

エンジニアのための電気化学

第2日

質問・アンケートから

電極の呼称

Fermi準位

めっき

バイオセンサー

腐食

前回のキーワード

電気二重層

Butler-Volmerの式および交換電流の決定法

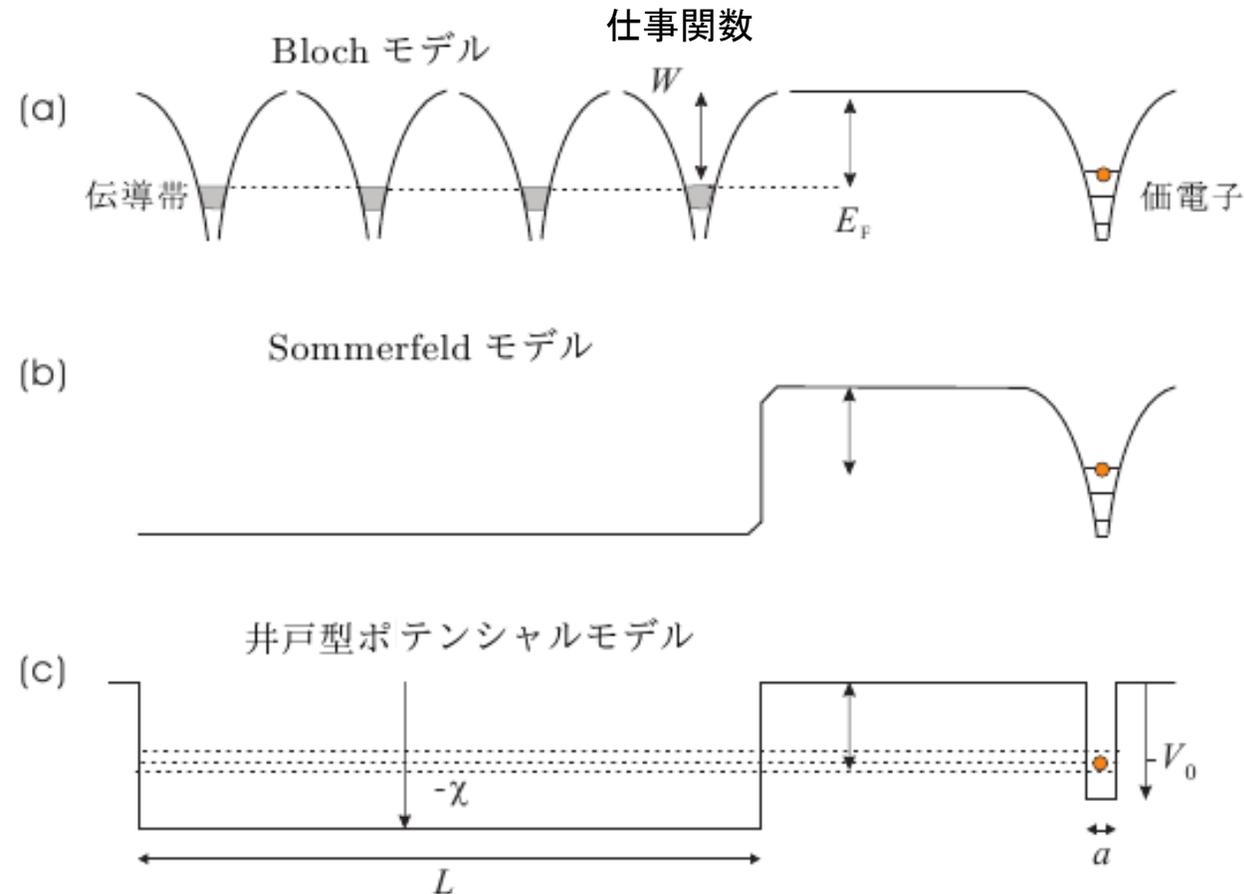
電気化学系を構成するもの

参考文献

林 茂雄「エンジニアのための電気化学」(コロナ社, 2012)

V. S. Bagotsky, “Fundamentals of Electrochemistry” (Wiley, 2006)・・・700ページ余

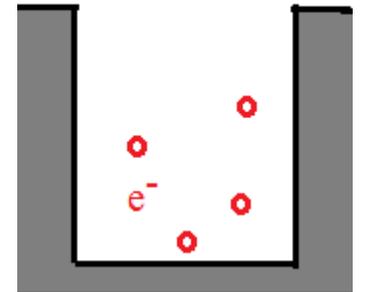
Fermi準位 (1) 金属(と吸着原子)のモデル



Fermi準位 (2) 要点

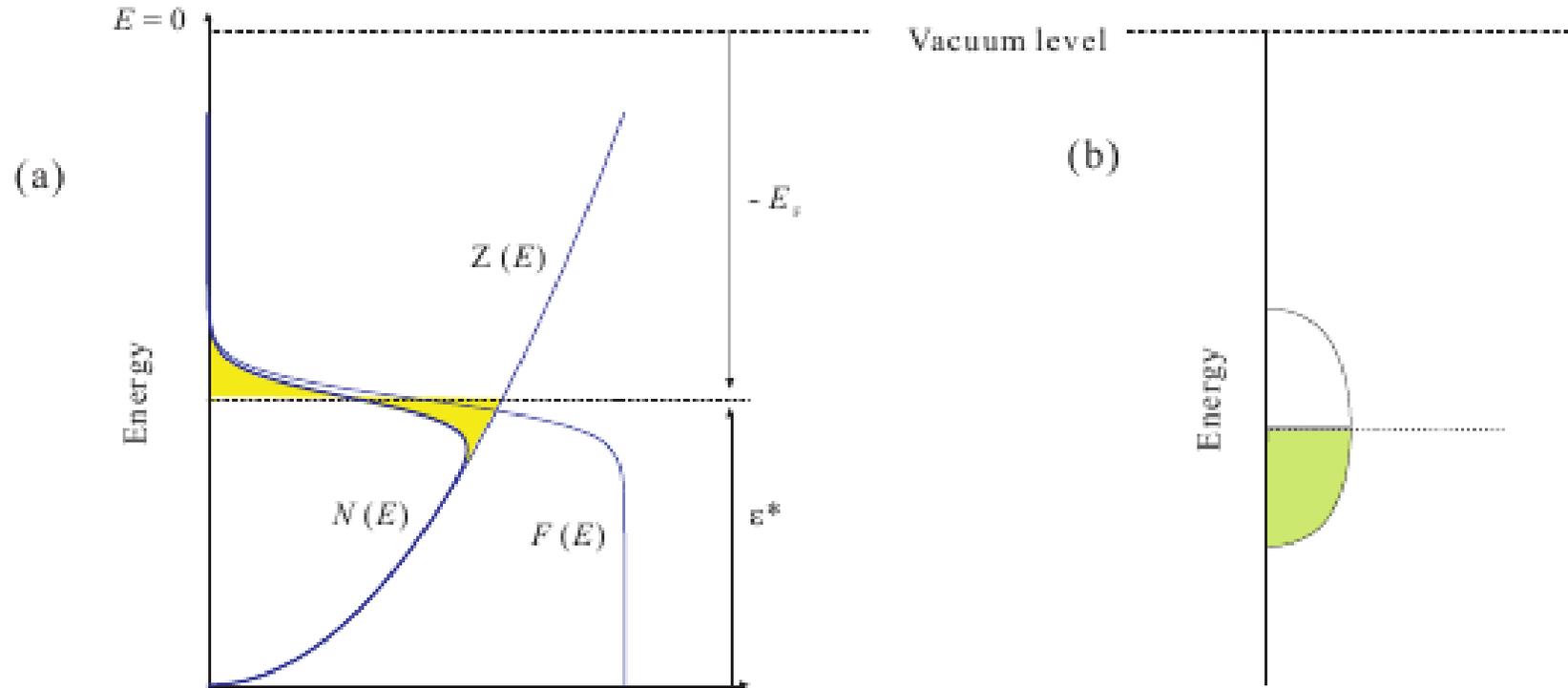
井戸型ポテンシャルモデルでは

- 金属内電子を自由電子の集団とみなす
- サイズLの箱型ポテンシャルにおける電子のSchrödinger方程式を解く
- 境界条件から量子数 $(n_x, n_y, n_z) \equiv n$ が定まる
 - 波動ベクトルは $k = \frac{2\pi}{L} n$
 - エネルギーは $E = \frac{1}{2m} \hbar^2 k^2$
- エネルギー準位がEとE+dE の間に存在する**状態数** $Z(E) dE$ が求まる
- 電子がFermi-Dirac統計に従う(排他律が適用される)ことから**分布関数** $f(E)$ が加わる
- Eにおける電子数(密度)は $n(E)=f(E)Z(E)$
- T=0における $n(E)$ の上端が **Fermi準位** (ポテンシャルの底がエネルギーの原点)
- T>0 では一部の電子がFermi準位の上に上がって**伝導電子**となる
 - $\frac{1}{2}mv^2$ に相当するエネルギー準位に上がって移動
 - 電子が抜けたあとは空孔



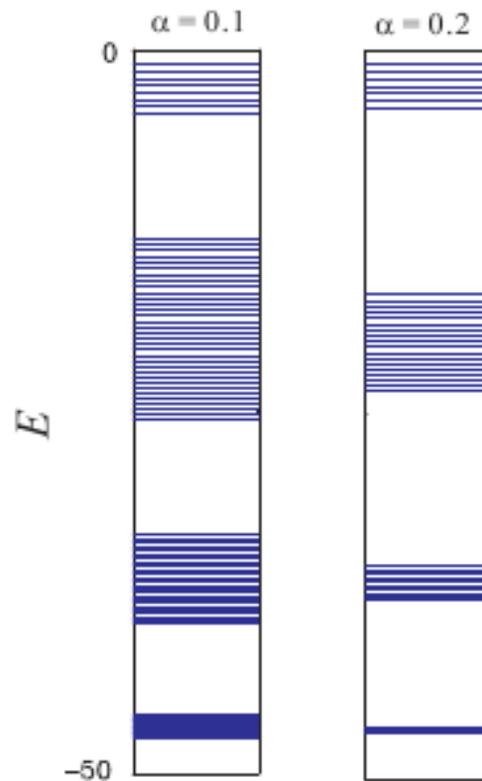
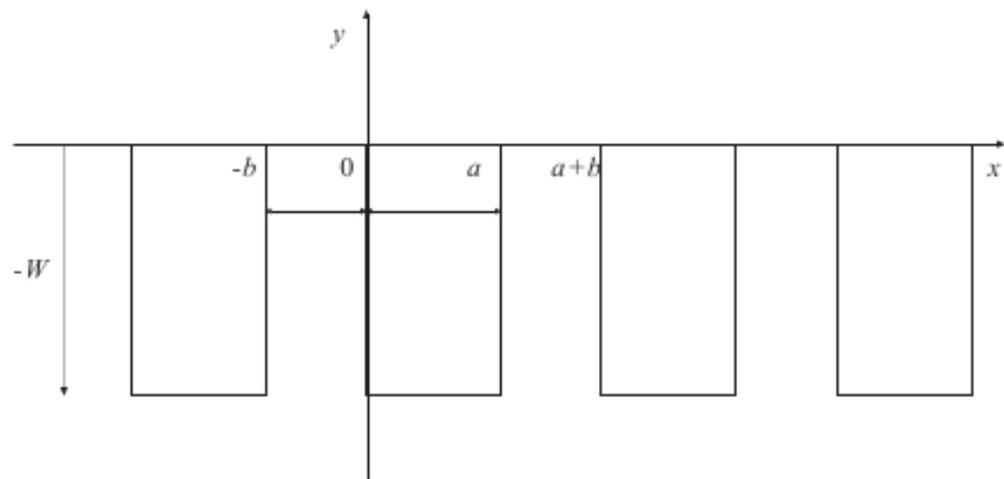
ほとんどすべての固体物理学の教科書に出ている。例えば青木昌治、応用物性論 (朝倉書店, 1969)

