電位-pH図の物理化学

栗 倉 泰 弘^a

^a 京都大学 名誉教授 (606-8501 京都市左京区吉田本町)

Physical Chemistry of Eh-pH Diagrams

Yasuhiro AWAKURA^a

^a Professor Emeritus of Kyoto University (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Japan 606-8501)

Keywords : Eh-pH Diagram, Electroplating, Acid-Base Reaction

1. はじめに

めっきは主として水溶液中の金属イオンを何らかの方法で還元・酸化し、基板表面に金属、合金、金属間化合物の薄膜を形成させる技術である。したがって、基本的には水溶液中の酸化-還元反応を利用している。しかし、めっき液の建浴については酸-塩基反応の関与することが多い。すなわち、水溶液中の金属イオンの安定性、錯体形成の程度あるいは水溶液のpHの制御である。

1938年ベルギーのプールベ(Pourbaix)は水溶液中の化学反応、特に腐食・防食の熱力学的背景を理解するために電位-pH図を創案した。それについては彼の著書¹⁾および多くの解説^{2),3)}がある。金属の水溶液化学の一つの応用であるめっきにもこの考え方が適用されるべきで、例えば春山ら⁴⁾は無電解めっきに関する総説の中でその応用について述べている。実際の湿式めっきプロセスの解析においては、物質移動を含むめっき反応の速度論的取扱が必要なことも多く、熱力学に基づく電位-pH図だけからでは理解の及ばない問題もたくさんある。しかし、だからと言って熱力学平衡論の立場の重要性が割引されるものではなく、両者相まって真の事態の理解が可能となる。

電位-pH図をいろいろな反応に適用するためには、この図の意味と限界を十分に知ることが重要である。そのためにはこの図を作ることから始める必要があり²⁾。ここでは金属-水系の電位-pH図の作り方と読み方について説明する。

2. 酸-塩基反応

さまざまな水溶液中の反応があるが、それらは酸-塩基反応と酸化-還元反応に分類できる。Arrheniusは、1884年に電離説を発表した。この説によると酸は水溶液中で水素イオンと酸基のイオンに、塩基は水溶液中で水酸化物イオンと金属イオンに解離した。Ostwaldは質量作用の法則を酸や塩基の平衡に適用し、有名な希釈律を提出した。これにより弱酸弱塩基の平衡を定量的に扱えるようになった⁵⁾。

その後、1923年にBrønstedとLowryは別々に水酸化物イ

オン抜きで酸-塩基反応を説明できる考え方、つまりプロトンが中心的な役割を果たす酸-塩基論を提唱した⁶⁾。彼らは酸をプロトン供与体(proton donor)、塩基をプロトン受容体(proton acceptor)と定義した。したがって、酸-塩基反応はプロトン交換反応である。その結果、アレニウスの説では特別の役割を果たしたH₂Oは一種の酸あるいは塩基としての役割しか持てなくなった。さらにこの酸-塩基基理論により酸-塩基反応は水溶液から非水溶液を含む一般溶液に拡張された。

一方、水素イオンを欠いた系の中にも酸-塩基類似反応が見られた。そこで、Lewisは1923年、BrønstedとLowry理論でプロトンが持っていた特別な役割を取り除き、酸を電子対受容体、塩基を電子対供与体と定義することを提唱した⁶⁾。これにより酸-塩基反応は配位子交換反応と考えることができ、金属錯体生成反応を理解する上でたいへん有益となった。

電子対受容体である酸と電子対供与体である塩基の間に配位共有結合が形成される反応がLewisの酸-塩基反応であり、その結合過程を配位(coordination)と呼び、生成物を配位化合物あるいは錯体と呼ぶ。Lewis塩基は基本的にBrønsted塩基と同じであり、配位子と呼ばれる。一方、Lewis酸はBrønsted酸に比較して大きく拡張され、その必要条件是原子価軌道の中に電子対を受け入れる空の有効電子軌道が少なくとも一つあることである。この意味で単純陽イオン(例えば金属イオン)はLewis酸である。酸の強さ、すなわち配位能力はa)陽電荷の増加、b)周期律表の同一周期の元素に対して核電荷の増加、c)核を取り囲む電子数の減少、に伴い増加する。

