The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	I. 腐食の電気化学基礎 : 腐食の平衡論
Author(s)	藤本, 愼司
Citation	材料と環境. 2017, 66(10), p. 317-325
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/82360
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

材料と環境，66, 317-325（2017）

解説

Ⅰ．腐食の電気化学基礎　－腐食の平衡論－

藤本慎司*

大阪大学 大学院工学研究科

I. Fundamental Electrochemistry of Corrosion
− Equilibrium in Corrosion Phenomena −

Shinji Fujimoto[1)]*

Graduate School of Engineering, Osaka University

*責任著者（Corresponding Author）　〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1（2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan）
Email：fujimoto@mat.eng.osaka-u.c.jp

The definition and concept of electrode potential, equilibrium potential are simply explained on the basis of electrochemistry, considering not only thermodynamics but also electron energy.
The potential-pH diagram, which is derived from electrochemical and other equilibrium, is also introduced as the corrosion map which provides an over view of corrosion susceptibility of various metals.

Key words : electrode potential, equilibrium, electrochemistry, quantum chemistry, Pourbaix diagram

1. は　じ　め　に

腐食電気化学測定法講座の開始にあたって，腐食の平衡論をとりあげる．腐食現象は電気化学反応であり，多くの化学反応と同様に平衡論と速度論とを十分に理解しておかねばならない．電気化学の平衡論では電極電位の理解が重要となるが，腐食科学では平衡電位とともに腐食電位が頻繁に用いられる．前者が平衡論から定義されるのに対し，後者は平衡電位からの偏倚として速度論から決定される大きな違いがある．つまり電位には様々な決定要因がある．電極電位の概念は腐食に限らず電気化学の入り口にある難問で，はじめからすべて理解しようとは思わず，まずは概要を把握して次第に正しい理解に近づければよい．そこで，本稿では厳密に記述するよりも理解のしやすさに重点をおいて説明することとし，電極電位と平衡電位さらに電位-pH 図を紹介する．

2. 電位の概念と平衡電位

2.1　腐食と電気化学

はじめに，腐食電気化学の基礎を簡単に説明しておく．

水溶液環境中での鉄鋼材料などの腐食の主反応は金属のイオン化やそれに引き続く錆の生成であるが，図１に示すように，腐食はこれらアノード反応だけでは成り立たず，アノード反応によって放出される電子を受容するカソード反応が同時に生じる．たとえば，Fe の溶解と酸化物生成は，

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$3Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \quad (2)$$

などのアノード反応であるが，水溶液中の溶存酸素の還元，

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (3)$$

などのカソード反応によって上記アノード反応で生じた電子は消費される．すなわち，腐食反応はアノード反応とカソード反応との組み合わせとして進行する現象であり，金属溶解や錆を生じるアノード反応のみに注目してはいけない．

腐食反応は上述のようにアノード反応とカソード反応との組み合わせで進行するが，一組の電気化学反応が自発的に進行するためには，図２に示すように，カソード反応の平衡電位がアノード反応の平衡電位より高いことが必要であり，このとき腐食電位は二つの平衡電位の間のどこかにある．電極電位や平衡電位ついては，この後に詳しく説明する．

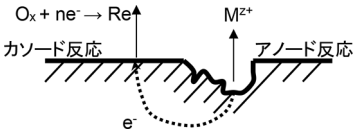

図１　腐食反応の概要．金属の溶解と酸化剤の還元が，それぞれアノードとカソード反応．

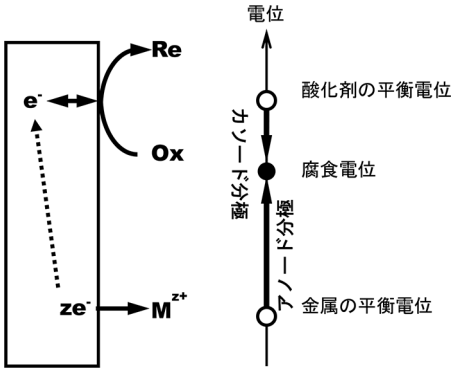

図２　酸化剤と金属の平衡電位と腐食電位との関係．

2.2 電極電位

電極とは金属などの電気伝導性の固体と電解質溶液が接する系である．以下では水溶液と金属とが形成する電極について説明する．

図3(a)に示すように，金属と水溶液が接触していないとき，それぞれの電位をΦ_M, Φ_Sとする．どちらも静電気などの帯電がないとすれば，測定は困難であるが両者に電位差はないとみなせる．すなわち，$\Phi_M = \Phi_S$である．次に，図3(b)のように金属が水溶液に浸漬されると，水溶液と金属電極間になんらかの平衡が成立するか化学反応が継続するなどして固液界面にて電子・イオンなどの電荷のやり取りが起こる．その結果，電荷の偏りが生じて帯電が起こるので，金属と水溶液間には電位差，$\Delta\Phi_{M/S} = \Phi_M - \Phi_S$が生じる．しかしながら，金属と水溶液間に生じた電位差は実測困難である．そこで，図3(c)に示すように，もう一つの電極，すなわち参照電極を用意する．ここでは参照電極の詳細を述べないが，浸漬と同時に水溶液と平衡状態を保つような材料・仕掛けがなされている．したがって，参照電極は水溶液とある電位差を保っていることが保証されている．参照電極と注目する電極はともに金属であるので電圧計を直接に接続することができる．すなわち，参照電極を基準として任意の電極の電位を測定することができる．電極電位の定義と測定法に関して，まずこの程度を理解していただきたい．

