

「エンジニアのための電気化学」改訂箇所

<p.75>

5.3.1 Helmholtz モデル

2行目から p.76, 5行目の「・・・定量的に解析しよう。」を次の▲で挟まれた文言で入れ替え。

▲電気化学の電気 2重層を最初に扱ったのは H. Helmholtz である (1853)。話を簡単にするために +1 価の陽イオンと -1 価の陰イオンが溶けた溶液を考えよう。彼の考えを現代風に表現したのが図 5.9(a)†であり、電極表面上に分布する電荷と逆符号の電荷をもったイオンが電極を取り囲んでいる。イオンは熱運動せず空間に固定されているのでコンデンサの電荷分布と似ている。従って静電容量 C をもつ (図 5.9(b))。

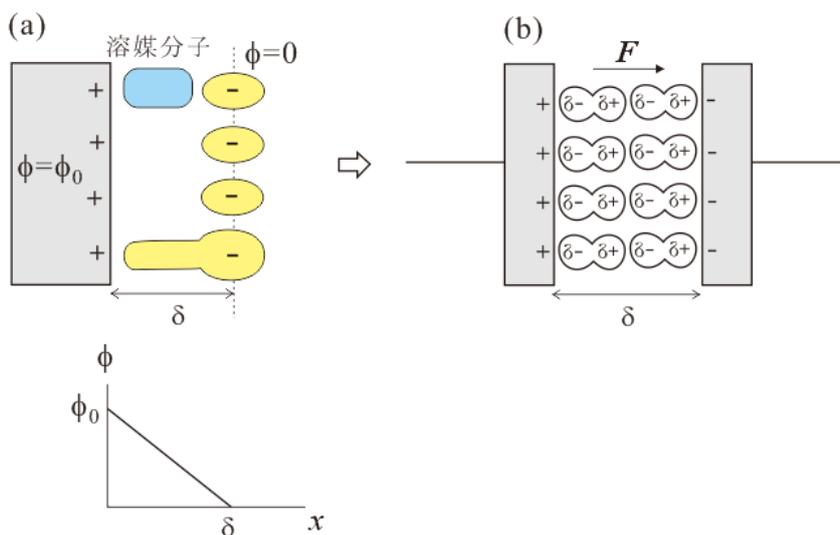


図 5.9 (a)ヘルムホルツによる電気 2重層のモデル。(b)同等なコンデンサ。

イオン電荷の中心と電極との距離 δ を決める要因としては、その位置でイオンが電極面に物理吸着する、溶媒分子がブロックするためにその位置にとどまる、あるいはイオン自体がその大きさであるなどが考えられるが、任意パラメータであり、静電容量の測定結果から逆算する。取り囲んだイオン電荷の総量と電極上の電荷の和はゼロであり、電気 2重層全体としては電氣的に中性である。なおコンデンサにおける分極電荷 $\delta+$ 、 $\delta-$ はほとんど零とみなしてよい。▲

以下そのまま

(脚注†) 電荷が $x = \delta$ に集中しない限り、折れ線の $x-\phi$ 関係は得られない。

<p.80>

5.3.3 Gouy-Chapman-Stern モデル

この節は、次の▲で挟まれた文言で総入れ替え。

▲式 (5.36)で得られる C_d の値は電極電位 ϕ_0 が高くなると急に増えるが、この振る舞いは非現実的である。この困難が生ずる理由は、電極と反対符号の電荷が電極にどれだけでも近づけるからであるから、イオン分布を電極から遠ざければよい(O. Stern (1924))。そのためにはイオンが点電荷ではなくて大きさをもつとすれよい。あるいは溶媒分子が電極を覆っているとしてもよい。このようすを誇張して描いたのが図 5.11 であり、電極表面のようすは図 5.9(a)と似ている。

まず化学吸着がない場合を考えると、イオン(の電荷)は電極表面から $x = x_2$ の面まで近づくことができる。この面をヘルムホルツ面というが、この面上に固定電荷を想定する必要はない。この面の外側でイオンは熱運動をするのでここをグーイ・チャップマン層といい、前節の考えかたによってヘルムホルツ面における静電ポテンシャル $\phi_2 = \phi(x_2)$ が求められる。次にグーイ・チャップマン層の総電荷(電極上の電荷と大きさは等しいが逆符号)との比をとってこの層の静電容量 C_d が求められる。

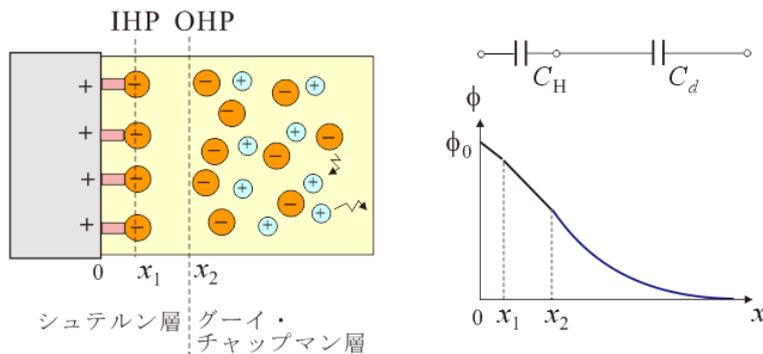


図 5.11 電極における電気 2 重層のモデル (グーイ・チャップマン・シュテルンモデル)

また、 $0 < x < x_2$ の領域をシュテルン層といい、 $\phi(x)$ は直線的に変化する。そして、この領域の電位差が $\phi_0 - \phi_2$ であることから静電容量 C_H を考えることができる。結局、この電極に付随する静電容量が C_H と C_d の直列接続で得られる。

もしイオンが電極と強く化学吸着をすることができれば $x = x_1 (< x_2)$ まで入り込み、そこで電荷が固定される。こうして新たなヘルムホルツ型電気 2 重層がシュテルン層の内側にできる。この面を IHP(inner Helmholtz plane)と呼ぶ。そして元のヘルムホルツ面を OHP(outer Helmholtz plane)と呼んで両者を区別する。 $\phi(x)$ の形は化学吸着の性質におおいに影響されるので図のグラフはほんの一例である。▲