腐食と電極電位

II. イオン電極電位

佐藤教男*

* 放送大学北海道地域学習センター

Corrosion and Electrode Potential

II. Ionic Electrode Potential

Norio Sato*

* Hokkaido Study Center, The University of The Air

The ionic electrode potential is defined by the real potential of potential-determining ion in the electrode. i.e. the real free energy for the ion transfer from the point at the outer potential of aqueous solution to the point inside the electrode. Provided that the electrode has both electronic and ionic energy levels, the ionic and the electronic electrode potentials are in the same scale with different zero levels, and hence either can be applied to ion transfer electrodes. However, only the ionic potential can be applicable to the electrodes that have no electronic energy level in the range of practical interest, such as ionic solid electrodes and electronically nonconductive polymer membrane electrodes. The equilibrium electrode potential of oxide-covered metal electrodes corresponds either to the oxide formation potential of the metal electrode with ion transfer equilibrium at the metal/oxide interface, or to the flat band potential of the oxide electrode with electron transfer equilibrium at the metal/oxide interface. Two-layered oxide film on metal electrodes, consisting of lower and higher valence oxides, involves an irreversible potential difference in the inner layer of lower valence oxide.

Key words : single electrode potential, electronic energy level, ionic energy level, electron transfer electrode, ion transfer electrode, ionic solid electrode, film-covered electrode.

6. イオン電極電位

6.1 イオン単位で定義される単極電位

イオン移転電極系の単極電位は、電極のイオン単位によって定義することができる。いま、金属イオン M^{z+} 移転電極を想定しよう。この電極系における電極内金属イオンの実ポテンシャル $\alpha_{M^{z+}(M/S/V)}$ は、電子の場合と同じく、図 15 に示すように、水溶液中水和金属イオンの実ポテンシャル $\alpha_{M^{z+}(S/V)}$ と水溶液から電極金属への金属イオン導入エネルギー $\alpha_{M^{z+}(M/S)}$ との和で表される。

$$\alpha_{M^{z+}(M/S/V)} = \alpha_{M^{z+}(M/S)} + \alpha_{M^{z+}(S/V)} \quad (22)$$

$$\text{また, } \alpha_{M^{z+}(M/S)} = (\mu_{M^{z+}(M)} + ze\Delta\phi_{M/S} - \mu_{M^{z+}(S)})$$

及び $\alpha_{M^{z+}(S/V)} = \mu_{M^{z+}(S)} + ze\chi_{S/V}$ であるので、電子の場合と同じく、

$$\alpha_{M^{z+}(M/S/V)} = \mu_{M^{z+}(M)} + ze\Delta\phi_{M/S} + ze\chi_{S/V} \quad (23)$$

ここで、 z は金属イオンの価数である。

このイオン電極の単極電位 $E_{M^{z+}}$ は、電極内のイオン単位 (イオンの実ポテンシャル) $\alpha_{M^{z+}(M/S/V)}$ によって、次のように定義する。

$$\begin{aligned} zeE_{M^{z+}} &= \alpha_{M^{z+}(M/S/V)} \\ &= \mu_{M^{z+}(M)} + ze\Delta\phi_{M/S} + ze\chi_{S/V} \end{aligned} \quad (24)$$

このように、イオン単位で定義される単極電位をイオン電極電位と呼ぶことにしよう。一般的に、電極系の電位決定イオンのエネルギー準位によって定義されるイオン電極電位 E_{ion} は、次のように表される。

$$\begin{aligned} zeE_{ion} &= \alpha_{ion(M/S/V)} \\ &= \mu_{ion(M)} + ze\Delta\phi_{M/S} + ze\chi_{S/V} \end{aligned} \quad (25)$$

* 〒060 札幌市北区北 9 西 8 (Kita-9, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

図 15 金属イオン移転電極系とそのイオンエネルギー概念図: $\alpha_{M^{z+}(S/V)}$ = 水溶液中の金属イオンの実ポテンシャル (イオン水和エネルギー), $\alpha_{M^{z+}(M/S)}$ = 水溶液より電極金属への金属イオンの移転エネルギー, $\alpha_{M^{z+}(M/S/V)}$ = 電極内の金属イオンの実ポテンシャル, $E_{M^{z+}}$ = イオン電極電位。

このイオン電極電位の基準は、電極系外部電位 ϕ_s 位置における、標準ガス状態の電位決定イオンである。

式 (25) のイオン電極電位の定義は、電極界面でイオン移転が平衡にあると否とのかかわりなく、成立する。

6.2 イオン電極電位と電子電極電位の関係

図 15 のイオン電極においても、電極自体が電子準位を持つ限り、電子準位で定義される式 (7) の、電子電極電位の概念 (第 3 節) は適用可能である。図 16 は、金属イオン電極系における、金属イオン及び電子のエネルギー概念図である。

図 16 の反応サイクルのエネルギーバランスから分かるように、また式 (7) と (24) から導かれるように、イオン電極電位と電子電極電位との間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} ze(E_{M^{z+}} - E_e) &= \mu_{M^{z+}(M)} + z\mu_{e(M)} = \mu_{M(M)} \\ &= \alpha_{M(M)} = -(H_{\text{subl}} + I_{M^{z+}}) \quad (26) \end{aligned}$$

