ。一方、 $\text{pH} = \text{p}K_a$ より 1 pH 単位以上塩基性側 ($\text{pH} > 10.3$) では、式(1)が右に偏っているので、電析反応は



となり、その電極電位は pH に依存しない。したがって境界線は水平になる。 $\text{p}K_a$ 近傍の $8.3 < \text{pH} < 10.3$ では、式(20)と式(21)が混在状態にあり、この部分の境界線の厳密な計算は面倒なので、手でなめらかに結んで描いておけばよい。また、**図7b**において $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の安定領域は、 Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の2つの安定領域に挟まれて存在する。 pH が $\text{p}K_a$ に比べてある程度小さくなれば式(1)の平衡が左に十分偏り、配位子として働く NH_3 の活量 a_{NH_3} は著しく下がってもはや $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が安定ではなくなる。それが Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の境界線



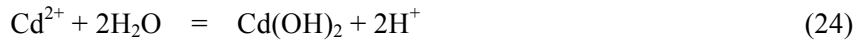
である。また、 pH が大きくなれば水酸化物イオン OH^- の活量が大きくなり、安定な $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 錯体もついには加水分解し $\text{Cd}(\text{OH})_2$ となる。これが $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の境界



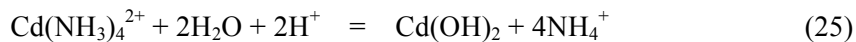
である。以上の考察に基づけば、考えている錯体 (ここでは $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) の安定領域はその配位子の $\text{p}K_a$ をまたいだ pH 域に現れるものと想定できる。実際その通りであり、式(20)~式(23)のような各平衡について境界線を計算すれば、3次元の図 (**図8**) を最初にわざわざ描かなくても配位子の存在を考慮した電位- pH 図を描くことができるのである。

次に**図7b**から**図7d**を見比べよう。**図7b**が $A = [\text{NH}_3]_{\text{total}} = 5.0 \text{ mol dm}^{-3}$ であるのに対し、**図7c**と**図7d**はそれぞれ 1.0 mol dm^{-3} および 0.5 mol dm^{-3} として描画している。 $\text{p}K_a$ ($= 9.3$) を一定とみなせば、式(19-1)と式(19-2)において A が小さくなることは、**図8**の曲面 $ABCD$ が pNH_3 軸の正の向きに平行移動することに相当する。図をよく見て想像すればわかるが、この平行

移動にともなって、 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が安定な空間のうち、曲面 $ABCD$ によって切り取られている部分は徐々に狭くなる。それが図7cと図7dにおいて $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の安定な pH 範囲がだんだんと狭くなることに対応している。すなわち、 A が小さくなるとともに式(22)の境界線は右に、式(23)の境界線は左にそれぞれ移動する。ここで注意せねばならないのは、式(22)の境界線は、配位子を含まない図7aにおける加水分解反応



に相当する境界線より右 (高 pH 側) には行かないことである。 A が小さくなるとともに式(22)の境界線の pH は大きくなるが、それは式(24)の境界線の pH に重なるまでしか大きくなり、その先は Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の各安定領域に挟まれて $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の安定領域が出現する (図7d)。いいかえれば、式(22)と式(24)の境界線の pH を計算してみたとき、前者の pH より後者の pH が大きくなるような条件では Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の各安定領域は隣り合って現れるが、前者の pH より後者の pH が小さくなるような条件では、 Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の各安定領域の間に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の安定領域を考慮して描画せねばならない。考えれば当然だが見過ごされがちである。結果として、配位子濃度が低い場合には、図7dのように錯体の両側に水酸化物 (や酸化物) の領域が現れることがある。このとき、 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と高 pH 側の $\text{Cd}(\text{OH})_2$ との境界は式(23)であるが、低 pH 側の $\text{Cd}(\text{OH})_2$ との境界は



となり、配位子は NH_4^+ として脱離する。図7dよりもさらに A が小さくなるとどうなるだろうか？ 式(23)と式(25)の pH が一致したところで $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 錯体の安定領域は消滅し、単純な $\text{Cd}-\text{H}_2\text{O}$ 系の電位-pH と同一になる。別の表現をすれば、式(23)と式(25)の pH を計算してみると、前者のほうが後者よりも小さくなるような条件では $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の安定領域は存在しないと判断することができる。

図9は $\text{Cu}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図⁹⁾ である。この図においてもアンミン錯体の両側に Cu_2O や $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の安定領域がある。ここでは1価と2価の両方の銅がアンミン錯体を形成し得るため状況は少し複雑だが、考え方は上に述べたのと同じで、 $\text{p}K_a (= 9.3)$ に相当する pH を中心に $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ や $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の領域が現れるものとして計算すればよい。pH が $\text{p}K_a$ より小さければ NH_4^+ 、pH が $\text{p}K_a$ より大きければ NH_3 をアンモニア種として式を書き下すことに注意するだけである。また、ここまでで既にお気づきのように、錯体の安定領域に関わる部分以外の境界線は、配位子を考慮せずに描いた単純な電位-pH 図そのままである。

