酸化還元電位に関する補足

東京工業大学　森 健彦

酸化還元電位 E は

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na \qquad E = -2.71\ \mathrm{V} \qquad (1)$$

のように e^- を左辺において

$$(\text{酸化種}) + e^- \rightarrow (\text{還元種}) \qquad E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{RT}{nF}\ln K \qquad (2)$$

の形の式で定義される。n で割っているので、酸化還元電位 は**1電子あたりの ΔG を V 単位で表したもの**である。(Faraday 定数 $F = eN = 96485$ C/mol は 1 mol の電子の電荷量であり、エネルギーの単位としてみると 1 eV＝96485 J/mol である。） 負号が付いているので酸化還元電位が**マイナスであるほど酸化種が安定**（例えば Na^+）であり、**プラスであるほど還元種が安定**である。例えば

$$(1/2)\ Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^- \qquad E = +1.36\ \mathrm{V} \qquad (3)$$

である。電池では、半反応が

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E = +0.34\ \mathrm{V} \qquad (4)$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad E = -0.76\ \mathrm{V} \qquad (5)$$

で表されるとき、式(4)から式(5)を引いて

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad E = +0.34\ \mathrm{V} - (-0.76\ \mathrm{V}) = 1.1\ \mathrm{V} \qquad (6)$$

が起電力となる。(ダニエル電池)

水の安定領域：水との反応について考える[1]。

$$H^+ + e^- \rightarrow (1/2)\ H_2 \qquad E = 0\ \mathrm{V} \qquad (7)$$

の電位は

$$E = 0\ \mathrm{V} - (RT/F)\ln 2 \log[H^+] = -(0.059\ \mathrm{V})\ \mathrm{pH} \qquad (8)$$

で与えられるので、pH = 7 では $E = -0.413$ V となる。ちなみに 0.059 V は室温 RT の 2.3 倍であり、酸化還元電位が 0.059 V 異なる反応の平衡定数 K は 10 である。酸化還元電位が 1 V 異なると、1/0.059＝17 なので K は 10^{17} となる。式(7)から式(1)を引くと

$$Na + H^+ \rightarrow Na^+ + (1/2)\ H_2 \qquad (9)$$

となることから分かるように、E がマイナスの金属は水と反応して水素が発生する。中性の水溶液中(pH＝7)でも $E = -0.413$ V よりマイナスの電位をもつ金属は水と反応する。

同様に

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E = 1.23\ \mathrm{V} - (0.059\ \mathrm{V})\ \mathrm{pH} \qquad (10)$$

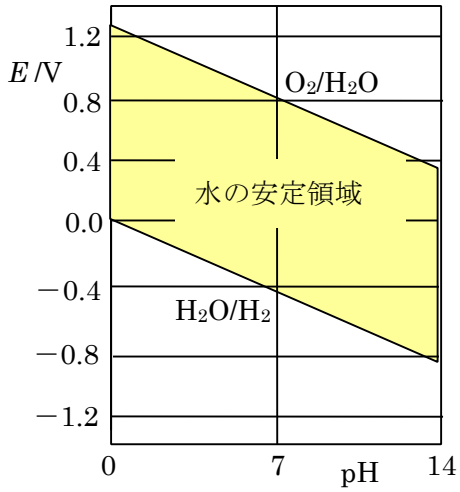
であるので、酸性で 1.23 V、中性(pH＝7)で 0.82 V よりもプラス側の金属は水溶液中で存

在し得ない。

例えば

$$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+} \qquad E = 1.98\ \mathrm{V} \quad (11)$$

$$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^{+} \qquad E = 1.80\ \mathrm{V} \quad (12)$$



であるので、Co^{3+}やAg^{2+}はO_2を発生してCo^{2+}やAg^{+}になってしまうため、水溶液中では安定に存在しない。酸性中で 0 V ＜ E ＜ 1.23 V、中性で−0.413 V ＜ E ＜ 0.82 V は**水の安定領域**と呼ばれ、この間のイオン種のみが水溶液中で安定に存在する。しかしCe^{4+}/Ce^{3+}(1.72 V)、$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$(1.38 V)、MnO^{4-}/Mn^{2+}(1.51 V)などはO_2の発生速度が遅いため現実には水溶液中で存在する。一方Mg^{2+}/Mg(−2.34 V)、Al^{3+}/Al(−1.67 V)などは酸化物の被膜が保護膜となる不動態化が起こるため、水と酸素がある条件下でも簡単には酸化されない。