ここで、 H_{subl} は固体金属昇華の標準自由エンタルピー、 $I_{M^{z+}}$ は金属原子イオン化の標準自由エンタルピーである。なお、金属原子は電荷を持たないので、 $\mu_{M(M)}$ は $\alpha_{M(M)}$ に等しい。式 (26) から分かるように、同じ金属イオン電極系のイオン電極電位と電子電極電位とは、スケールが同じ単位で、基準ゼロ値が違う。

このようなイオン電位と電子電位の関係は、個々のイ

図 16 金属イオン移転電極系におけるイオン及び電子の反応サイクルとそのエネルギー概念図: H_{subl} = 固体金属昇華の標準自由エンタルピー, $I_{M^{z+}}$ = 金属原子イオン化の標準自由エンタルピー, $E_{M^{z+}}$ = イオン電極電位, E_e = 電子電極電位。

オン電極系で異なるが、電極自体がイオン準位と電子準位を持ち、両者の間にエネルギー的な相関関係がある限り、導くことができる。通常、電子電位 E_e と、イオン電位 E_{ion} との間には、式 (26) と類似な、イオン種で決まる直線関係 ($E_{\text{ion}} - E_e = \text{const.}$) が成立する。

すでに述べたように、イオン電極電位の基準ゼロは、電極系外部電極の位置における、標準ガス状態の電位決定イオンのエネルギーレベル ($\mu_{\text{ion}(V)} + ze\phi_s$) である。この基準レベルは、電位決定イオンの種類によって異なるので、すべてのイオンに共通な基準を決めることはできない。このためイオン電極電位は、電子電極電位に比べて一般性が少ないとみられる。しかし、電極が電子準位を持たない電極系、例えば非電子伝導性のイオン結晶固体電極及び高分子膜電極では、電子電極電位は物理的に意味がなく、適用可能な電位概念はイオン電極電位だけである。

6.3 イオン移転電極の平衡電位 (イオン電位)

イオン移転の平衡状態では、電極界面の金属イオン移転エネルギー $\alpha_{M^{z+}(M/S)}$ はゼロになるので、式 (24) から

$$zeE_{M^{z+}}(\text{eq}) = \alpha_{M^{z+}(M/S/V)} = \alpha_{M^{z+}(S/V)}$$

図 17 水素電極系における電子及び水素イオンのエネルギー概念図： $H_2(G)$ = ガス状態の水素分子， $E_{e(HE)}$ = 平衡水素電極の電子電極電位， $E_{M^{z+}(eq)}$ = 平衡水素電極のプロトン電極電位。

$$= \mu_{M^{z+}(S)} + ze\chi_{S/V} \quad (27)$$

すなわち，平衡イオン電極電位は水溶液中の水和金属イオンの実ポテンシャル（イオンの水和エネルギー）に相当する。このイオン移転平衡電極の電子電極電位は，式 (19) で与えられるので，式 (19) と (27) から，

$$ze(E_{M^{z+}(eq)} - E_{e(HE)}) = \mu_{M(M)} = \alpha_{M(M)} \quad (28)$$

この平衡イオン電位と平衡電子電位の関係は，図 16 に示した $E_{M^{z+}}$ と $E_{e(M^{z+})}$ の間の普遍的な関係と同じである。

6.4 水素電極の平衡電位（電子電位とイオン電位）

水素電極は電子移転を伴う酸化還元反応であり，

$$e_{(M)} = e_{(HE, S)}, \quad \alpha_{e(M/S)} = 0 \quad (29b)$$

その平衡電子電極電位 $E_{e(HE)}$ は，式 (15) から分かるように，水溶液中水素酸化還元電子 $e_{(HE, S)}$ ($H^+(S) + e_{(HE, S)} - \frac{1}{2} H_2(G)$) のエネルギーレベル（フェルミ準位）すなわち，実ポテンシャル $\alpha_{e(HE, S)}$ に相当する。

$$-eE_{e(HE)} = \alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(HE, S)}$$

$$= \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{H_2(G)} - \alpha_{H^+(S/V)} \quad (30)$$

式 (30) から分かるように，この電子電極電位 $E_{e(HE)}$ は，次の反応の自由エンタルピーを変化 ΔG_{HE} に相当する。

$$\Delta G_{HE} = -eE_{e(HE)} \quad (31)$$

水素電極はまた，図 17 に示すように，水素分子ガスと水溶液中水和水素イオンとの間での，次のプロトン移転反応が平衡状態にあるイオン移転平衡電極とみることできる。

したがって，プロトン準位で定義されるイオン電極電位の $E_{H^+(HE)}$ を，次のように導くことができる。

$$eE_{H^+(HE)} = \alpha_{H^+(G/S/V)} = \alpha_{H^+(S/V)} \quad (33)$$

ここで， $\alpha_{H^+(G/S/V)}$ は水素分子ガス中のプロトンの実ポテンシャル [$H^+(V) + e_{(V)} \rightarrow \frac{1}{2} H_2(G)$ のエネルギー変化]， $\alpha_{H^+(S/V)}$ は水溶液中水とプロトンの実ポテンシャル [$H^+(V) \rightarrow H^+(S)$ のエネルギー変化] である。すなわち，水素電極のイオン電位は，外部電位 ϕ_s の位置における標準ガス状態のプロトンを基準にした水溶液中水とプロトンのエネルギーレベルを示す。

式 (30) と (33) から，イオン電位と電子電位との間に次の関係が導かれる。

$$e(E_{H^+(HE)} - E_{e(HE)}) = \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{H_2(G)} \quad (34)$$

