

1 水素吸蔵合金

1.1 金属水素化物・水素吸蔵合金

水素吸蔵合金は、単にガスを貯めるというだけではなく、さまざまな用途(エネルギー貯蔵・輸送・変換)に使うことができる。

「水素吸蔵合金」には学術的な定義はなく、**使用する温度・圧力下で可逆的に大量の水素を高速に吸蔵・放出する合金**または**金属間化合物**を指す(使用条件によって、吸蔵合金であるか否かが変わってくる。たとえば、工場廃熱を利用する場合、動作温度は通常 100℃以上になるが、このような合金は、ニッケル-水素化物電池用には使えない。また、ニッケル-水素化物電池に使える合金は、吸蔵・放出圧が低く、ガス貯蔵には不向きである)。

☆ 合金の種類(慣例による分類)

水素吸蔵合金は、1970年頃から研究されてきているが、いくつか種類がある。いろいろな分類の仕方があり、結晶構造による分類、構成元素による分類、用途による分類などがある。いずれも慣例によるもので、いくつかのグループに同時に属する材料もある。分類法は趣味的に適宜使い分けられている場合が多い。

組成による分類 (1)	AB型、AB ₂ 型、AB ₅ 型など
結晶構造による分類	CaCu ₅ 型、Laves(ラーベス)相合金
組成による分類 (2)	希土類-Ni系、Ti系、 Zr-Tiラーベス相系、Fe-Ti系、 Mg系、Ca-Ni系.....等々....

☆ 水素吸蔵合金に要求される性能

速い → 反応速度が速いこと
 安い → 合金の作製にかかるコストが低いこと
 軽い → 低重量の合金で多量の水素を貯蔵できること

☆ 合金のどこに水素が入るのか

軽い元素は原子半径が小さいため、金属または合金の中で**格子間**位置を占有する。格子間位置には、**四面体位置**(tetrahedral site)、**八面体位置**(octahedral site)がある。

1.2 水素吸蔵の評価方法

☆ 圧力-組成等温線図 (P-C曲線/PCTダイアグラム)

室温付近で、金属間化合物 LaNi_5 が水素と反応するとき、5気圧程度で次のような平衡となる。



つまり、5気圧以上に水素ガスを加圧すると固体の水素化物になり、5気圧以下にするとガスを放出する。このような水素吸蔵・放出は、通常の固体-固体や固体-液体での化学反応に比べて桁違いに速い反応速度で進行する。これは固体内での水素の動きやすさに起因する。

室温付近では金属原子はほとんど動けないが、水素はほとんど自由に動くことができる。水素吸蔵・放出反応は、金属原子で構成された(固定された)格子の『すきま』を原子状の水素(プロチウム)が水が流れるように出入りする、というイメージで考えてよい。

Laは水素と親和性が強く、Niは弱い。このことから、同じ格子空隙であっても、プロチウムは、よりLaに近いところを占有する....と考えるのは自然である。これは大体において正しいことが多いが、必ずしも成立するとは限らない。なぜなら、格子空隙の種類によって、その中に占有される水素のエネルギー(サイト・エネルギー)が変わるのは当然であるが、安定かそうでないかは結局、空隙周りの電子状態による結果であり、単体で水素と結合しやすい原子の周りが、常に水素を安定に引き付けるものとは限らない。例えば、金属間化合物の Mg_2Ni が水素化物を生成する場合、水素化物中においてプロチウムは、親和力の強いMgよりもむしろNiに近い位置にすることが知られている。

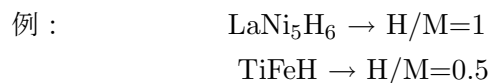
1.3 水素吸蔵量の表記方法

化学反応では、反応系1モルあたり生成系が何モルかということで生成量を判断する 경우가多いが、水素化物の反応に関しては、この表記によると、実用上での誤解を招くことがある。

