

合金の酸化還元電位の予測

Prediction of Redox Potential in Alloys

物材機構¹, 鈴鹿高専² ○吉武 道子¹, 兼松 秀行²

NIMS¹, Suzuka Collage NIT², °Michiko Yoshitake¹, Hideyuki Kanematsu²

E-mail: yoshitake.michiko@nims.go.jp

湿度やイオン濃度など、生体・バイオが関係するセンサーでは、たとえマクロには水溶液が無くてもミクロには水が関係する現象が多く、センシング電極の酸化還元電位はセンサーの性能に非常に大きな影響を与える。純金属の標準酸化還元電位は金属により決まっていますとびとびの値を取り、電位を調整したければ合金化するなどの手法が取られる。しかし、何をどのぐらい混ぜれば望みの電位が得られるのかについて、データはほとんどない。そこで、原理に立ち返り合金の生成エンタルピーを推測する方法を用いて酸化還元電位を予測する方法を提案する。

電気化学の分野で知られているように、電気化学反応の標準酸化還元電位 E° はその反応の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° と次式の関係にある。

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF$$

ここで、 n は価数、 F はファラデー定数である。従って、一方の電極が A 、もう一方の電極が A に B が固溶した $A(B)$ としたときの電極反応、 $A \rightarrow A^+ + e^-$ と $A(B) \rightarrow A^+ + e^-$ の酸化還元電位の差 ΔE は、 $A \rightarrow A(B)$ の反応のギブスエネルギー変化 ΔG を用いて計算することができる（エネルギーダイヤグラムは右図を参照）。なお、合金化の反応はエネルギーが安定化する場合のみに起こるので（ ΔG° が負）、合金が安定な場合は合金化すると必ずイオン化しにくくなると言える。

ここで、様々な元素の組み合わせについて合金化の ΔG° が値として与えられていれば問題が無いが、実際には値が無い。そこで、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の式において、 $T\Delta S$ の大きさを推定したところ、標準状態において最大でも約 1.7 kJ/mol と見積もられ、この値は多くの反応において ΔH よりもかなり（一桁）小さい。そこで、Miedema による、殆どすべての金属元素の合金を網羅する ΔH の推測法[1]を用いて $\Delta G \approx \Delta H$ と近似することで、合金化による標準酸化還元電位の変化を見積もることを提案する。実際に、Fe に窒素を合金化すると、Fe がイオン化しにくくなり、Fe イオンが重要な役割を果たすバイオフィルムの形成を防げるという報告がある[2]。

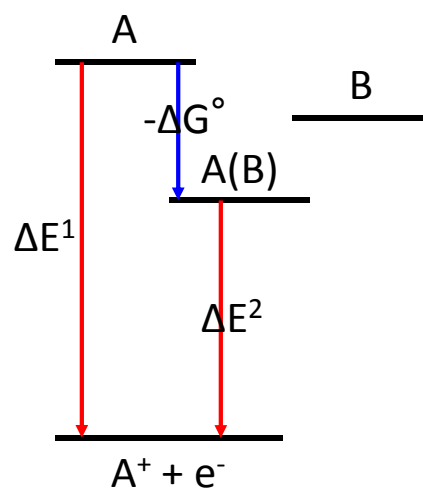


図 A を B と合金化したときのエネルギーダイヤグラム。標準酸化還元電位との関係の模式図。

[1] A. R. Miedema, J. Less-Common Metals, 46, 67-83 (1976).

[2] Kanematsu, et.al. to be published.