金属イオンは単一の配位子(単座配位子)と金属イオンの配位数に等しい数で結合する単純な錯体、例えばNi(NH₃)₆²⁺、Fe(CN)₆³⁻あるいはFeCl₄²⁻のような錯体を生成するだけでなく、金属イオンの配位圏のただ一つの位置ではなく複数の位置を占有する多座配位子と結合した錯体を形成することがある。そのような錯体はキレート錯体と呼ばれる。一般にキレート錯体の全錯体生成定数は単純な錯体の全錯体定数より大きい。

めっきにおいては浴中の金属イオン濃度の増大は電気伝導度ならびに Nernst の拡散層中の最大物質移動速度を増大させ、高電流密度の使用を可能にするが、過電圧が減少し電析物の粗大化を招く。一方、金属イオン濃度の減少は過電圧を増大させ、電析物を微細化させ、均一電着性の改善につながる。そこで、金属イオンを錯体として安定化させ有効濃度(活量)を下げる方法がしばしば採用される。Cd, Zn, Cu, Ag 等のめっきに用いられるシアン浴、ピロリン酸浴等がその例である。

弱酸、弱塩基の解離平衡は解離反応の平衡定数を用いて定量的に記述できる。それに対して金属錯体の生成平衡は歴史的な理由から解離反応ではなく生成反応として取り扱い、いわゆる錯体生成の平衡定数で記述している。

3. 酸化-還元反応

水溶液中で進行する反応のもう一方は酸化-還元反応である。酸化-還元反応の平衡は歴史的に平衡定数よりも電池の起電力に関係づけて記述されてきた。

酸化-還元反応は酸化数が増える化学種と減る化学種を含んでおり、反応式の両辺で酸化数の代数和に変化はない。すなわち、2組の酸化-還元対が含まれており、一方は酸化され他方は還元される。次式を例にとって説明すると；

酸化されるのは Zn^{2+}/Zn 対であり還元されるのは Cu^{2+}/Cu 対である。そこで図1に示すような酸化-還元対の酸化となる半電池反応を左の電極に、酸化-還元対の還元となる半電池反応を右の電極に配置した電池を考える。次式はそのような電池の電池式である；

電池式の縦線は電極界面を、二重の縦線は異なる組成の溶液の接合面、つまり液絡を表している。この電池の外部回路を電気が右の電極から左の電極へと流れるなら、当該酸化-還元反応は左辺から右辺へと自発的に進行すると判断できる。このことは、電圧計の黒端子で左側の電極をつかみ赤端子で右側の電極をつかんで測定した電池起電力 emf が正の値になることと同じである。このように当該酸化-還元反応と等価な全電池反応を持つ電池を考え、その起電力の符号で反応の

自発的進行方向を知ることができる。

電池の起電力 emf は左右の電極の電極電位 $E_{\text{右}}$ および $E_{\text{左}}$ と次の関係にある；

$$emf = E_{\text{右}} - E_{\text{左}} \quad \text{..... (3)}$$

これは次のように考えると容易に理解できる。図1に示した電池の起電力 emf は、図2のように図1の電池の左右の電極の間に第3の電極を2本挿入して二つ電池に分割し、それらの電池を直列に配線した時の、二つの電池の合計起電力 $emf_{\text{右}} + emf_{\text{左}}$ と同じである。さらに図3に示すように、この第3の電極に標準水素電極(SHE)を選ぶと、右側の電池は一番右側の電極の電極電位を定義する電池そのものである。したがって、 $emf_{\text{右}}$ を $E_{\text{右}}$ と考えてよい。一方、左側の電池は電極の配置を考えると一番左側の電極の電極電位を定義する電池の左右の電極を入れ替えたものに相当する。したがって、 $emf_{\text{左}}$ を $-E_{\text{左}}$ と考えてよい。このように、問題にしている(自分が紙に書いた)酸化-還元反応式に含まれる2組の酸化-還元対のうち還元されている酸化-還元対の電極電位を $E_{\text{右}}$ 、酸化されている酸化-還元対の電極電位を $E_{\text{左}}$ として $E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$ ($= emf$) を計算し、その値の正負を考えることで問題にしている反応の自発的進行方向を知ることができる。もちろんこの値が正なら反応は左辺から右辺へ、負なら反応は右辺から左辺に進行することになる。