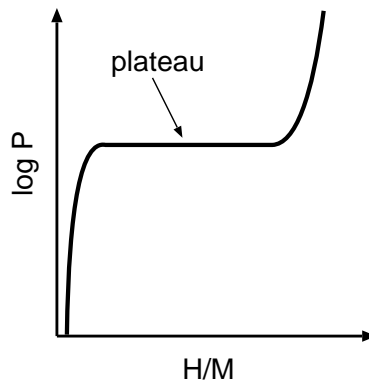
たとえば、リチウム水素化物とランタンの水素化物では、 LiH 、 LaNi_5H_6 となる。前者では水素が1原子分、後者では6原子分の水素化物を生成することなので、後者のほうがたくさん水素を吸蔵できるように見えるが、これは式量あたりで記述するからそう見えるだけである。実際の吸蔵量を測る場合、金属原子の数に対してどの程度水素があるかが重要である場合が多い。つまり金属の構成元素を区別せず、「金属原子」と考えてしまうほうが便利だということである。ここで、金属元素を一律に記号Mで記述することにすれば、上記の反応はいずれも金属原子1に対して水素原子1の水素化物を作るので、



と書くことができる。水素化物中の水素の濃度の表現には、 H/M (“H over M”) という無次元の数値を使う。Hは水素化物中の水素原子の数で、Mは金属元素の種類を区別せずに数えた数である。



横軸に H/M をとり、縦軸に $\log P_{\text{H}_2}$ をとって、圧力と水素濃度の関係を表したものを **PCTダイアグラム** (または「PCT曲線」、「P-C曲線」。英語では“T”を含めず、単に“PC isotherms”) と言う。式(2)の反応で表される場合、P-C曲線はおおよそ次のような形で得られる。



1.4 エンタルピー変化と解離圧

ある一定圧の水素ガスの中で合金とガスが平衡しているとき、その圧力を**平衡水素解離圧**という。前ページの図の平坦部では、水素化物と未水素化物と水素ガスの3相が平衡にある。相律によればここでの自由度は1となるから、温度を決めればこの圧力は一定の値になる。式(2)の反応の自由エネルギー変化を ΔG で表すことにすれば、標準生成自由エネルギー変化 ΔG° と各相の活量を用いて、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \boxed{} \quad (3)$$

と表すことができる。各相の純度が高く、欠陥も少ない場合は、活量は1とみなしてよい。また、平衡状態にあるならば $\Delta G = 0$ であるから、解離圧と ΔG° の関係は以下ようになる。

$$\Delta G^\circ = \boxed{} \quad (4)$$

物理化学で学習したように、 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ なる関係がある。通常、 ΔH° 、 ΔS° は温度の関数となるが、温度範囲があまり広くない(たとえば 100~200deg 程度の間で変化するなど) 場合、これらの変数はほぼ一定の値をとる。いくつかの簡単な二元系合金の水素化については、熱力学的測定によりこれら2つの値は測定され、データベース化されている。これらのデータから、解離圧を計算することが可能である。

ΔH° や ΔS° の表記についてであるが、式(2)のような、合金 1mol あたりの表記は実際には用いないで、



$$\Delta G^\circ = \boxed{} \quad (6)$$

のように、**水素 1mol あたりの反応**について評価するのが通常である。式(5)で評価する場合、 ΔH° は金属によっていろいろな値をとるが、 ΔS° は合金の種類にあまり関係なく、およそ $-33\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 付近の値をとる(→この理由は練習問題で)。

第1章の練習問題

1. 面心立方格子、体心立方格子における四面体位置、八面体位置は、それぞれ単位格子中にいくつあるか。

2. B.C.C. の鉄を剛体球と考え、原子半径を 1.238\AA (0.1238nm) とする。この格子の四面体位置に、ある原子が侵入したとする。侵入原子が、それを囲む4つの鉄原子とちょうど接するような半径を持つとき、その原子半径の値を求めよ。
3. C15 型 Laves 相合金の単格格子について、A4 サイト、A3B1 サイト、A2B2 サイト、A1B3 サイト、B4 サイトはそれぞれいくつあるか数えよ (これは模型を見ながら考えないと難しい)。
4. P-C 曲線において、2相が平衡する領域で平坦なプラトー (plateau) 部が現れる理由は何か。
5. 合金の水素化に伴うエンタルピー変化 ΔS° が、合金の種類によらず大体同じ値 (-33kJ/mol) になる理由を考えよ。

2 水素化物電極

水素化物から水素を取り出す場合、ガスとしてではなく水溶液中でイオンとして取り出せば、電荷の移動に伴う電流を利用することができるので、適当な対極 (counter electrode) と組み合わせると電池ができる。ここではまず、標準生成自由エネルギーと電位の関係について復讐したあと、水素化物電極について簡単に説明する。