Latimer **図**：下図のように酸化還元電位を酸化状態の順に並べたものを Latimer 図と呼ぶ。

$$Cu^{3+} \xrightarrow{+1.8} \underset{\text{cupric}}{Cu^{2+}} \xrightarrow{+0.16} \underset{\text{cuprous}}{Cu^{+}} \xrightarrow{+0.52} \underset{\text{(chloride, oxide)}}{Cu} \qquad (13)$$

$$Cu^{2+} \xrightarrow{+0.34} Cu$$

（命名法　$CuCl_2$：cupric chloride　CuCl：cuprous chloride）

これは

$$Cu^{+} + e^- \rightarrow Cu \qquad E = 0.52\ \mathrm{V} \qquad (14)$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^{+} \qquad E = 0.16\ \mathrm{V} \qquad (15)$$

という関係を表している。式(14)と式(15)を加えたとき、ΔGには加成性が成立するから、

$\Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_{12}$　より　$n_1FE_1 + n_2FE_2 = n_{12}FE_{12}$　なので

$$E_{12} = \frac{n_1E_1 + n_2E_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{ただし } n_{12} = n_1 + n_2) \qquad (16)$$

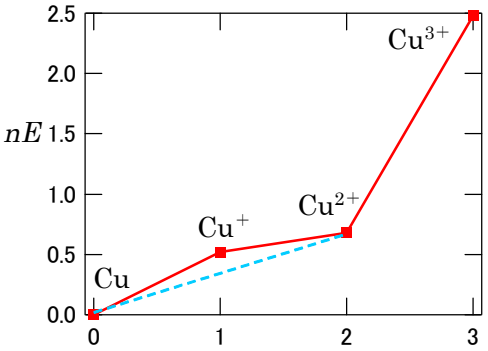
となる。つまり、**式が和の場合は酸化還元電位は加重平均となる**。特に$n_1 = n_2 = 1$の場合には 2 段階の反応の電位は 2 つの電位の平均となる。例えば式(13)の 0.34 V は、0.52 V と 0.16 V の平均である。ちなみに 0.52 V も 0.16 V も水の安定領域内にあるので、Cu^{+}は水を酸化も還元もしない。

式(14)から式(15)を引くと

$$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu \qquad (17)$$

の差は E = 0.52 V−0.16 V=0.36 V となるので、E ＞ 0 であればΔG ＜ 0 であるので、こ

の反応は自発的に起こる。したがって Cu^{+}は不安定で Cu^{2+}と Cu に**不均化**する。ちなみに、このように式の差を取って e^{-}が消えるような場合には、単純に酸化還元電位の差をとればよい。



Frost 図：0 価を 0 として電位を累積的に加えていったもの。例えば Cu について右のとおり。酸化側を右に取り、$n \geq 2$ の場合は nE をプロットするすると、縦軸は自由エネルギーを V 単位で表したものになる。それぞれの直線の傾きが酸化還元電位 E に相当する。

Cu^{+}(0.52 V)は Cu^{2+}(0.68 V)と Cu^{0}(0 V)を結んだ直線より上にある。このような場合には不均化が起こる。Cu^{3+}ははるかに電位が高く、さらに不安定である。

Fe については(酸性溶液中で)

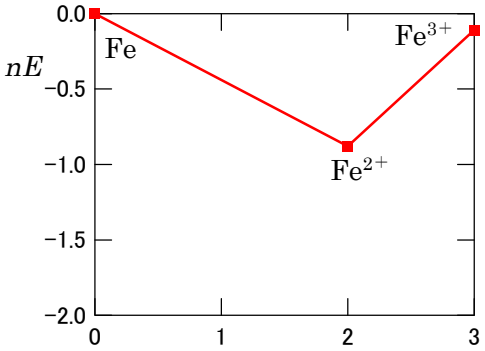
$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe \qquad E = -0.44\ \mathrm{V} \qquad (18)$$

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \qquad E = 0.77\ \mathrm{V} \qquad (19)$$

なので式(18)＋式(19)により

$$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Fe \qquad E = [2(-0.44\ \mathrm{V}) + (0.77\ \mathrm{V})]/3 = -0.04\ \mathrm{V} \qquad (20)$$

となる。式(18)は 2 電子過程であるので、式は単なる和でも E は式(20)のように加重平均になることに注意する。Latimer 図と Frost 図は右と下のとおりである。Fe^{2+}は不均化せず安定である。