上に述べた電池起電力の分割のために考えられたのが参照電極である。通常、活量(熱力学的有効濃度)1の水素イオンを含む水溶液中に1気圧の水素ガスを吹き込み、そこへ白金-白金黒電極を浸漬した標準水素電極が用いられ、この電極

図2 第3の電極を使って分割した直列につながる二つの電池

図1 ダニエル電池の模式図

図3 ダニエル電池の起電力と電極電位の関係

に対して測定された標準状態にある各種の酸化-還元対が作る半電池反応の電位(電池の標準起電力)を標準電極電位 E° と呼び表に纏められている。この時、任意の状態における半電池反応の電位 E は次式で示す Nernst 式で表される⁷⁾。

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}} \cdots \cdots \cdots (5)$$

これらの式の Ox は酸化体, Red は還元体と呼ばれる。また式(5)の a は活量であるが近似的には溶存化学種の容量モル濃度と考えても差し支えない。この式のように n 個の電子のやり取りで定義される Ox-Red の対をお互いに共役な酸化-還元対と呼んでいる。Ox は電子受容体(electron acceptor), Red は電子供与体(electron donor)とも呼ばれ、一組の供与体と受容体のみを含む式が正常な半電池反応である。

電極電位はその半電池反応に関係する電子の化学ポテンシャルの符号を変えたもの: $\mu_e = -FE$, と理解することもできる⁸⁾。したがって、何らかの方法で二組の酸化-還元対の間で電子の移動が許された場合、電極電位の低い方の酸化-還元対から高い方の酸化-還元対へ電子は自発的に移動する。すなわち、電位の高い方の酸化-還元対は還元され、電位の低い方の酸化-還元対は酸化される。このように電極電位を用いた酸化-還元反応の熱力学的取り扱いが酸-塩基反応のように平衡に到達した状態を論じるのではなく、与えられた条件下で反応がどちらに進むのかを取り扱う。もちろん二組の酸化-還元対の示す電位(Nernst 式)を等値することにより、平衡に到達した状態を知ることができる。

4. 電位-pH ダイアグラム

電位-pH 図は電位 E を縦軸に pH を横軸に取って、ある電位・ pH で安定(優勢)な化学種の存在領域を区分けした図のことである¹⁾。すなわち、酸化-還元反応と酸塩基反応の主たる制御因子である電子およびプロトンの化学ポテンシャルを両軸に取った一種の状態図で、当該水溶液系で起こり得る酸-塩基反応および酸化-還元反応を予測するために有用である。

電位-pH 図を用いてものを考えるには、この図の持つ意味と限界を十分に知ることが重要であり、そのためにはこの図を作ることから始める必要がある。ここでは先ず簡単に、

金属-水系の電位-pH 図の作成法について述べる^{2),3)}。

水溶液中の金属化学種は酸-塩基反応あるいは酸化-還元反応によってその形態を変化させる。例えば、次式で示す金属アコイオン M^{2+} の加水分解反応は酸-塩基反応である。

この反応の平衡関係は平衡定数を用いて次のように表すことができる。

$$K_1 = (a_{H^+})^2/a_{M^{2+}} \cdots \cdots \cdots (7)$$

ここで、水および金属水酸化物の活量は 1 である。温度と圧力が一定であれば反応の平衡定数 K_1 は一定である。式(7)は金属アコイオンと水酸化物の平衡する pH は温度圧力が一定であれば金属アコイオンの活量に依存することを示している。したがって、金属アコイオンの活量を設定するとその値に依存して反応の平衡 pH がただ一つ決まる。式(7)の両辺の常用対数を取ると次式を得る。

$$2pH = pK_1 - \log a_{M^{2+}} \cdots \cdots \cdots (8)$$

ただし、 pK_1 は pH と同様に $-\log K_1$ で定義される量である。

この平衡関係は縦軸に電位 E , 横軸に pH を取った図 4a 中に垂直な線①として書き込むことができる。この線は電位-pH 平面を 2 つの領域に分ける。垂直な線①より左の領域、すなわち pH の低い領域は水素イオンの化学ポテンシャルが平衡化学ポテンシャルより高い。したがって、式(6)の反応は左に進むため金属アコイオンが水酸化物に対して安定な領域であるといえる。逆に右側の領域は水酸化物が金属アコイオンに対して安定な領域となる。