図 17 には，平衡水素電極の電子電位とイオン電位のエネルギー関係を示す。

標準水素電極の平衡単極電位については，電子電位で 4.5 V¹¹⁾，4.44 V²⁾，及びこれらに近い値が報告されており，プロトン電位で -11.30 V¹²⁾ 及びこれに近い値が導かれる。

7. イオン結晶固体電極

7.1 塩化銀固体電極のイオン電極電位

図 18 は塩化銀固体電極とそのイオンエネルギー概念図である。固体塩化銀では，問題とするエネルギー領域内に電子準位が存在しないので，電子電極電位の概念は適用できず，その単極電位はイオン電位で表す以外に方法がない。

この電極で，カチオン Ag^+ のエネルギー準位で定義されるイオン電位 E_{Ag^+} は，固体 $AgCl$ 中の Ag^+ の実ポテンシャル $\alpha_{Ag^+(AgCl/S/V)}$ に相当し，アニオン Cl^- のエネルギー準位で定義されるイオン電位 E_{Cl^-} は，固体 $AgCl$ 中の Cl^- の実ポテンシャル $\alpha_{Cl^-(AgCl/S/V)}$ に相当

図 18 イオン結晶固体塩化銀電極とそのイオンエネルギー概念図: $E_{Ag^{+}}$ = 銀イオン電位, $E_{Cl^{-}}$ = 塩化物イオン電位。

する。

$$\begin{aligned}
 eE_{Ag^{+}}(AgCl) &= \alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S/V) \\
 &= \alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S) + \alpha_{Ag^{+}}(S/V) \\
 &= \mu_{Ag^{+}}(AgCl) + e\Delta\phi_{AgCl/S} + e\chi_{S/V} \quad (35) \\
 -eE_{Cl^{-}}(AgCl) &= \alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S/V) \\
 &= \alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S) + \alpha_{Cl^{-}}(S/V) \\
 &= \mu_{Cl^{-}}(AgCl) - e\Delta\phi_{AgCl/S} - e\chi_{S/V} \quad (36)
 \end{aligned}$$

ここで, $\alpha_{Ag^{+}}(S/V)$ 及び $\alpha_{Cl^{-}}(S/V)$ はそれぞれ水溶液中の両水和イオンの実ポテンシャル, $\alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S)$ 及び $\alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S)$ はそれぞれ両イオンの水溶液から固体電極 AgCl 中への移転エネルギーである。

固体 AgCl 中のイオンの化学ポテンシャル $\mu_{Ag^{+}}(AgCl)$ 及び $\mu_{Cl^{-}}(AgCl)$ はそれぞれ一定なので, イオン電位はいずれも, 電極界面電位差 $\Delta\phi_{AgCl/S}$ の一次関数で表される。式 (35) 及び (36) から分かるように, カチオン電極電位の上昇に伴って, カチオン Ag^{+} のエネルギーレベル $\alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S/V)$ は上昇し, アニオン電極電位の上昇に伴って, アニオン Cl^{-} のエネルギーレベル $\alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S/V)$ は下降する。

また, 式 (35) 及び (36) から, 次の関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 e(E_{Ag^{+}}(AgCl) - E_{Cl^{-}}(AgCl)) \\
 = \mu_{Ag^{+}}(AgCl) + \mu_{Cl^{-}}(AgCl)
 \end{aligned}$$

$$= \mu_{AgCl} - \alpha_{AgCl} \quad (37)$$

ここで, $\mu_{AgCl} (= \alpha_{AgCl})$ は標準ガス状態の Ag^{+} 及び Cl^{-} を基準にした, 固体 AgCl の化学ポテンシャル (= 実ポテンシャル) であり, 次の反応の標準自由エンタルピー変化で表される。

$$\Delta G_{AgCl} = \mu_{AgCl} = \alpha_{AgCl} \quad (38)$$

これはまた, 固体 AgCl の結晶エネルギー H_{cryst} に相当する。

式 (37) から分かるように, カチオン電位とアニオン電位は, スケールが同じで基準ゼロが異なる関係にある。

$$E_{Ag^{+}} = E_{Cl^{-}} + (\mu_{AgCl}/e) \quad (39)$$

したがって, このイオン電極の単極電位を表すのに, いずれのイオン電位を用いてもよい。

いま, 銀イオン電位を採用すると, 式 (35), (36) 及び (37) から, 次式を得る。

$$\begin{aligned}
 eE_{Ag^{+}} &= \alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S/V) \\
 &= -\alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S/V) + \alpha_{AgCl} \quad (40)
 \end{aligned}$$

すなわち, 銀イオン電位は銀イオンのエネルギーレベルで表されると同時に, 塩化物イオンのエネルギーレベルでも表される。

7.2 イオン移転平衡塩化銀固体電極

固体 AgCl 電極界面で, Ag^{+} 移転反応が平衡状態にあるイオン結晶電極を想定しよう。 Ag^{+} 移転平衡で移転エネルギー $\alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S)$ はゼロになるので, 式 (35) から平衡イオン電位 $E_{Ag^{+}}(AgCl, eq)$ は, 次式で表される。

$$\begin{aligned}
 eE_{Ag^{+}}(AgCl, eq) &= \alpha_{Ag^{+}}(AgCl/S/V) = \alpha_{Ag^{+}}(S/V) \\
 &= \alpha^0_{Ag^{+}}(S/V) + kT \ln a_{Ag^{+}}(S) \quad (41)
 \end{aligned}$$

