

3. 錆びるも燃えるもみな酸化と還元

原子内に電子を拘束している静電引力

地球上の全ての物質は種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わせられて出来ていると思われています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びています。電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を質量数といいます。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ていますから、これらを元素といいます。また、同じ元素でも質量数の異なる原子がいろいろとありますので、これを互いに同位元素と呼んでいます。

水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいません。水素陽イオンは水素原子から 1 つの電子が失われたものですから、陽子だけとなります。そのため水素陽イオンと陽子は全く同じものです。ヘリウム原子は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。他にも陽子、中性子、電子の数の異なる原子が無限に考えられますが、原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるため、安定な元素は陽子の数が 83 以下に限られており、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射能を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。自然に存在する最も陽子数の大きな元素はウラニウムですが、この元素の中で半減期の最も長い同位元素でも 10 億年です。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。

太陽系では太陽の半径の約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量の 0.1~0.00002% 程度の重さを持つ 8 個の惑星が周回していますが、酸素原子では原子核の半径の約 16000 倍の半径の空間に 0.03% の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますが、原子核は正電荷を持っていますから、負電荷を持つ電子を静電的な力で結び付けています。原子の電子は原子核に近い内側から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきますが、その 7 つの段階を主量子数と呼んでいます。原子に属する電子の入ることの出来る場所は主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 あります。この電子の入ることの出来る場所を軌道と呼び、各軌道に 2 個の電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。最も外側の量子数の軌道に分布する外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると次の外側の量子数の軌道

表 3-1 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

に電子は順次詰まってゆきます。このことから、外殻電子の数は1~8までしかありませんし、元素の性質も大まかには8種類しかありません。これは Mjendjeljejev が見出した元素の性質と陽子の数との間の周期表の規則性を表しています。表 3-1 には現在、化学の研究に使われている周期表を挙げ、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。典型金属元素を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子を構成している陽子と電子がそれぞれ正負の電荷を持っているにもかかわらず、原子には電荷が現れません。

周囲の電子の数で決まる原子の性質

一般に、電荷を持つ2個の粒子の間に働く静電的な力 $F_{Coulomb}$ はクーロン力と呼ばれ、真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき、それぞれの電荷の大きさ Q_i と Q_j に比例し距離 r に反比例する式 3-1 に示す Coulomb の関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。また、これらの粒子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離されるときに要するエネルギー $E_{Coulomb}$ はクーロンエネルギーと呼ばれ式 3-2 で表されます。原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の10000~100000倍の半径の広い空間に負電荷を持つ電子を静電的なクーロン力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、原子核に近いほど距離 r が小さくなりますからこれらの電子と原子核の間に働くクーロン力は大きくなります。

$$F_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 3-1}$$

$$E_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式 3-2}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = R_\infty Z^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{式 3-3}$$

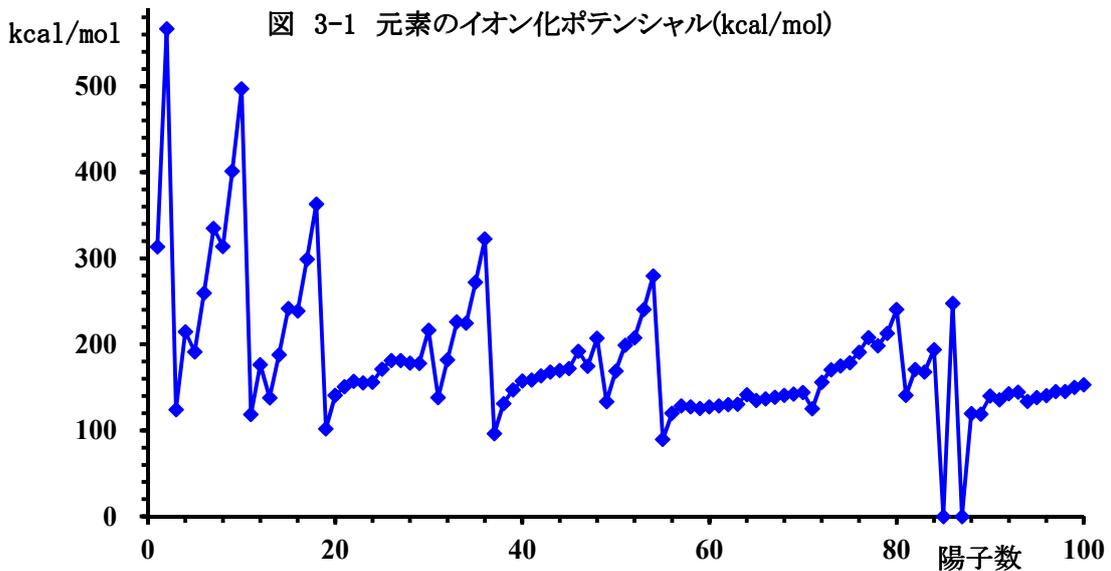
非常に小さく早い速度で運動しているので原子核も電子も量子力学に支配されていますから、それらの電子を原子核から引き離すために要するクーロンエネルギーはイオン化ポテンシャル E_n といい、最外殻電子の主量子数 n 、その原子の陽子の数を Z 、電子の電荷を e 、電子の質量を m 、Planck の定数を h とするときに式 3-2 を変形した式 3-3 で表されます。ただし、 h は $9.537 \times 10^{-14} \text{ s} \cdot \text{kcal/mol}$ と見積もられていますが、Rydberg は m や e や

h などの定数の項を一括して R^∞ とし、実験的に $1.0973 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ と決めました。原子核に近い内側からこれらの電子は不連続な 7 段階の電子の入ることの出来る軌道におおよそ順番に詰り、外側には電子の入りうる主量子数の大きな軌道が存在します。式 3-3 から明らかのように、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。

表 3-2 種々の元素のイオン化ポテンシャル (kcal/mol)

元素	最外殻軌道		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$
	主量子数	電子数				
H	1	1	319	0	0	0
He	1	2	577	1272	0	0
Li	2	1	127	1769	2863	0
Be	2	2	219	426	3597	5094
B	2	3	195	563	887	6063
C	2	4	265	570	1121	1508
N	2	5	342	692	1108	1727
O	2	6	320	821	1289	1809
F	2	7	409	813	1363	1994
Ne	2	8	507	958	1485	2281
Na	3	1	121	1106	1661	2326
Mg	3	2	180	352	1873	2558
Al	3	3	141	440	665	2804
Si	3	4	191	382	782	1056
P	3	5	258	465	706	1200
S	3	6	243	547	820	1106
Cl	3	7	306	557	932	1249
Ar	3	8	370	652	957	1433
K	4	1	102	744	1092	1433
Ca	4	2	144	278	1197	1637

種々の元素のイオン化ポテンシャルを表 3-2 および図 3-1 に掲げておきますが、この値が小さいほど元素は陽イオンに成り易いことを意味します。1 価の陽イオンからさらに電子を引き離して 2 価の陽イオンにするために要するイオン化ポテンシャルも表 3-2 に併せて掲げました。式 3-3 から明らかのように、主量子数が同じ元素では陽子数の小さな元素ほどクーロン力が小さくなりますが、この陽イオンになり易い傾向が図 3-2 にも現れています。表 3-2 に掲げた元素の中でアルカリ金属と呼ばれる Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たない元素で非常に小さなイオン化ポテンシャルを示し、最も陽イオンになり易いことが分かります。Mg や Ca などのアルカリ土類金属は最外殻にある 2 つの電子は小さなイオン化ポテンシャルで 2 価陽イオンになりますが、大きなイオン化ポテンシャルを要しますから 3 価陽イオンには容易にはなりません。アルカリ金属とは反対に、同じ



主量子数の元素の中で最も最外殻電子を多く持つ希ガス元素では陽子数が大きいために非常に大きなイオン化ポテンシャルを示し、陽イオンになり難いことが分かります。

元素から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化ポテンシャルを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを発生します。同じように元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 3-3 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表 3-3 および図 3-2 に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式 3-3 から明らかなように、主量子数が小さな元素ほど発生するエネルギーが大きくなりますから、陰イオンになり易い傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が小さいので発生するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 3-3 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	17.4	P	17.7
He	-12.2	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-4.4	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	1.2	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-4.6	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

します。8個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負

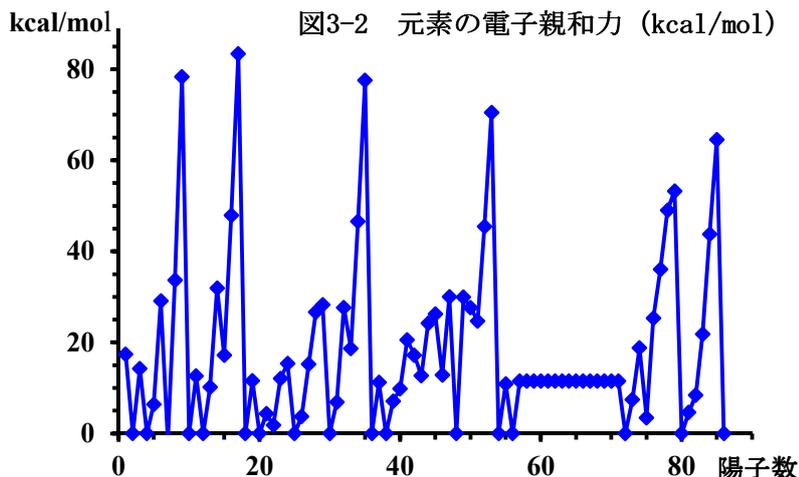


図3-2 元素の電子親和力 (kcal/mol)