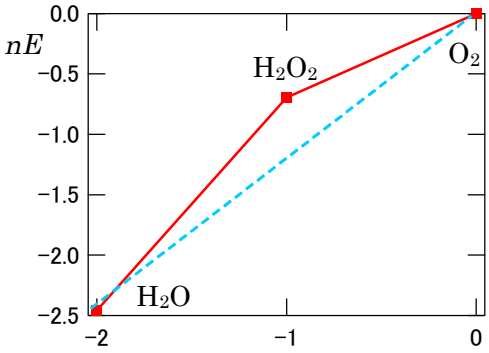


ferric　　ferrous　　(chloride)

$$Fe^{3+} \xrightarrow{0.771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe \qquad (21)$$

$$Fe^{3+} \xrightarrow{-0.04} Fe$$

酸素については右図のとおりである。それぞれの傾斜が 1.763 V、0.695 V、H_2O と O_2 の間の傾斜が 1.229 V である。H_2O_2 はこの線よりも上にあるので不安定で不均化する。

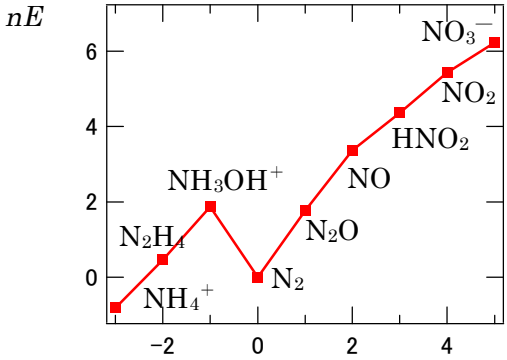


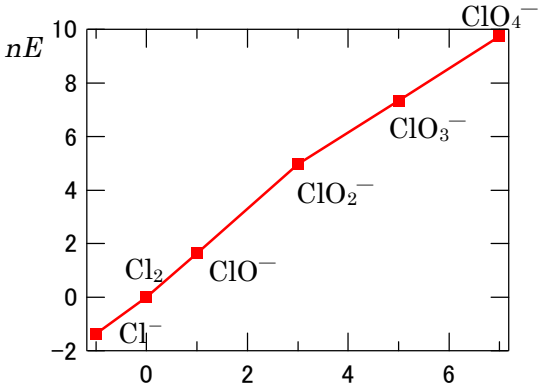
$$O_2 \xrightarrow{0.695} H_2O_2 \xrightarrow{1.763} H_2O \qquad (22)$$

$$O_2 \xrightarrow{1.229} H_2O$$

窒素の(酸性溶液中での)Latimer 図と Frost 図は以下のとおりである。窒素は多くの酸化状態をとるが、このうち N_2 が非常に安定である。

	+5		+4		+3		+2		+1		0		−1		−2		−3	
		0.803		1.07			0.996	1.59		1.77		−1.87		1.41			1.275 (23)	
NO_3^-	—	NO_2	—	HNO_2	—	NO	—	N_2O	—	N_2	—	NH_3OH^+	—	N_2H_4	—	NH_4^+		