Fermi準位 (3) バンド構造

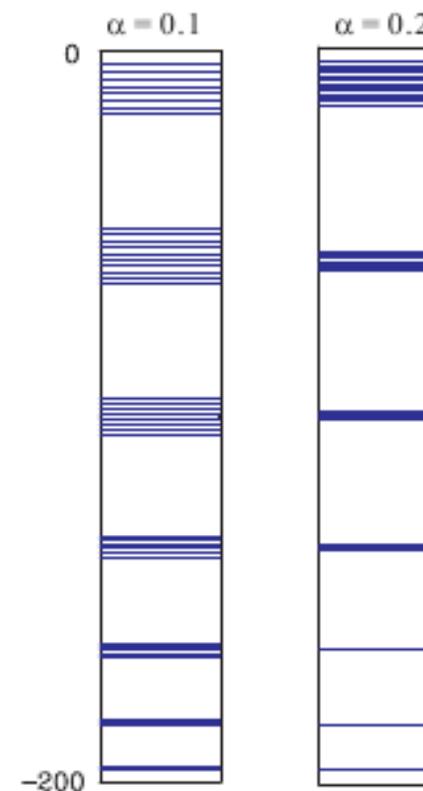


金属内の電子の分布. (a) 井戸型ポテンシャル, (b) バンド構造.

Fermi準位 (4) 周期構造 \Rightarrow 禁制帯



$a = 2, W = -50$

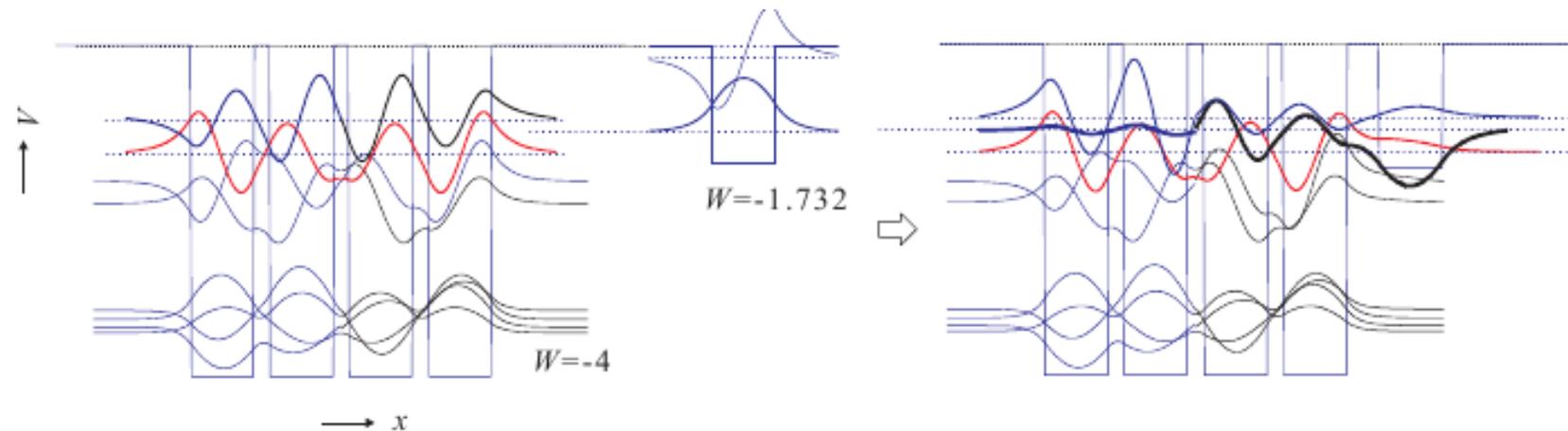


$a = 2, W = -200$

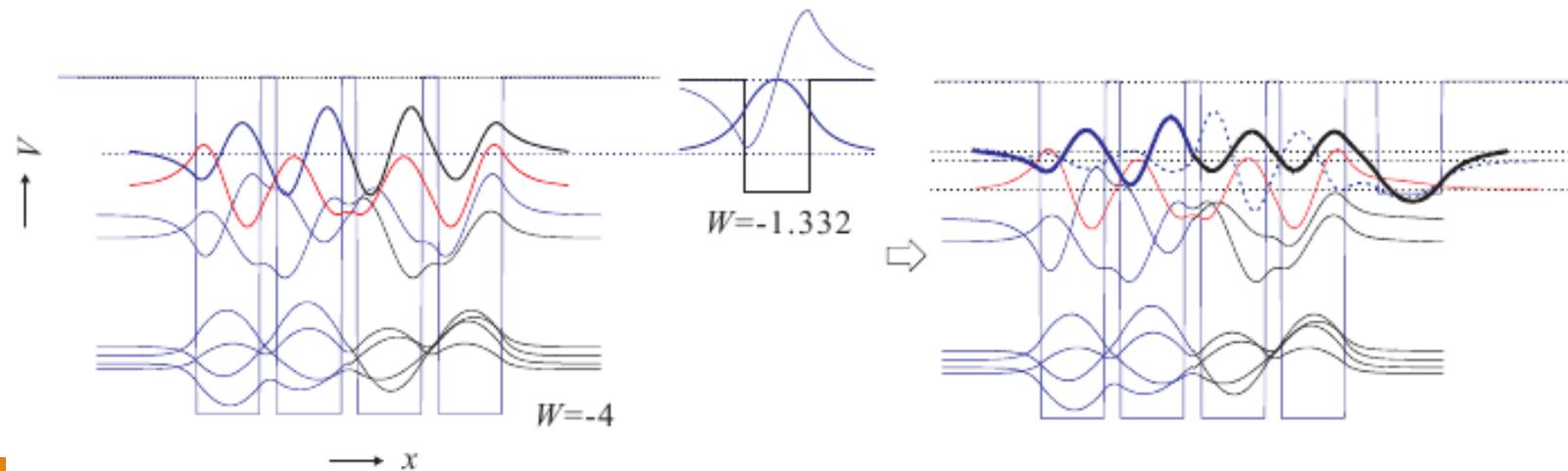
$$\alpha = \frac{b}{a}$$

Fermi準位 (5) 原子を表面に近づけると

非共鳴的



共鳴的



Fermi準位 (6) 電気化学ポテンシャル

金属内電子 \leftrightarrow イオン・分子内電子

- 金属・電解液界面でジャンプ
- エネルギー(電子の勢い)が揃えばジャンプに有利 \Rightarrow 釣り合い

電位の効果

- 金属内電子にゲタをはかせる \leftarrow テキスト
 - 物理学では「エネルギーは低いほうが安定、モノは下に落ちる」
- イオン・分子内電子にゲタをはかせる \leftarrow 「電気化学ポテンシャル」の概念
 - ポテンシャルの正が上方に

「標準電極電位は、正を下にとるのがよい」 渡辺正・中林誠一郎「電子移動の化学」(文献19)
図7.4 (テキスト p.118)

電極の呼称：陽極/陰極, 正極/負極, アノード・カソード (1)

インターネットで「陽極」を検索すると……

ブリタニカ国際大百科事典

電気分解の溶液, 放電管などでは, 電源から正電荷の供給を受け, 溶液または管の中へ正電荷を送り込む電極。電池では外部の負荷へ正電荷を供給する電極。陰極と対をなす。電気分解における陽極では, 金属の溶解, 酸素の発生などの酸化が起る。真空管, 放電管では電子を集める。ボルタ電池, ダニエル電池, 酸化銅電池では銅が陽極として用いられるが, 一般に炭素棒が陽極として用いられることが多い。

百科事典マイペディアの解説

正極, アノードとも。一般に陰極に対し正の電位にある電極。電気分解, 気体放電では陰イオン(アニオン)が, 電池では外部回路を負電気が, 陽極へ向かって流れる。電子管では陰極から放出される電子を受け取る極をいい, 電流は陽極から陰極へ流れる。

大辞林 第三版の解説

一对の電極のうち, 電位の高い方の電極。正の電極。プラスの電極。電気分解や真空管の場合はアノードに相当する。現在では, 電池の場合は, 陽極と呼ばずに正極と呼ぶことが多い。

世界大百科事典内の陽極の言及

…電気化学系のアノードでは電極反応が酸化の方向に, カソードでは還元の方角に進行する。1対の電極のうち, 電位の高いほう(より正の電位をもつ電極, すなわち正極)を陽極, 電位の低いほう(より負の電位をもつ電極, すなわち負極)を陰極とよぶことも多いが, 陽極とアノード, 陰極とカソードは必ずしも対応するとは限らない。混乱をさけるためには陽極, 陰極という語を用いないほうがよい。…

電極の呼称：陽極/陰極, 正極/負極, アノード・カソード (2)

Bard &
Falkner
の定義

Electrochemistryでは

- Anode = 酸化反応が起きる
- Cathode = 還元反応が起きる

言い換えると⇒

electron donor (source) が外部に放出
electron acceptor (sink) が外部から受入

グローバルスタンダード



電子の動きに着目すると

電池では

- Anode = 電子を自発的に放出 = 電流が流れ込む

電気分解では

- Cathode = 電子を外から送り込む = 電流が流れ出す

電位の高低は定まらない

Anode/Cathode が入れ替わってもよい

電極 Bagotsky の定義 = テキストの定義

p.10

When an electric current is made to flow in a galvanic cell, the current will pass from electrode to electrolyte (“enter” the electrolyte) at one of the electrodes, and it will pass from electrolyte to electrode (“leave” the electrolyte) at the other electrode. The first of these electrodes has been named the anode (from Greek $\alpha\nu\alpha$, “up”), the second has been named the cathode (from Greek $\kappa\alpha\tau\alpha$, “down”).