2.1 電気化学ポテンシャル

電荷を持たない化学種の場合、化学種 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (7)$$

で記述される。イオンの化学ポテンシャルを考える場合、これに静電的なエネルギーも加える必要がある。静電的なエネルギーも合計した化学ポテンシャルを電気化学ポテンシャルと呼び、通常の記事 μ の上に「 \sim 」をつけて $\tilde{\mu}$ (\sim 記号は tilder : 「ティルダ」) で表す。

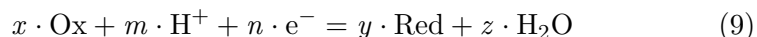
高校の物理において、電荷の中心から無限遠の点における電位ゼロと定め、電位 ϕ の位置に置かれた電荷 Q のエネルギーは ϕQ であることを学習した。これをイオンにもそのまま適用してみることにする。イオンの価数を z (符号も含めて) とすると、電位 ϕ の相の中に置かれたこのイオンの静電エネルギーは、イオン 1 個について ϕze (e は電気素量) となるから、イオン 1 モルあたりでは、これにアボガドロ数をかけて、 $\phi z N_A e = \phi z F$ (F は Faraday 定数) となる。よって、このイオンに対する電気化学ポテンシャルは、この静電エネルギーの項を式 (7) に加えて

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i + \phi z F \quad (8)$$

となる。この式 (8) を見ると、電気化学ポテンシャルが、「電荷を除いた化学ポテンシャル」と「静電エネルギー」の和であるように見える。しかし実際には、この両者の寄与をおのおのに分割することは不可能である。このように書いた方がいろいろ便利なことが多く、また事実にも矛盾することもないので、便宜上そのように分けて記述しているだけである。

2.2 Nernst(ネルンスト) の式

図のような電極系を考える。通常、電池の場合は 2 つの電極が必要となるが、このように電極の一方の反応だけを示した電極系は半電池と呼ばれる。電極反応がもし平衡状態にあるならば、生成系と反応系をどちらに書いても意味は同じはずである。しかし、水素イオン・電子・水が関わる反応については次のような一般形で記述するよう、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) によって決められている。



つまり、反応系 \rightarrow 生成系について、Ox (酸化体) と電子が反応して Red (還元体) と水が生成するように記述するということである。逆に書いても間違いではないのだが、後で述べるように、このように決めておくと何かと都合がいい。

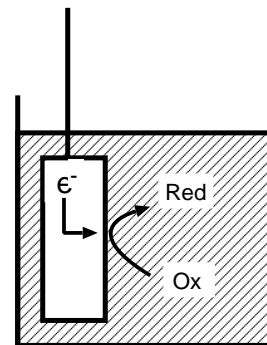


図 1: 半電池

この系では、電極と電解液の2つの相があるから、電極の電位を ϕ_M 、電解液の電位を ϕ_L とおく。よほどの偶然がない限り、相境界を挟んだ異なる2つの相の電位が同じであることはないので、 $\phi_M \neq \phi_L$ としておく。また、それらの相の間に電流が流れていない状態(マクロな意味で)では、それぞれの相の中において電位は一樣である(つまりムラがない)と考えて良い。

そうすると、各化学種の電気化学ポテンシャルはこれらの電位を使って以下のように記述できる¹。

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{\text{Ox}} &= \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ox}} \\ \tilde{\mu}_{\text{H}^+} &= \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+} + \phi_L F \\ \tilde{\mu}_{\text{e}^-} &= \phi_M (-F) \\ \tilde{\mu}_{\text{Red}} &= \mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Red}} \\ \tilde{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

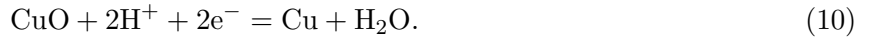
いわゆる「Nernst の式」とは、これらの5つの式を式(9)に代入し、

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln(\text{活量項}) + (\text{静電エネルギー項}) = 0 \text{ (「平衡」だから)}$$

と置いて、電位と ΔG° と活量の相互関係を記述する式である。しかし平衡反応(9)はかなり一般的な式であり、そのままではすっきりした形で記述することはできないので(Red と Ox が電気的に中性であれば、 $m = n$ となって記述しやすくなるが、一般的にはそうではない)、もう少し具体的な例で考えることにする。