さらにもう少し詳しく説明すると，電位は図4に示すように無限遠(∞)より単位電荷(1 C)を導入するときの仕事(エネルギー)と定義されており，電位は無限遠を基準として図4では下に向かって正の値となる．金属と水溶液の表面外側すぐそばの電位が，それぞれ金属と水溶液の外部電位，Φ_M，Φ_Sであり，帯電がなければこれらは0とみなしてよい．固体や液体の表面には表面から内部に向かって電荷の不均一があり，電位勾配が存在する．そのため，外部から内部へ電子を導入する際に仕事を要し，界面に存在する電位差は表面電位，χ，と呼ばれる．したがって，単位電荷を無限遠から内部まで導入するためのエネルギーは外部電位と表面電位との和となり，この値を内部電位，ϕ，という．すなわち，

$$\phi = \Phi + \chi \tag{4}$$

である．電気化学では水溶液の内部電位に対する電極の内部電位を電極電位と定義している．すなわち，

$$E = \phi_M - \phi_S \tag{5}$$

となる．

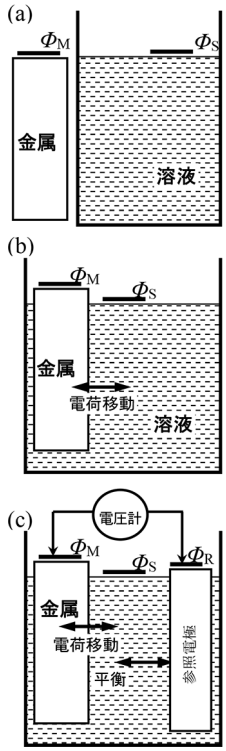

図3 金属・水溶液系での電位発生機構．(a)接触前，(b)接触後，(c)参照電極による電位の計測．

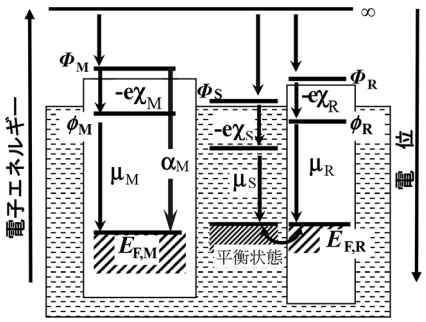

図4 Φ：外部電位，ϕ：内部電位，χ: 表面電位，μ：電子の化学ポテンシャル，：仕事関数，E_F：フェルミ準位．

さて，ここからは電位に加え電子エネルギーが現れる．電子エネルギーの基準も無限遠であるが，図4では上が電子エネルギーの正方向であるので，電子エネルギーは基本的に負の値をとる．すなわち，電子エネルギーと電位とでは符号の向きが逆であることを注意していただきたい．さて，内部電位，ϕ，は相の内部で原子核からの束縛を離れた電子の電位であり，フェルミ(Fermi)エネルギー，E_F, と内部電位，ϕ, との間に電子の結合エネルギーに相当する電子の化学ポテンシャル，μ^e，がある．また，フェルミエネルギーにある電子を金属外に取り出すエネルギーが仕事関数，α，なので

$$\alpha = \mu^e + \chi \times (-e) = \mu^e - e\chi \tag{6}$$

の関係がある．この式でeは電子素量(1.602×10^{-19} C)であり，表面電位との積$-e\chi$は電子エネルギーの単位を持つ．したがって，式(6)は電子エネルギーの関係式となっている．ここで負号がつくのは電子の電荷が負だからである．なお，仕事関数は光電効果などの方法により実測可能である．無限遠から金属のフェルミエネルギーまで電子を導入するのに要する仕事は，電気化学ポテンシャル，μ，と呼ばれ，電子を無限遠から内部電位，ϕ，まで導入するための静電エネルギーと内部電位，ϕ, からフェルミエネルギー，E_F，まで電子を導入するのに要するエネルギーである電子の化学ポテンシャル，μ^e, との和である．したがって，

$$\begin{aligned}\mu_M &= -e \times (\Phi_M + \chi_M) + \mu^e{}_M = -e\Phi_M - e\chi_M + \mu^e{}_M \\ &= -e\Phi_M + \alpha_M \\ &= -e\phi_M + \mu^e{}_M\end{aligned} \tag{7}$$

となる．(7)式は金属について記述したので，各値には金属を示す添え字Mを付しておいた．電気化学反応では反応にともなって電位差を発生する．したがって，化学ポテンシャルのみならず静電ポテンシャルも考慮せね

ばならないので，電気化学ポテンシャルの概念が導入された．水溶液についても内部電位，表面電位の意味は金属電極と同じである．水溶液にフェルミ準位を定義することは難しいが，イオンのエネルギーとして類似の考え方ができる．よって，水溶液の電気化学ポテンシャルも同様に，

$$\mu_S = -e\Phi_S - e\chi_S + \mu^e_S \quad (8)$$

と記述できる．ここで，μ^e_S はあとで述べる水溶液中のなんらかの酸化還元系の化学ポテンシャルである．

なお，図4では参照電極の電位についても記載している．参照電極のフェルミ準位($E_{F,R}$)が水溶液中の酸化還元準位と平衡関係にあり，水溶液と参照電極間に一定の電位を保っている．したがって，注目する電極Mと参照電極Rとの電極電位差は内部電位差，$\phi_M - \phi_R$，となる．この値は外部電位差，$\Phi_M - \Phi_R$，に対応しているので電圧計を用いて実測できる．なお，平衡状態の形成については次項で述べる．

2.3 平衡電位

平衡電位の概念は様々な説明が可能で，古典的には熱力学からの理解として自由エネルギー変化をもとにした説明が主流であったが，最近では量子化学の観点から電子エネルギーを用いた説明のほうが容易に理解できるのではないか．金属／水溶液電極を考える前に類似の系として不純物半導体と金属の電位差を考えることにする．

図5に示すように，n型半導体のフェルミエネルギー，$E_{F,SC}$，は，ドナー準位の位置・密度や伝導帯の少数キャリア密度などにより変化するが，伝導帯下端より少し下の禁止帯内にある．このとき，金属と半導体が接触すると電子はエネルギーが低い方へ移動するので，図5では半導体から金属へ電子が移動を開始する．金属と半導体はそれぞれ負と正に帯電して電子エネルギーが相対的に変化し，フェルミエネルギーが一致したところで平衡に達する．結果として，金属とn型半導体間に外部電位差，$\Delta\Phi_{M/SC}$ を生じる．また，金属／半導体界面の半導体側には空間電荷層(図5(b)では空乏層)が生成する．