It follows from this definition that the designations “anode” and “cathode” depend on the direction of current flow in the galvanic cell. An anode becomes a cathode, and vice versa, when the direction of current flow is inverted. Within the electrolyte, the current flow is always from the anode to the cathode. Therefore, the positively charged electrolyte ions migrating toward the cathode have been named cations, and the negatively charged ions migrating toward the anode have been named anions. In the external parts of the closed circuit (“external” relative to the electrolyte), the current flow is from cathode to anode.

p.11

Chemical reactions involving electrons are called electrochemical or electrode reactions. Reactions at anodes are also called anodic, and reactions at cathodes are called cathodic. At an anode, electrons go away from the junction into the metal; hence, an anodic reaction must generate electrons. Similarly, at a cathode, electrons supplied by the circuit must react (and thus are eliminated from the reaction zone).

Electron withdrawal from a material is equivalent to its **oxidation**, while electron addition is equivalent to its **reduction**. In the anodic reaction, electrons are generated and a reactant is oxidized. In the cathodic reaction the reactant is reduced.

p.18

According to a recommendation by IUPAC, the **anodic current is regarded as positive** and the cathodic current is regarded as negative.

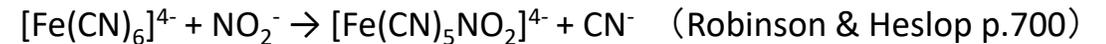
めっき法の分類

1) 電気化学的手法 (electroplating)

- 金属イオン M^{n+} をカソード(陰極)で放電させる
- 金属錯イオン $Au(CN)_2^-$ (金めっき、原料はAuCl)
 - 陰イオンでもカソードで反応しうる →
- 比較的低電圧で実行

・マイナス電位でも表面電荷が負とは限らない

・陰イオン同士の反応はいくつか例がある



2) 電気泳動による沈着 (electrophoretic deposition)

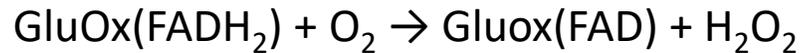
- 金属イオンを含む荷電コロイド粒子を電場の中で移動させ、対象物上で放電させる
- 比較的高電圧で実行
- 自動車産業でよく使われているらしい (Wikipedia)

電気化学的バイオセンサー (1)

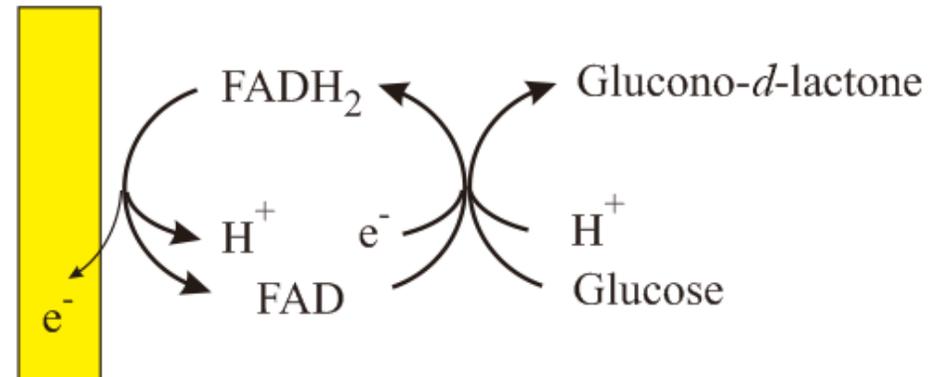
体内物質の検出に酵素反応を用いる⇒電子移動を検出する

例えばグルコース濃度測定器

- Glucose oxidase (GluOx) とその補酵素 Flavin adenine dinucleotide (FAD)



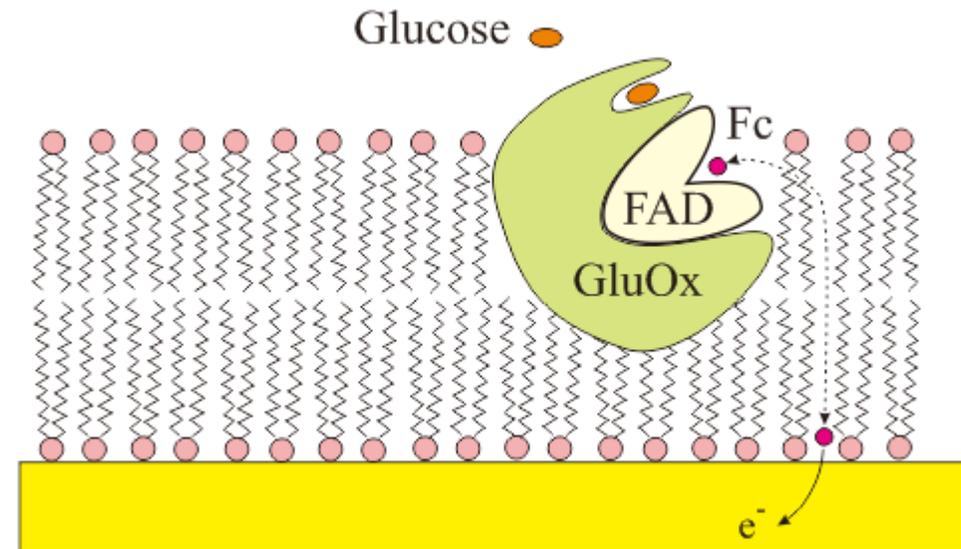
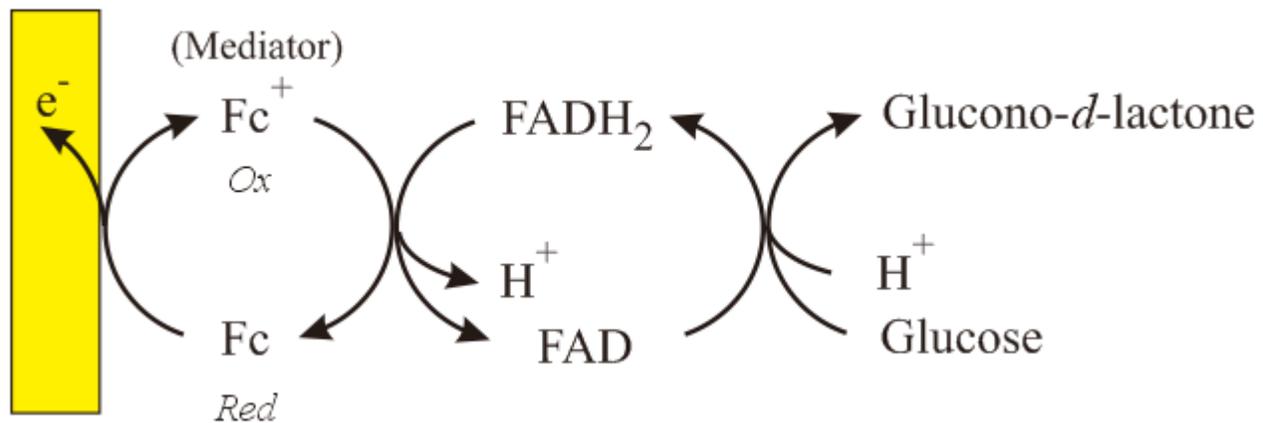
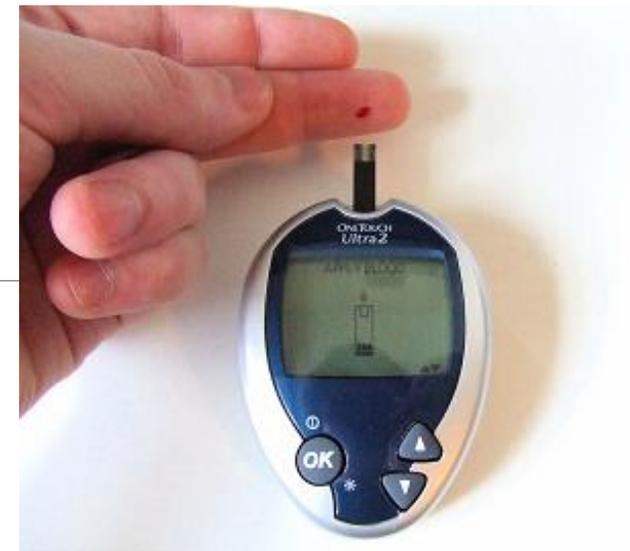
- FADH₂の酸化を電気化学的に行う
 - そのままでは微弱信号



電気化学的バイオセンサー (2)

Mediatorを用いて実用化 ⇒ ビジネスとしても成功

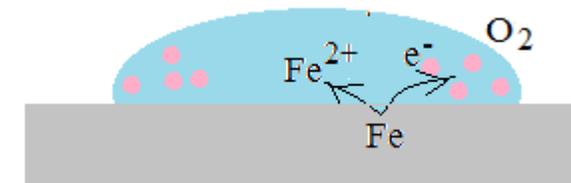
- Ferrocene誘導体等



塩水中におけるスチールの腐食

金属の腐食 一般論

- 純粋な金属は腐食しにくい
 - 異種金属がモザイク的に混在するとマイクロな電池ができる
- 均一な金属表面でも不均一な電気化学系ができることがある
 - 水滴が蒸発しつつあれば縁で O_2 飽和 (Atkins, 第5版 p.1026)
- 不働態を作って安定化することがある
 - アルミからアルマイト



スチールの腐食

- 支持電解質溶液 + α (α = 物質, pH, etc)

スチールの腐食: COMSOL適用例 (1)

“Carbon dioxide corrosion in steel”

腐食機構: 弱二塩基酸

パイプ内の厚み方向の1次元モデル

- 界面では拡散、バルクでは乱流

化学平衡 (4種) と拡散

- CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Fe^+ (7種)

並列電気化学反応 (4種)

- $\sum i_k = 0$... Open circuit potential (OCP) の条件

pH 依存性

スチールの腐食: COMSOL適用例 (2)

“Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS)” (2013)

腐食機構: 異種金属

LEIS: Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) の一種

$$z_{loc} = \frac{\Delta V}{i_{loc}}, \quad i_{loc} = \Delta\phi \frac{\kappa}{d}, \quad \Delta V = E_w - E_{ref}$$

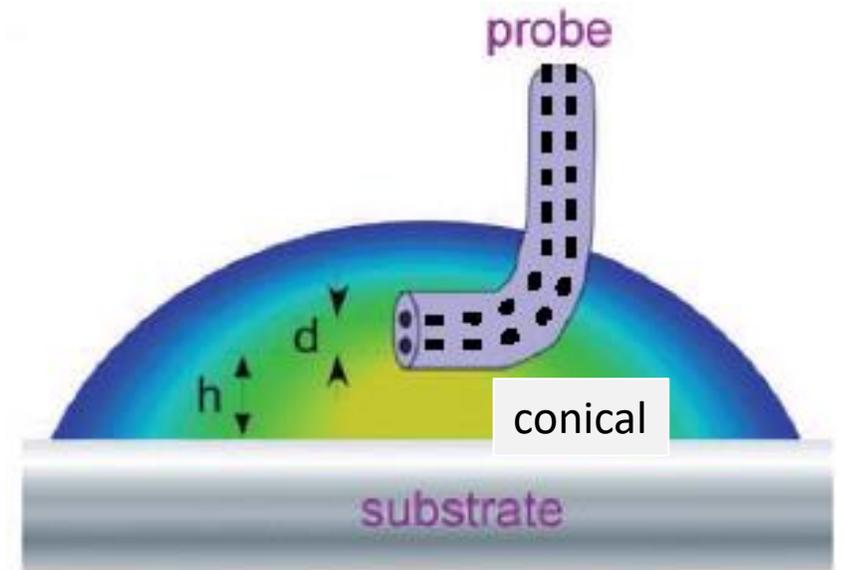
Zn-in-Fe rod, Zn rod, Fe rod, 端面研磨, 希薄NaCl水溶液に浸す