ここで, $\alpha^0_{Ag^{+}}(S/V)$ は単位活量の水和 Ag^{+} の実ポテンシャル, $a_{Ag^{+}}(S)$ は水溶液中の水和 Ag^{+} の活量である。すなわち, 平衡イオン電位 $E_{Ag^{+}}(AgCl, eq)$ は, 図 19 に示すように, 水と Ag^{+} 活量の対数とともに直線的に上昇する。

次いで, 固体 AgCl 電極界面で, Cl^{-} 移転反応が平衡状態である場合を想定しよう。 Cl^{-} 移転平衡で移転エネルギー $\alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S)$ はゼロになるので, 式 (36) から平衡イオン電位 $E_{Cl^{-}}(AgCl, eq)$ は, 次式で表される。

$$\begin{aligned}
 -eE_{Cl^{-}}(AgCl, eq) &= \alpha_{Cl^{-}}(AgCl/S/V) = \alpha_{Cl^{-}}(S/V) \\
 &= \alpha^0_{Cl^{-}}(S/V) + kT \ln a_{Cl^{-}}(S) \quad (42)
 \end{aligned}$$

ここで, $\alpha^0_{Cl^{-}}(S/V)$ は単位活量の水和 Cl^{-} の実ポテンシャル, $a_{Cl^{-}}(S)$ は水溶液中の水和 Cl^{-} の活量である。すなわち, 平衡イオン電位 $E_{Cl^{-}}(AgCl, eq)$ は, 図 19 に示すように, 水と Cl^{-} 活量の対数とともに直線的に下降する。なお, Fig.19 には電位目盛りを一致させるために, 式 (39) に従って, 塩化物イオン電位を銀イオン電位目盛りで表している [$E_{Ag^{+}}(AgCl, eq) = E_{Cl^{-}}(AgCl, eq)$]

図 19 イオン結晶固体塩化銀電極の平衡状態におけるイオン電極電位と水溶液中イオン活量との関係： $a_{Ag^+(s)}$ = 水和銀イオンの活量， $a_{Cl^-(s)}$ = 水和塩化物イオンの活量， $E_{Ag^+(eq)}''$ = 平衡状態の銀イオンの電位， $E_{Cl^-(eq)}''$ = 平衡状態の塩化物イオン電位， K_{AgCl} = 塩化銀の溶解度積， $*E_{Ag^+}$ = 等活量条件下でのイオン電極電位。

$+(\mu_{AgCl}/e)]$ 。固体 $AgCl$ 電極界面で， Ag^+ 移転反応と Cl^- 移転反応とが共に平衡状態にあるためには，水溶液中の水和 Ag^+ 活量と水和 Cl^- 活量の積が $AgCl$ の溶解度積 $K_{AgCl}(=a_{Ag^+(s)} \cdot a_{Cl^-(s)})$ に相当する一定値をとることが必要である。この両イオン平衡状態は，両イオン電位-イオン活量曲線における一定電位の平衡水和 Ag^+ 活量 $a_{Ag^+(s)}$ と平衡水和 Cl^- 活量 $a_{Cl^-(s)}$ とで表される。なお，両イオン電位-イオン活量曲線の交点は，水溶液中の両水和イオン活量が等しい場合 ($a_{Ag^+(s)} = a_{Cl^-(s)} = \sqrt{K_{AgCl}}$) の，電極電位 E_{AgCl}^0 を示す。

この等活量電極電位 E_{AgCl}^0 よりも高電位側では， $a_{Ag^+(s)} > a_{Cl^-(s)}$ となり， Ag^+ が電位決定に優先的に関与する。これに対して，等活量電極電位 E_{AgCl}^0 よりも低電位側では， $a_{Cl^-(s)} > a_{Ag^+(s)}$ となり，電位決定に優先的に関与するイオンは Cl^- である。

8. イオン結晶皮膜被覆の金属電極

8.1 塩化銀皮膜被覆銀電極のイオン電位

イオン結晶固体皮膜で被覆された金属電極の例として，図 20 に示すような，銀塩化銀電極を想定しよう。この電極系では， $AgCl$ 皮膜は非電子伝導体なので，銀/塩化銀界面及び塩化銀/水溶液界面のいずれにおいても，電子移転は起こらず，イオン移転のみのイオン電極系である。

すでに述べたように， $AgCl$ 皮膜の銀イオン電位は，

図 20 塩化銀被覆銀電極におけるイオン及び電子のエネルギー概念図： E_{Ag^+}'' = 皮膜被覆電極の銀イオン電位， E_s = 皮膜被覆電極の電子電極電位。

式 (40) で表される。電極の金属銀相内には，塩化物イオン準位が存在しないので，塩化物イオン電位は適用できないが，銀イオン電位は次式のように導かれる。

$$\begin{aligned} eE_{Ag^+(Ag)}'' &= \alpha_{Ag^+(Ag/AgCl/S/V)} \\ &= \alpha_{Ag^+(Ag/AgCl)} + \alpha_{Ag^+(AgCl/S/V)} \\ &= \alpha_{Ag^+(Ag/AgCl)} - \alpha_{Cl^-(AgCl/S/V)} + \mu_{AgCl} \end{aligned} \quad (43)$$