2.3 具体例：銅の酸化の場合

酸性溶液中で酸化銅と銅が平衡している場合、その反応は以下の式で記述される。



各化学種の電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ は

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{\text{CuO}} &= \mu_{\text{CuO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CuO}} \\ \tilde{\mu}_{\text{H}^+} &= \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+} + \phi_L F \\ \tilde{\mu}_{\text{e}^-} &= \phi_M (-F) \\ \tilde{\mu}_{\text{Cu}} &= \mu_{\text{Cu}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cu}} \\ \tilde{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}\end{aligned}$$

である。ここで $\Delta G = \sum x_i \mu_i(\text{右辺}) - \sum x_i \mu_i(\text{左辺})$ であり、平衡状態であることから $\Delta G = 0$ とおけば、次の式が得られる。

$$(\mu_{\text{Cu}}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (\mu_{\text{CuO}}^{\circ} + 2\mu_{\text{H}^+}^{\circ}) + 2(\phi_M F - \phi_L F) + RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CuO}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = 0 \quad (11)$$

よって、

$$\phi_M - \phi_L = -\frac{(\mu_{\text{Cu}}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (\mu_{\text{CuO}}^{\circ} + 2\mu_{\text{H}^+}^{\circ})}{2F} + \frac{1}{2F} RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CuO}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \quad (12)$$

¹電子の標準状態は、電位ゼロの点に置かれた状態だから、 $\mu_{\text{e}^-}^{\circ} = 0$ と考える。

となる。右辺の2つの項のうち、前の項は定数であるから、その分子を ΔG° と書けば、式(12)は

$$\phi_M - \phi_L = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{1}{2F}RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CuO}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \quad (13)$$

となる。これが反応式(10)についての **Nernst の式**である。

式(13)の左辺の意味は、電極と液相の電位差すなわち、「液相から見た電極の電位」であって、電極の電位そのものではない。つまり絶対電位はこの式だけからでは判らない。実際、電解液を入れた水槽があって、その水槽が 1000V 程度、静電気を帯びていたとすれば、電極の電位もそれだけカサ上げされることになる。我々の生活空間中には、意外なほど高い電位差が生じる場合があり、何と接触しているかによって電位は大きく変動し、その変動幅は、場合によっては数千～数万ボルトにも達する(例えば、冬にセーターを着た状態で、電解液を入れた水槽に触ったりした場合)。すなわち、半電池だけの絶対電位を考えてもあまり意味がないのである。我々が必要としているものは、反応がどう進むかを知るための手がかりとしての電位であるから、電極・水溶液系の中だけの相対的な値が判ればよいのであって、宇宙の彼方を基準にした絶対的な値が求まったところで、全然ありがたくもない。実際に電位測定する時は、水溶液に入れたある特定の半電池を基準電極とし、それとの電位差で記述する。この基準電極として、次に述べる可逆水素電極が用いられる。

2.4 可逆水素電極と標準水素電極

本来、基準となる電極系は、安定な平衡になる半電池なら何でも良いのだが、電気化学においては、水素電極を基準にすることに決められている。水素電極とは、一般には **可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode; RHE)** を指す。これは電解液中に白金板を入れ、それに水素の気泡を当ててやる(いわゆる『バブリング』)ことにより、



の平衡反応で決まる電位を示す半電池である。

RHE についても式(13)と同様に記述することができ、

$$\phi_{\text{RHE}} - \phi_L = -\frac{\Delta G_{\text{RHE}}^\circ}{F} + \frac{1}{F}RT \ln \frac{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (15)$$

$$\text{ただし } \Delta G_{\text{RHE}}^\circ = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{H}^+}^\circ$$

この式から判るように、水素電極の電位もまた、 a_{H^+} や a_{H_2} によって(すなわち pH や水素圧力によって)変動する。そこで、電解液として水素イオンの活量が 1 となるような塩酸を用い、25 °C、0.1MPa の水素²でバブリングした可逆水素電極を『**標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode; SHE)**』と呼び、標準水素電極の電位 ϕ_{SHE} を 0V と定義する(つまり RHE の標準状態が SHE であり、気体水素の標準状態は 0.1MPa とし、水素イオンの標準状態は濃度 1mol/l に決める、ということである)。そうすると、

$$\phi_{\text{RHE}} - \phi_L = \frac{1}{F}RT \ln \frac{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (16)$$

また

$$\Delta G_{\text{RHE}}^\circ = \Delta G_{\text{SHE}}^\circ = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{H}^+}^\circ = 0 \quad (17)$$