Open circuit potential (OCP) vs time

Global EIS

Local EIS

- Line scan: Y vs r
- Y vs (x,y): COMSOL
- Y(ω)



スチールの腐食: COMSOL適用例 (3)

“Interactions between carbon steel and UO_2 corrosion fronts inside a failed nuclear waste container” (2015)

腐食機構: 酸化力のある不純物

燃料表面では α 線によるイオン化で H_2O_2 が生成

鉄製容器の腐食によって Fe^{2+} がと H_2 が生成

LPR (linear polarization resistance) 測定: E_{corr} から ± 10 mV掃引

Raman分光とXRDを併用

腐食速度のシミュレーション

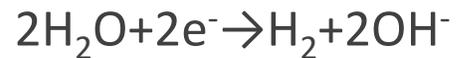
スチールの腐食: COMSOL適用例 (4)

“Numerical simulation of carbon steel corrosion exposed to flowing NaCl solutions through an annular duct” (2014)

腐食機構: 溶存 O_2

流速と化学種濃度を取り入れた3D計算

Navier-Stokes/Nernst-Planck/electrochemical kinetic (Tafel)



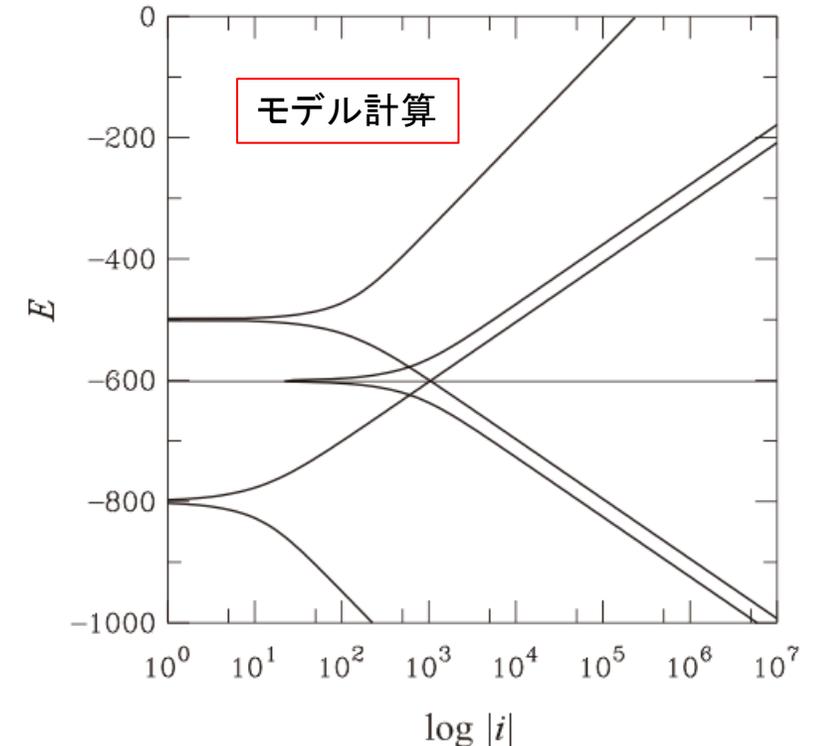
OCP (open circuit potential), OCV (--- voltage)

カソード・アノード間を遮断したときの電位

- $i = 0$ ($\sum \overleftarrow{i}_k = \sum \overrightarrow{i}_k$) が複数の電気化学反応について成立 (非平衡な mixed potential)
 - 腐食の電気化学
- 外部から擾乱を受けやすい
 - EDLに電荷がたまってそれを扱う電気化学反応が存在しなければ電位は不定
 - 不純物由来の電気化学反応が含まれていれば電位は乱れる
- 複数の電気化学反応が独立に存在すれば $i = 0$ は実現できる
 - 例えば $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

これと対照的なのが平衡電位

- 平衡電位は制御
- $i = 0$ ($\overleftarrow{i} = \overrightarrow{i}$) が特定の酸化還元反応について成立
- 交換電流が流れていると考える



電気二重層 (1) 意味

二つの電導体がお互いに接触している

片方に電荷があれば、もう一方に逆符号の電荷が同量ある

- 全体としては中性

それらの電荷はお互いに引力を感じて界面に集まる ⇒ 電気二重層 EDL

例

- 1) 金属と電解液 ⇒ 電気化学で重要、EDL の制御が可能
- 2) 金属と金属 ⇒ 接触電位差
- 3) 半導体と半導体 ⇒ pn接合(整流作用)
- 4) 半導体と金属 ⇒ Schottky接触、Ohmic接触(集積回路で重要)

電気二重層 (2) Gouy-Chapman-Stern モデル - a

電気二重層

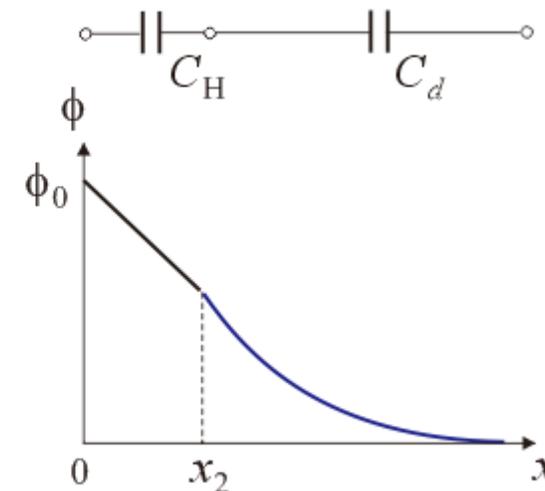
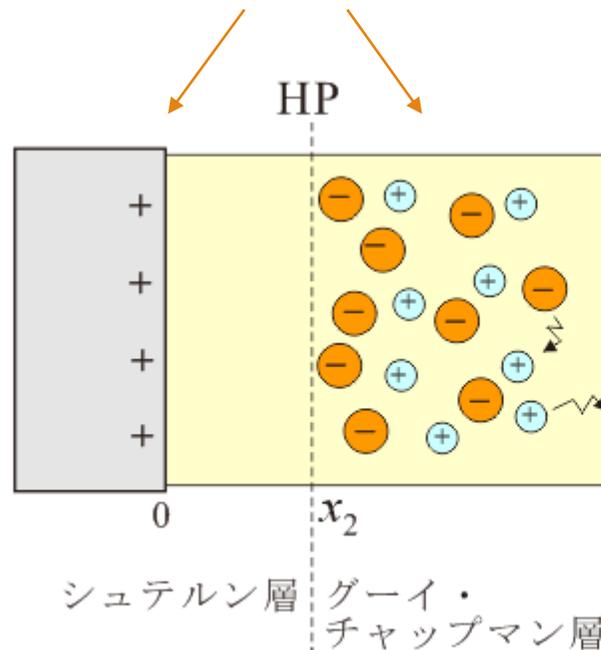
電極面から離れてイオンが分布

- 総電荷は表面電荷と大きさは同じ
- 符号は逆
- イオンは温度 T で熱運動
 - 平均できるので1次元問題とできる

$x = x_2$ で物理吸着 (Helmholtz面)

Stern層はHelmholtz型二重層と同等

- 静電ポテンシャル $\phi(x_2)$ が定義できる
- C_H と C_d が求められる



静電ポテンシャルは正の微小電荷をプローブとして探る

電気二重層 (3) Gouy-Chapman-Stern モデル - b

x_2 の内側の x_1 で化学吸着がおきれば

- x_1 は IHP (inner Helmholtz surface)
- x_2 は OHP (outer Helmholtz surface)

- 化学吸着に由来する静電容量は多様
 - 電極と同符号でもよい
 - 面上の分布は吸着サイトの分布で決まる
 - 均一とは限らない

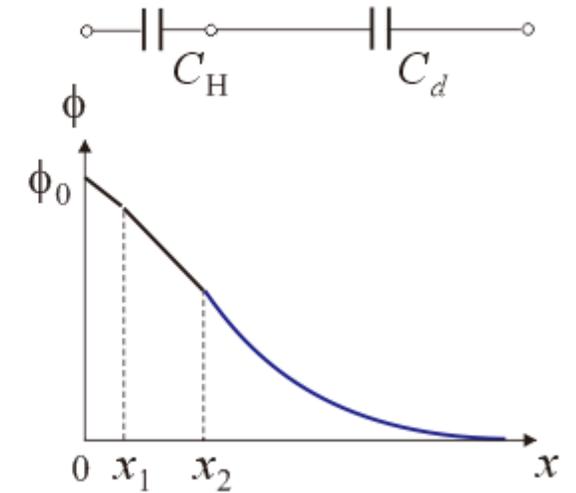
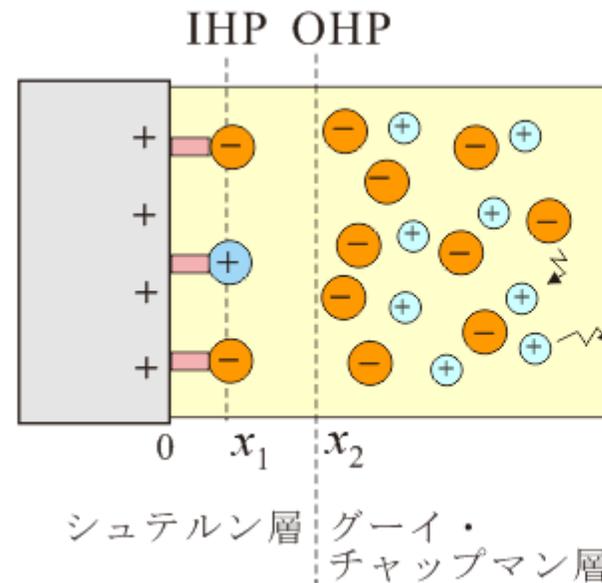