ここで， $\alpha_{Ag^+(Ag/AgCl)}$ は $AgCl$ 皮膜相から， Ag 金属相への Ag^+ 移転エネルギーである。

さて， Ag 金属相/ $AgCl$ 皮膜相の境界で， Ag^+ 移転反応が平衡状態にある場合には，式 (43) の Ag^+ 移転エネルギー $\alpha_{Ag^+(Ag/AgCl)}$ がゼロになるので，この銀塩化銀電極のイオン電位 $E_{Ag^+(Ag)}''$ は， $AgCl$ 皮膜相内のイオン準位に相当するイオン電位 $E_{Ag^+(AgCl)}''$ ，すなわち式 (40) の固体塩化銀電極のイオン電位を示すことになる。

さらに， $AgCl$ 皮膜相/水溶液相の境界で， Ag^+ 移転及び Cl^- 移転は平衡状態にある場合には，銀塩化銀電極のイオン電位は結局，水溶液中の水和銀イオン及び水和塩化物イオンのエネルギーレベルすなわち，実ポテンシャル $\alpha_{Ag^+(S/V)}$ 及び $(-\alpha_{Cl^-(S/V)} + \mu_{AgCl})$ に相当する平衡イオン電位 $E_{Ag^+(eq)}''$ を示す。

$$eE_{Ag^+(eq)}'' = \alpha_{Ag^+(S/V)} = -\alpha_{Cl^-(S/V)} + \mu_{AgCl} \quad (44)$$

8.2 銀-塩化銀電極の電子電位

銀-塩化銀電極の銀金属相は電子準位を持つので，イ

図 21 塩化銀被覆銀電極のイオン移転平衡状態におけるイオン電位及び電子電位のエネルギー概念図： $e_{(Ag/AgCl/Cl^-/S)}$ = 銀-塩化銀イオン移転平衡に対応する架空酸化還元電子。

オン電位のみならず，電子電位の概念も適用できる。この電極の電子電極電位 $E_{e(Ag)}$ は，図 7 及び式 (10) から，次のように表される。

$$\begin{aligned} -eE_{e(Ag)} &= \alpha_{e(Ag/AgCl/S/V)} \\ &= \mu_{e(Ag)} - e\Delta\phi_{Ag/AgCl} - e\Delta\phi_{AgCl/S} - e\chi_{S/V} \end{aligned} \quad (45)$$

式 (43) と (45) から，

$$\begin{aligned} e(E_{Ag^+(Ag)} - E_{e(Ag)}) &= \alpha_{Ag^+(Ag/AgCl/S/V)} + \alpha_{e(Ag/AgCl/S/V)} \\ &= \alpha_{Ag(Ag)} = \mu_{Ag(Ag)} \end{aligned} \quad (46)$$

すでに述べたように， $\mu_{Ag(Ag)}$ ($=\alpha_{Ag(Ag)}$) は金属銀の昇華及び銀原子のイオン化の標準自由エンタルピー変化の和に相当する。

さて， $Ag/AgCl$ 境界で Ag^+ 移転平衡， $AgCl/S$ 境界で Cl^- 移転平衡が成立している平衡電極系では，各境界電位差 $\Delta\phi$ はそれぞれのイオン移転平衡で決まり，結局次式が得られる。

$$\begin{aligned} -eE_{e(Ag, eq)} &= \alpha_{e(Ag/AgCl/S/V)} \\ &= \mu_{Ag(Ag)} - \mu_{AgCl(AgCl)} + \mu_{Cl^-(S)} - e\chi_{S/V} \\ &= \alpha_{Ag(Ag)} - \alpha_{AgCl(AgCl)} + \alpha_{Cl^-(S/V)} \\ &= \alpha_{Ag(Ag)} - \alpha_{AgCl(AgCl)} + \alpha_{Cl^-(S/V)} \\ &\quad + kT \ln a_{Cl^-(S)} \end{aligned} \quad (47)$$

この平衡電極の電子電位は，次の反応の自由エンタルピー変化 ΔG_{AgCl} に相当する。

図 22 酸化物皮膜被覆金属電極系：酸化皮膜/水溶液界面 = 酸素イオン移転平衡，金属/酸化物皮膜界面 = 金属イオン移転平衡（酸化物皮膜生成電位）あるいは電子平衡（酸化物フラットバンド電位）。

ここで， $e_{(V)}$ は電極系外部電位 ϕ_s の位置における標準ガス状態の電子であり，電子電位の基準レベルである。

なお，銀-塩化銀電極の全反応は次式で表される。

平衡状態における銀金属相内電子 $e_{(Ag)}$ のエネルギーレベルは，銀-塩化銀イオン電極反応の架空フェルミ準位 $E_F(ION, Ag/AgCl)$ である。このイオン電極の電子電位は結局，標準ガス状態の電子 $e_{(V)}$ のエネルギー準位と反応の架空フェルミ準位との差に相当することになる。

この平衡電極の電子電位 $E_{e(Ag, eq)}$ はまた，テキストにみられる銀電極での塩化銀生成電位でもある。

図 21 は，銀-塩化銀平衡電極系における，電子及びイオンのエネルギー概念図を示す。

9. 半導体皮膜被覆の金属電極

9.1 酸化物皮膜被覆金属電極

図 22 に示すような，半導体性の金属酸化物 MO 皮膜で被覆された，金属 M 電極を想定しよう。半導体金属酸化物皮膜が対象になるエネルギー域に電子準位を持つ場合，後述するように，電極界面で電子移転が進行する可能性がある。