次に，金属と水溶液との接触を考える．図6に示すように，水は8 eV程度のバンドギャップを持つ水素の酸化物と考えることができる．水溶液は多種多様な溶質を含むので，水の禁止帯には様々なイオン・分子が多数の局在準位を形成しており，不純物半導体と類似した構造を有する．金属が水溶液に接すると，水溶液と金属間で電子やイオンの移動あるいは各種荷電粒子の移動を伴う

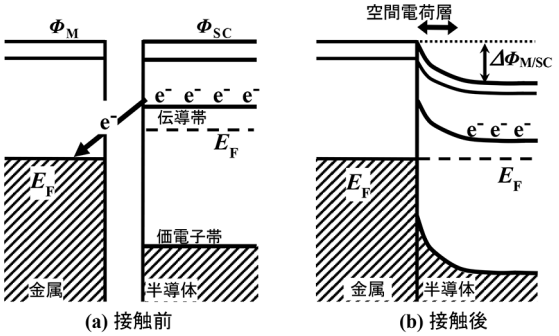

図5 金属とn型半導体が接触する際の電位発生機構．

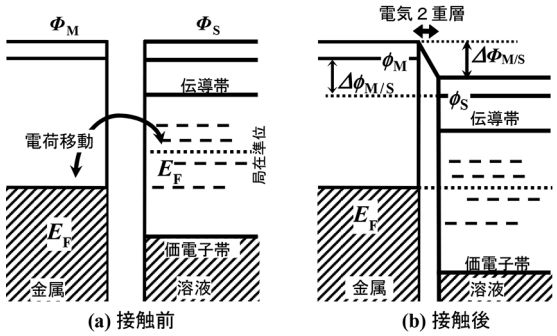

図6 金属と種々の局在準位を有する水溶液が接触する際の電位発生機構．

電気化学反応が生じ，金属と水溶液間の電荷移動が電位差を発生する．その結果，電極電位すなわち水溶液と金属との内部電位差が変化する．このときに生じる電荷移動が単一の電気化学反応で，かつ電荷移動が平衡に達したならば，このときの電極電位が平衡電位である．ただし，図4で述べたように，平衡電位の値は水溶液の内部電位を基準とする電極の内部電位差，$\Delta\phi_{M/S}$，と定義されている．なお，電極と水溶液との界面では水溶液側の過剰電荷が電気二重層を形成し，そこに$\Delta\phi_{M/S}$ に由来する大きな電位勾配が発生する．

以下では具体的な平衡電位の発生過程を分類する．

(i) 金属－酸化還元系電極

佐藤が分類したように，平衡に達する電極には電子移転電極とイオン移転電極とがある[1)-3)]が，量子化学では電子移転電極の方が理解しやすい．この，金属－酸化還元系電極は電子移転電極である．代表例は次の式であらわされる多価イオンが作る酸化還元系である．

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad (9)$$

図7(a)のように，Fe^{2+}/Fe^{3+}のような酸化還元系のイオンが存在するとき，還元体である Fe^{2+} と酸化体である Fe^{3+} が水溶液中で作る電子状態はそれぞれ占有準位と非占有準位の二つの状態として表現できる．このとき，Fe^{2+} と Fe^{3+}とが作る状態の重なり部分まで電子が状態を占有しており，水溶液中にはフェルミエネルギーに相当する酸化還元準位が形成される．金属電極の接触後には金属のフェルミエネルギーと酸化還元準位が一致するまで電子移動が生じ，平衡に達する．このときの金属電極と水溶液間で生ずるのが金属－酸化還元系電極の平衡電位である．金属－酸化還元系電極を発現するには電極材料がイオン化や化合物生成などの変化を生じない不溶性電極であることが必要で，貴金属などが用いられる．

(ii) 気体電極(水素電極)

水素，酸素などの気体と白金などの不溶性電極から構成される電子移転電極である．

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \quad (10)$$

還元体である H_2 と酸化体である H^+ イオンが水溶液中に作る状態は(i)金属－酸化還元系電極と同様であり，酸化還元準位が不溶性電極のフェルミエネルギーと一致すると平衡電位を示す．もし，H^+ イオン濃度が大きく安定で H_2 分圧が一定に保たれれば安定な平衡電位を示す．電気

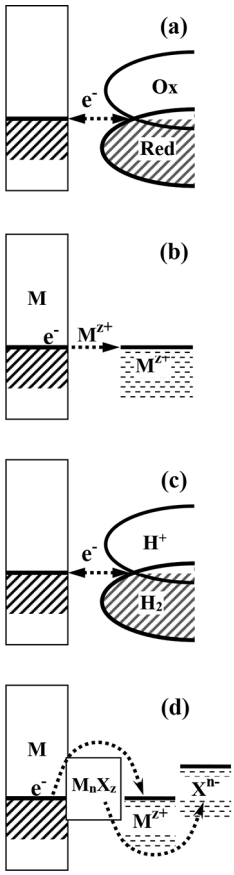

図 7　各種平衡電位発生機構．(a)酸化還元電極，(b)気体電極，(c)金属-イオン電極(d)金属-難溶性塩電極．

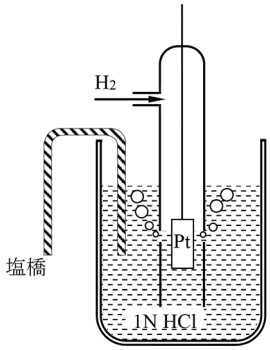

図 8　標準水素電極．

化学で用いられる電位の基準は標準状態における H^+/H_2 電極の平衡電位である．現在ではほとんど用いられることはないが，かつては図 8 に示すような電極が標準参照電極として用いられた．

(iii) 金属－金属イオン電極

これは，金属とそのイオンとによって発生する平衡電位であり，イオン移転電極である．この系を酸化還元系の電子エネルギー状態密度のように図示することは難しい．Fe を例とすると

$$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe \qquad (1)$$

で現される．ここでは金属が還元体，金属イオンが酸化体となる酸化還元系と考えることができる．この平衡電位は金属の種類によって大きく異なり，後述のように金属のイオン化傾向を定量的に示したと言えるが，金属の仕事関数ともほぼ対応しており，仕事関数が大きい，すなわち電子を放出しにくい貴な金属ほど水溶液中に低いエネルギー準位を持ち，すなわち平衡電位は高くなる．