図5.11 改訂版

電気二重層 (4) Helmholtz 型

電極表面から δ の距離にイオン

- 分子自体の大きさにより
- 溶媒分子に邪魔されて

イオンは熱運動せず静止

コンデンサーと同様の電荷分布

- δ まで一定の電場
- 静電容量 C が存在
- 誘電率の選び方には議論の余地あり

欠点あり

- C が濃度や電位に依存しない

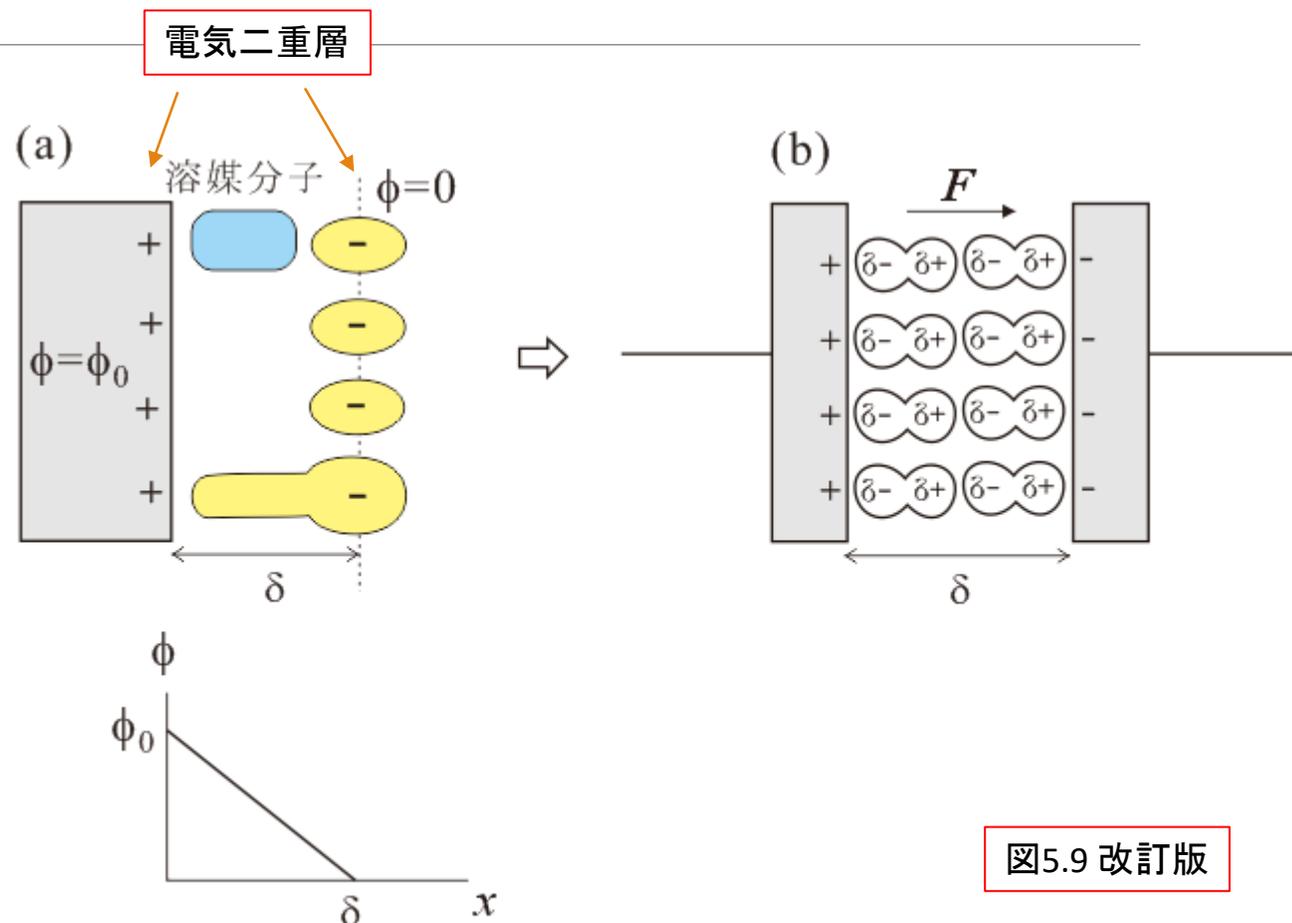


図5.9 改訂版

電気二重層 (5) Gouy-Chapman 型

イオンは熱運動

- n^* はバルク濃度
- ϕ_0 は電極上のポテンシャル
- 0.1 mol/L で $1/\kappa=1$ nm
- $x = 0$ で過大な ϕ 値
 - 点電荷が原因

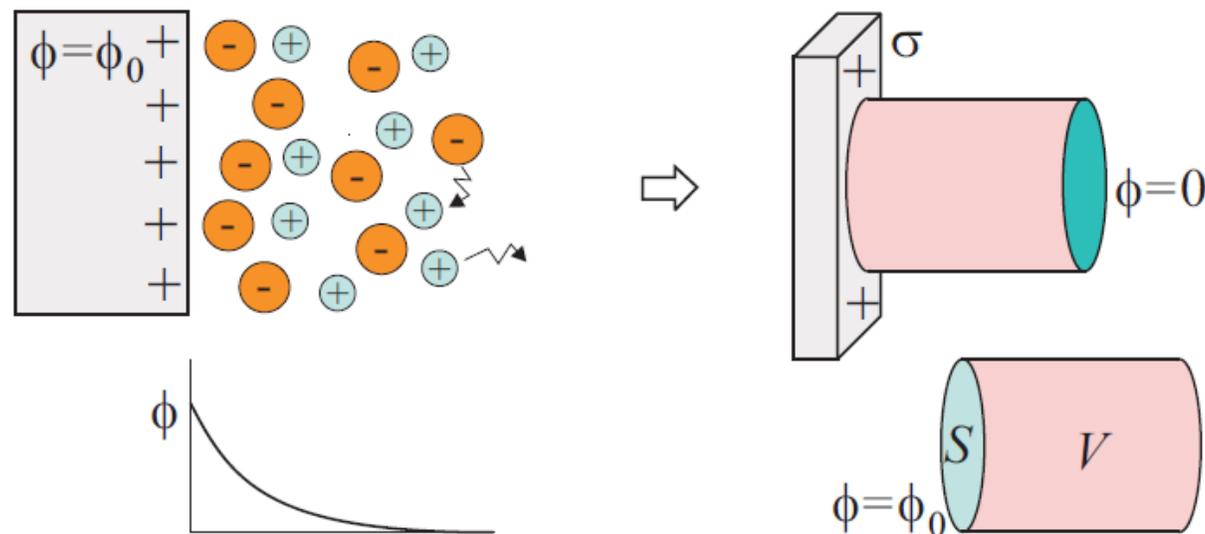


図 5.10 Gouy と Chapman による電気 2 重層のモデル。イオンは他のイオンが作る平均的静電場の中を運動する。電位は指数関数的に変化する。

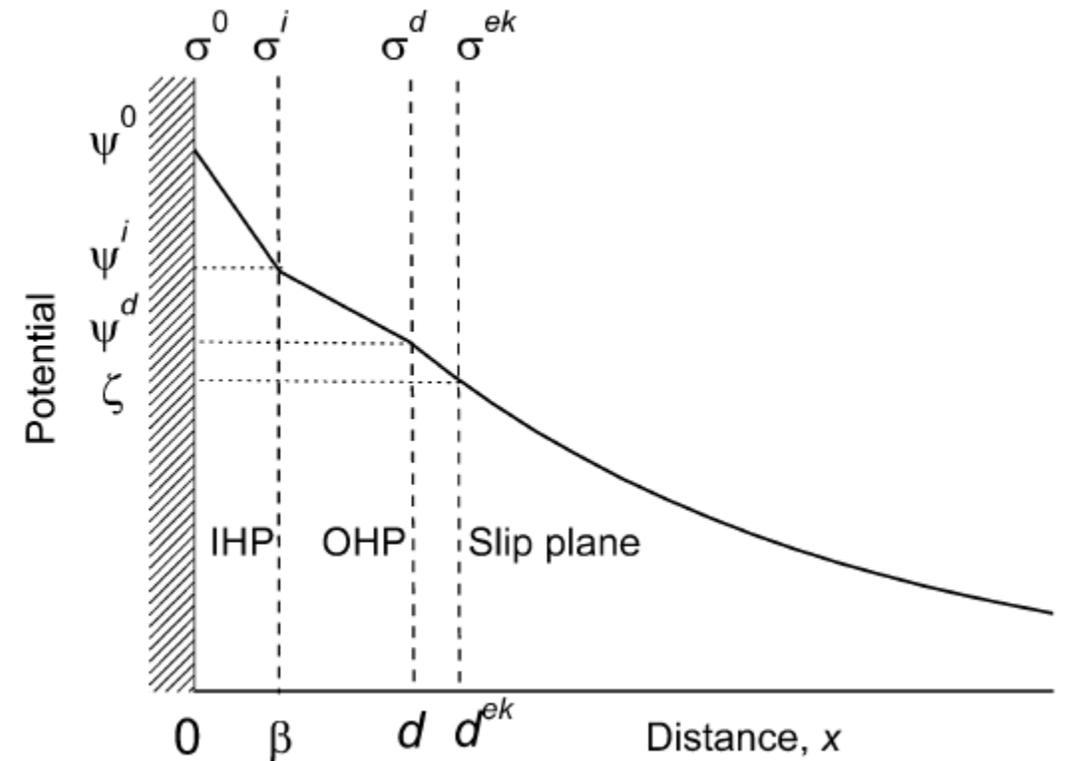
$$\frac{\tanh zq\phi/4k_{\text{B}}T}{\tanh zq\phi_0/4k_{\text{B}}T} = \exp(-\kappa x) \quad (5.30a)$$

$$\kappa = zq \sqrt{\frac{2n^*}{\epsilon_{\text{r}}\epsilon_0 k_{\text{B}}T}} \quad (5.30b)$$

電気二重層 (6) IUPAC Report

ゼータ電位も込みで定義

A.V. Delgado et al.,
Pure Appl. Chem. 77 (10) 1753 (2005), IUPAC Report
“Measurement and Interpretation of Electrokinetic
Phenomena”



テキスト修正 (1) p.75

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))。

イオン電荷の中心と電極との距離 d の値は、例えば溶媒分子 (図の三角形) によるブロックのしかた、あるいはイオン自体の大きさによって決まると考えられるが、任意パラメータと考えてよい。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。

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

テキスト修正 (2) p.80

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。

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。

電極反応の速度

電極上の速度過程 (1)電極を通過する電流

酸化電流(電解液から電極に電子移動) = アノード電流 (>0)

還元電流(電極から電解液に) = カソード電流 (<0)

電流・電位曲線は二種に大別

- 電子移動が速いか遅いか

Faraday電流/Non-Faraday電流

電気化学反応由来か

過渡現象で流れるのか(たとえばEDLの静電容量由来)