の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。

ある原子あるいはイオンを M^{n+} 、電子を e^- 、イオン化ポテンシャルを E_n とすると、原子と陽イオンの変化を $n=0$ のときの図 3-3 で表すことができますし、 n が正の整数のときには価数の異なる陽イオンの間の変化を表すことができます。前節で考えたように電子親和力も本質的に式 3-3 で近似されるイオン化ポテンシャルと同じですから、さらに $n = -1$ のときには原子と陰イオンの間の変化を表しますし、 n が -1 より小さいときには価数の異なる陰イオンの間の変化まで総括することができます。酸化反応は原子あるいはイオンから電子を放出する反応と定義されていますから、この一般式の左辺から右辺への変化で表すことができますし、酸化反応の逆反応



図3-3 酸化還元反応

の還元反応は原子あるいはイオンが電子を取り込む反応と定義されていますから、右辺から左辺への変化で表されます。

例えば、金属に酸 (HX) を作用させますと金属は電子を放出しながら陽イオンに変化しますが、水中では酸が一般的に H^+ と X^- に解離していますから、放出された電子を水素イオンが取り込む還元反応が同時に進行して水素を発生します。水素イオンが電子を取り込むときには電子親和力の発熱がありますが、金属が電子を放出して陽イオンに変化するときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを要します。代表的な金属の亜鉛に塩酸を作用させますと図 3-4 のように変化して水素と塩化亜鉛が生成しますが、実線の下に示したように亜鉛の酸化する反応と水素イオンが還元する反応が起こっていることが分かります。亜鉛金属から亜鉛イオン (Zn^{2+}) へのイオン化ポテンシャルと水素から水素イオンへの電子親和力がほぼ等しい

ために系全体としてエネルギーの損得がほとんどなくこの反応は容易に進行します。また、鉄道の線路や日本刀の刃

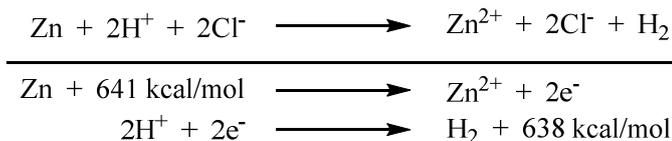


図3-4 亜鉛と塩酸の反応

は銀色に光る鉄の金属ですが、廃線になって使われなくなった線路も、古墳から出土される鉄の刀も雨露に晒され土中の水に触れて赤褐色に錆びています。この鉄錆は鉄の原子が電子を放出して鉄陽イオンとなり、水がわずかに解離して生じる水酸イオンと反応し、さらに脱水して生成した酸化鉄ですから、鉄が錆びる変化は酸化反応と考えることができます。同時に水素イオンの還元により水素が放出されます。

原子を構成する電子は式3-3で近似されるようなエネルギーで原子核に結び付けられていますから、同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和力も小さく、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化ポテンシャルが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。まとめますと、元素のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されますから、酸化され易さや還元され易さなどの原子やイオンの重要な化学的性質も原子核の周囲に分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Mjendjeljejevが見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表3-1の周期表が合理的に説明できます。

電圧で表す酸化剤の能力

原子核の周囲を電子が取り巻いている構造の原子から負電荷を持つ電子が放出されれば、原子は正電荷が過剰になりますから陽イオンになります。さらに、陽イオンが電子を放出して2価の陽イオンや3価の陽イオンになることもありますし、陰イオンが電子を放出して原子に戻ることもあります。反対に、外部からの電子を原子が受け取れば、原子全体として負電荷が過剰になりますから陰イオンになりますが、陰イオンがさらに電子を受け取って多価の陰イオンになることもあります、陽イオンが電子を受け取って原子に戻ることも有ります。前節で見てきたように、原子やイオンから電子を放出する反応を酸化反応、原子やイオンが電子を受け取る反応を還元反応と定義しています。電子を供給する酸化反応がなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子を放出する酸化反応も起こり得ません。言い換えれば、酸化・還元反応は電子をやり取りする反応であり、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には還元反応が必ず同じの系の中で同時に進行します。

銅板の上に傷をつけながら絵や模様を描き、その上に塩化第2鉄の水溶液を載せると、傷の部分に塩化第2鉄溶液が入り込み金属銅と反応して、金属銅が溶けて傷が大きな穴に成長します。この反応はほとんど危険性のない安全な薬品が用いられますから、エッチング法として銅版画の作成などに古くから用いられてきましたが、近年になり電子部品の基盤を作る技術に応用されるようになっていきます。金属銅を薄く貼り付けたプラスチック板の上に油性のインクで配線図や模様を書き、塩化第2鉄水溶液に板を浸しますと、イン

クの塗られた部分は水を撥じいて金属銅と塩化第 2 鉄水溶液が接触できませんが、インクの無い部分ではこの反応が進行して金属銅は塩化銅に変化して水に溶解してしまいます。よく水で薬品を洗浄後にインクを洗い落とせば、油性インクの模様のおりに金属銅がプラスチック板上に残りますから配線が完了します。

この反応では原料の塩化第 2 鉄も生成物の塩化第 1 鉄と塩化銅もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅イオンと鉄イオンと塩素イオンに解離しています。

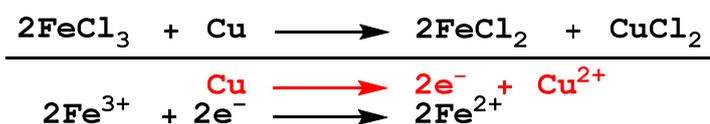


図3-5 銅のエッチングの反応

塩素イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化し

ませんから、この反応において全く関与していません。鉄イオンと銅に関係する変化は図 3-5 に要約したように第 2 鉄イオン (Fe^{+3}) が第 1 鉄イオン (Fe^{+2}) に還元され、金属銅が酸化されて銅イオン (Cu^{+2}) になる 2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応です。但し、この反応式で元素記号のように電子を e^- と表しています。

また、硫酸銅水溶液に金属亜鉛を浸すときには次第に亜鉛が溶液中に溶解し、代わって青色の銅イオン (Cu^{+2}) の色が消えて赤褐色の金属銅が析出してきます。原料の硫酸銅も生成物の硫酸亜鉛もイオン結合で結ばれた物質ですから、水に溶けた状態では銅イオン (Cu^{+2}) と亜鉛イオン (Zn^{+2}) と硫酸陰イオンに解離しています。硫酸イオンは常に水の中に陰イオンとして存在して変化しませんからこの反応には全く関与していません。銅に関する反応と亜鉛に関する素反応に分けて考えますと、図 3-6 に示すようになり亜鉛は電子を放出して陽イオン (Zn^{+2}) に酸化され、その電子を銅イオン (Cu^{+2}) が受け取って金属銅に還元される

2 つの素反応が組み合わさった酸化・還元反応であることが分かります。

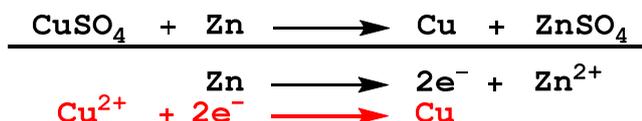


図3-6 銅イオンと亜鉛の反応

原子は原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、内側の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の電子は弱い力で結び付けられています。電子と原子核の間にクーロン力が働いていますから、相当するクーロンエネルギーを受け取れば原子核から電子は開放されて飛び出すことができ、原子は陽イオンになります。水素以外の原子は電子を 2 個以上持っていますから、電子を 1 個放出して生じる陽イオンからも電子をさらに放出することができます。このように多くの元素には多段階の酸化の状態があり、元素によって当然イオン化ポテンシャルの値が違いますが、原子から 1 価陽イオンへの変化か 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化かなど放出される電子の数によってもイオン化ポテンシャルの大きさも異なります。原子から 1 価

陽イオンへの変化と 1 価陽イオンから 2 価陽イオンへの変化は同じ酸化反応でも、酸化反応の起こり易さは異なってきます。還元反応は酸化反応と反対に電子を受け取る反応ですから、還元反応の起こり易さも異なってきます。鉄、ニッケル、コバルト、錫、銅などの遷移金属と呼ばれる金属では異なる価数をもつ複数のイオンが安定に存在しますが、イオンの価数が変化するときには、放出される電子の数が異なりますから、電子の出入りが金属元素に起こり酸化あるいは還元反応になります。

先に挙げた両反応とも赤字で示したように金属銅と銅イオンの間の変化を含んでいますが、図 3-5 は電子を放出して金属銅がイオンに変化する酸化反応ですし、図 3-6 は還元反応で電子を受け取って金属銅に変化する反応です。このように、同じ変化でも相手となる物質の反応性の違いにより酸化反応にも還元反応にもなりますから、酸化・還元反応を利用するためには物質の持つ反応性の大きさを示す尺度が必要になります。また、多段階の酸化状態を持つ 2 種類の物質が反応するときには、酸化される物質がどちらなのかきわめて複雑で判り難くなります。第 2 章に掲げた図 2-5 の反応座標で示すような系 A から系 B に変化する時には、系 A から系 B までの自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に ΔG_{AB} が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。酸化・還元反応による系 A から系 B への変化は構成元素から電子が放出される酸化反応とその電子が別の元素に取り込まれる還元反応で構成されていますから、種々の酸化・還元反応は多くの酸化反応と還元反応の組み合わせと考えることができます。