(iv) 金属－難溶性塩電極

金属と難溶性塩が接し，さらに水溶液がこの塩を構成するアニオンを含んでいる複雑な電極系であり，銀／塩化銀が代表例である．

$$\frac{AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-}{Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag} \qquad (11)$$

$$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

電解液として KCl 水溶液などを用いて Cl^- 濃度を一定に保てば Ag^+ 濃度は AgCl の溶解度積により一定となるので，この平衡電位は安定しており，電気化学測定のみならず pH メーターなどの参照電極として広く用いられている．

以上，代表的な平衡電位発生機構を紹介した．先に述べたように，水溶液には様々な酸化還元系が存在し，それらは水分子の禁止帯内に局在準位として分布している．この様子を図 9 に模式的に示す．電気化学での電位基準となる H^+/H_2 酸化還元準位は禁止帯の中央付近にある．イオン化しやすいアルカリ金属は高エネルギー(低電位)側にあり，イオン化しにくい貴金属は低エネルギー(高電位)側に局在準位を作る．水溶液中に多数の局在準位があると，平衡電位は一つに定まらず後述の混成電位となるが，ほかと比べて密度(濃度)が十分に大きな酸化還元系があれば，事実上平衡状態の電極が実現できる．

2.4　電極反応

電極電位が平衡電位から偏倚すると電気化学反応が進行する．たとえば，図 10 に示すように金属電極のフェルミエネルギーが還元体の準位より低ければ還元体から金属電極のフェルミエネルギーに向かって電子が移行し，酸化反応すなわちアノード反応が生じる．逆に，金属電極のフェルミエネルギーが水溶液中の酸化体の準位より高ければ，電極から酸化体へ電子が供与され，還元反応すなわちカソード反応が生じる．しかし，電気化学

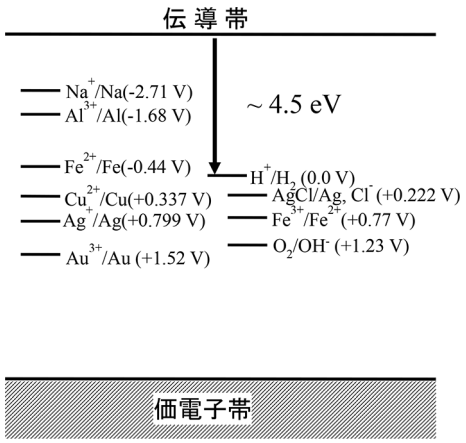

図 9　水溶液の電子構造．水分子の禁止帯内に溶質分子，イオンがつくる様々な局在準位がある．

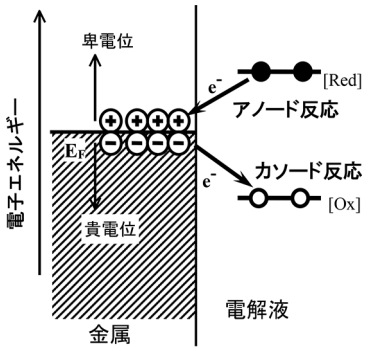

図 10　アノードおよびカソード反応での電子移動.

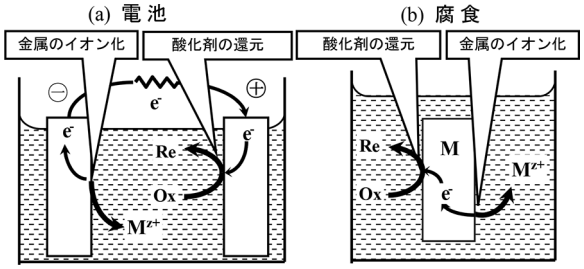

図 11　電池と腐食反応.

反応が生じるためには本稿の始めに述べたようにアノード反応とカソード反応の両方が同時に生じなければならない．図 11(a)に示す電池反応ではカソード反応が生じる正極とアノード反応が生じる負極が外部回路(負荷)を経由して接続され，平衡電位が低いアノード極は電位が貴に，カソード極は卑に偏倚し，アノード(－極)からカソード(＋極)へ電子が移動する．このとき，アノード反応とカソード反応は別の電極上で進行し，外部負荷で仕事が生じる．一方，複数の酸化還元系が存在するとき，電極上では複数の電極反応が生じ，いずれの平衡電位とはならず，カソード反応とアノード反応が同時に生じることがある．たとえば，図 2 に示すように Fe 電極が酸性水溶液にあると，Fe 電極の電位は水溶液中の Fe^{2+}/Fe 電極の平衡電位と H^+/H_2 電極の平衡電位との中間に位置することとなり，Fe に対してはアノード反応が，水素イオンに対してはカソード反応が生じ，双方の反応は継続する．すなわち，二つの別個の電気化学反応であるカソード反応とアノード反応が同一電極上でほぼ同一の電位にて進行し，電子は電極内部のみを移動するので外部に仕事を生じない．したがって，腐食反応はカソード反応の平衡電位がアノード反応の平衡電位よりも貴であるときに成立する．このときの電位はもはや平衡電位ではなく，電位は複数の電極反応によって速度論的に決定される混成電位であり，腐食反応では腐食電位に相当する．