一方、金属アコイオン M^{2+} の電析反応は酸化-還元反応である。この反応の平衡関係は Nernst の式で表される。

$$E_1 = E_1^\circ + (2.303/2)(RT/F) \log a_{M^{2+}} \cdots \cdots \cdots (10)$$

式(10)は温度、圧力が一定であれば金属アコイオンと金属の平衡する電位が金属アコイオンの活量に依存することを示している。すなわち、金属アコイオンの活量を設定すると平衡電位がただ一つ決まる。式(10)の関係を図 4a に書き込むと、その平衡関係は水平線②となる。この水平線②より上の領域、すなわち電位の高い領域は電子の化学ポテンシャルが低いので式(9)の反応は左に進むため、金属アコイオンが金属に対して安定な領域となり、逆に下の領域は金属が金属アコイオンに対して安定な領域である。

図 4 電位-pH 平面に表した a) 平衡関係と b) M^{2+} の安定領域

上に述べた反応以外に化学種の形態は次式で示すように酸-塩基と酸化-還元が組合わさった反応で変化することもある。

式(12)は温度、圧力が一定であれば金属水酸化物と金属の平衡する電位と溶液の pH の間に線形関係があることを示している。式(12)の関係を図 4a に書き込むと、その平衡関係は直線③となる。この斜めの線③より上の領域、すなわち電位の高い領域は式(11)の酸化体である $M(OH)_2$ が還元体である M に対して安定な領域となり、逆に下の領域は還元体 M が酸化体 $M(OH)_2$ に対して安定な領域である。

電位-pH 図で描かれる金属アコイオン M^{2+} の安定領域というのは、 M^{2+} と他の全ての化学種；例えば、金属 M 、水酸化物 $M(OH)_2$ 、金属酸素イオン HMO_2^- 、金属酸イオン MO_2^{2-} 、 M^{2+} より原子価の高い金属アコイオン M^{3+} 等、に対して共通な安定領域のことである。すなわち、その最終的な安定領域の境界線は共通な安定領域を囲む平衡関係を表す線の一部を連ねたもので構成されている。したがって、境界線として採用されなかった直線あるいは直線の一部は全て図から消去する。図 4b は、化学種を金属 M 、金属アコイオン M^{2+} 、水酸化物 $M(OH)_2$ の三種類に限定した場合の、このような手続きで決定した金属アコイオンの安定領域である。

金属アコイオン以外の他の化学種の安定領域も同じ考え方で決定でき、全ての化学種について検討した結果得られるのが電位-pH 図である。このような電位-pH 図の構成からこの図はどのような化学種を選んだかによってでき上がった図は異なる。したがって、電位-pH 図を作成するにあたって、その使用目的に合った化学種の選定が重要であることを意味している。またこのことは各反応の平衡関係を示す線を決定するに当たって行う溶存化学種の活量の設定においても同様であり、金属イオンを含む水溶液から還元反応によってめっきを行おうとする立場(設定活量は 1 あるいは 0.1)と、腐食・防食のように水溶液中に金属イオンが溶解しないことを問題にする立場(設定活量は 10^{-6})とでは、当然溶存化学種の設定活量に違いがあることは容易に理解できよう。なおこれらの平衡関係を決定するための熱力学データ、すなわち各化学種の標準化学ポテンシャルの値については成書^{9),10)}を参考されたい。

電位-pH 図を錯体生成反応を含む場合に拡張することもできる³⁾。この反応は配位子交換反応と見なすことができ、上に述べた酸-塩基反応(プロトン交換反応)および酸化-還元反応(電子交換反応)と類似の反応である。この場合には水溶液中の 3 種類の基本粒子(プロトン、電子、配位子)の交換反応を考える必要がある。すなわち、これまで考えた酸-塩基と酸化-還元の組合わさった反応(プロトンと電子の交換反応)以外にも、電子と配位子の交換、プロトンと配位子の交換、さらにプロトン、電子および配位子の交換反応である。したがって、錯体生成反応を含む場合の電位-pH 図は新しい pL ($pL = -\log a_L$: L は配位子を意味する)という量を導入し、溶存化学種の活量をパラメータとして電位、 pL 、 pH のお互いに直交する三本の座標軸で構成される立体空間に各