酸化・還元反応は負の電荷を持った電子を遣り取りする反応で、物質の間を電子が移動しますから物質の間に電流が流れることになります。電荷を持った物質が移動する能力は電位で定義されボルト (V) で表していますから、酸化・還元反応の状態がわかるように酸化電位と還元電位の電位差により酸化と還元の反応性を定義しボルト (V) で表すようにしています。酸化・還元反応の進行が相対的な酸化状態や還元状態に左右されますから、指標となる多くの物質の酸化電位と還元電位は水から水素への還元電位を基準として相対的にそれぞれの電位差で表されています。元素やイオンから電子を放出する酸化反応は還元反応の逆反応ですから、酸化電位は還元電位の符号を正から負、負から正に変えた値になります。相対的により大きな還元電位を持つ物質により酸化反応が進行しますから、大きな還元電位の物質ほど酸化の反応性が高いことを意味しています。逆に、大きな酸化電位を持つ物質ほど高い還元の反応性を持っています。酸化・還元反応による系 A から系 B の変化における自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が酸化反応の酸化電位と還元反応の還元電位の和に相当しますから、この酸化と還元の電位差が正の値を示すときにはこの酸化・還元反応が容易に進行しますが、負の値になる組み合わせの反応は系外から強制しなければ進行しません。

多くの元素やイオンが電子を取り込んで還元する反応の還元電位を参考のために本書

の末尾にまとめた別表 2 にその値の小さな順から掲げました。この表から分かるように銅、銀、金などの限られた金属を除いて、ほとんど全ての金属イオンは負の還元電位を示しています。イオンから金属元素への還元反応の還元電位が最も小さな元素がリチウム (Li) やルビジウム (Rb) やカリウム (K) などのアルカリ金属やカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属とこの表から読み取ることができます。これらの金属は水により酸化され、水は還元されて急激な発熱を伴って発生する水素に引火して爆発的に反応します。アルカリ金属やアルカリ土類金属と比較して、現代生活で大量に用いられているアルミニウムや鉄の金属元素は大きな還元電位を示していますから、同様に水によって酸化されてゆっくりと錆びてゆきます。

このように元素やイオンの酸化電位と還元電位は酸化剤や還元剤の強さを定量化して表していますから、物が燃える燃焼やパンを膨らませる発酵や鉄の道具が赤褐色に錆びることや銅版面を作るエッチング技術など身の回りの多くの酸化反応や還元反応の仕組みや進行のし易さを知ることができます。

トタン板と使い捨てカイロ

地球の地殻を構成する元素の約半分は酸素原子で次いでケイ素とアルミニウムが続きますが、4 番目に多く含まれる鉄の存在比は 5% で主に鉄酸化物の形で存在しています。地殻中に非常に多く存在するこの鉄酸化物を木炭や石炭などと 1000°C 以上の高温で加熱しますと、炭素が酸化されて二酸化炭素になると同時に鉄酸化物が金属の鉄に還元されます。このようにして得られる金属の鉄は非常に硬く、しかも石材などと比較して成型が容易でしたから、歴史的に約 3000 年前から武器や狩猟道具としてばかりでなく鍋釜や包丁などの調理器具、鋤鍬などの農耕器具、釘や鋸や鉋などの大工道具などのように、日常生活に極めて密接に関わってきました。

日本刀の刃は銀色に光る鉄の金属ですが、古墳から出土される鉄の刀は赤褐色に錆びてぼろぼろに脆くなって全く役に立たなくなっています。非常に硬く多くの道具の素材として優れた金属の鉄は酸化反応の条件により赤錆 (Fe₂O₃) と黒錆 (Fe₃O₄) の 2 種類の鉄錆びを生じます。シロアリなどの虫が材木を食い荒らしてゆくように、酸素や水の存在で赤錆を生ずる酸化反応は容易に鉄の表面を蝕むように内部に進行してゆきますから、銀色の金属光沢を速やかに失い、長時間の間に鉄全体が酸化されて脆い赤錆の塊になってしま

鉄から 2 価の鉄イオンへの酸化電位と水酸化第一鉄から水酸化第二鉄への酸化電位と酸素から水酸化イオンへの還元電位

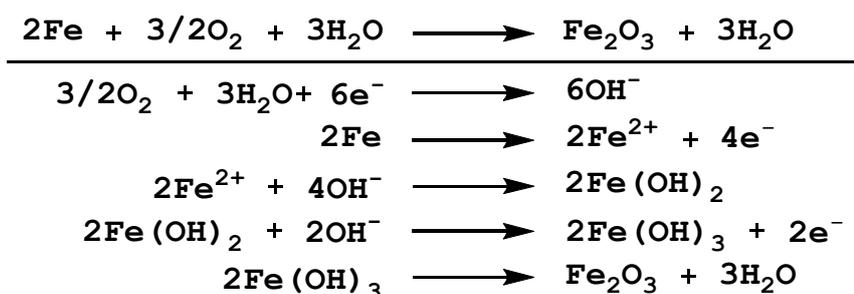


図3-7 鉄錆びの生成反応

が別表 2 からそれぞれ 0.41V と 0.56V と 0.40V と読み取ることができ、3 者の和が正の値と見積もれますから、この金属の鉄が赤色に錆びる変化は水の触媒で図 3-7 に示すような酸化・還元反応で容易に進行すると考えられます。

高温に熱した金属の鉄を空気中で冷却しますと、表面が酸化されて非常に緻密な黒錆の膜を作りますが、生成した黒錆は空気や水と接してもさらなる酸化反応が進行しませんから、内部の金属の鉄の酸化を抑えます。黒錆で被覆した鉄器に空気と水が付着しても、赤錆を生ずるような酸化反応が進行しませんから、錆びない鉄器のように取り扱うことができます。調理を職業とする人達が使う金属の鉄でできた中華鍋やフライパンは非常に堅牢で高温にも耐え無理な使い方にも対応できます。これらの鉄製の鍋類は購入時に良く洗浄した後、非常な高温に空焼きしますと表面に黒錆が生じますから、以後赤色に錆びることはほとんどありません。赤錆が生じたり食べ物が焦げ付いたりしたときには、東子やヘラやヤスリで掻き落とし、よく磨いてから高温で空焼きすれば黒錆が再生します。

図 3-7 に示すように鉄は空気と水がなければ赤色に錆びる反応が進行しませんが、日常の生活環境には必ず空気と水が存在し、両者を完全に取り除くことは極めて困難なことです。第 2 章で考えたように、酸化・還元反応は酸化剤と還元剤の出会いの反応ですから、式 2-2 で表されるように反応は両者の分子の衝突の確率が小さいほどゆっくりと進行します。そのため、金属の鉄の優れた素材としての性質を維持しつつ、赤錆びを抑えてその優れた性質を維持できるように鉄の表面を空気や水から隔離するような多くの工夫がなされてきました。例えば、武士の魂ともいわれる日本刀は銀色の光沢を持って光っていなければなりませんから、錆びないように刃を紙でよくぬぐい汚れを落とし、油を塗って水が付かないように手入れしていたようです。しかも、油が古くなると塵や埃が付着してしまい錆の原因になりますから、小説に出てくる剣豪は常にこの手入れを怠りなく繰り返し続けなければなりません。油は光や熱や空気ですり落ちたり揮発したり酸化したり重合して被膜が壊れたりして錆止めの働きが失われますから、そのような変性に耐えるニスやペンキなどの塗料が雨戸などの多くの鉄で作られている道具や建具や機械に用いられています。食塩などのイオン結合を持つ化合物の水溶液に接しますと鉄の錆びる反応が非常に加速されますから、鉄で作られた外洋型の多くの船舶は喫水以下を赤色に、喫水以上は黒色や灰色で塗装して錆止めに注意をしています。自動車の車体も耐久性を高めるために塗料で錆止めをしています。同時に存在を誇示するために消防車は赤色に、救急車は白色に、ロンドンとニューヨークのタクシーはそれぞれ黒色と黄色に塗料の色が決められています。

メッキと呼ばれる金属の表面に他の金属を薄く万遍なく付着させ被覆する技術が開発されおり、種々の金属で表面を覆い隠して錆止めをするるとともに用いた金属の特色を加えた鉄板が広く用いられています。金属錫(Sn)は低い温度(232°C以上)で液体になりますから、融けた錫の中に鉄板を浸すと鉄板の表面を容易に金属の錫で万遍なく被うことができます。その上、鉄の酸化電位が 0.41V に対して金属錫の酸化電位は 0.14V ですから、鉄に

比べて錫は錆び難い性質を持つ金属です。そのため、金属の錫で被覆する方法は非常に簡便な錆止めとして古くから利用され、錫で被覆された鉄板をブリキと呼んで食品用の缶や玩具に広く用いられてきました。しかし、わずかに錫の被覆が損なわれていると、露出した鉄の部分が錆び易くなる欠点を持っています。

逆に鉄よりも酸化電位の大きな金属亜鉛(0.76V)で鉄板を被覆したトタン板では、優先的に亜鉛が酸化されますが、生成する酸化亜鉛が金属亜鉛の表面を緻密に被り保護しますから、鉄板の保護膜となり錆止めの効果を示します。しかも、金属亜鉛の被覆が損なわれて鉄が部分的に露出しても、亜鉛が優先的に酸化されて錆びの進行を遅くします。「熱いトタン屋根の猫」と Williams の小説の題名にもなっているように、トタン板は多少の傷にも錆び難く堅牢で軽量で廉価ですから、屋根や塀などの建築資材として広く用いられています。さらに、亜鉛の被覆膜より堅牢な被覆膜に改良したガルバリウム鋼板は熔融したアルミニウムと亜鉛の合金の中に鉄板を浸して製造され、近年建築される家屋の屋根材として広く普及しています。また、自動車のバンパーや自転車のハンドルのように表面にクロムをメッキしますと、鉄の堅牢さを損なうことなく錆びない鏡のような金属の光沢を保つことができます。