²ときどき「1気圧」と書かれることがあるが、正確には 0.1MPa とする

である。以上の式から、銅の酸化について水素電極を基準として測定すると、液相の電位 ϕ_L は消去することできて、

$$\phi_M - \phi_{\text{RHE}} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{1}{2F} RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CuO}} \cdot a_{\text{H}_2}} \quad (18)$$

が得られる。この式が、酸性溶液中での銅の酸化に関する Nernst の式である。ここで各化学種の活量を 1 とするとき、 ϕ_{RHE} は ϕ_{SHE} すなわち 0V となり、

$$\phi_M = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} \quad (19)$$

が得られる。この電位を反応 (10) の標準電極電位と呼び、 E° で表す。

標準状態

高校化学では「標準状態 = 0℃、1気圧」と習ったが、これは間違いではない。標準状態の定義の仕方には大きくわけて2通りあり、“Standard ambient temperature and pressure”(標準環境温度と圧力)によるか“Standard temperature and pressure”(標準温度と圧力)によるかの違いである。前者は SATP と略され、298.15K、1bar = 0.1MPa = 10^5 Pa を基準とするもので、大学の講義で標準状態と呼ぶものはこちらが多い。(熱力学データベースなどもこちらを採用していることが多いので、できるだけ SATP を用いるほうが便利)。

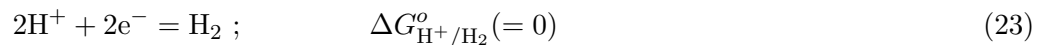
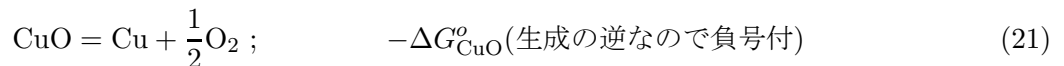
後者は STP と略され、高校の化学において用いられていたものであり、273.15K、1atm である(ただし 1 atm = 1.01325 bar = 1013.25 hPa)。

2.5 電位を計算で求める

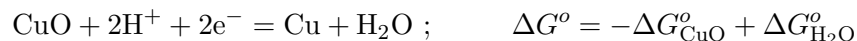
式 (17) は大変ありがたい式で、どんな平衡反応式に対して水素発生反応式 (14) を加えても、 ΔG° は変わらない。例を挙げると、ここで式 (10) から式 (14) × 2 を引いて、



が得られるが、この ΔG° と式 (10) の ΔG° は同じということになる。逆に、ある金属の酸化還元に関する ΔG° が判っていれば、それを用いて酸性水溶液中における平衡電位を計算で求めることができるということである。ここに挙げた銅の酸化の場合では、酸化銅と水の標準生成自由エネルギーをそれぞれ $\Delta G_{\text{CuO}}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ とすれば、



であるから、合計すると



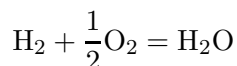
となる。電子は2個かかわっているので $z = 2$ であり、したがって $E^\circ = -\Delta G^\circ/2F$ によって標準電極電位が求まる。熱力学データを参照すると、 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237.18\text{kJ/mol}$ 、 $\Delta G_{\text{CuO}}^\circ = -128.97\text{kJ/mol}$ であるから、これらを代入し、 $E^\circ = -0.560\text{V}$ が得られる(「電気化学便覧」(丸善)によれば、この値は -0.558V であるのでほぼ一致している。電気化学便覧には、種々の電極反応について標準電極電位が記載されているが、大半は実測値ではなく、上記の手順で計算によって求めたものである)。

2.6 酸・アルカリの違い／水素・酸素発生の違い

ここまでは、酸性水溶液中で水素イオンと水素ガスが平衡する状態で電極電位を考えてきたが、これ以外に「酸性水溶液中で酸素と平衡する」、「アルカリ水溶液中で水素と平衡する」、「アルカリ水溶液中で酸素と平衡する」という状況を考えておくと、いろいろな平衡電位を考える上で便利であるので、ここでこれらを計算しておくことにする。

2.6.1 酸性水溶液中で酸素と平衡する場合 (酸中での酸素発生)