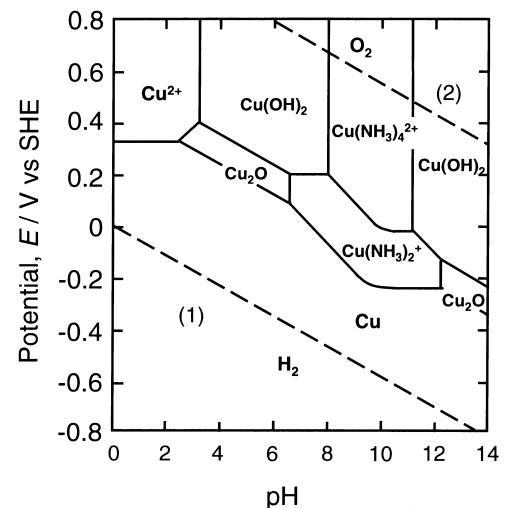


図9 $\text{Cu}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図 (温度 25°C , $a_{\text{Cu}(\text{II})} = a_{\text{Cu}(\text{I})} = 0.5$, $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 7.0 \text{ mol dm}^{-3}$)⁹⁾

*4 我々が実際に取り扱う系では溶液全体に含まれる配位子の量 (配位子の「分析濃度」) が一定である場合が多い。考えている系においてアンモニアは NH_3 や NH_4^+ としてだけではな

くアンミン錯体 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ としても存在するので、厳密な「総アンモニア濃度」には錯体となっている分の濃度も加えねばならない。しかし、配位子は過剰にあるとの考えのもと、 NH_3 と NH_4^+ の和を一定とする近似がよく行われ、ここでもその立場をとる。

4. 化合物を含む電位-pH 図

化合物の安定領域を含む電位-pH 図は、硫化鉱 (CuFeS₂ など) からの金属の酸浸出や酸化浸出を考えるために古くから描かれてきた¹⁰⁾。また、近年は化合物半導体薄膜の電析を考察するためにも使われている。図10は筆者がかつて CdTe 電析研究に際して描いた Cd-Te-H₂O 系ならびにそこに配位子としてアンモニアを加えた Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図である。また、図11は GaAs および InAs の水に対する安定性を考察するため、筆者が最近描いた電位-pH 図である。図11の計算は Montana Tech の Hsin-Hsiung Huang 教授が開発したソフトウェア (STABCAL) を使った。以下では Cd-Te-NH₃-H₂O 系^{8,11)} を例に、化合物を含む電位-pH 図の計算方法を述べる。

Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図を組み立てるには、まず Te-H₂O 系 (図12) と Cd-NH₃-H₂O 系 (図7b) の電位-pH 図を重ね合わせるところからはじめる。図13は、2つの電位-pH 図を重ね合わせた様子 (右上部分) である。そして、互いに重なり合った化学種から CdTe 化合物が生じる反応を考える。例えば、図13の斜線の部分では TeO_3^{2-} イオンと $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの安定領域が重なり合っており、これらから CdTe が生じる反応を書き下す。反応式を書くときは常套にしたがって、酸化体 (ここで

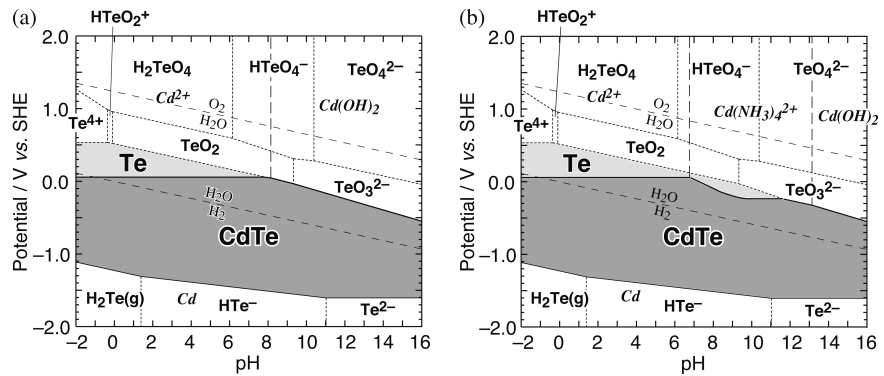


図10 (a) Cd-Te-H₂O 系および (b) Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図 (温度 25 °C、 $a_{\text{Cd}} = 0.01$ 、 $a_{\text{Te}} = 0.01$ 、 $p_{\text{H}_2\text{Te}} = 1 \text{ atm}$ 、 $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 5.0 \text{ mol dm}^{-3}$)