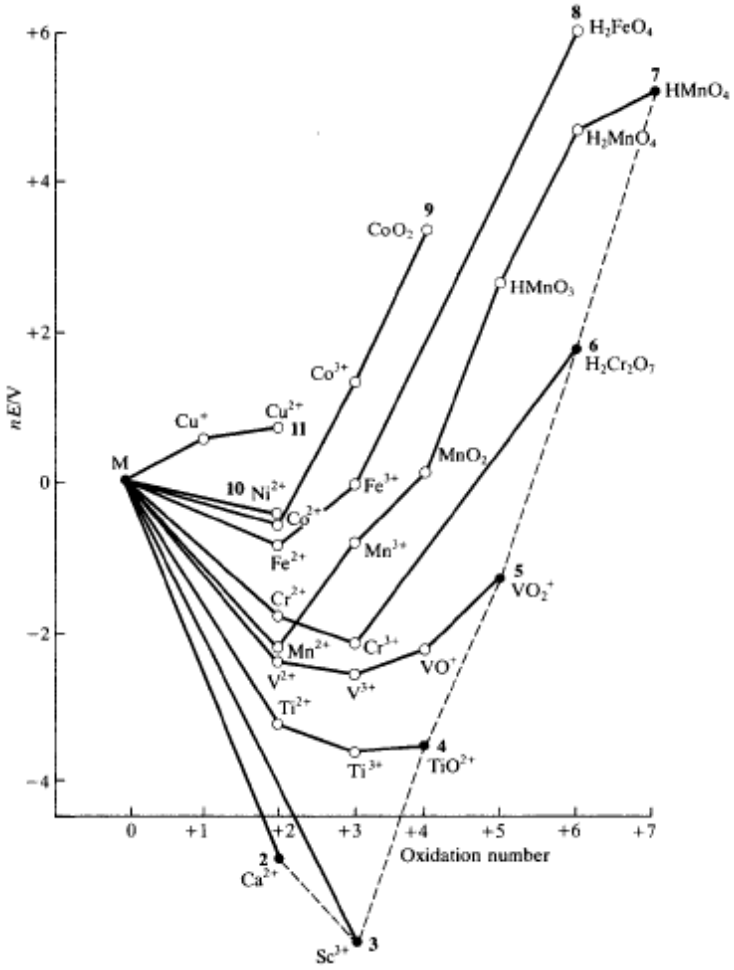


塩素の(酸性溶液中での)Latimer 図は下のとおりで、それをもとに作成した Frost 図は上のとおりである。このように Frost 図が右上がりになるのは Cl^- が最も安定であることを示唆しており、電気的に陰性な元素の特徴である。

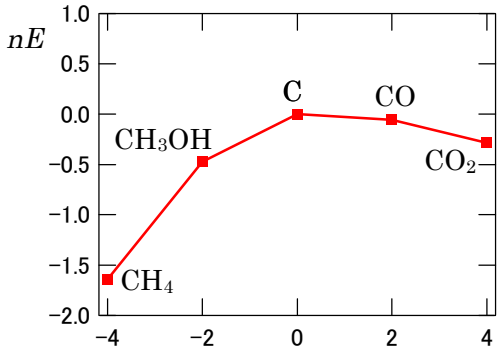
過塩素酸		塩素酸		亜塩素酸		次亜塩素酸												
perchloric		chloric		chlorous		hypochlorous acid												
+7		+5		+3		+1		0		−1								
	0.374		0.295		0.681		0.421		1.358									
ClO_4^-	—	ClO_3^-	—	ClO_2^-	—	ClO^-	—	Cl_2	—	Cl^-								(24)

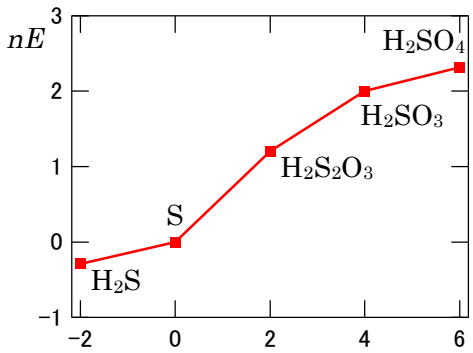
（命名法　$HClO_4$: perchloric acid　HClO : hypochlorous acid　$KClO_4$: potassium perchlorate　NaClO : sodium hypochlorite）

逆に電気的に陽性な金属の Frost 図は、次図の Ca や Sc のように右下がりになる。これは酸化還元電位がマイナスであることにより、Ca^{2+} や Sc^{3+} が安定になることを反映している。右図には遷移金属の Frost 図がプロットしてある。周期表の右に行くにしたがって、右端(最高原子価)が次第に上昇する。Ti では Ti^{4+} がかなり安定であるが、V では V^{3+} あたりが、Mn では Mn^{2+} が安定である。このため $KMnO_4$ による酸化では、Mn は Mn^{2+} となる。Co^{3+} があまり安定でないことはそのプラスの酸化還元電位に反映されており、Co の最も安定な酸化数は Co^{2+} である。Cu では単体の Cu が比較的安定である。



下図は電気的に比較的中性な炭素とイオウの Frost 図である。全体が平坦であるばかりでなく、縦軸のスケールもこれまでの図よりも小さくなっている。これらの元素はさまざまな酸化状態をとってもあまりエネルギー的には変わらないことが分かる。