RHE の反応 (14) × 2 に、



を加えると、



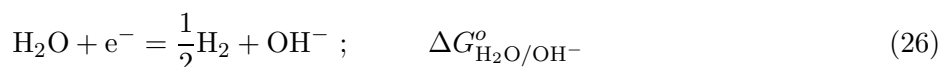
が得られる。これは酸性水溶液中で酸素と平衡する場合、すなわち酸性水溶液中での酸素発生を示す反応である (先の酸化銅の電位の計算でも、途中で出てきた)。これは水の標準生成自由エネルギー (-237180J/mol) を $-2F$ で割ってやればすぐに得られ、その値は $E^\circ = 1.229\text{V}$ である。(この 1.229V は水の理論分解電圧と呼ばれ、良く出て来るので憶えておきましょう)。

2.6.2 アルカリ水溶液中で水素と平衡する (水素発生) 場合

RHE の反応に、水の電離反応



を加えると、



が得られる。これはアルカリ水溶液の中で水素ガスと平衡する (水素が発生する) 反応であり、先の例と同様に、この $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ$ は $\Delta G_w^\circ + \Delta G_{SHE}^\circ$ 、すなわち ΔG_w° であるから、 ΔG_w° を何とかして求めてやればよいことになる。この反応は水の電離平衡であって、

$$\Delta G = \Delta G_w^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 0 \quad (27)$$

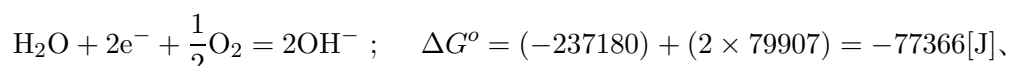
が成立している。水酸化物イオンについても、水素イオンと同様に、 1mol/l を標準状態にとることにすると、水のイオン積 $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}(\text{mol/l})^2$ を使えば $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ となるので、さらに $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 、 $R = 8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 、 $T = 298.15\text{K}$ も代入すると

$$\Delta G_w^\circ = 79907\text{J} \quad (28)$$

となる。これを $-F$ で割って (この反応式の場合は電子 1 個だから $-2F$ ではなく $-F$)、式 (26) の電位は -0.8282V となる。

2.6.3 アルカリ水溶液中で酸素と平衡する (酸素発生) 場合

最後は「アルカリ水溶液中で酸素と平衡する (酸素発生) 場合」であるが、これは「酸性水溶液中での酸素発生」と「水の電離平衡」を加算すれば導出できる。



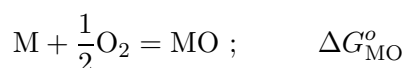
これを $-2F$ で割って $E^\circ = +0.401\text{V}$ が得られる。

2.7 種々の平衡電位

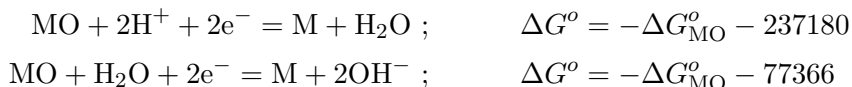
ここまででて来た反応とそれに伴う ΔG° 、電位を整理してみると次の表のとおりである。

反応式	$\Delta G^\circ [J]$	電位 [V]
$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$	0	0
$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	-237180	+1.229
$H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	+79907	-0.8282
$H_2O + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 = 2OH^-$	-77366	+0.401
$H_2O = H^+ + OH^-$	+79907	***

水の電離について電位が記載されていないのは、この反応が「電極反応」ではないためである。いろいろな金属の酸化・還元平衡反応を、上記 4 (or 5) 個の式と組み合わせ、各反応の ΔG° を合計することにより、酸・アルカリ中あるいは水素・酸素と平衡する平衡電位を、計算によって簡単に求めることができる。例えばある金属の酸化還元反応について、標準生成自由エネルギー (変化) が ΔG_{MO}° であったとすると、



これと、先の表の反応を組み合わせると、



となる。あとは $E = -\Delta G^\circ/2F$ で、酸・アルカリ中における平衡電位がそれぞれ求まる。

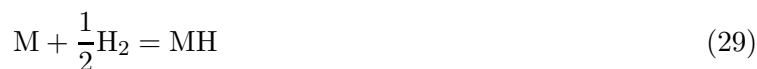
2.8 IUPAC 記述

平衡反応の反応系・生成系を逆に書けば ΔG° の正負は逆転するが、平衡電位の符号は逆転しない。なぜなら、電位を算出する最終段階において、ファラデー定数で除算する時、符号が zF になるか $-zF$ になるかが式の逆転に対応して変わるためである。しかし実際に計算するとき、結構まちがったりする。(最初に銅の酸化還元で考えたように、液相の電位 ϕ_L を決めて順序よく消去し... というプロセスを経て計算する場合は、これらは自然に一致するので、心配は不要)。IUPAC の記述法にしたがって、記述法に統一を取っておくと、符号の逆転は心配しなくてもよいので、とりあえずできるだけこの方法で記述するように心がけよう。