なお，平衡電位より偏倚することを分極というが，分極は外部電源を用いることによっても容易に実行できる．

2.5　平衡電位の熱力学とネルンストの式

ここまでは，主に電子エネルギーをもとにして，平衡電位と電極反応を定性的に説明したが，以下では腐食反応を例として熱力学的な説明を行う．

Fe のイオン化にともなう溶解反応はすでに示した，式中に電子を含む化学反応式であらわされる．

$$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe, \qquad (1)$$

電気化学の反応式は，左辺に酸化体と電子(e^-)を，右辺に還元体を記すのが慣例となっている．この反応式をもとに，電気化学反応のエネルギー関係式を記述する．式(1)の電気化学反応が平衡であるとき，両辺のエネルギーは等しい．電気化学反応では，自由エネルギー変化とともに電位差に基づく静電エネルギーを生ずる．したがって，Fe^{2+} と Fe の生成自由エネルギーをそれぞれ $\Delta G^\circ_{Fe^{2+}}$，ΔG°_{Fe}，さらに電子の静電エネルギーを $-2E^0F$ とすれば，平衡状態では

$$\Delta G^\circ_{Fe^{2+}} - 2FE^0 = \Delta G^\circ_{Fe} \qquad (12)$$

となる．ただし，このときの平衡電位 E^0 は

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad (10)$$

の標準状態での平衡電位を基準とする電位である．したがって，E^0 は Fe と Fe^{2+} の電位差ではないが，熱力学では様々な基準を基にして体系化されており，このように取り扱うことになっている．(12)式より，

$$E^0 = -(\Delta G^\circ_{Fe} - \Delta G^\circ_{Fe^{2+}}) / 2F \qquad (13)$$

となって，自由エネルギー変化と平衡電位との関係が得られる．一般式として書くと，

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (14)$$

$$E^0 = -\Delta G^\circ_{Red/Ox} / zF \qquad (15)$$

ここで，$\Delta G^\circ_{Red/Ox}$ は化学反応式での(左辺) ⇒ (右辺) の標準状態での自由エネルギー変化，F はファラデー定数(96,485C/mol)，z は反応電子数である．さきほどの式(1)の標準平衡電位は $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440$(V) である．また，式(10)$2H^+ + 2e^- = H_2$ の標準平衡電位は電気化学における電位の基準なので，$E^0_{H^+/H_2} = 0.000$ (V) となる．

ところで，上記の標準状態における平衡電極電位は一般には標準電極電位と呼ばれる．すなわち，1 気圧，25 ºC のもとで，水溶液中の H_2O 以外の各化学種の濃度が 1mol/L となる場合が標準状態であり，式(1)の反応では $[Fe^{2+}]$ = 1mol/L のときの平衡電位である．様々な金属の標準平衡電位を低い(卑な)電位から並べると，イオン化傾向の順序と一致する．すなわち，Al，Mg などの標準電極電位は低く，卑な金属と呼ばれる．一方，Au，Pt など標準電極電位が高い金属は貴な金属と呼ばれる．表 1 に各種金属などの標準電極電位を示す．実環境で化学種の濃度が 1mol/L となるとは限らず，温度も変化するので標準状態以外での平衡電極電位を知る必要がある．一般の平衡電極電位と標準電極電位との関係はネルンスト(Nernst)の式により与えられる．すなわち，電気化学反応の一般式は酸化体を Ox，還元体を Red とすると，

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (14)$$

であらわされ，この電気化学反応の標準電極電位を E^0 とすると，任意の状態での平衡電極電位 ,E, は，

$$E = E^0 + (RT/zF) \ln([Ox]/[Red]) \qquad (16)$$

で与えられる．ここで R は気体定数(8.314J/K·mol)，T は絶対温度，F はファラデー定数，また z は反応電子数で式(14)中の z と同じである．さらに ,[Ox] と [Red] はそれぞれ酸化体と還元体の活量であるが，具体的には水溶液中の溶質濃度(通常は $mol \cdot L^{-1}$)，あるいは気体の分

表1 標準平衡電位．イオン濃度を 10^{-6} mol/Lとしたとき，あるいはpHを7としたときの平衡電位も示す．

電気化学反応	標準平衡電位, E°, [V], 25 ℃	平衡電位, E, [V] , 25 ℃, $[M^{z+}] = 10^{-6}$ mol/L, または pH = 7
$Au^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Au$	+1.498	+1.3798
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$	+1.229	+0.816
$Pt^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pt$	+1.2	+1.023
$Ag^{+} + e^{-} \leftrightarrow Ag$	+0.799	+0.444
$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Hg_2$	+0.788	+0.433
$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0.771	+0.416
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \leftrightarrow 4OH^{-}$	+0.401	+0.816
$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu$	+0.337	+0.1597
$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$	0.000	-0.414
$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb$	-0.126	-0.303
$Sn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Sn$	-0.136	-0.313
$Ni^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ni$	-0.250	-0.427
$Co^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Co$	-0.277	-0.454
$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe$	-0.440	-0.617
$Cr^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Cr$	-0.744	-0.862
$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn$	-0.763	-0.940
$Ti^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1.630	-1.807
$Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Al$	-1.662	-1.78
$Mg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Mg$	-2.363	-2.51
$Na^{+} + e^{-} \leftrightarrow Na$	-2.714	-3.069

圧(atm = 1.013x10^{5}Pa)で与えられる．例として，Feのイオン化に関するネルンストの式を以下に示す．

$$E = E^0 + (RT/2F)\ln([Fe^{2+}]/[Fe]) \quad (17)$$
$$= -0.440 + 0.0295\log([Fe^{2+}])$$

（ただし，25℃のとき）

ここで，式中の E^0 は Fe^{2+}/Fe電極の標準電極電位で，溶液中 Fe^{2+} イオン濃度，$[Fe^{2+}]$，が変化すると平衡電位が変化する．腐食系では $[M^{z+}] = 10^{-6}$mol/Lとするのが慣例となっており，固体の活量は1なので，[Fe] = 1とする．したがって，$[Fe^{2+}] = 10^{-6}$mol/Lでの Fe 平衡電位は，−0.618 Vとなる．10^{-6} mol/Lは広く用いられているが厳密な根拠があるわけではない．一般に，清浄な水でも様々なイオンがこの程度溶解していることが多く，この程度の値にしておくと現実と比較的良く一致すると考えておくとよい．この濃度が一桁変化しても Fe なら平衡電位は30 mV程度変化するだけである．言い換えると，平衡電位はおおよその目安でしかない．

一方，水素イオンの還元による水素発生，

$$H^{+} + e^{-} \rightarrow 1/2H_2, \quad (10)$$
$$E^{o} = 0\,(V)$$

についてのネルンストの式は

$$E = E^{o} + (RT/F)\ln([H^{+}]/p^{1/2}H_2) \quad (18)$$
$$= -0.059pH\text{（ただし，}pH_2 = 1atm\text{とする）}$$