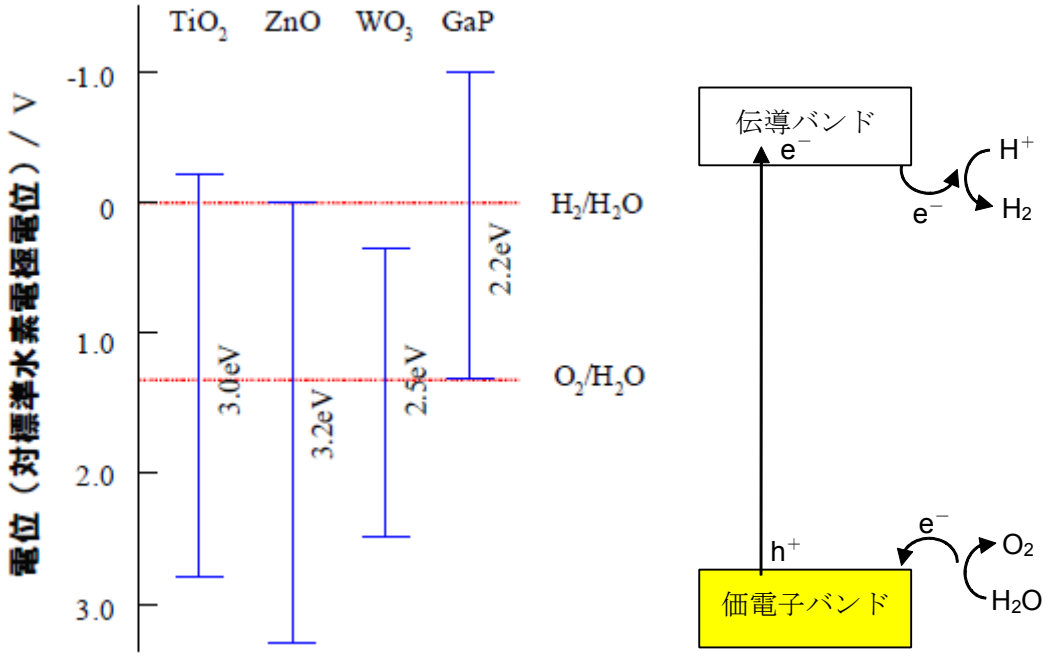




次の図は TiO_2、GaP などの半導体の酸化還元電位をプロットしたものである。半導体が酸化されるときは価電子バンドの上端から電子を奪われるので、**酸化電位は価電子バンド**

の上端に対応している。一方、還元されるときは伝導バンドの下端に電子が入るので、**還元電位から伝導バンドの下端**の位置が分かる。したがって図のようにプラス側を下にとって酸化電位と還元電位をプロットすれば半導体のエネルギーバンドをプロットしたことになる。

水中で TiO_2 に光を当てると、TiO_2 は水を H_2 と O_2 に分解する(**本多・藤嶋効果**)。このとき光によって TiO_2 の価電子バンドの電子は伝導バンドに励起される。伝導バンドの電子は水を還元して H_2 にし、価電子バンドにできたホールは水を O_2 に酸化する。このような**光触媒**としての作用が起こるためには、半導体の伝導バンドは水の還元電位(0 V)よりもマイナス側(上)にあることが必要であり、価電子バンドは水の酸化電位(1.23 V)よりもプラス側(下)にあることが必要である。半導体の電子を励起できるのは、伝導バンドと価電子バンドとのエネルギーギャップよりも大きいエネルギーをもった、短波長の光のみである。エネルギーが E (eV)の光の波長(nm)は(1240 nm/eV)/E となるで、エネルギーギャップ 3.0 eV の TiO_2 は 400 nm より短波長の紫外線しか吸収しない。このため TiO_2 は白色である。TiO_2 は光触媒作用によって有機物を分解する強力な酸化作用をもつので、自動車のミラーなどを TiO_2 でコートしておけばミラー表面を常に清浄に保つことができる。**色素増感太陽電池**では TiO_2 の表面に有機色素を吸着させることで、可視光を吸収して励起された色素が励起電子を TiO_2 に渡し、一方色素に発生したホールは $I^- \rightarrow I_3^-$ の酸化還元を介して白金の正極に受け渡して発電を行なっている。



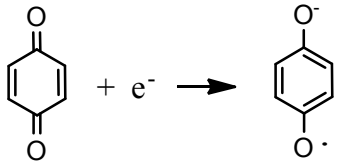
実験室で酸化還元電位を測定するにはサイクリックボルタンメトリー(cyclic voltammetry)を用いる。このとき使用する参照電極の電位は、標準水素電極(SHE)に対し