図 5 Zn-CN-H₂O 系の電位-pCN-pH ダイアグラム(温度 298 K)

化学種の安定領域を考察することを意味している。

図 5 は温度 298 K における Zn-CN-H₂O 系の電位-pCN-pH 立体図を示したものである。しかし、このような立体状態図を活用するのは不便であるため、普通はある条件でこの立体状態図を切断した切り口が用いられている。我々が取り扱う系は配位子量が一定である場合が多い。一般に配位子は水溶液中で塩基として作用し、例えば CN^- イオンは Lewis 酸である H^+ と結合し HCN を生成する他、同じく Lewis 酸である金属イオンと錯体を作る。しかし多くの研究者によって遊離の CN^- と HCN の濃度の和が全配位子濃度 A_T に等しいとする近似が採用されている。その時；

$$[HCN] + [CN^-] = A_T \quad \cdots \cdots (13)$$

一方、 HCN の電離平衡は；

$$K_a = [H^+][CN^-]/[HCN] \quad \cdots \cdots (14)$$

式(13)、(14)より $[HCN]$ を消去し、整理すると次式を得る。

$$pH + pCN = pK_a - \log A_T + \log \{1 + 10^{pH - pK_a}\} \quad \cdots \cdots (15)$$

この式は pH と pCN は、それぞれ独立に動けないことを示している。式(15)は一見複雑な形をしているが、 pH と pK_a の大小関係により次のように簡単化できる；

$$pH < pK_a - 1 \quad pH + pCN = pK_a - \log A_T \quad \cdots \cdots (16)$$

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 \quad pH + pCN = pK_a - \log A_T + \log \{1 + 10^{pH - pK_a}\} \quad \cdots \cdots (17)$$

$$pK_a + 1 < pH \quad pCN = pK_a - \log A_T \quad \cdots \cdots (18)$$

したがって、遊離の CN^- と HCN の濃度の和に相当する全配位子濃度 A_T 一定の条件下では図 5 に示した立体状態図の曲がった衡立の切り口を活用することになる。曲面でものごとを考えるのは困難なので、実際にはこの切り口を電位-pH 面に投影した図を作成し、電位-pL-pH 図として活用している。

5. 電位-pH 図と金属電析

水溶液からの金属の析出現象、すなわち金属のめっきや工

業規模での金属の電解精製・採取に関する金属の電析現象は非可逆過程であり熱力学に基礎を置く平衡論から学ぶことのできるものは限られているが、金属の腐食現象を電位-pH図に基づいて考察するのと同じ意味で、起こり得る現象を平衡論から考えてみよう¹¹⁾。

標準電極電位 E° が正の値を取る(貴な)金属、例えば金 Au、銀 Ag、銅 Cu 等についてはまず水素ガス発生を考える必要はない。それに対して、鉛 Pb や錫 Sn は比較的イオン化傾向が大きく、それらの水和金属イオンが金属に還元される半電池反応の標準電極電位 E° (還元電位でその単位は V vs. SHE) は負で、その値はそれぞれ -0.13 V, -0.14 V である⁶⁾。一方、水素イオンが水素ガスに還元される標準電極電位 E° は零 (0 V vs. SHE) であるから、鉛や錫の塩を含む酸性水溶液からそれらの金属を電析させる時、常に水素ガス発生との競争を考えねばならない。この場合の電流効率は個々の金属の電析にどれだけの過電圧が必要なのか、さらにそれらの金属上での水素過電圧はどの程度の大きさなのかに関係するため実験で推定するよりないが、とにかく水素ガス発生は避けられない。