となり，25 ℃では，pH = 0のとき0 V，pH = 7のとき−0.413 V，あるいはpH = 11のとき− 0.649Vとなる．さらに，水溶液系での腐食反応で最も代表的なカソード反応である酸素還元，

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (3)$$

についてのネルンストの式は

$$E = E + (RT/4F)\ln(pO_2 + [H_2O]^2/[OH^{-}]^4) \quad (19)$$
$$= 0.401 + 0.015\log pO_2 - 0.059\log[OH^{-}]$$
$$= 0.401 - 0.01 - 0.0591\cdot(-14 + pH)$$
$$= 1.23 - 0.0591pH\,(pO_2 = 0.2atm)$$

であり，pH = 7のときこの値は0.807 Vとなる．水素の分圧が1 atmであるのに対し，酸素分圧が0.2 atmとなっているが，水素が大気圧に抗して発生するので1 atmとし，酸素については大気中の酸素分圧に平衡した溶存酸素のもとでの反応であるので0.2 atmとしている．しかし，この分圧は平衡電位にほとんど影響しないので大気圧下では無視(活量1とする)してもよい．

表1に示した標準平衡電位表に，金属イオン濃度を 10^{-6} mol/Lとし，酸素還元や水素発生反応についてはpH = 7のときの平衡電位も併せて記載した．こちらの値のほうが現実的である．

すでに述べたように，電気化学反応は平衡状態より電位が偏倚したときに生じる．すなわち，腐食反応はカソード反応の平衡電位がアノード反応の平衡電位より高く，これらの電極反応が同一金属上で生じ，アノード反応が平衡電位より高く(貴に)，カソード反応が平衡電位より低く(卑に)なると反応が進行する(図2参照)．Feの平衡電位は $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ mol/Lのとき−0.618 Vで，水素発生の平衡電位はpH = 0,7のときそれぞれ0,−0.413 Vなので腐食反応は成立するが，pH = 11では−0.649 VなのでFeは水中の H^{+} によっては腐食されない．一方，酸素還元反応はすでに示したように，

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (3)$$
$$E^{o} = 0.401\,(V)$$
$$E = E^{o} + (RT/4F)\ln(PO_2[H_2O]^2/[OH^{-}]^4) \quad (20)$$
$$= 1.23 + 0.015\log PO_2 - 0.059pH$$

であり，大気飽和(P_{O2} = 0.2atm)，pH = 7のとき，0.807 Vとなる．これは，水素イオンの平衡電位と比べはるかに高い値であり，溶存酸素はFeに限らず多くの金属に対して強力な酸化剤であることがわかる．

3. 電位−pH図

以上のように，電気化学反応の結果，平衡電位を境界として高電位側で酸化体，低電位側では還元体が生成する．平衡電位は関与するイオンの活量(濃度)，pHなどの関数となるが，水溶液環境ではpHが広範囲にわたり，また酸化物などの腐食生成物はpHによって溶解度が変化するので，腐食に関与する金属・化合物の存在の有無をpHと電位とで整理することができる．腐食反応では金属のイオン化のみならず，様々な腐食生成物すなわち保護皮膜ないしは「さび」の発生をともなう．たとえば，Feがイオン化した Fe^{2+} は次の反応，

$$Fe(OH)_3 + 3H^{+} + e^{-} \leftarrow Fe^{2+} + 3H_2 \quad (21)$$
$$E = -0.748 - 0.1773pH - 0.0591\log([Fe^{2+}])$$

に従って水酸化物を生成する．このような，反応生成物を電位とpHの領域図として示したのが，電位−pH図である．電位−pH図は水溶液中での金属の安定域，腐食域などを推定するためにプールベ(Pourbaix)によって考案され，プールベダイアグラムとも呼ばれている．プールベは大部分の元素の電位− pH図を熱力学計算に基づき作成し，本として出版している[4]．

図12に Fe−H_2O 系の電位−pH図の例を示す．式(21)の平衡関係は，図12(a)の④に見られ，この境界線の高電位・高pH側は $Fe(OH)_3$ が安定，反対側は Fe^{2+} の安定領域となっている．以下に，図12(a)中に現れる反応式と平衡電位を導く式を列挙する．図中の丸で囲んだ数字と各式の左の数字はそれぞれ対応している．なお，図