て標準カロメル電極は 0.241 V vs. SHE、Ag/AgCl 電極は 0.222 V vs. SHE などである。標準物質としてフェロセン(0.38 V vs. SCE)の値もよく用いられる。

有機分子に対しても酸化還元電位の値は、電子を授受するレベルのエネルギーと関係しており、光電子分光で求められるイオン化エネルギーの値 I_p とよく対応する。ただし固体のイオン化エネルギーの値は、量子力学や分子軌道計算で扱う気体のイオン化エネルギーの値よりも 2 eV 程度小さい(浅い)。これは固体中では周囲の物質の分極の影響があるためと考えれれている。誘電率 ε が 1 よりも大きくなると、クーロン相互作用 $e^2/4\pi\varepsilon r$ が小さくなるためと考えればよい。有機分子の場合、**酸化電位の値は HOMO のエネルギーレベルに対応**しており、I_p の値は近似的に

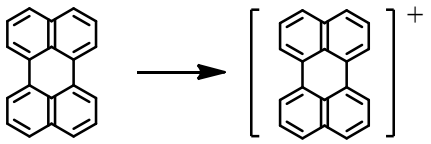
$$I_p = E\,(\text{vs. SCE}) + 4.44\ \text{eV} = E\,(\text{vs. SHE}) + 4.2\ \text{eV} \qquad (25)$$

によって求められる[2]。まったく同じ式によって**還元電位から LUMO のエネルギーレベルが求められる**。例えばベンゾキノンは



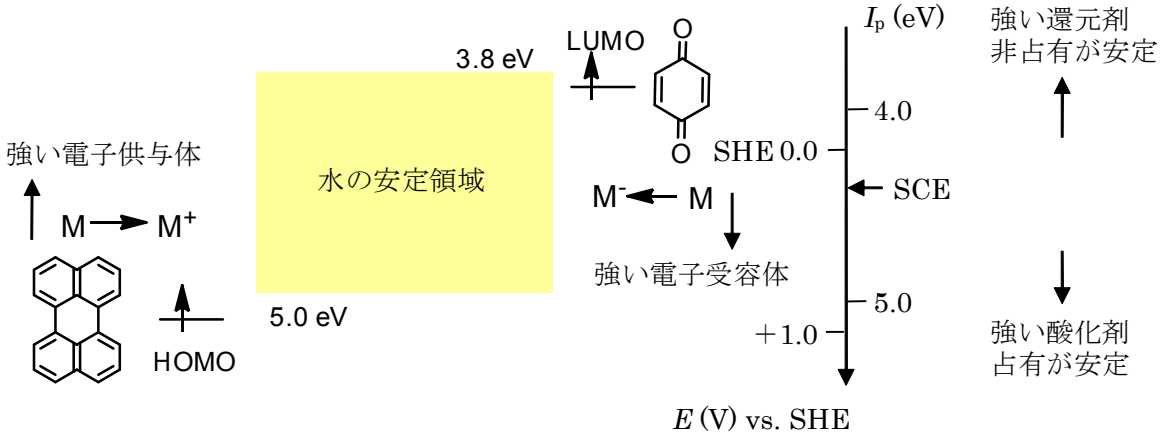
$$E = -0.5\ \text{V vs. SCE} \qquad (26)$$

のように還元されることから、LUMO は 3.9 eV 付近にあると考えられ、ペリレンは



$$E = +0.85\ \text{V vs. SCE} \qquad (27)$$

のように酸化されることから、HOMO は 5.3 eV 付近にあることが分かる。水の安定領域(中性で $-0.413\ \text{V} < E < 0.82\ \text{V}$)より、HOMO が 5.0 eV より浅い分子は＋イオンとなっても空気中の水分に対して安定であり、LUMO が 3.8 eV よりも深い分子は－イオンとなっても安定であると予想される。一方 HOMO が 5.0 eV より浅い分子は空気中の O_2 によって酸化されて M^+ となる可能性も考えられる。このような有機分子は比較的安定に＋または－電荷を受け渡すことができ、電気を流す。こうした有機分子を利用して有機エレクトロニクスを実現することができる。



参考書 [1] シュライバー、アトキンス　無機化学(上) 6 章. [2] H. Meng, *Chem. Mater.* **15**, 1778 (2003). b) D. M. De Leew, *Synth. Met.* **87**, 53 (1997). M. L. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5264 (2009).