水晶や石英は純粋な酸化ケイ素 (SiO_2) の結晶で、硬度が高く、良く光を透過しますが非常に融点が高く成型が極めて困難です。この酸化ケイ素にカリウムやナトリウムなどの化合物を加えて加熱しますと、その融点が下がり約 1000°C で液状になりますから、板や器に成形して冷却すれば、ガラス板やガラス器が出来上がります。他に種々の金属酸化物を加えて熔融しますと、透明度の高いガラスや屈折率の高いガラスや種々の色彩豊かなガラスなどを作ることができますから、古くから眼鏡やワイングラスや教会のステンドグラスなどに用いられてきました。これらのガラスは硬くて日常の生活環境では全く変形しませんし、酸素や水ばかりでなく酸や塩基などの化学薬品にも全く反応しませんから、ビーカーやフラスコなどの化学実験の器具として広く用いられています。このように優れた性質を示していますから、鉄板をこのガラスで被覆した珐瑯 (ホーロー) の表面は堅牢で耐熱性や耐薬品性に優れており、しかも内部の鉄の錆止めの効果も持っています。

このように日常生活で広く用いられている金属の鉄は錆びて劣化しますから、その対策として赤錆の生成を抑える種々の工夫がなされてきましたが、近年、鉄が空気と水で酸化されて赤錆を生ずる反応を逆に利用する工夫が考え出されてきました。地球上に大量に存在する空気と水は温暖に気候を保つばかりでなく生物が生命を維持するために欠かせません。反対に空気と水は食品中のバターなどの油脂の酸化により油焼けしたり、風味や色が変わったりして食品の劣化を速めます。また、衣類は空気と湿気で色褪せたり繊維の強度が減少して襤褸になってゆきますし、書物は紙が黄変しインクが変色し装丁が壊れて解読困難になります。このように空気と水は鉄で作られている道具や建具や機械の劣化や食料の腐敗や暴風の災害など負の働きも担っていますが、日常の生活環境でこの空気と水を完全に取り除くことは極めて困難です。著者の携わってきた化学の研究においても、空気や

水が邪魔をして反応が期待通りに進行しない場合が多々あり、化学薬品が空気や水と反応して火災や爆発などの事故に繋がった場合も経験しました。そのため必要に応じて、ピロガロールの水溶液に通気して酸素を除き、次いで硫酸の中を通気して乾燥させ、最後に塩化カルシウムの固体を用いて飛沫の硫酸を取り除くことで酸素と水を含まないように気体を精製していましたが、非常に複雑な手順と装置と危険な薬品を必要としていますから、簡単には日常生活に適用できませんでした。

第2章で考えたように、酸化・還元反応は酸化剤と還元剤の出会いの反応ですから、式 2-2 で表されるように反応は両者の分子の衝突の確率が大きいほど速やかに進行します。鉄の金属を微細な粉末にしますと、表面積が格段に大きくなり酸化剤の酸素に対する接触面も大きくなりますから、図 3-7 で示した鉄の酸化・還元反応の速度が大きくなり、赤錆の生成とともに酸素が消費されます。この反応を容易に進行させるために酸素を取り込み易くする活性炭や反応を促進させるための食塩などを触媒として組み込んだ脱酸素剤が 1977 年に商品化されました。容器にこの脱酸素剤を入れて封入しますと、容器内の空気中の酸素が鉄粉末と反応して赤錆として固定化されて、容器内は化学的に不活性な窒素の雰囲気になります。これにより油脂類の酸化を遅らせて味や風味や色の変化を抑えますし、微生物の繁殖を抑えますから、食品や医薬品の劣化を防ぎ賞味期限や使用期限の延長を可能にしました。

金属の鉄が空気と水の働きで赤錆を生成する反応では 1.75kcal/g の生成熱を発生しますから、この酸化・還元反応の反応熱を利用する暖房用品が米国陸軍で考案されましたが、その後日本国内の数社も使い捨てカイロとして商品化しました。栃木県西那須野中学校の矢口輝夫教諭は、各社の使い捨てカイロの成分が鉄粉 60~65%、水 10~15%、反応促進と保水と通気のための活性炭や食塩や苦土蛭石などと分析し報告しています。使用目的により子供用や靴中用など種々の形態の商品が用意されていますが、標準的な使い捨てカイロは 1 個当たり約 50g の鉄粉を含む発熱体を持っていますから、表 2-3 からガソリン約 7mL の燃焼熱に相当する約 55kcal の発熱をすると考えられます。

このように金属の鉄が空気と水の働きで赤錆を生成する酸化・還元反応は種々の鉄製の武器や道具の性能を劣化させる短所となる反応で種々の対応策が考えられてきました。しかし、金属の錆びて脆くなる性質は脱酸素剤や使い捨てカイロなどに利用されていますから、あながち短所とは言いきれません。さらに不要になって廃棄された鉄製の武器や道具や建具は地球上の到る所に存在する空気と水により次第に赤錆となって形を変えて土に還りますから、鉄の持つこの特性は地球環境の汚染を起こさない環境に優しい長所でもあります。

王水は最も強力な酸化剤？

前節の日常生活に関わる鉄の酸化・還元反応に続いて、日常生活で利用されている鉄以外の金属を介した多くの酸化・還元反応について、別表 2 に掲げた種々の反応の還元電位

を基に考えてみようと思います。銅の陽イオンから金属銅への還元電位が0.34Vですから、逆に金属銅から銅の陽イオンへの酸化電位は-0.34Vと見積もられます。図3-5に示した銅のエッチングの反応では、塩化第2鉄イオンから塩化第1鉄イオンへの反応の還元電位が0.77Vで、金属銅から銅の陽イオンへの酸化電位を加えた両反応の酸化と還元電位の和が正の値になりますから金属銅の酸化反応は進行します。また、亜鉛の陽イオンから金属亜鉛への反応の還元電位が-0.76Vですから、金属亜鉛から亜鉛の陽イオンへの反応の酸化電位は0.76Vとなります。図3-6に示した硫酸銅と金属亜鉛の反応でも、金属亜鉛から亜鉛イオンへの反応の酸化電位0.76Vに銅イオンから金属銅への還元電位を加えた値が正になりますから反応は進行します。硫酸亜鉛の還元電位と金属銅の酸化電位はそれぞれ-0.76Vと-0.34Vですから両反応の酸化電位と還元電位の和が負の値になり、硫酸亜鉛の水溶液に金属銅を浸してエッチングを試みても反応が全く進行しないと思われま

す。銀のイオンや化合物の還元電位は0から正の小さな値を示しており、酸の存在で酸化銀の金属銀への還元反応の還元電位は0.34Vですから、金属銀は比較的イオンになり難く水中や空气中で安定に存在します。しかし、硫化銀から硫化水素と金属銀を生成する類似の還元反応の還元電位が-0.04Vですから、箱根の大涌谷などの火山の噴気孔の近くでは硫化水素の濃度が高いために銀製の装飾品が硫化銀を生成して黒く錆びてしまいます。また、ゆで卵などの卵料理にはしばしば硫化水素が含まれていますから、よく磨き上げた銀食器も黒く錆びてしまいます。

酸素分子は酸の存在のもとで還元電位が1.23Vですから、非常に還元され易く多くの物質を酸化する能力を持つ強力な酸化剤として働くことを示しています。しかし、金のイオンや化合物の還元電位は金属元素の中で最も大きく、水や空気に対しても金属の金は酸化されませんから、自然界では常に金属の金として存在し、黄金色の輝きを保ち続けます。このように金や銀は地球上の環境では非常に錆び難く金属として安定に存在しますから、貴金属として古来装飾品として非常に珍重され、銀食器や黄金の王冠や金印が権威の象徴として用いられ、最も信頼される貨幣の役割を果たしてきました。濃硝酸(HNO₃)と濃塩酸(HCl)の1:3混合物は反応を構成する素反応の酸化還元電位の総和が図3-8のように正の値となりますから、褐色の二酸化窒素(NO₂)を発生しながら金や銀などでさえ酸化して対応するイオンの水溶液を作ります。極めて酸化され難く種々の酸化剤でも酸化されない金や銀などの貴金属でさえ酸化して対応するイオンとして水溶液にしますから、この濃硝酸と濃塩酸の混合液は最も強力な酸化剤という意味を込めて王水と呼ばれています。

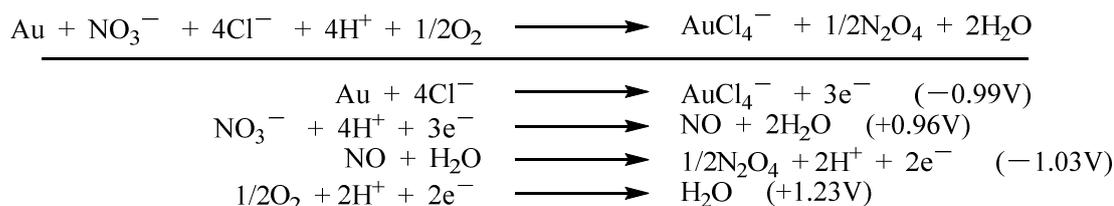


図3-8 金と王水の反応

このように原系を構成する物質の間の電位差を示す酸化電位と還元電位の和が正の値を示すときには、物質間に電子の遣り取りが可能になり酸化・還元反応が進行し、負の値を示すときにはその電位差に打ち勝つだけの電位差を系外から加えて強制しなければ、電子の遣り取りができず酸化・還元反応は進行しないことが判断できます。