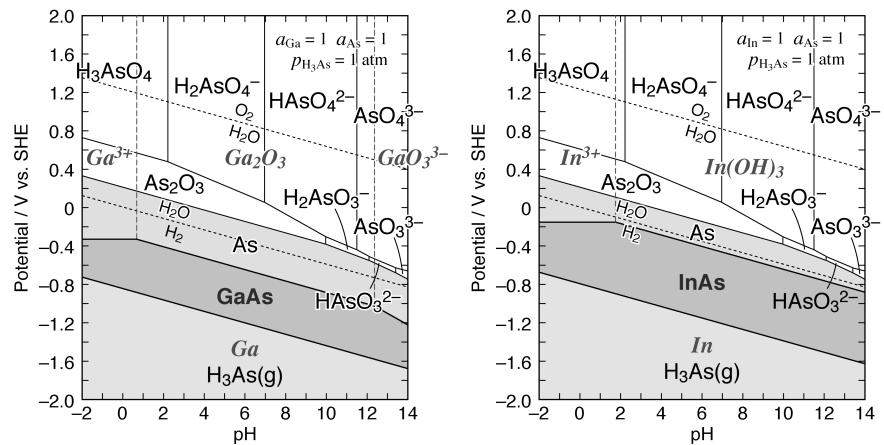


図11 Ga-As-H₂O 系 (左) および In-As-H₂O 系 (右) の電位-pH 図 (温度 25 °C、 $a_{\text{Ga}} = 1$ 、 $a_{\text{In}} = 1$ 、 $a_{\text{As}} = 1$ 、考慮した化合物は GaAs と InAs のみ)

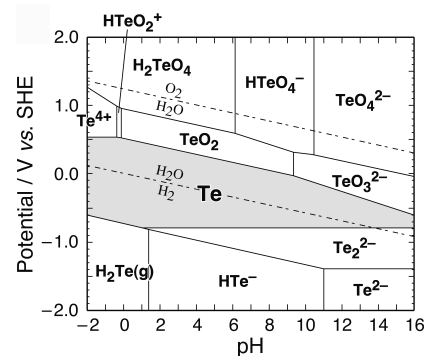
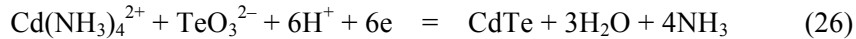


図12 Te-H₂O 系の電位-pH 図 (温度 25 °C、 $a_{\text{Te}} = 0.01$ 、 $p_{\text{H}_2\text{Te}} = 1 \text{ atm}$)

は $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と TeO_3^{2-} を左辺、還元体（ここでは CdTe ）を右辺におき、まず両辺の酸素を H_2O でバランスさせる。ついで水素を H^+ 、最後に電荷を電子 e でバランスさせる。ちなみに、ここでは $\text{pH} > \text{p}K_a (= 9.3)$ なので、配位子は NH_3 として脱離すると考えている。このようにしてできあがった半電池式

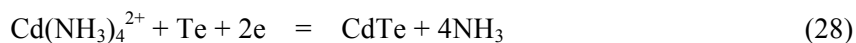


について Nernst 式をたて、溶存化学種の活量に適当な値を設定して電極電位を pH の関数として計算する。これが図13に $E_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{TeO}_3^{2-}/\text{CdTe}}$ と書かれた太線である。図13では、この太線が斜線部分の右下の隅を少しだけ横切っている。反応(26)は還元反応による CdTe 生成であることから、斜線部分のうち太線よりも下にある鈍角三角形をした狭い部分が還元体である CdTe の安定領域ということになる。もし、太線が斜線部分を横切らずその上方（高電位側）にあれば、斜線部分全体が CdTe の安定領域になる。また反対に、下方（低電位側）にあれば斜線部内には CdTe の安定領域はないことになる。 CdTe が酸化反応によって生成する場合、たとえば



では、以上とは上下関係を逆にして考えればよい。こういった操作を重ね合わせた化学種について順次すすめることで CdTe 化合物の安定領域を確定することができる。

できあがった $\text{Cd-Te-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図（図10b）と $\text{Cd-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図（図7b）を見比べてみよう。図10から読み取れる CdTe が還元析出する電位は、図7bから読み取れる単体 Cd の還元析出電位よりも高いことがわかる。すなわち、 CdTe 化合物を形成する Cd 原子は、単体 Cd として析出する Cd 原子よりも高い電位で還元析出することができるのである。例えば、 $\text{pH} = 10.5$ 付近で以下の2つの半電池反応