もし，界面での電子移転がないならば，銀-塩化銀電極と同様に，その平衡電極のイオン電位 $E_{M^{2+}(M, eq)}$ 及び電子電位 $E_{e(M, eq)}$ はそれぞれ，

$$\begin{aligned} 2eE_{M^{2+}(M, eq)} &= \alpha_{M^{2+}(M/MO/S/V)} \\ &= \alpha_{MO} - \alpha_{O^{2-}(S/V)} \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} -2eE_{e(M, eq)} &= 2\alpha_{e(M/MO/S/V)} \\ &= \alpha_{M(M)} - \alpha_{MO(MO)} + \alpha_{O^{2-}(S/V)} \end{aligned} \quad (51)$$

表1 金属酸化物のバンドギャップ ε_g , フラットバンド電位 E_{fb} 及び酸化物生成平衡電位 $E_{M/MO}^{16)}$:
HE=同一水溶液中水素電極照合の電極電位。

metal	anodic oxide	$\varepsilon_g / \text{eV}$	E_{fb} / V (HE)	$E_{M/MO} / \text{V}$ (HE)
Ti	TiO ₂	3.6	0	Ti/TiO ₂ - 0.86
Zr	ZrO ₂	5.0	- 0.82	Zr/ZrO ₂ - 1.43
Sn	SnO ₂	2.55	0.5	Sn/SnO ₂ - 0.11
Nb	Nb ₂ O ₅	3.4	- 0.08	Nb/Nb ₂ O ₅ - 0.65
Pt	PtO	1.3	0.9	Pt/PtO 0.98
Au	Au ₂ O ₃		1.3	Au/Au ₂ O ₃ 1.36

ここで、 $\alpha_{O^{2-}(S/V)} (= \alpha_{H_2O(S)} - 2\alpha_{H^+(S/V)})$ は水溶液中の水和酸素イオン $O^{2-}_{(S)}$ ($= H_2O_{(S)} - 2H^+_{(S)}$) の実ポテンシャルであり、水溶液の pH に依存する。式 (50) 及び (51) から、電子電位とイオン電位の間に、式 (26) と同様な、次の関係が導かれる。

$$2e(E_{M^{2+}(M,eq)} - E_{e(M,eq)}) = a_{M(M)} \tag{52}$$

また、式 (50) の電子電位 $E_{e(M,eq)}$ は、次の反応の自由エンタルピー変化 $\Delta G_{M/MO}$ に対応する。

この電位はまた、次の酸化物皮膜生成の平衡電位でもある。

9.2 皮膜生成電位と皮膜フラットバンド電位

前節で述べたように、M/MO 界面で金属イオン移転が平衡、MO/水溶液界面で酸素イオン移転が平衡にある場合、電子電極電位は、金属表面での酸化物皮膜生成反応 (53) の平衡電位 $E_{e(M,eq)}$ を示す。この電極系で、M/MO 界面の金属イオン移転が進行せず、金属とその酸化物とが単に電氣的に接触している場合について、検討しよう。

酸化物皮膜が半導体であると、電極金属と半導体皮膜との間で電子平衡状態 (両者のフェルミ準位が同レベル) になり、電極金属の電子電位と皮膜の電子電位とは等しくなる。すなわち、電位は皮膜自体の電子電極電位であり、皮膜に接触する金属種に依存しない一定値をとる。この場合、電極電位は皮膜/水溶液の酸素イオン移転反応の平衡条件で決まる、皮膜自体の電位である。こ

の場合、皮膜/水溶液界面側の皮膜内空間電荷層電位差がゼロならば、この電極の電子電極電位は皮膜のフラットバンド電位 $E_{e(MO,fb)}$ に相当する。

$E_{e(M,eq)}$ と $E_{e(MO,fb)}$ との違いは、金属/皮膜界面の電子平衡電位差とイオン移転の平衡電位差 $\Delta\phi_{M/MO}$ の違いに原因がある。両者の差は、次式で表される。

$$E_{e(M,eq)} - E_{e(MO,fb)} = -(\Delta\mu_{M^{2+}(M/MO)}/e) - \Delta\mu_{e(MO)} \tag{55}$$

酸化物生成の平衡電位 $E_{e(M,eq)}$ は熱力学的な固有値を示すに対して、フラットバンド電位 $E_{e(MO,fb)}$ はそれぞれの酸化物に固有な値ではなく、酸化物中の結晶欠陥や不純物によって異なる (同じ酸化物でも n 型と p 型とでフラットバンド電位が違う)。したがって、両者 ($E_{e(M,eq)}$ と $E_{e(MO,fb)}$) は必ずしも、一致するとは限らない。表 1¹⁶⁾ には、アノード酸化により生成された幾つかの酸化物皮膜被覆金属電極について、 $E_{e(M,eq)}$ と $E_{e(MO,fb)}$ の実測結果を示す。バンドギャップの大きな絶縁性酸化物では両者は異なるが、バンドギャップの小さな半導体性酸化物では両者の一致がみられるようである。

10. 電子・イオン移転の皮膜被覆金属電極

10.1 单相固溶体皮膜の酸化還元反応

代表的例として、図 23 に示す二酸化マンガン電極を取り上げよう。この場合、金属/MnO₂ 界面には電子移転が起こるだけであるので、電極金属は何であってよい (ここでは白金 Pt)。平衡状態における反応は、白金/酸化物皮膜界面では電子移転、