- 1 最初に水素イオンと電子を反応系におき、水が生成されるように記述し、 ΔG° を求める (還元反応で書く、ということ)。
- 2 全体に何電子かかかわっているかを見てその値を z とし、 $E^\circ = -\Delta G^\circ/zF$ によって標準電極電位を求める。

2.9 水素化物電極

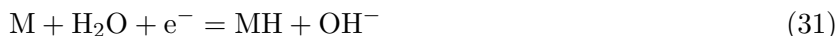
気固相反応で金属と金属水素化物が平衡する反応は



である。水素をガスとして取り出すのではなく、電気化学反応によって水素イオンとして取り出せば、電極反応に伴う電荷の移動により電流が発生する。つまり、水素化物は電池の電極として使用することができる。その場合、金属と金属水素化物の平衡は、次のような式で表される。

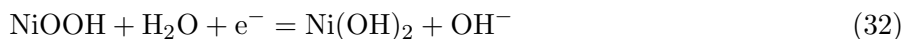


この反応で原理的にはよいはずであるが、水素吸蔵合金および金属水素化物には酸性水溶液で容易に溶解するものが多く、実際にはアルカリ水溶液が用いられる。



電気化学的水素吸蔵反応とは、合金の水素化と水の電気分解が同時に起こっていると考えればよい。水素吸蔵合金電極(水素化物電極)から見れば、「充電＝合金の水素化」、「放電＝水素化物の脱水素化」である。

電池にするにはもう一方の電極が必要である。これにはオキシ水酸化ニッケル／水酸化ニッケルの平衡による「ニッケル極」が使用される。



ニッケル極の電位は平衡状態においても充電・放電中においても水素化物合金電極より高いため、常にニッケル極が正極であり、合金極は負極である(陰極・陽極と混同しないように)。

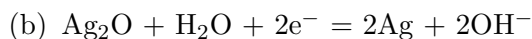
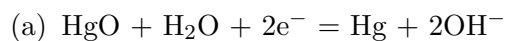
参考：界面電位

いくつかの相が共存する場合、各相ごとに異なった電位を持っている。ある1つの相について見ると、マクロな意味で電流が流れていないならば相のどの部分をとっても電位は同じであると考えて良い。

電位が各々 ϕ_1 、 ϕ_2 であるような異なる2つの相が接触している場合、その境界には**界面電位**と呼ばれる電位差が必ず発生する。一方の相からもう一方の相の電位を見れば、この界面電位差も一緒に加算されて観測される。つまり、電位差計を持ってきて、2つの相の電位差を測っても、観測されるのは $\phi_2 - \phi_1$ ではなく、界面電位差 χ を加えたものになる、ということである。記号 ϕ で表される真の電位を「**内部電位**」と呼び、 $\phi + \chi$ を**外部電位**と呼ぶ。通常我々が観測できるのは、外部電位の差のみであって、真の電位差 $\phi_2 - \phi_1$ は観測できない。唯一観測できるのは、測定する電極系を構成する物質が同じ場合だけである。

第2章の練習問題

1. アルカリ溶液中における (a) 水銀と酸化水銀の平衡、(b) 銀と酸化銀 (Ag_2O) はそれぞれ次の式で示される。



標準生成自由エネルギー変化 ΔG° の熱力学データを用いて、この反応の標準電極電位 E° を計算し、「電気化学便覧」に記載された標準電極電位の値に一致することを確認せよ。(参考：これらの酸化物は難溶性であり、ほとんどの場合、活量を1とすることができる。水素電極より電位が安定しているため、参照電極としてよく用いられる。)

標準生成自由エネルギー ΔG° at 25 °C

HgO	-58529 J/mol
Ag ₂ O	-11184 J/mol

2. 水素吸蔵合金を貯蔵タンク用途に使用する場合、その合金は室温付近において1気圧～10気圧程度の平衡解離圧を持っていないと使いにくい。ニッケル-水素化物電池の電極として使用する場合は、 10^{-3} 気圧程度のものが用いられる。その理由を考えよ。