さらに、水素ガス発生の電極電位は水溶液の pH が大きくなると 60 mV/pH で低下するが、金属析出の電極電位は pH によって変わらない。したがって、金属電析の標準電極電位が水素発生の標準電極電位よりやや小さくても、pH の変化により金属電析の電極電位と水素ガス発生の電極電位の大小関係は逆になるかもしれない。“逆になるかもしれない”というのは水溶液の pH を大きくすると一般に水和金属イオンは加水分解により水酸化物として沈殿し始めるので、例えば水和金属イオンの濃度が 1 mol/L であるような水溶液をどの pH まで保つことができるか、すぐには分からないからである。上に述べた電極電位は何れも平衡電位つまり開回路電位である。電解時には、回路に電気を流すため外部電源により電極電位を平衡電位からずらし、過電圧を加えている。この“電極電位のずれ”が問題にならないような小電流で電解が行われるなら、上に述べた考え方によって、ある水和金属イオンを含む水溶液から電流効率 100% (水素ガスを発生を伴うことなく) で金属を析出させる可能性があるかどうかを知ることができる。

図 6 はある金属 M-水系の温度 298 K における電位-pH 図の酸性領域の一部を示したものである。図中の直線①および②は、それぞれ次式で示す水の分解による水素ガスの発生および酸素ガスの発生の直線である。

$$E = -0.060 \text{ pH} \quad \text{..... (20)}$$

$$E = 1.23 - 0.060 \text{ pH} \quad \text{..... (22)}$$

直線①は次式で示す水和金属イオン M^{n+} と金属 M との間の反応およびその平衡関係を表す。

$$E_1 = E_1^\circ + (0.060/n) \log [\text{M}^{n+}] \quad \text{..... (24)}$$

図 6 の中の直線①は水和金属イオン濃度 $[\text{M}^{n+}]$ が 1 mol/L の条件で式(24)を描いたものであるが、その濃度が低くなるほど直線①の位置は下がる、つまり $[\text{M}^{n+}]$ が十分の一にな

図 6 M-H₂O 系の電位-pH 図の酸性部分

ると 60/n mV 下がる。直線②は水和金属イオンと水酸化物の間の反応およびその平衡関係を示す。

$$\text{pH} = \text{pH}_2^\circ - (1/n) \log [\text{M}^{n+}] \quad \text{..... (26)}$$

直線②は①と同様に $[\text{M}^{n+}] = 1 \text{ mol/L}$ の条件で描いたものである。この式で示す水和金属イオンの加水分解反応の平衡 pH は水和金属イオン濃度 $[\text{M}^{n+}]$ が小さくなると、pH の高い方向、つまり右側に移動する。すなわち $[\text{M}^{n+}]$ が十分の一になると (1/n) pH 単位だけ右へ動く。言い換えればこの直線②は pH をある値に設定した時の水酸化物の溶解度を示す。したがって、図に示した直線②の pH (すなわち式(26)の pH_2°) で金属イオン濃度 1 mol/L の水溶液から水酸化物が沈殿すると考えてよい。

直線③は次に示す金属と水酸化物との二つの固相間の不均一反応とその平衡関係を表す。

$$E_3 = E_3^\circ - 0.060 \text{ pH} \quad \text{..... (28)}$$

二つの固相間の不均一反応に関するこの直線は単位の pH の増大につき 60 mV 低下する。したがって、直線③と①は互いに平行である。希薄な水和 M^{n+} イオンを含む水溶液中に金属 M を浸漬し、その電極電位を直線③より上にとすると金属は溶解する、さらにその濃度が上昇すると金属表面に水酸化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ を生ずることを示している。

直線①, ②, ③は必ず一点 P で交わる。水和金属イオンの濃度が変化するときの直線①, ②の動き方と直線③の傾きを比べて分かるように、直線①, ②の交点 P は直線③の上を動く。

以上のような図 6 の直線①, ②, ③についての考察から次のことが言える。すなわち水和 M^{n+} イオンを含む水溶液から金属 M が 100% の電流効率で電析可能かどうかは、図の点 P が直線①より上にあるかどうかで判断できる。水和金属イオン濃度 $[\text{M}^{n+}]$ が変わると点 P は直線③上を動くから、どのような値の $[\text{M}^{n+}]$ の水溶液であっても直線③が直線①より上にあれば良いことになる。このことは、直線③と①が互い

図7 金属の電析に関する元素の分類

に平行であることを考えると、 E_3° ($pH=0$ における E_3 の値)が正であれば、 $[M^{n+}]$ の値のいかんにかかわらず電流効率100%での金属電析が可能なpH領域が存在することを意味している。金属電析の標準電極電位 E_1° が負であれば、水素ガスの同時発生は避けられないといった程度で我慢したものが、標準電極電位同様、金属を指定すれば決まる E_3° という値の正負によって、 $[M^{n+}]$ や pH についての考慮も含めて、上のように結論できるところに電位-pH図の有用性がある。