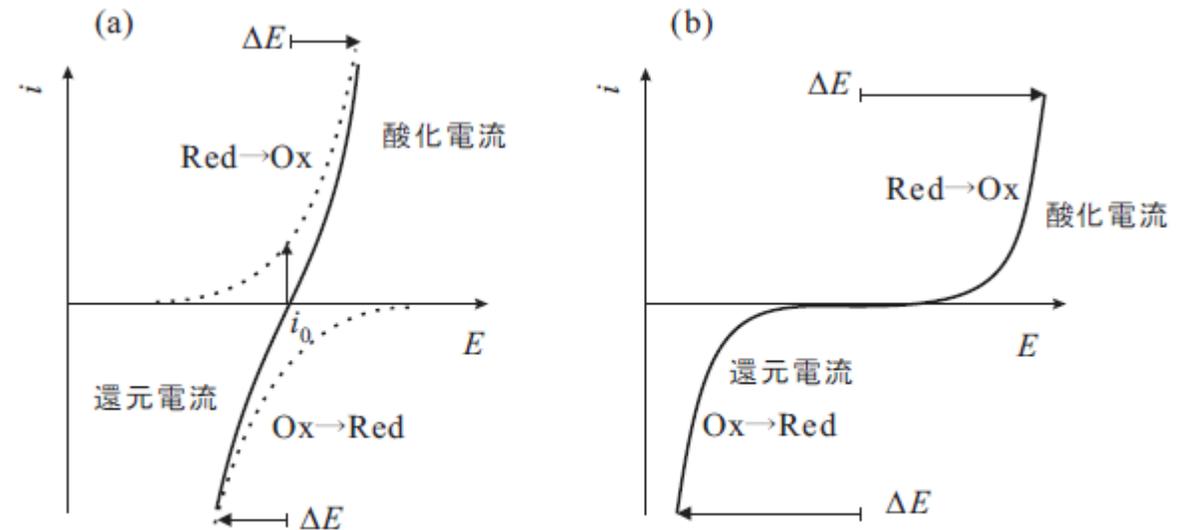
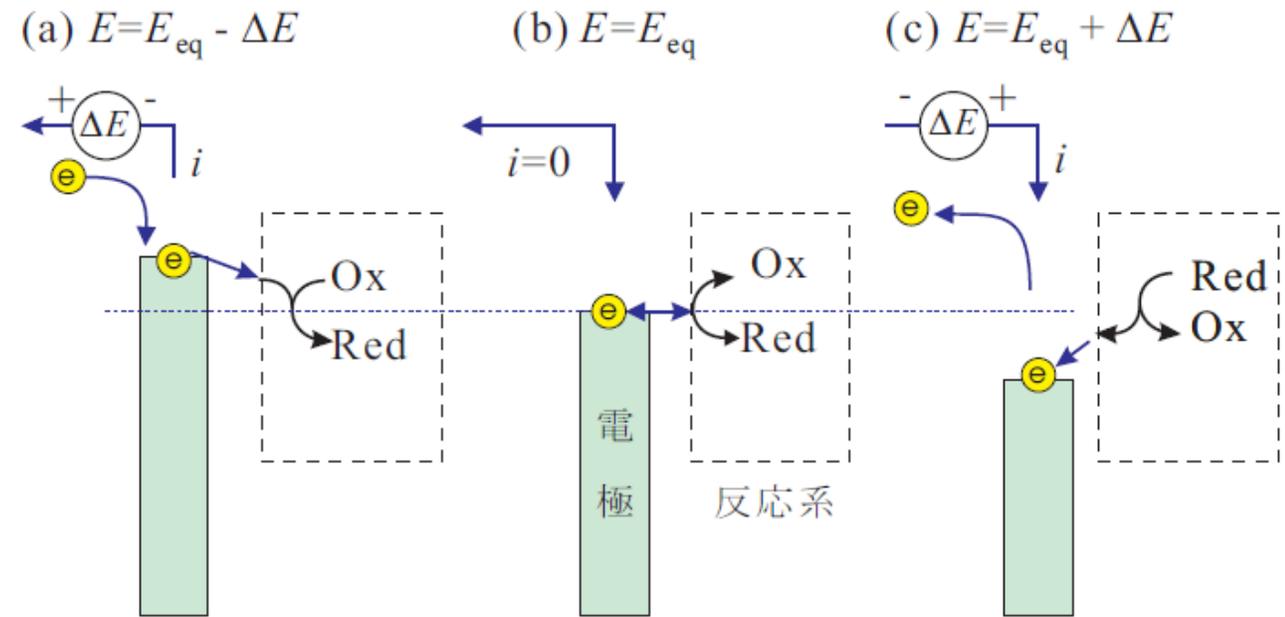


図 3.3 電流-電位曲線のタイプ。(a) 速い電極反応,
(b) 遅い電極反応。 i_0 は交換電流, ΔE は過電圧。

電極上の速度過程 (2) 平衡電位からのずれ

$E = E_{eq} \rightarrow E_{eq} \pm \Delta E$ とすると

- 1) 電流が流れる
- 2) 酸化体・還元体の界面濃度 $C(x=0,t)$ がきく



エネルギー論的な発想

図 8.1 外部電位が平衡電位 E_{eq} からずれると電流 i は向きが変わる。電子は電流の矢印と逆方向に移動する。

電極上の速度過程 (3) 速度則

左辺がゼロの時、右辺の各項は交換電流 i_0

一般則

$$i = -nFA [k_{O_2R} C_O(0, t) - k_{R_2O} C_R(0, t)] \quad (8.5)$$

電位の関数

界面 $x=0$

温度依存性 (Arrhenius則)

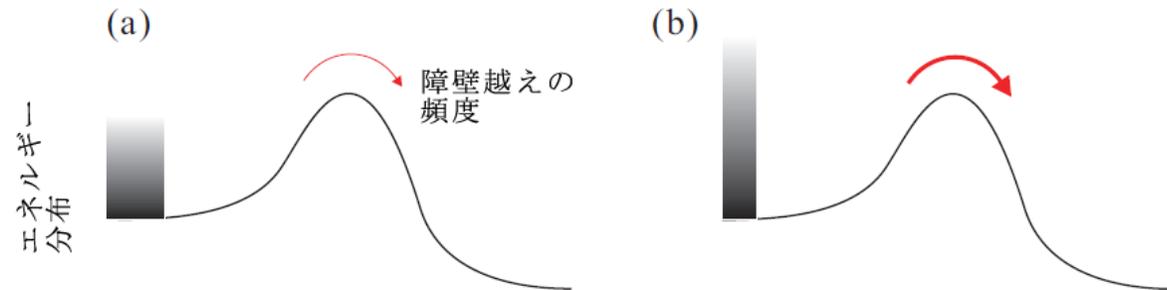


図 8.2 化学反応速度は活性化エネルギー障壁を越える頻度で決まる。

電極上の速度過程 (4) $E \rightarrow E + \Delta E$ の速度定数

電位が ΔE 上昇するとFermi準位が ΔE 下がる

⇒ 順反応(Ox \leftarrow Red)のピーク高さが $\beta\Delta E$ 下がる ⇒ 速くなる

⇒ 逆反応(Ox \rightarrow Red)のピーク高さが

$\Delta E - \beta\Delta E = \alpha\Delta E$ 上がる ⇒ 遅くなる

⇒ (8.9)の依存性と矛盾しない

$$k_{\text{O}_2\text{R}} = k_{\text{O}_2\text{R}}^{\circ} \exp\left(-\frac{n\alpha\mathcal{F}E}{RT}\right) \quad (8.9a)$$

$$k_{\text{R}_2\text{O}} = k_{\text{R}_2\text{O}}^{\circ} \exp\left(\frac{n\beta\mathcal{F}E}{RT}\right) \quad (8.9b)$$

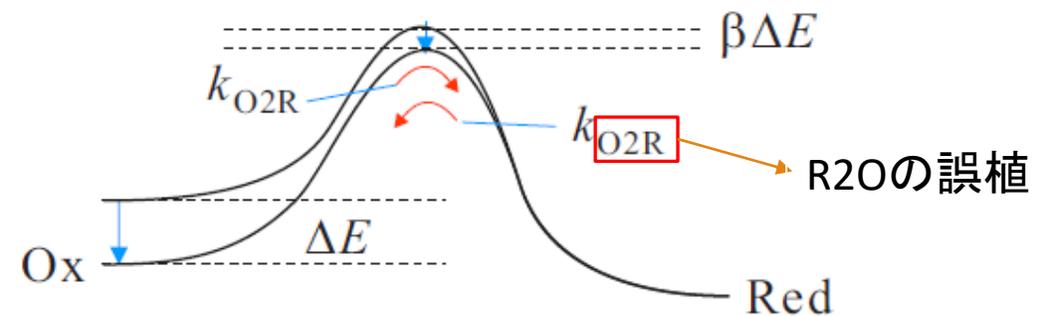


図 8.3 電位を ΔE だけ高くすると Red 側の障壁は下がり、Ox 側の障壁は上がる。

電極上の速度過程 (4') ポテンシャルを ΔV 変える

Arrhenius則 rate $\propto \exp\left(-\frac{V}{RT}\right)$

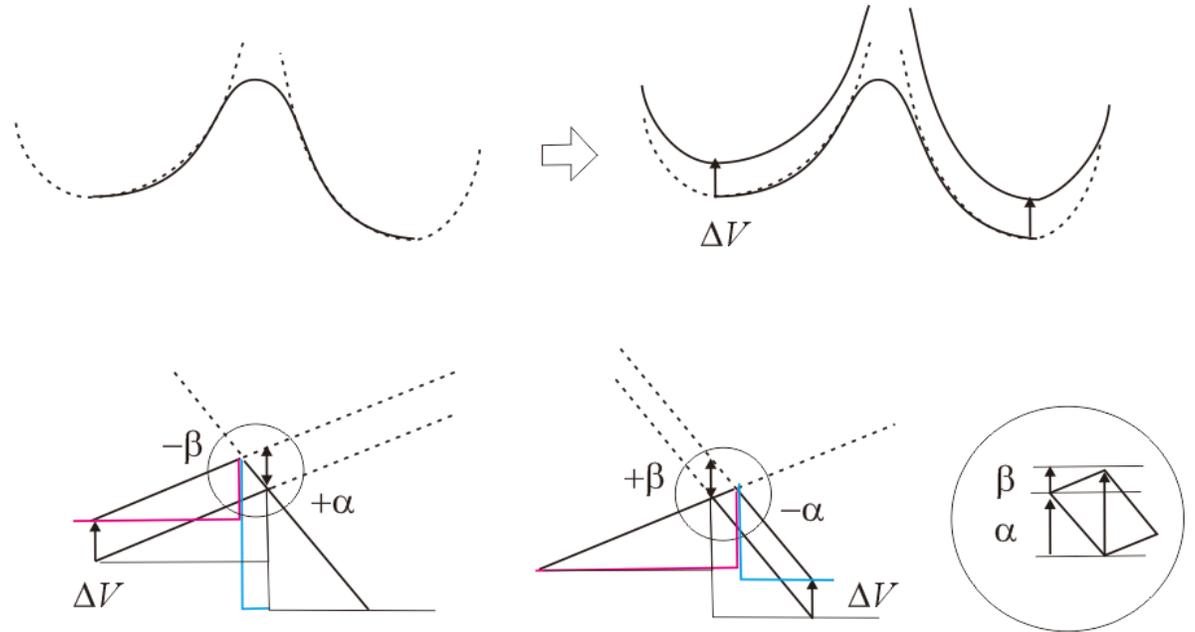
始状態のポテンシャルが ΔV 上がると

- \Rightarrow 順反応の障壁が $\beta\Delta V$ 下がる
- \Rightarrow 逆反応の障壁が $\alpha\Delta V$ 上がる