の電位を比べると式(28)のほうが 0.516 V 高い。式(28)から式(21)を差し引くと



となることからわかるように、この電位差 $\Delta E = 0.516 \text{ V}$ は熱力学的に安定な CdTe 化合物が生成することによる利得といえ、電位差 ΔE と CdTe の生成ギブズエネルギー $\Delta G^\circ = -99.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ の間には $\Delta E = -\Delta G^\circ/nF$ の関係がある。 n は反応電子数（ここでは2）、 F はファラデー定数である。このように、化合物や合金の電析は、それを構成する個々の元素が単体で電析する電位とは異なる電位領域で起こることがよくある。それが熱力学的な要因に基づくものであれば、当該化合物の熱力学データを用い、その化合物の安定領域が図中に示された電位-pH 図を新たに描くことで、その現象を考察することができる。

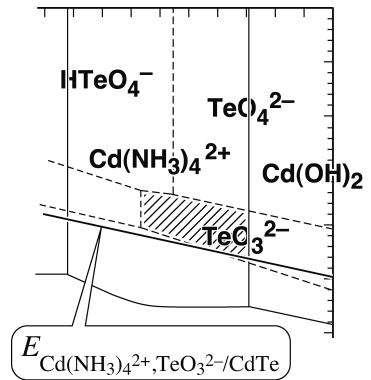


図13 Te-H₂O 系と Cd-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図の重ね合わせ（部分）

筆者はこの他にもエチレンジアミン^{11,12)} やジエチレントリアミン^{11,13)} を配位子とする電位-pH 図や、ZnTe がアンモニアを配位子とする塩基性水溶液から電析できないことを説明する Zn-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図¹⁴⁾ などを描いている。

5. おわりに

本稿では、錯体や化合物の安定領域を図示した電位-pH 図の組み立て方について、筆者自身の研究を例に概説した。電気化学の講義で学んだように、半電池反応



の Nernst 式は

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \quad (31)$$

と表される。Mⁿ⁺ イオンが錯体を形成すれば、その錯体と平衡している Mⁿ⁺ イオンの活量 a_{Mⁿ⁺} は低下する。式(31)から明らかなように、a_{Mⁿ⁺} が小さくなれば電極電位 E_{Mⁿ⁺/M} は下がる（卑に移行する）。原子 M が化合物や合金を形成して電析する場合、その化合物や合金中での原子 M の活量 a_M は下がっている。その結果、電極電位 E_{Mⁿ⁺/M} は上がる（貴に移行する）。また、水溶液では電気化学反応に水素イオンが関与することが多いため、電極電位は pH に依存することがある（注：式(30)の電極電位は pH には依存しない）。単純な熱力学的思考だが、これをきちんと計算し図示しようというのが今回の目的であった。電気化学的現象の多くは物質移動や反応活性化過程をともなうため、必ずしも熱力学的予測どおりに進むとは限らない。しかしながら、熱力学計算は実験のムダを省き、実験結果を整理し、研究の次の方向性を決めるための重要なツールとなる。電位-pH 図を研究でぜひ役立てていただきたい。

参考文献

1. G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治 訳, 定性分析化学 I : 新しい理論と方法, 共立出版, 1958.
2. M. Pourbaix, "Atlas of Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, 1966.
3. 久松敬弘, 増子 昇, 金属, **29**, 385 (1959).
4. 増子 昇, 金属, **27**, 365 (1959).
5. 邑瀬邦明, 電極の化学 - 水溶液系の反応を中心に, 第 36 回電気化学講習会 (ゼロから学ぶ電気化学 - 測定データを解釈するために -), p. 73, 電気化学会関西支部, 2009.
6. T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen, and J. A. Switzer, Chem. Mater., **8**, 2499 (1996); K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C179 (2005).
7. 邑瀬邦明, 玉川宏平, 溝田 尚, 元場和彦, 安部吉史, 栗倉泰弘, 資源と素材, **121**, 103 (2005); 邑瀬邦明, 玉川宏平, 安部吉史, 栗倉泰弘, 資源と素材, **122**, 21 (2006).
8. K. Murase, H. Watanabe, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1798 (1999).

9. K. Koyama, M. Tanaka, and J.-c. Lee, *Mater. Trans.*, **47**, 1788 (2006).
10. E. Peters, *Metall. Trans. B*, **7**, 505 (1976).
11. 邑瀬邦明, 栗倉泰弘, 表面技術, **55**, 903 (2004).
12. K. Murase, T. Honda, M. Yamamoto, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C203 (2001).
13. 邑瀬邦明, 本田 崇, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 表面技術, **53**, 535 (2002).
14. K. Murase, T. Suzuki, Y. Umenaka, T. Hirato, and Y. Awakura, *High Temp. Mater. Process.*, **30**, 451 (2011).