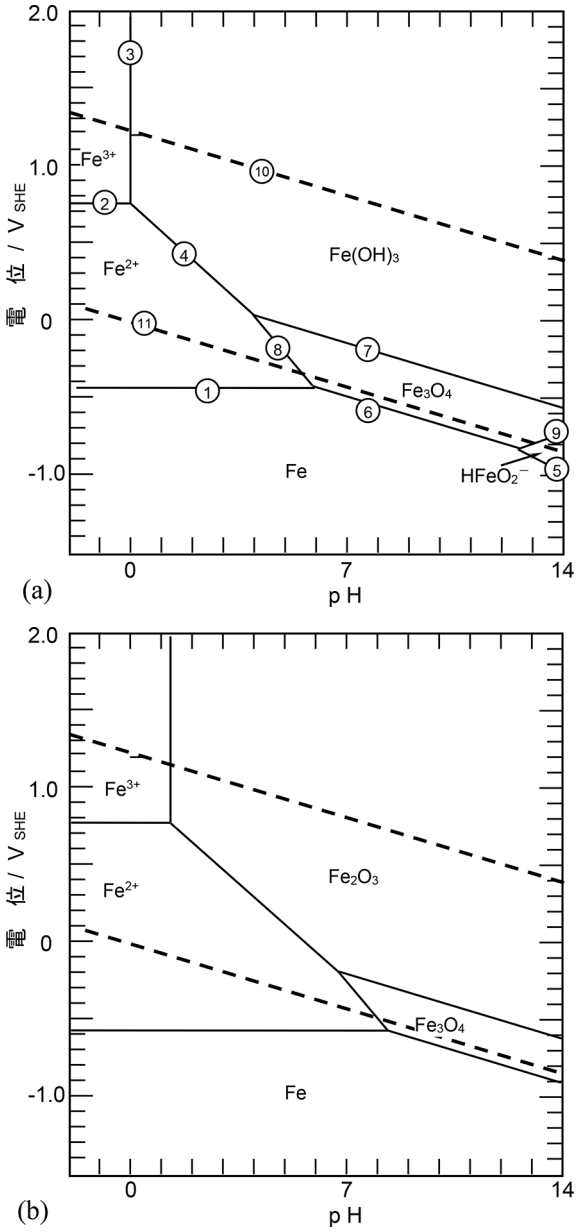

図 12　Fe の電位–pH 図．(a) $[Fe^{2+}]$，$[Fe^{3+}]=1$ mol/l とし，固体生成物として $Fe(OH)_3$ と Fe_3O_4 を仮定．(b) $[Fe^{2+}]$，$[Fe^{3+}]=10^{-6}$ mol/l とし，Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を仮定．

12(a)はイオン濃度をすべて 1 mol / L として作図されている．

① $Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$,　(1)

$E=-0.441+0.0295\log([Fe^{2+}])$

② $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$　(9)

$E = 0.77 + 0.059\log([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$

③ $Fe(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2$　(22)

$\log[Fe^{3+}] = 0.04 - 3pH$

④ $Fe(OH)_3+3H^++e^-\leftrightarrow Fe^{2+}+3H_2$　(21)

$E= 0.748 - 0.1773pH - 0.0591\log([Fe^{2+}])$

⑤ $HFeO_2^{2-}+3H^++2e^-\leftrightarrow Fe+2H_2O$　(23)

$E=-0.496 - 0.0886pH+0.0295\log([HFeO_2^{2-}])$

⑥ $Fe_3O_4+8H^++8e^-\leftrightarrow 3Fe+4H_2O$　(24)

$E = -0.085 - 0.059\,pH$

⑦ $Fe(OH)_3+H^++e^-\leftrightarrow Fe_3O_4+5H_2O$　(25)

$E=-0.276 - 0.059\,pH$

⑧ $Fe_3O_4+8H^++2e^-\leftrightarrow 3Fe^{2+}+4H_2O$　(26)

$E= 0.983 - 0.2363pH - 0.0886\log[Fe^{2+}]$

⑨ $Fe_3O_4+2H_2O+2e^-\leftrightarrow 3HFeO_2^{2-}+H^+$　(27)

$E=-1.826+0.0295pH - 0.0886\log[HFeO_2^{2-}]$

さらに図 12 中には，酸素還元および水素還元に関する，

⑩ $2H_2O + O_2 + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$,　(3)

$E = 1.23 + 0.015\log P_{O2}{}^{-}\,0.059\,pH$

⑪ $H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\,H_2$,　(10)

$E=-0.059pH$（ただし，$P^{1/2}{}_{H2}=1$ atm）

の境界線も記されている．⑩より高電位，⑪より低電位では水が電気分解して，それぞれ酸素，水素を発生するので⑩と⑪の間が水の安定領域であることを示すと同時に，⑩あるいは⑪より低電位では，それぞれ酸素還元あるいは水素イオン還元が，金属のアノード反応に対するカソード反応となり得ることを示している．

ところで，Fe–H_2O 系の電位–pH 図は図 12(a)のみではなく，想定する反応の組み合わせ次第で様々な電位–pH 図を作成することができる．図 12(b)ではイオン濃度を 10^{-6} mol/L とし，腐食生成物として Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を仮定している．

次に，電位–pH 図の使い方を述べる．Fe では Fe_2O_3，Fe_3O_4 や $Fe(OH)_3$ などの固体腐食生成物が金属表面を被う場合，これらの層が金属を水溶液環境から遮断して保護作用を発揮する，いわゆる不働態となって腐食が著しく抑制される．一方，Fe^{2+}，Fe^{3+} あるいは $HFeO_2^{2-}$ などのイオン状態や保護性のない水酸化物生成域では腐食が進行しうる．したがって，電位–pH 図からおよその腐食挙動を推定することができる．ただし，電位－ pH 図が示す領域はあくまでも熱力学的安定相であり，速度論は考慮されていない．したがって，実際の腐食状況や腐食生成物とは対応しないことも多い．

一方，久松は電位–pH 図に実際の腐食の状況を書き加えて，実測腐食領域図を作成している．図 13 にその一部を転載する[5]．これらの図では，酸化物ないしは水酸化物を生成して金属表面が固体腐食生成物で覆われる領域を Passivity ないしは Passivation とし，塩化物などの有害イオンが存在しない環境では実質腐食が生じない耐食領域とみなしている．ただし，電位–pH 図上で酸化物ないしは水酸化物の生成領域であっても，実測で腐食を生じる領域については金属イオンの安定領域とともに Corrosion（腐食域）に含んでいる．また，金属の安定領域は腐食を生じる可能性がないので Immunity 領域と記されている．たとえば，Mg は高 pH 域以外では水の安定電位域で Corrosion 域であり，すなわち通常の水溶液環境では全く耐食性を示さない．一方，Al と Zn は酸性，塩基性では水の安定領域では Mg と同様に Corrosion であり耐食性を示さないが，中性付近では H^+/H_2 の平衡電位よりも低い電位にて酸化物を生成し，それより高電位ではすべて耐食域である．すなわち中性水溶液中では溶存酸素がなくても H^+ イオンないしは水が酸化剤となって耐食的な皮膜を生成し，優れた耐食性を示す．また，Ti はすべての pH 領域で水素イオンの還元によって安定な酸化物を生成し，広い耐食領域を有する．ステンレス鋼などに優れた耐食性をもたらす合金元素である Cr は Ti と類似して広い pH 範囲で耐食的であるが，Cr^{3+} の安