終状態のポテンシャルが ΔV 上がると

- \Rightarrow 順反応の障壁が $\beta\Delta V$ 上がる
- \Rightarrow 逆反応の障壁が $\alpha\Delta V$ 下がる

$$\alpha + \beta = 1$$



電極上の速度過程 (5) 速度定数の電位依存性

$$k_{\text{O}_2\text{R}} = k_s \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad (8.11a)$$

$$k_{\text{R}_2\text{O}} = k_s \exp\left(\frac{\beta n \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad (8.11b)$$

標準速度定数

$n\alpha$ を α とする文献も多い

$\alpha + \beta = 1$ であるが $n\alpha = \alpha', n\beta = \beta'$ であれば $\alpha' + \beta' = n$ (COMSOL流)

電極上の速度過程 (6) $i - E$ 関係 - a

$E = E^\circ$ で $k_{R2O} = k_{O2R}$ であると定義すると (8.12) 式

$$i = -\mathcal{F} A k_s \left[C_O(0, t) \exp\left(-\frac{\alpha \nu \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) - C_R(0, t) \exp\left(\frac{\beta \nu \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \right]$$

$E = E_{eq}$ で $i = 0$ であると定義すると (8.17) 式

$$i = -i_0 \left[\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} \exp\left(-\frac{n\alpha \mathcal{F}(E - E_{eq})}{RT}\right) - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} \exp\left(\frac{n\beta \mathcal{F}(E - E_{eq})}{RT}\right) \right]$$

バルク濃度

値が1であれば Butler-Volmerの式

電極上の速度過程 (7) $i - E$ 関係 - b

Butler-Volmerの式
$$i = -i_0 \left[\exp \left(-\frac{n\alpha\mathcal{F}(E - E_{\text{eq}})}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\nu\beta\mathcal{F}(E - E_{\text{eq}})}{RT} \right) \right] \quad (8.22)$$

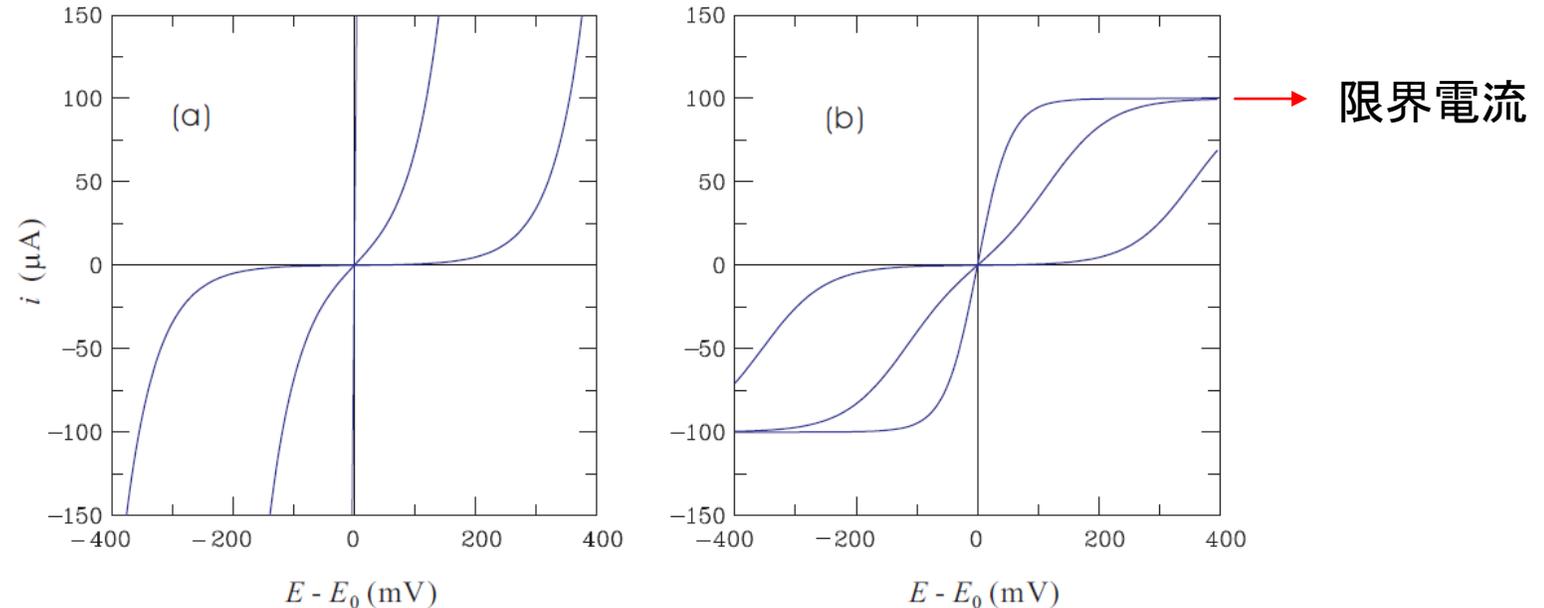


図 8.4 Butler-Volmer の式。 $i_0 = 1000 \mu\text{A}$, $10 \mu\text{A}$, $0.1 \mu\text{A}$ 。 (a) i_L なし, (b) $i_L = 100 \mu\text{A}$ 。
いずれも $\alpha = 0.5$

電極上の速度過程 (8) Butler-Volmerの特的な場合

過電圧が十分小さい

$$i = \frac{\nu \mathcal{F} i_0}{RT} (E - E_{\text{eq}}) \quad (8.23)$$

- Ohmの法則が成り立つ

過電圧が十分大きい

$$i = i_0 e^{a\Delta E} \quad (8.27)$$

- Tafelの式
- 半対数グラフで直線に漸近
- 折れ線になることがある

どちらの方法でも i_0 が得られる

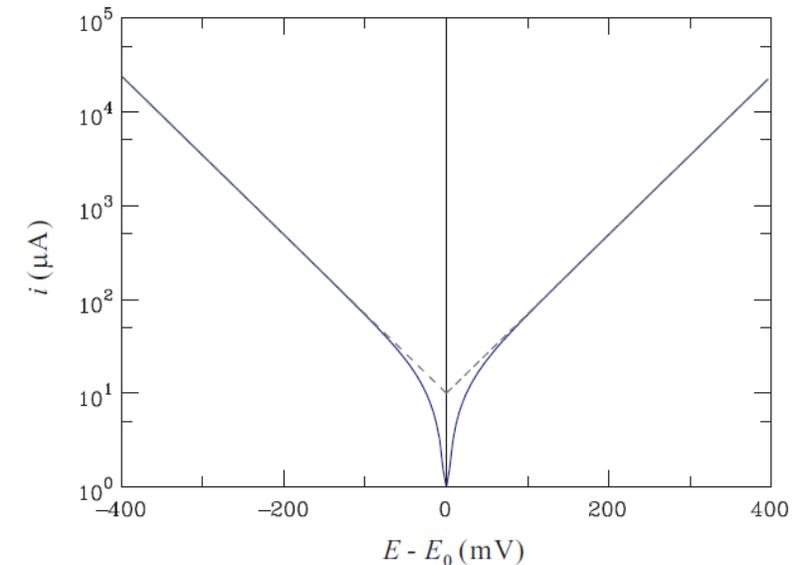


図 8.6 Tafel プロット。 $\alpha = \beta = 0.5$, $i_0 = 10 \mu\text{A}$ 。

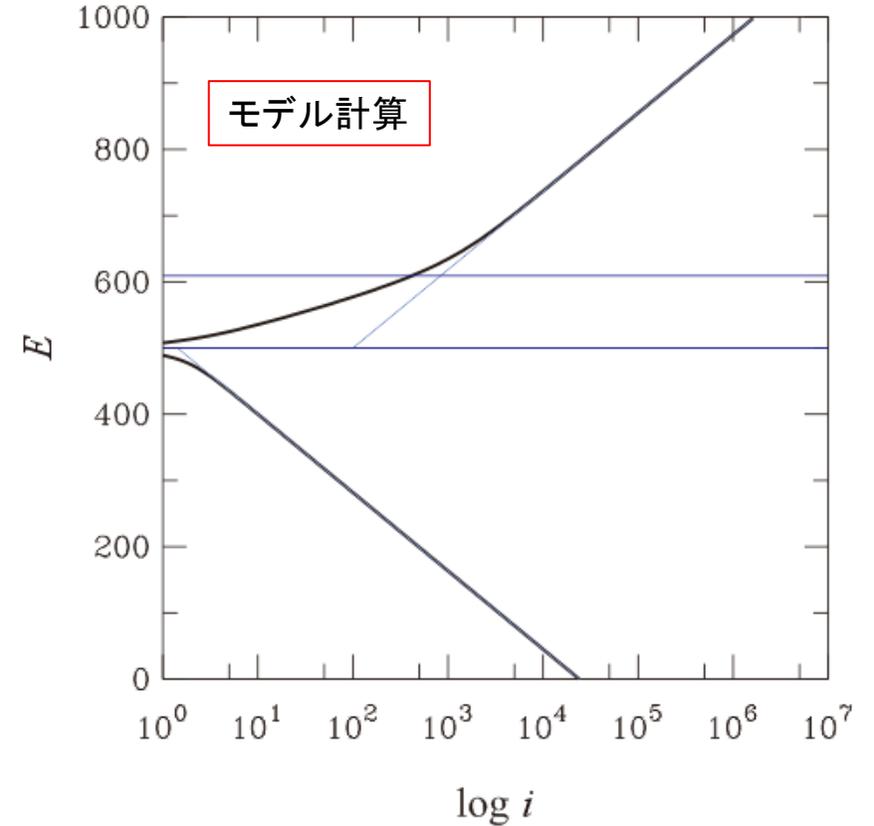
2段階反応系の Tafel プロット

$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D$ の型

$E = E_m$ で 律速段階が切り替わる

- $\leftarrow B$ が優勢 vs $B \rightarrow$ が優勢

図は $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$



電気化学系を構成するもの

金属電極と半導体電極

金属: charge carrier (e^-) が潤沢

- $4AgI \cdot RbI$: 温度依存性が弱い、 26 S/m (25°C) solid ionic conductor

半導体: charge carrier (e^- , h^+ , イオン) が乏しい \Rightarrow 電気二重層がぼやける ($0.01 \sim 1 \mu\text{m}$)