銀写真も青写真も光による酸化・還元反応

万物を構成する原子では、主量子数 n の電子を原子核から引き離すために要するエネルギー E_n は式 3-3 で表すことができますから、主量子数 n_1 の軌道の電子が主量子数 n_2 の軌道に移動するときには式 3-4 に変形できます。 n_1 が n_2 よりも小さい場合には主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 3-4 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 を持つ軌道の上に励起して不安定化します。光のエネルギー E とその波長 λ の間には真空中の光の速度を c とするとき式 3-5 の関係がありますから、式 3-4 と組み合わせた式 3-6 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、その電磁波を吸収して主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われれます。また、 n_1 が n_2 よりも大きな場合には主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道に戻りますが、そのとき式 3-4 に相当するエネルギーを放出しますし、式 3-6 で求められる波長の電磁波としてこのエネルギーを放出します。

$$E_n = \frac{me^4 z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-4}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{式 3-5}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{R_\infty z^2}{hc} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-6}$$

例えば、主量子数 1 の軌道に 1 個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数 2、3、4 の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が式 3-6 によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数 2 の軌道に励起した電子が主量子数 3、4、5 の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数 2、3、4、5 の軌道へ励起されている電子が主量子数 1 や 2 の軌道へ戻る時に発光する電磁波の波長も計算

表 3-4 水素原子の発光スペクトル (nm)

主量子数	主量子数 1 への変化		主量子数 2 への変化	
	計算値	実測値	計算値	実測値
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

されますので表 3-4 に掲げておきます。Lyman と Balmer は水素ガスの存在する中で放電する水素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数 1 や 2 の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたが、それらの実験値と計算値を比較しますと表 3-4 に掲げたように良く一致しています。

このように原子は電磁波を吸収して不安定な励起の状態に変化し、励起した状態から電磁波を放出して安定な状態に戻りますが、この時非常に短時間ながら電子が不安定な軌道に励起し、この不安定な電子が放出される酸化反応や励起軌道に電子が移動した隙間に外部から電子が入り込む還元反応が進行します。還元電位が +0.22V でかなり還元され易い塩化銀 (AgCl) の結晶に光が照射されますと、非常に短時間ながら電子が不安定な励起軌道に移動しますから、電子の移動した隙間に外部から電子の入り込む還元反応が進行して、塩化銀の結晶の中に光の強弱に応じて微細な金属銀が生成します。その後、還元電位が 0.70 を示すヒドロキノン (C₆H₄(OH)₂) などの還元剤で現像と呼ばれる操作をしますと塩化銀が金属の銀に還元し、露光により生成した微細な金属銀の粒子の上に析出して銀の粒子を大きく黒く成長させてゆきます。光の多く照射された部分では多くの銀粒子が成長し黒くなり、光の照射されない部分では粒子の数が少なく無色のままで残ります。ゼラチンの中に塩化銀の微細結晶を懸濁させた膜を作り、その上にレンズを通して光学的に像を結ばせると、像の各部の光の強弱に応じて微細な金属銀が生成します。さらに現像の操作を行いますと、結ばれた像の光の強弱に応じて各部分が黒色に変化して、像の明暗が反転した形で膜の上に転写されます。この一連の反応が 1840 年ごろに発明され 20 世紀に広く用いられた銀写真の技術ですが、近年の電子技術の進歩により操作が簡便で情報量の多いデジタル写真に移行してゆきました。

フェロシアン化カリウム (K₄[Fe(CN)₆]) は中心金属の第 1 鉄イオンの周囲に 6 つのシアノ基が配位した安定な黄色の錯塩結晶で古くから黄血塩と呼ばれています。同じように中心金属の第 2 鉄イオンの周囲に 6 つのシアノ基が配位したフェリシアン化カリウム (K₃[Fe(CN)₆]) も安定な錯塩結晶ですが、中心金属の励起に要するエネルギーが異なりますから、古くから赤血塩と呼ばれて赤橙色を呈しています。このフェリシアン化カリウムからフェロシアン化カリウムへの反応の還元電位が 0.69V ですから、中心金属イオンの酸化・還元反応により赤くなったり黄色くなったり変化します。

フェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムの 2 種のカリウム塩は種々の遷移

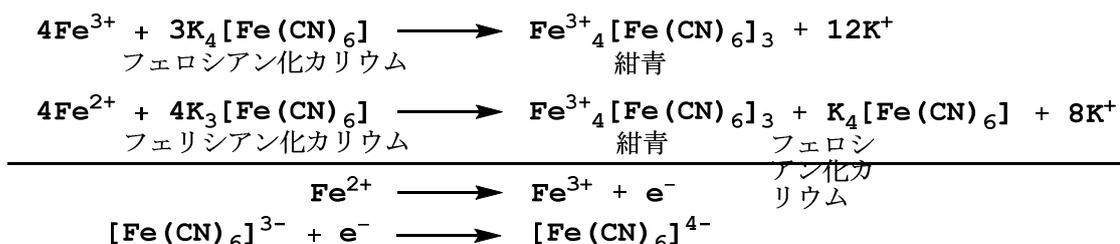


図3-9 紺青の生成反応

金属イオンと非常に安定な有色の錯塩を形成します。フェロシアン化カリウムを銅イオン水溶液に加えますと赤褐色の沈殿を生じますし、第 2 鉄イオンに反応させますと図 3-9 のような反応で紺青やプロシアンブルーやベルリンブルーやターンプルブルーなどの種々の名で呼ばれるフェロシアン化第 2 鉄が生成し、青色の極めて堅牢な顔料として利用されています。また、フェリシアン化カリウムは第 1 鉄イオンとの酸化・還元反応により、フェロシアン化カリウムの副生を伴い紺青を同じように生成して呈色します。なお、フェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムに対してそれぞれ第 1 鉄イオンと第 2 鉄イオンを作用させても著しい呈色反応は起こりません。

第 2 鉄イオンを太陽光などの電磁波に晒しますと、非常に短時間ながら電子が不安定な励起軌道に移動しますから、塩化銀と同じように電子の移動した隙間に外部から電子の入り込む還元反応が進行して第 1 鉄イオンが生成します。設計図や模様を描き込んだ透明紙にシュウ酸第 2 鉄アンモニウムを浸み込ませた印画紙を重ね合わせて、強い光を照射しますと黒く描かれた図や模様の部分は露光しませんから第 2 鉄イオンがそのまま残りますが、図や模様の無い透明な部分は光が透過して露光しますから第 1 鉄イオンに還元されます。この露光した印画紙をフェリシアン化カリウム溶液に浸して紺青が生成するように現像をしますと、光により第 1 鉄イオンに還元された部分では青色に呈色します。さらに、露光不足で還元反応が不十分になり第 2 鉄イオンが残っても副生するフェロシアン化カリウムと反応して紺青を生成しますから、光を透過した部分では鮮やかな紺青の色に染まります。反対に図や模様により陰になって還元されずに第 2 鉄イオンのまま残った部分では、紺青が形成されずに白く残りますから、設計図や模様が青色の陰画として転写されます。

フェロシアン化カリウムで現像しますと設計図や模様が紺青の青色に、露光した部分が無色の陽画になりますが、露光の有無による青色と白色の対比があまり際立ちませんので、青写真としてあまり汎用されていません。この青写真と呼ばれる技術は非常に精密に原画を転写しますし、露光の有無による青色と白色の対比が際立ち常に堅牢で水にも不溶で風化しませんから、設計図の作成に広く用いられてきました。しかし、電子技術の進歩により、設計図なども計算機で製図されるようになり直接印刷されるようになりましたから、青写真の技術も過去の技術となりつつあり、将来の計画を立てることを意味する「青写真を描く」の言葉のみが残っています。

電子の遣り取りを利用した電池

酸化反応が原子から電子を放出する変化であり、還元反応が電子を取り込む変化ですから、電子を放出する酸化反応が起こらなければ電子を取り込むことができませんし、還元反応も起こり得ません。別表 2 に掲げた種々の反応の還元電位は水素イオンの水素への還元電位を基準にした値で、それらの還元電位の符号を正負逆にした値が酸化電位に相当しますから、原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正のときには自動的に酸化・還元反応が進行します。

このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の接触を遮断すれば電子の遣り取りが阻害されてしまい両反応は進行しません。しかし、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動できますから酸化・還元反応が進行します。電荷を持った粒子が移動するとき電流が流れますから、進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより電気エネルギーへ変換することができ、この反応系を電池と呼んでいます。

例えば、鉛蓄電池は図3-10に示すように希硫酸中で二酸化鉛(PbO₂)と金属

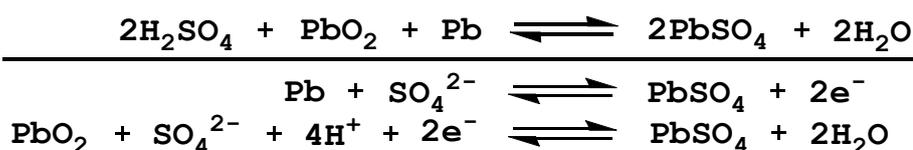


図3-10 鉛蓄電池の反応

鉛(Pb)から硫酸鉛(PbSO₄)が生ずる反応で、別表2に掲げたように二酸化鉛から硫酸鉛への変化の還元電位と金属鉛から硫酸鉛への変化の酸化電位がそれぞれ1.69V、0.36Vですから、その酸化と還元を素反応は二酸化鉛と金属鉛から2価鉛イオンへの変化と考えることができます。ここで酸化剤の二酸化鉛も還元剤の金属鉛も固体ですから容易に接触しませんが、両者を図3-11の模式図のように電線で接続しますとそれぞれ酸化剤と還元剤として働く酸化・還元反応が進行します。鉛蓄電池ではこの酸化剤と還元剤の間の酸化電位と還元電位の和2.05Vに相当する電位差約2Vの起電力を持って電流が電線を流れます。