図 23 二酸化マンガ電極系（単相皮膜電極）：二酸化マンガ/水溶液界面＝プロトン移転平衡，金属/二酸化マンガ界面＝酸化還元電子移転平衡。

図 24 二酸化マンガ電極系及び銀-酸化銀電極系の酸化物還元に伴う電極電位の変化^{14), 15)}。

$$e_{(Pt)} = e_{(Mn^{4+}/Mn^{3+}, F)} - Mn^{3+}_{(F)} - Mn^{4+}_{(F)} \quad (56)$$

酸化物皮膜/水溶液界面ではイオン（プロトン）移転である。

ここで、下付き F は酸化物皮膜相、 $e_{(Mn^{4+}/Mn^{3+}, F)}$ は酸化物相内の酸化還元系電子を表す。

図 25 銀-酸化銀電極系（2 相皮膜電極）：酸化銀（II）/水溶液界面＝酸素イオン移転平衡，酸化銀（I）/酸化銀（II）界面＝酸化還元電子移転平衡（電子移転電極）あるいは酸素イオン移転平衡，銀/酸化銀（I）界面＝電子平衡あるいは銀イオン移転平衡（イオン移転電極）， ΔE_{ir} ＝イオン移転に伴う電子移転が共存する電極系での酸化物皮膜内層（ Ag_2O ）に現れる不可逆電位差。

全反応は、二酸化マンガンの還元反応である。

この平衡電極系の電子電極電位 $E_{e(REDox, eq)}$ は皮膜中の酸化還元系電子の実ポテンシャル $\alpha_{e(Mn^{4+}/Mn^{3+}, F)}$ に相当し、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_{e(REDox, eq)} &= (\alpha_{e(Mn^{4+}/Mn^{3+}, F)} / e) \\ &= E^0 + (kT/e) \ln \{ \alpha_{H^+_{(S)}} \alpha_{MnO_2(F)} / \alpha_{MnOOH(F)} \} \end{aligned} \quad (59)$$

したがって、平衡電極電位は、水溶液の水素イオン活量 $a_{H^+_{(S)}}$ に依存するのみならず、マンガ酸化物相内の Mn^{4+} と Mn^{3+} との活量比すなわち、 MnO_2 と $MnOOH$ との活量比によって変化する。図 24 には、二酸化マンガ電極で測定された、還元割合と電極電位との関係の概念図を示す¹⁴⁾。式 (59) のように、還元割合の増加に伴って、平衡電極電位は降下することが分かる。なお、 MnO_2 が完全に消失すると、さらに $MnOOH$ から $Mn(OH)_2$ への還元が進行するが、この還元は次節で述べる 2 相皮膜電極系に属する。

10.2 2 相皮膜の酸化還元反応

図 25 に示すような、酸化物皮膜が還元によって 2 相皮膜になる、銀-酸化銀電極について検討しよう。この

場合, Ag_2O の還元で生成する Ag_2O は AgO と固溶せず, 図 25 に示すように, Ag 相と AgO 相との間に単独の Ag_2O 相をつくる。

AgO の還元的全反応は, 次式で表される。

この電極系の各相境界での反応は, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 境界では

$$\text{e}_{(\text{Ag})} = \text{e}_{(\text{Ag}_2\text{O}, \text{F})} \quad (61)$$

$\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 境界では,

$$\begin{aligned} \text{e}_{(\text{Ag}_2\text{O}, \text{F})} &= \text{e}_{(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+, \text{F})} \\ &= \text{Ag}^{2+}_{(\text{AgO}, \text{F})} - \text{Ag}^+_{(\text{Ag}_2\text{O}, \text{F})} \end{aligned} \quad (62)$$

さらに, $\text{AgO}/\text{水溶液境界}$ では,

この平衡電極の電子電位 $E_{\text{e}(\text{REDOX}, \text{eq})}$ は, AgO 相内の酸化還元系電子の実ポテンシャル $\alpha_{\text{e}(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+, \text{F})}$ に相当する。

$$\begin{aligned} -eE_{\text{e}(\text{REDOX}, \text{eq})} &= \alpha_{\text{e}(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+, \text{F})} \\ &= -eE_{\text{e}}^0 + kT \ln a_{\text{H}^+_{(\text{S})}} \end{aligned} \quad (64)$$

この平衡電位は, 皮膜の Ag_2O 相と AgO 相との量的な割合の如何にかかわらず一定であり, したがっていずれかの相が消失するまで一定値を保持する。図 24 には, 銀-酸化銀電極で測定された, AgO の還元割合と電極電位との関係の概念図を示す¹⁵⁾。式 (64) のように, 還元割合の増加に伴って, 平衡電極電位は一定値を保持することが分かる。なお, Ag_2O から Ag への還元においても, Ag_2O が消失するまで, 平衡電極電位は一定値を示す。また, 酸化マンガン電極系での MnOOH から $\text{Mn}(\text{OH})_2$ への還元も, 2 相皮膜電極であり, MnOOH 相が完全に消失するまで, 平衡電極電位は一定値を保つ。