図7に金属-水系の酸性領域の電位-pH図を、上に述べた E_3° 、 E_1° 、 pH_2° の値の組み合わせで特徴づけられる三つのグループに分類し、比較して示す。この図では温度298 K、溶存化学種の濃度は1 mol/Lに設定されている。グループIには銀Ag、銅Cu、ビスマスBi、アンチモンSbが属し、 $E_3^\circ > E_1^\circ > 0$ が成立するため強酸性条件下でも電流効率100%の電析が可能である。さらに、グループIIにはテルルTl、鉛Pb、ニッケルNi、コバルトCo、カドミウムCdが属し、 $E_3^\circ > 0 > E_1^\circ$ なので、ある限られたpH範囲で電流効率100%の電析が可能である。一方、グループIIIの鉄Fe、錫Sn、インジウムIn、亜鉛Zn、マンガンMnにおいては $0 > E_3^\circ$ なので電流効率100%の電析は望めない。

上に述べたPbやSnについて言えば、PbはグループIIに属しニッケルNiやカドミウムCdと同じである。SnはグループIIIに入るが、これは Sn^{2+} イオンの酸性側での溶解度が小さい、つまり pH_2° が小さいことによる。PbもSnも自らの析出過電圧に比べてそれらの金属上での水素過電圧がずっと大きいので電解製錬では強酸性溶液が使用されている。同じグループIIでも自らの析出過電圧が大きく、その上での水素過電圧が小さいNiとの本質的な違いがある。したがって、Niの電析ではpH緩衝剤を使い、pHの高い水溶液を使う。高い電流効率のNi電析を望めば限られたpH範囲での電解が不可欠である。

また金属によってはアルカリ側でかなりの溶解度があり、アルカリ水溶液からの電析を行う場合がある。例えば亜鉛酸ナトリウム Na_2ZnO_2 水溶液からの亜鉛めっきや錳酸水溶液

からの電解採取である。このような場合でも $E_3^\circ > 0$ ならば水素ガスの同時発生が避けられる。さらに、水和金属イオン M^{n+} を含む水溶液からの不溶性アノードを使った金属電析の理論分解電圧は——カソードでの金属の析出、アノードでの酸素ガス発生を考えることになるので——図の直線②と直線①との差になる。したがって、理論分解電圧はpHが高くなるほど小さくなる。

6. おわりに

水溶液反応を理解するのに役立つ電位-pH図を解説するため、酸-塩基反応と酸化-還元反応の平衡関係と化学種の形態との関連から始め、化学種の安定領域の意味を中心に電位-pH図の作成法を述べた。最後に水溶液中の金属電析の特徴を電位-pH図に基づいて説明した。

電位-pH図をいろいろな反応に応用するにはこの図の意味と限界を十分に知ることが大切である。そのためにはこの図を作ることから始める必要がある。是非簡単な系の電位-pH図を自分で作っていただきたい。

(Received December 6, 2012)

文 献

- 1) M. Pourbaix; Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Edward Arnold & Co., 1945).
- 2) 久松敬弘, 増子 昇; 金属, **29**, 213, 284, 385 (1959).
- 3) 増子 昇; 電気化学, **27**, 365 (1959).
- 4) 大野 淑, 春山志郎; 日本金属学会報, **20**, (12), 979 (1981).
- 5) 田中元治; 酸と塩基(裳華房, 1975).
- 6) H. Freiser, Q. Fernando; イオン平衡, 藤永太郎, 関戸栄一訳(化学同人, 1977).
- 7) 守永健一; 酸化と還元(裳華房, 1975).
- 8) 栗倉泰弘; OKUNOTOP TECHNO FOCUS, **27**, (12), 1 (2002).
- 9) W. M. Latimer; The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd. (Prentice-Hall Inc., 1952).
- 10) A. A. Frost; J. Am. Chem. Soc., **73**, 2680 (1951).
- 11) 高橋正雄, 増子 昇; 工業電解の化学(アグネ, 1979).