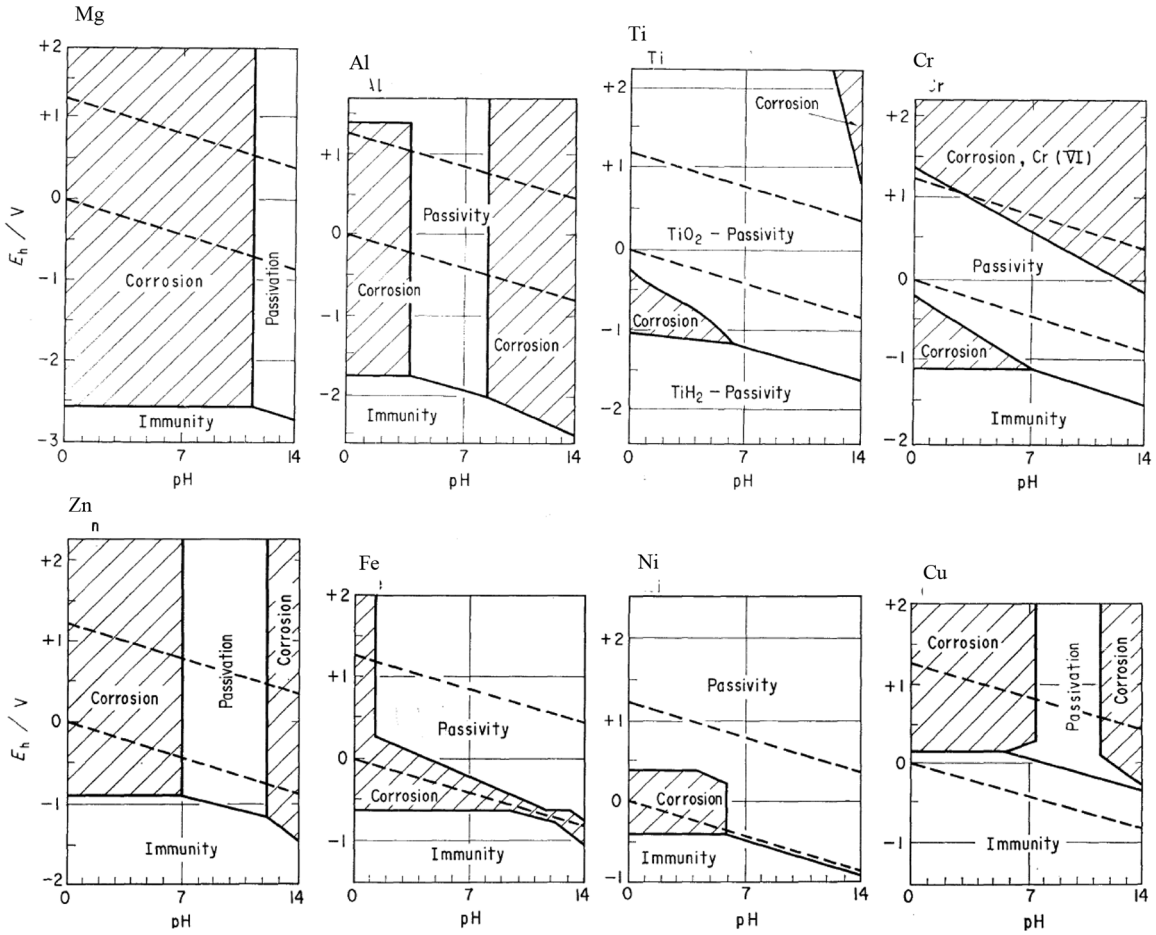

図 13　電位–pH 図上に示した，各種金属の実測腐食領域図[5]（許諾を得て転載）．

定な酸化物保護皮膜は高電位では Cr^{6+} に再酸化されるので Corrosion 域となり，強い酸化性雰囲気では耐食性を失うことを示している．また，Cu は Al，Zn と類似しているが，H^+/H_2 の平衡電位では全 pH にて Immunity，すなわち金属状態であり，溶存酸素などの酸化剤がなければ Cu は水中で腐食しないことを意味する．なお，Fe については H^+/H_2 の平衡電位に沿って全 pH にて腐食領域となっている．電位–pH 図ではこのあたりは Fe_3O_4 ないしは $Fe(OH)_2$ の安定領域であるが，これらの腐食生成物は環境遮断性に乏しく十分な耐食性を発揮しないので，Corrosion 域と判断されている．

以上のように，電位–pH 図を検討することによって金属材料のおおよその腐食挙動が推定できる．しかし，塩化物イオンなど保護性腐食生成物に対して有害な化学種が存在する環境では耐食域でも局部腐食を生じることがある．

4. ま　と　め

腐食電気化学の基礎として，電極電位と平衡電位の概念，さらに電位–pH 図について述べた．電極電位と平衡電位については熱力学的記述だけでは漠然としているので，電子エネルギーを基に説明を試み，できるだけ理解しやすく記述しようとつとめたが，やはり電位の概念は難解となり，中途半端な内容になってしまったような気がする．本稿でイメージをつかんでいただいたならば，さらに優れた解説[1)-3),6)]・教科書[7)]などで詳細を理解していただきたい．

参　考　文　献

1) N. Sato, *Materia*, **33**, p.1390 (1994).
2) N. Sato, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, p.183 (1995).
3) N. Sato, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, p.247 (1995).
4) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press (1966). Currently published by NACE -National Association of Corrosion Engineers.
5) Y. Hisamatsu, *Bull. Jpn, Inst. Mater.*, **20**, p.3 (1981).
6) N. Sato, *Tetsu-to-Hagane*, **76**, p.1423 (1990).
7) M. Watanabe and S. Nakabayashi, *Denshi-ido no Kagaku*, Asakura Publishing (1996).

（2017 年 7 月 28 日受理）

要　　旨

腐食電気化学の基礎として，電極電位と平衡電位の概念，さらに電位–pH 図について述べた．電極電位と平衡電位は熱力学的記述だけでは漠然としているので，電子エネルギーを基に説明し，できるだけ理解しやすく記述した．さらに平衡電位とそのほかの化学平衡から導かれ，腐食状況を大まかに把握することができる電位–pH 図についても説明した．

キーワード　電極電位，平衡，電気化学，量子化学，プールベダイアグラム