また、酸化・還元反応の例として図3-6に挙げた硫酸銅水溶液と金属亜鉛の反応も電線で接続すれば電池になると考えることができます。還元剤は金属亜鉛ですからそのまま電線を接続することができますが、酸化剤は水溶液の硫酸銅で電極を装着しなければ電線を接続することができません。金属亜鉛を硫酸銅水溶液の中に浸しますと酸化・還元反応が進行しますが、金属亜鉛の酸化により放出される電子は電線と電極を通る遠回りの回路ではなく、硫酸銅水溶液へ直接移動してしまい電池として働きません。Daniellは図3-12に示すように酸化反応の反応容器と還元反応の反応容器を分離し、それぞれの反応容器に装着した電極に電線を接続して、この酸化・還元反応を利用した電池を考案しました。

この酸化・還元反応の進行とともに、硫酸銅が金属銅に変化する反応容器では硫酸イオンが過剰になり、金属亜鉛が酸化される反応容器では硫酸イオンが不足しますから、ダニ

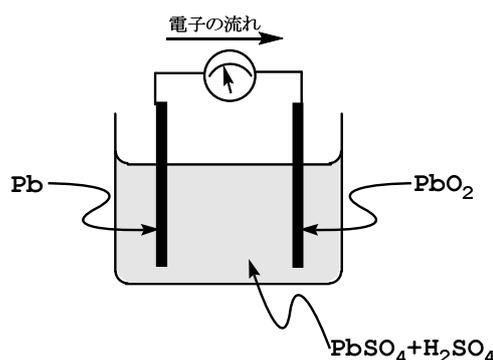


図3-11 鉛蓄電池

エル電池では塩橋で2つの反応容器の間を橋渡ししています。塩橋は水の移動を阻害するようにゼラチンなどで固め、この中に硫酸ナトリウムなどの硫酸イオンの水溶液を含ませて置きますから、別々の反応容器に分離した2種類の反応溶液は混ざり合いませんが硫酸イオンだけは反応容器の間を移動して行きます。近年では塩橋の代替えとして素焼き板や肌理の細かいフィルターがイオンだけを通す隔壁として2種の溶液を仕切るように改良されています。

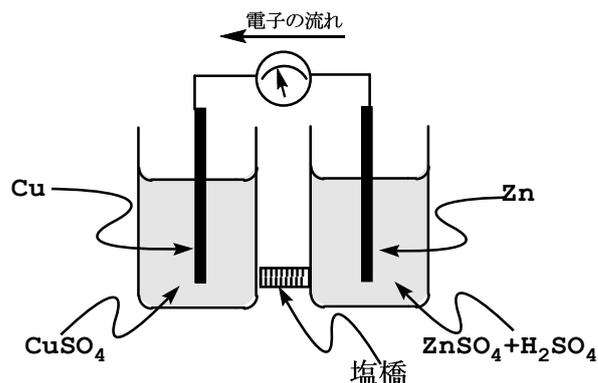


図3-12 ダニエル電池

このように電池と呼ばれる酸化・還元反応の系は酸化剤と還元剤が直接接触することなく両者の間を電線で接続することにより、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動しますから、発電所から送られてくる電流と同じように電線を電流が流れます。電池は酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより電荷を持った電子が移動する酸化・還元反応の化学エネルギーを電気エネルギーへ変換する系と考えることができます。

電気分解は発電所の力を借りた酸化・還元反応

酸化反応が原子から電子を放出する変化であり、還元反応が電子を取り込む変化ですから、電子を放出する酸化反応が起こらなければ、電子を取り込む還元反応も起こり得ません。別表2に掲げた種々の反応の還元電位は水素イオンの水素への還元電位を基準にした値で、それらの還元電位の符号を正負逆にした値が酸化電位に相当しますから、原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正の場合には自働的に酸化・還元反応が進行します。このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、酸化剤と還元剤の接触を遮断すれば電子の遣り取りが阻害されてしまい両反応は進行しません。しかし、酸化剤と還元剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動しますから、酸化剤が還元し還元剤が酸化する酸化・還元反応が進行します。

酸化・還元反応による電池の系の電流も、発電所で発電される電流も電線を移動する電子の流れですから、発電所の力を借りて高い電圧で強制的に原子やイオンに電子を取り込ませれば還元反応が進行しますし、原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行します。このように電流を流すことにより強制的に進行させる酸化・還元反応を電気分解といい、電気エネルギーを用いて化学反応を起こすこと

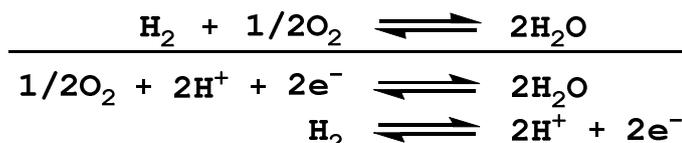


図3-13 水の生成と電気分解

ができます。式 2-10 で示す水の生成反応を酸化反応と還元反応に別々に考えますと図 3-13 のように表すことができますが、酸素の還元電位と水素の酸化電位が別表 2 よりそれぞれ 1.23V と 0.00V ですから、両者の間の電位差が正になり図 3-13 の左辺から右辺への酸化・還元反応が容易に進行します。逆に水を酸素と水素に分解する図の右辺から左辺への反応は負の電位差となりますから通常の実験条件では進行しませんが、この電位差に打ち勝つように発電所から電極を通して 1.23V 以上の高い電圧の電流を水に通電して強制的に電子の流れを作りますと、逆反応が進行して水素と酸素に分解すると考えられます。実際には純粋の水はあまり電導性がよくありませんが少量の硫酸を電解質として加えた希硫酸は電流をよく通すようになりますので、この希硫酸に電極を装着して発電所で発電した電流を通電しますと、陽極では水の酸素原子から電子を放出させて水素陽イオンとともに酸素の発生する酸化反応が進行しますが、陰極では生成してきた水素陽イオンに電子を強制的に取り込ませて水素ガスの発生する還元反応が進行します。結果として希硫酸に電流を流すことにより陽極と陰極でそれぞれ酸素と水素が 1:2 のモル比で発生する水の電気分解が進行し、硫酸は触媒として働き全く反応の収支には関与しないことが分かります。

入手の容易な工業原料の塩化ナトリウムの飽和水溶液を電気分解すると、図 3-14 の(3)式のように陽極と陰極にそれぞれ塩素ガスと金属ナトリウムが遊離してきます。しかし、金属ナトリウムは溶媒の水と反応して(4)式のように水酸化ナトリウムと水素ガスに変化しますし、(5)式のように塩素ガスは次亜塩素酸と塩酸の形で水に飽和するまで多量に溶け込みます。金属ナトリウムから生成する水酸化ナトリウム水溶液と塩素ガスが溶けた塩素水が混合しますと(6)式と(7)式のように次亜塩素酸ナトリウムと食塩に変化してしまいます。

そのため、(1)式のよう
に食塩水の単純な
電気分解では工業的
に重要な水酸化ナト
リウムも塩素ガスも
効率的に純度高く製
造することが出来ま
せん。

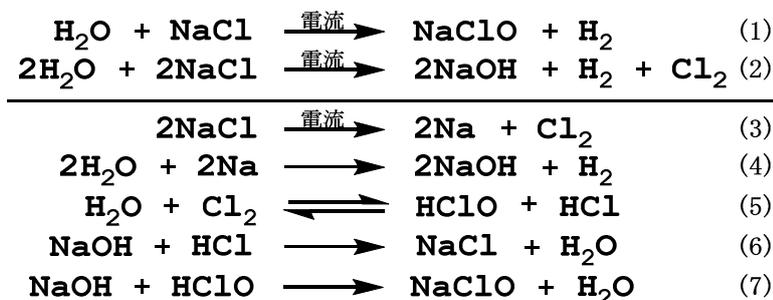


図3-14 食塩水と電気分解

陽極と陰極の生成物の混合を避けるために、陽極に水銀を使い、電極の水銀と生成する金属ナトリウムを液状のナトリウムアマルガム(ナトリウムと水銀の合金)として反応槽から取り出し、別室に移動させてからナトリウムアマルガムに水を反応させることにより、図 3-14 の(4) 式に示すように水酸化ナトリウムを生成する製造法が開発されました。このアマルガム法は単体塩素と水酸化ナトリウムの混合することが全くありませんから、(2)式のように水酸化ナトリウムと塩素ガスと水素ガスが純粋に効率よく製造できるため、1960 年代には日本の水酸化ナトリウム製造を担う方法になりました。その頃に水銀の触媒の漏洩による水俣病公害

が社会問題になり、水銀の排出規準が極めて厳しくなってきました。アマルガム法による水酸化ナトリウムの合成は理想的には全く水銀の排出がないと思われませんが、多少の副反応が起こりますから実際には水銀化合物の漏洩は免れません。水銀の漏洩を皆無にするためには高性能な水銀の回収設備を必要とし、経済的に大きな負担になってきましたから、アマルガム法は立ち行かなくなり新しい技術が要求されました。現在ではナトリウムイオンと水だけが通り抜け出来る塩橋の役割を担う隔膜で、食塩水の入った陽極槽と水酸化ナトリウムを生成する陰極槽を隔離する隔膜法で塩化ナトリウムの電気分解が行われています。これにより陽極槽に食塩水を供給して通電すると単体塩素が遊離してきます。隔膜を通り抜けてきたナトリウムイオンは陰極で水素ガスを発生しながら水酸化ナトリウムを生成します。この製造法は電解槽を隔膜で仕切って生成してくる単体塩素と水酸化ナトリウムを混合することなく取り出す方法で、経済的にも効率の良いものです。