次いで, 図 25 に示すように, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 境界で Ag^+ の移転, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 境界で O^{2-} の移転 (この境界での電子移転なしとする), $\text{AgO}/\text{水溶液境界}$ で O^{2-} の移転がそれぞれ起こり, 全反応が次式で表されるイオン電極系を想定しよう。

イオン O^{2-} の移転平衡から, 水溶液相中, AgO 相中, 及び Ag_2O 相中の O^{2-} の実ポテンシャルはすべて等しくなるので, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 境界での皮膜酸化還元系電子の移転反応が進行しない状態を想定すると, この電極系の反応 (65) の平衡電位に対して, AgO 相の存在は見掛け上関与しない。この電極のイオン電極電位 $E_{\text{Ag}^{+*}(\text{eq})}$ は, Ag_2O 相中のイオン Ag^+ の実ポテンシャル $\alpha_{\text{Ag}^+_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}/\text{S}/\text{V})}}$ に相当し,

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^{+*}(\text{eq})} &= (\alpha_{\text{Ag}^+_{(\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}/\text{S}/\text{V})}}/e) \\ &= E^0_{\text{Ag}^{+*}} + (kT/e) \ln a_{\text{H}^+_{(\text{S})}} \end{aligned} \quad (66)$$

また電子電極電位 $E_{\text{e}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}, \text{eq})}$ は,

$$E_{\text{e}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}, \text{eq})} = E_{\text{Ag}^{+*}(\text{eq})} - \alpha_{\text{Ag}(\text{Ag})}$$

$$= E_{\text{e}}^0_{(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}, \text{eq})} + (kT/e) \ln a_{\text{H}^+_{(\text{S})}} \quad (67)$$

実際の酸化物被覆金属電極ではしばしば, 式 (60) の皮膜酸化還元系電子移転反応と, 式 (65) の皮膜生成イオン移転反応とが, 同一電極系で共存する。このような場合, 一般にイオン移転反応よりも電子移転反応の方が交換反応速度が速いので, 電極電位は通常, 2 相皮膜の酸化還元反応によって優先的に決められる値 $E_{\text{e}(\text{REDOX}, \text{eq})}$ をとる。これに対して, 各相境界におけるイオン移転すなわち, 平衡電位 $E_{\text{e}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}, \text{eq})}$ の反応 (65) も平衡状態にあるならば, 電極系は両平衡電位の差に相当する不可逆的電位差 ΔE_{ir} を内蔵することになる。図 25 に示すように, この不可逆的電位差 ΔE_{ir} は, 皮膜の内層である Ag_2O 相内に生ずるもので, Ag_2O か AgO のいずれかの相が消失しない限り存在しつづける。

この不可逆的電位差 ΔE_{ir} はまた, 次の反応の親和力である。

したがって, この電極を自然浸漬状態に保持すると, 皮膜外層 AgO が減少し, 内層 Ag_2O が増加して, 最終的には Ag_2O 単層となり, 電極電位はイオン反応 (65) の平衡電位 $E_{\text{e}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}, \text{eq})}$ を示すことになる。

まとめ II

5) イオン移転電極系に適用されるイオン電極電位は, 電極イオンの実ポテンシャル (電極系外部電位の位置における標準状態のイオンガスを基準にした電極内イオンのエネルギーレベル) によって表される。

6) 電子伝導性の金属及び半導体電極では, 電極の電子準位とイオン準位との間に何らかの関係が成立する。このような場合, イオン電位と電子電位とは, 目盛りが同一で, 基準ゼロが異なる関係にある。したがって, 電子伝導性電極では, イオン移転電極であっても電子電極電位の概念を適用できる。しかし, 非電子伝導性のイオン結晶固体電極及び高分子膜電極のように, 電極自体が対象とするエネルギー域内に電子準位を持たないイオン電極系においては, 電子電位概念は適用できず, 適用可能な電位概念はイオン電極電位のみである。

7) イオン移転反応平衡電極系のイオン電位は, 水溶液中の電位決定イオンのエネルギーレベル (正確には実ポテンシャル) に相当する。

8) 水素電極反応は, 電極電子と水溶液中水素イオン酸化還元系電子との間の電子移転であると同時に, ガス相水素分子中のプロトンと水溶液中プロトンとの間のイオン移転でもある。平衡水素電極のイオン電位と電子電位との差は, ガス状のプロトンと電子から水素分子を生成するエネルギーに等しい。

9) イオン結晶固体電極では, イオン電位の概念の

みが適用可能である。この電極系では、カチオン電位とアニオン電位とが定義でき、両電位は目盛りが同じで基準ゼロが異なる。

10) イオン結晶固体皮膜で被覆された金属電極の平衡電位は、金属/皮膜界面でイオン移転平衡成立の場合は皮膜生成電位、電子平衡成立の場合は皮膜のフラットバンド電位を示す。

11) 酸化物皮膜被覆金属電極で、皮膜の酸化還元(酸化物の酸化度変化)が進行すると、皮膜/水溶液界面ではイオン移転、金属/皮膜界面では電子移転が起こる。これは電子・イオン移転結合電極系である。

12) 酸化度の異なる2層の酸化物皮膜で被覆された金属電極では、酸化物皮膜の酸化還元(電子移転)と酸化物皮膜の生成(イオン移転)とが共存する状態にあり、皮膜内層(酸化度の低い酸化物)に不可逆的電位差が現れる。

(1994年11月11日受理)

文 献

第1報 [材料と環境, 44 [3] 183~191 (1995)] に掲載済み。