発電所の力を借りて電子を強制的に原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに取り込まれば還元反応が進行します。希硫酸の中に金属銅の電極を2本装着して電流を流し強制的に電気分解をしますと、陰極では金属銅から電子を放出させて銅イオンを生成する酸化反応が進行しますが、硫酸中に溶け出した銅イオンは陽極で電子を取り込んで還元され金属銅が再生します。この電気分解では陰極の素材に含まれる不純物を残して金属銅だけが純粋な形で陽極に移動しますから、金属銅の精錬に用いることができます。この電気分解では陰極における銅から銅イオンへの酸化電位と陽極における銅イオンから金属銅への還元電位の和は0ですから、電解層の中を電流が流れるに必要な僅かな電圧でこの電解精錬は可能になります。実際、100kA/hの大電流を約8時間通電しなければ銅1tを精錬することができませんから、工業的には極めて低い約0.3Vの電圧で大量の電気量を長時間にわたり通電して銅の電解精錬が行われています。同様にアルミニウムや珪素や鉄など種々の金属の精錬も電解精錬で行われていますが多量の電力を必要としますから、純粋の金属の価格が電力の価格に、そして石油の価格に連動してまいります。

発電所の力を借りた強制的な酸化・還元反応による電解精錬では、陰極の素材となる金属を陽極に移動させ析出させますから、このような電気による酸化・還元反応は陰極の金属で陽極の金属を薄く覆うメッキと呼ばれる技術にも利用されています。このとき、陰極の金属が酸化されて生じる陽イオンが反応溶液に溶け込まなければなりません。金属陽イオンの濃度が高い場合には移動する金属が多くなり過ぎてメッキの表面が粗くなる傾向がありますから、対応する陰イオンも限定されます。例えば、図3-15に示すように陰極に金属銀を用いて陽極にスプ

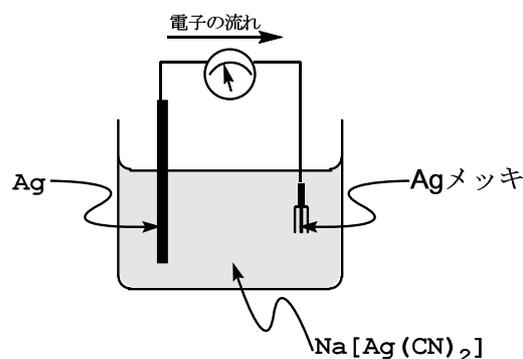


図3-15 銀メッキの模式図

ーンやフォークなどの食器や装飾品を装着して通電しますと、陰極の金属銀が銀イオンに酸化されて溶液中に溶けだしますが、同時に溶液中の銀イオンは陽極表面で還元されて金属銀として析出します。このように電気分解により食器や装飾品の表面を極めて薄い金属銀で強固に被う操作を銀メッキと呼んでいます。硝酸銀を用いた場合には銀イオンの濃度が高く、付着した金属銀の粒子が粗くなり銀色の光沢を失って金属銀が黒色に付着しますから、実際の銀メッキでは溶液中の銀イオン濃度を抑える意味で、銀の錯イオン ($\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$) を安定に形成するシアン化ナトリウム(青酸ナトリウム) を電解質に用いています。

発電所の力を借りて原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行しますし、原子やイオンに取り込ませれば還元反応が進行しますから、電気エネルギーを用いて強制的に電気分解と呼ばれる化学反応を起こすことができます。この電気分解は環境にやさしい水素や工業的に極めて重要な水酸化ナトリウムや塩素ガスなどの化学工業製品を製造するばかりでなく、金属の精錬やメッキなどの多くの工業に利用されています。このように化学反応で電流を発生させる電池も発電所の力を借りて進行する電気分解も、本質的には薪や石油やロウソクが燃える現象と同じ電子の遣り取りによる酸化・還元反応です。

電気エネルギーを貯蔵する電池

本章で見てきたように酸化・還元反応は原子間で電子の遣り取りをする変化です。原子から電子を放出する還元剤と電子を取り込む酸化剤の間を電線で接続すれば両者が直接接触することなく、還元剤から酸化剤へ電線の中を負電荷を持った電子が移動できますから酸化・還元反応が進行するとともに電線上を電流が流れます。原系を構成する酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の和の値は還元剤から酸化剤への電子の流れの電位差を示し、その値が正のときには自働的な酸化・還元反応の進行とともに電流が流れ

表 3-5 実用電池の例

電池名	酸化剤/正極	還元剤/負極	電解質	電圧 (V)
マンガン乾電池	MnO_2	Zn	NH_4Cl	1.5
アルカリ乾電池	MnO_2	Zn	NaOH	1.5
銀電池	Ag_2O	Zn	NaOH	1.55
ダニエル電池	CuSO_4	Zn	H_2SO_4	1.1
リチウム乾電池	MnO_2	Li	LiClO_4	3.0
鉛蓄電池	PbO_2	Pb	H_2SO_4	2.0
ニッカド電池	NiO_2	Cd	KOH	1.35
ニッケル水素電池	NiO_2	Ni	KOH	1.2
リチウムイオン電池	LiCoO_2	Li(C)	LiClO_4	3.6
リチウムイオン電池	LiMnO_4	Li(C)	LiClO_4	3.7
ナトリウム硫黄電池	S	Na	Al_2O_3	2.0

ます。このように酸化剤と還元剤を電線で結ぶことにより、進行する酸化・還元反応の化学エネルギーが電気エネルギーへ変換する反応系を電池と呼んでいます。この電池で生ずる電流も、発電所で発電される電流も電線を移動する電子の流れですから、発電所の力を借りて高い電圧で強制的に原子やイオンに電子を取り込ませれば還元反応が進行しますし、原子やイオンから電子を放出させれば酸化反応が進行します。このように電流を流すことにより強制的に進行させる電気分解と呼ばれる酸化・還元反応は電池の系で起こる酸化・還元反応の逆反応ですから、電気エネルギーを用いて化学反応を起こし化学エネルギーに変換する反応系と考えることができます。

鉛蓄電池やダニエル電池の例でも分かるように酸化剤と還元剤を電線で接続すれば電流が電線に流れる電池となりますから、種々の酸化剤や還元剤を組み合わせることにより種々の電池を設計作成することができます。表 3-5 には現在までに実用化されている主な電池の酸化剤と還元剤を掲げておきます。最も古くから広く用いられ実用化されてきた乾電池はマンガン乾電池で、図 3-16 に示すように電子を放出する還元剤に金属亜鉛、電子を取り込む酸化剤に二酸化マンガン(MnO₂)、電導度を良くするための電解質に塩化アンモニウムを組み合わせています。この電池は酸化剤の働きをする二酸化マンガンを経極とすることが技術的に難しいために、酸化剤と電解質をでんぷんで糊状に練り固めた中に炭素棒の電極を埋め込んで陽極とし、電解質をでんぷんで糊状に固めた塩橋で陰極の金属亜鉛との間を隔離した構造を持っています。しかし、二酸化マンガンと電解質の間の電子の遣り取りが遅く、酸化・還元反応の速度が急激な放電には対応できませんが、電解質を水酸化ナトリウムに置き換えたアルカリ乾電池はその欠点が改良されて起電力の安定性が向上しています。また、亜鉛の代わりに金属リチウムを用いたリチウム乾電池なども開発されました。

放電後のこれらの乾電池の中には各種のイオンの他に二酸化マンガンが残っていますから、発電所の力を借りて強制的に通電しますと電気分解が進行して、陰極では亜鉛イオンが亜鉛に還元されますが、陽極付近では二酸化マンガンが過マンガン酸イオン(MnO₄⁻)に酸化されてしまい二酸化マンガンが再生されませんので、電気分解による可逆反応が起こりません。これらの乾電池はこのように酸化剤の再生ができませんから使い捨ての消耗品ですし、しかも水質基準で強く規制されている亜鉛やマンガンの化合物を多く含んでいますから、電池だけを別分類に分別する廃棄処理の配慮を要します。

鉛蓄電池は図 3-10 の右辺から左辺への反応に示すように希硫酸中で二酸化鉛 (PbO₂)

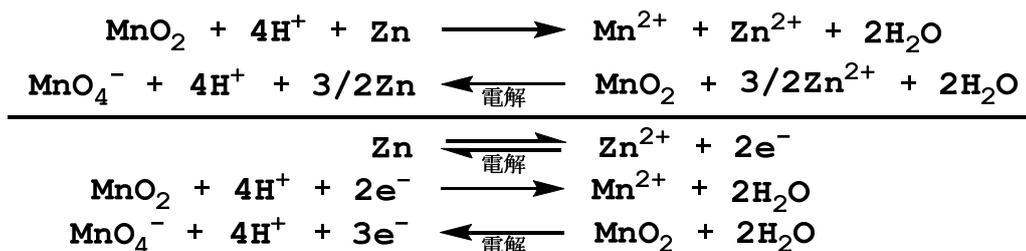


図3-16 マンガン乾電池の反応

と金属鉛 (Pb) から硫酸鉛 (PbSO₄) が生ずる反応で、別表 2 に掲げたように二酸化鉛から硫酸鉛への変化の還元電位と金属鉛から硫酸鉛への変化の酸化電位がそれぞれ 1.69V、0.36V ですから、この酸化剤と還元剤の間の酸化電位と還元電位の和 2.05V に相当する電位差約 2V の起電力を持つ電池です。逆に、硫酸酸性の下で硫酸鉛の水溶液に 2 つの電極を装着してその電極間に 2V 以上の電圧の電流を流しますと、図 3-10 の右辺から左辺へ逆方向の反応が進行して、陽極では鉛陽イオンから二酸化鉛への酸化反応が進行し、陰極では鉛陽イオンが金属鉛に還元されます。この鉛蓄電池は電気分解で生成した二酸化鉛と金属鉛が鉛蓄電池で消費されて鉛陽イオンを生成する時に電気エネルギーを発生しますから、発電所で発電された電気エネルギーを蓄電することにより化学エネルギーとして蓄積し、随時電気エネルギーに再変換し利用できる可逆反応と考えることができます。

この鉛蓄電池は電池として歴史が古く、多くの改良がなされてきましたから、急激な放電にも長時間の放電にも対応でき、電気分解により容易に蓄電できるうえに、度重なる放電と蓄電にも性能を安定に維持する高い再生可能回数を持つ堅牢な蓄電池です。しかし、鉛蓄電池では陽極にも陰極にも鉛が使われていますが、鉛の原子量が非常に大きな 204 ですから、204g の鉛原子から 96000 クーロンの電気しか発生できません。その上、液漏れの無いように堅牢な容器で取り扱いに注意を要する硫酸を反応液として用いていますから、鉛蓄電池本体がかなりの重量となり、重量当たりの発電量(エネルギー密度)は芳しいものではありません。

鉛蓄電池に用いられている二酸化鉛と同じように、比較的調製し易い二酸化ニッケル (NiO₂) は大きな還元電位 0.76V を持つニッケル酸化物です。この二酸化ニッケルに種々の金属を組み合わせた電池として、図 3-17 のような反応のニッカド電池やニッケル水素電池が開発されています。鉛蓄電池と異なり電解質として水酸化カリウムを用いていますから、乾電池と同じように容器に密封することができる蓄電池として実用化されています。ニッカド電池は完全に放電してしまっても再度電気分解により蓄電すれば電池として再生するため広く普及しましたが、カドミウム元素が公害物質としてきわめて規制の厳しい元素ですから、製造過程や廃棄の過程における複雑な処理を要する欠点を持っています。そのため、起電力は

若干低く乾電池の代替品にならない場合があるにもかかわらず、次第にニッケル水素電池に移行してきました。

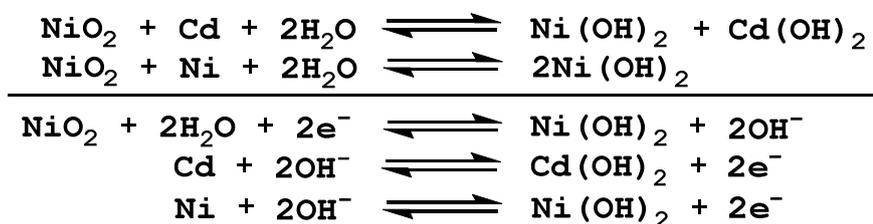


図3-17 ニッカド電池とニッケル水素電池の反応

リチウムの原子量が 7 ですから、7g の金属リチウムが放出する電子の数は 103g の鉛と 56g のカドミウムと 29g のニッケルの金属がそれぞれ放出する電子の数に相当し、金属リ

チウムを用いる電池は高い理論的なエネルギー密度が期待されます。しかも、

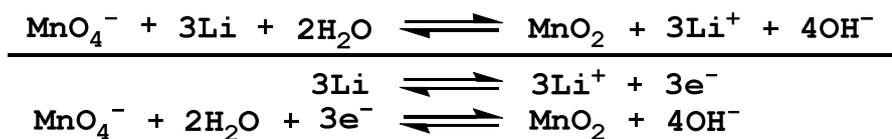


図3-18 リチウムイオン電池の反応

リチウムイオンへの非常に大きな酸化電位を示していますから、金属リチウムは電池の陰極に用いる還元剤として重量当たりの発電量(エネルギー密度)も起電力も非常に大きく優れていますが、空気や水など身近にある物質と接触しても容易に酸化されてしまいます。炭素同素体の黒鉛は平面構造のベンゼンが無限に繋がった物質ですから、高い電導性を示すとともに、平面と平面の間には比較的容易に他の物質をサンドウィッチ状に取り込む性質を持っています。このような性質を持つ黒鉛に金属リチウムを取り込めば周囲に多く存在する水や空気と接触することなく還元剤の性質を持つ電極として利用することができます。近年高性能な電池として改良されつつあるリチウムイオン蓄電池はこの黒鉛に取り込んだ金属リチウムを還元剤として用いています。陰極に用いる酸化剤として種々の遷移元素の酸化物や錯化合物が試みられましたが、コバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池が最初に実用化され、次いで過マンガン酸リチウムを用いた図 3-18 のような反応のリチウムイオン電池が実用化されました。このようにリチウムイオン電池は重量当たりの発電量(エネルギー密度)も起電力も非常に大きく優れた蓄電池で、近年自動車をはじめ多くのものの電源として利用されるようになりましたが、地球上におけるリチウム元素の存在量は少なく比較的高価な素材です。そのため電池の価格が高くなっていますが、さらに普及するとともに原材料としてのリチウム含有物の枯渇することが憂慮されます。

現在までマンガン乾電池や鉛蓄電池やリチウムイオン電池などの多くの実用化されている電池は、酸化され易い種々の金属と高い酸化状態の遷移

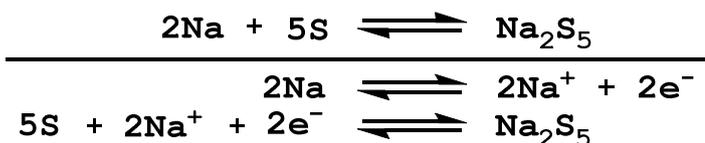


図3-19 ナトリウム硫黄電池の反応

金属酸化物をそれぞれ酸化剤と還元剤とした組み合わせを持っています。酸化剤にリチウムやニッケルなどの原子量の小さな金属を用いて理論的なエネルギー密度を向上させてきましたが、還元剤に用いられてきた二酸化マンガンや二酸化鉛や二酸化ニッケルや過マンガン酸リチウムなどの遷移金属酸化物の分子量は大きく理論的エネルギー密度を低下させています。近年、過去に余り類例のない還元剤を用いて、理論的エネルギー密度を格段に向上させたナトリウム硫黄電池(NAS 電池)が開発されました。この電池は図 3-19 に示すように金属ナトリウムと単体の硫黄をそれぞれ酸化剤と還元剤に使い、両極を隔離する塩橋に酸化アルミニウムを用いています。固体の硫黄は非常に伝導度が低いために電池の系全体を高温に保つ必要があり、大過剰の硫黄を用いていますから、多くの改良すべき点が残されているように思います。しかし、原料のナトリウムも硫黄も廉価で大容量の電力を蓄

電できる蓄電池ですから、このナトリウム硫黄電池は一般家庭などでの利用ではなく、電力会社の余剰電力を蓄電するなど工業的な利用に適しています。現在日本国内で発電し消費されている総電力量は毎日約 3×10^6 Mwh と見積もられていますが、風力発電や太陽光発電などの発電量の変動や昼夜の消費電力の変動による電力消費量の需給関係を改善するために、電力会社は発電所や変電所などに一施設当たり 10~1000Mwh の蓄電容量を持つ電池の設置を目指しています。

表 3-4 に掲げた鉛蓄電池とニッケル水素電池とリチウムイオン電池とナトリウム硫黄蓄電池は可逆的に酸化・還元反応が進行する電気エネルギーの蓄積と再生が可能な蓄電池として利用されていますが、2012 年に経済産業省蓄電池戦略プロジェクトからそれらの蓄電池の特徴が報告されていますので表 3-6 に引用しておきます。この表からも明らかなように種々の酸化剤と還元剤の組み合わせにより、実用化されている電池についても起電力や大容量化や使用環境や寿命や種々の経済性などにそれぞれ長所と短所がありますから、目的に応じて使い分ける必要があります。さらに環境基準の変化や原材料の価格変動など多くの社会情勢の変化によりその長所と短所が変化します。例えば、リチウムイオン電池の原材料のリチウム化合物は現在は需給関係が落ち着いていますが、リチウムイオン電池の需要が急騰すれば原材料が不足し価格が高騰すると思われます。リチウムと似た性質を持つマグネシウムは海水中や岩塩中にほぼ無限に存在しますから、著者はマグネシウムイオン電池の実用化するときが近い将来訪れるものと思っています。別表 2 に掲げただけでも酸化・還元反応の種類は約 350 種ですから、これらの組み合わせは無限に近いものになります。現在では技術的あるいは経済的に実用化できない組み合わせの電池でも将来実用化の実現するものも多々あるように思います。

表 3-6 実用蓄電池の特徴

蓄電池の種類	鉛	ニッケル水素	リチウムイオン	ナトリウム硫黄
エネルギー密度 (Wh/kg) (理論値)	35 (167)	60 (196)	200 (583)	130 (786)
経費 (円/kwh)	5 万円	10 万円	20 万円	4 万円
大容量化	~10Mw	~0.1Mw	~1Mw	~10Mw
加温の必要性	なし	なし	なし	有り (≥300℃)
寿命 (再生可能回数)	3150 回	2000 回	3500 回	4500 回