- Si: pn接合に光照射でcharge carrier を(分離して)生成 \Rightarrow 太陽電池
- TiO_2 : O^{2-} 欠陥に e^- が取り込まれる \Rightarrow 光増感太陽電池
- $\text{ZrO}_2 \cdot n \text{ Y}_2\text{O}_3$: 高温で O^- による伝導 \Rightarrow 燃料電池用セラミック材料
 - 1000°C で 0.012 S/cm ($n=0.11$)

支持電解質(1) 働き

作用電極での電気化学過程を支援

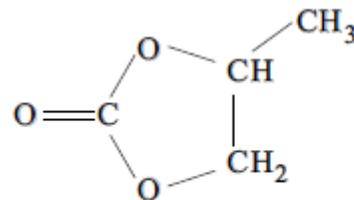
- 薄い電気二重層
- バルクの物質輸送は拡散と対流
- 補助電極では電気化学変化を起こしてもかまわない
 - 例えば H^+ の還元

例: 水を溶媒として

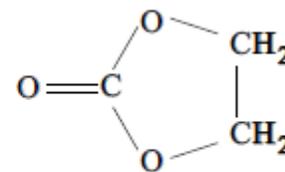
- MX , $MClO_4$, M_2SO_4 , etc

例: 非水溶媒で

- $MClO_4$, R_4NX , R_4NBF_4 , etc



propylene carbonate,



ethylene carbonate,

支持電解質(2) 思考実験 $A \rightleftharpoons B^+ + e^-$

Aを含む有機溶媒溶液(非電解質)に電極を浸す

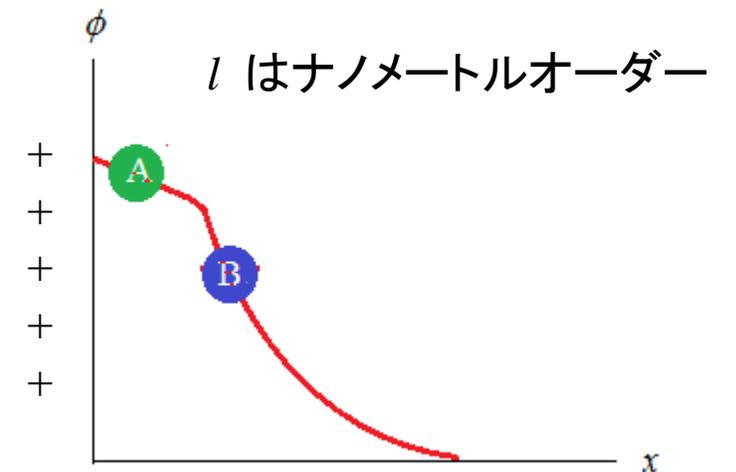
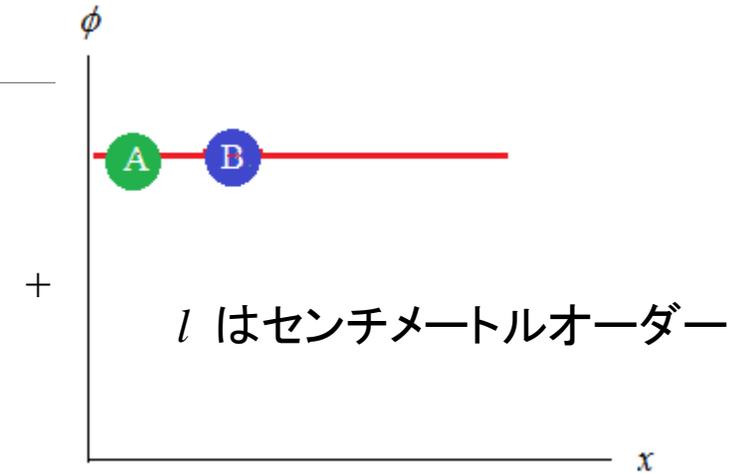
$$\text{面電荷密度 } \sigma = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\Delta\phi}{l}$$

支持電解質がない場合

- A, B⁺ が電極付近に停滞
- 逆反応が起きる
- 電流がゼロ
-

支持電解質がある場合

- 電気二重層ができる
- 逆反応が起きる前に ϕ が変わる
- 定常電流が流れる



電気回路としての電気化学系 (1)

等価回路

- 電気化学系の振る舞いを電気回路で記述する試み
- 回路素子
 - ダイオード…電圧・電流特性がこれに近い
 - オペアンプ…電流一定・電圧一定を具体化する上で有用
 - 抵抗…エネルギー損失、電圧降下
 - コンデンサー…電気二重層がこれに近い

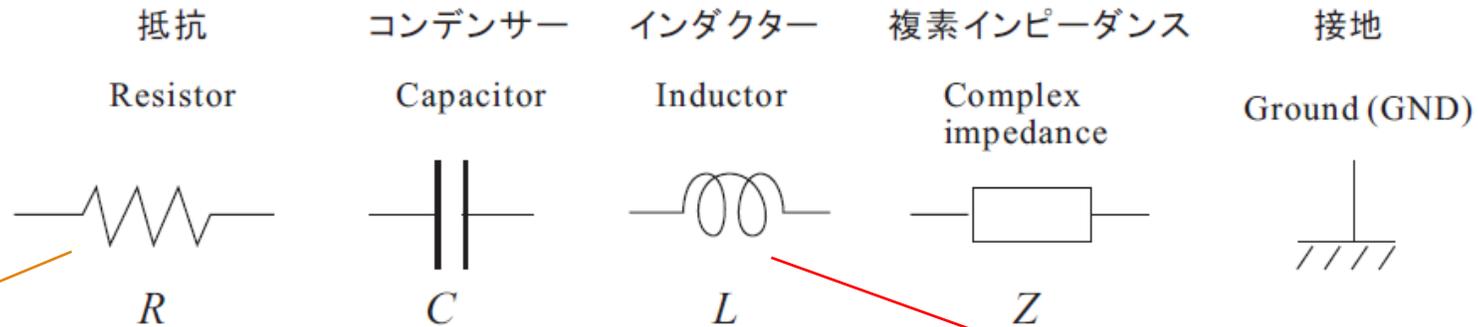


図 5.1 等価回路の要素としての受動素子。

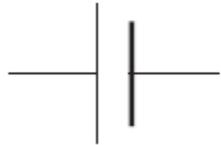
古い記法だがあえて採用

古い記法

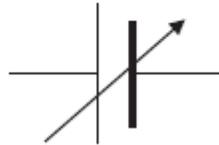
電気回路としての電気化学系 (2)

エネルギー源

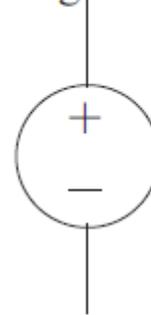
電池
Battery



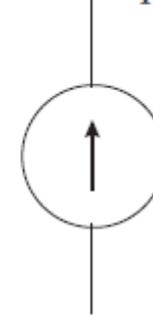
可変定電圧源
Variable
voltage supply



定電圧源
Constant
voltage supply



定電流源
Constant
current supply



電気回路としての電気化学系 (3)

増幅素子

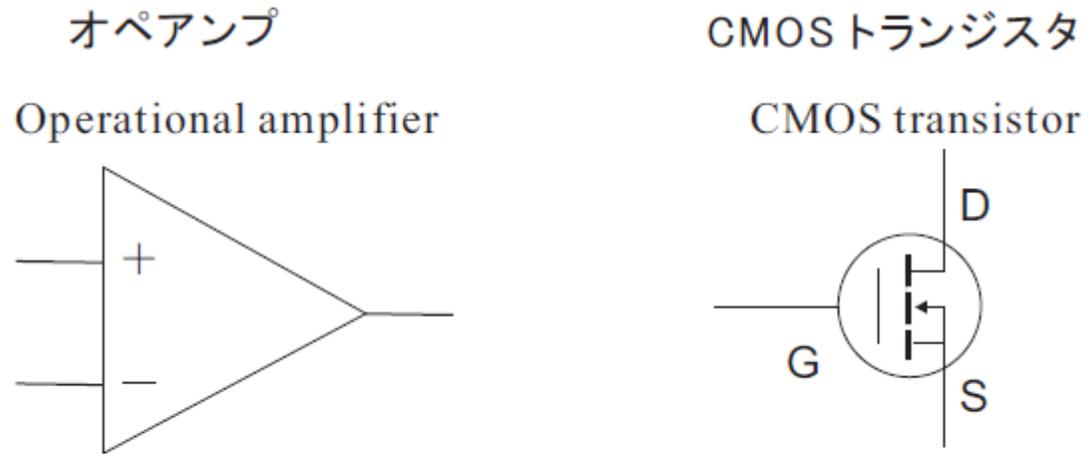


図 5.2 等価回路の要素としての能動素子

電気回路としての電気化学系 (4)

半電池

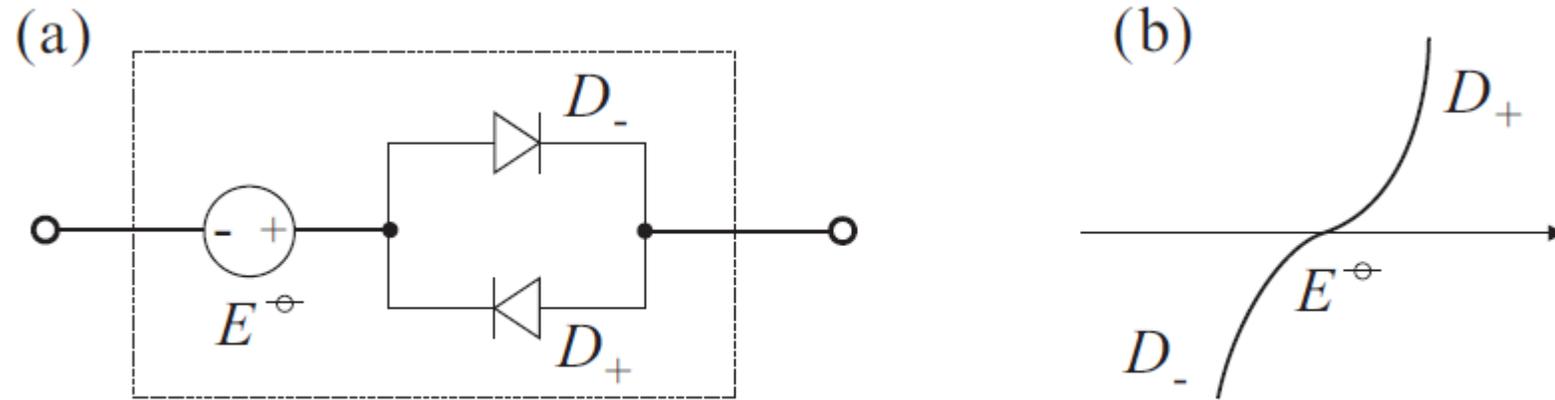


図 5.4 半電池の等価回路

電気回路としての電気化学系 (5)

太陽電池

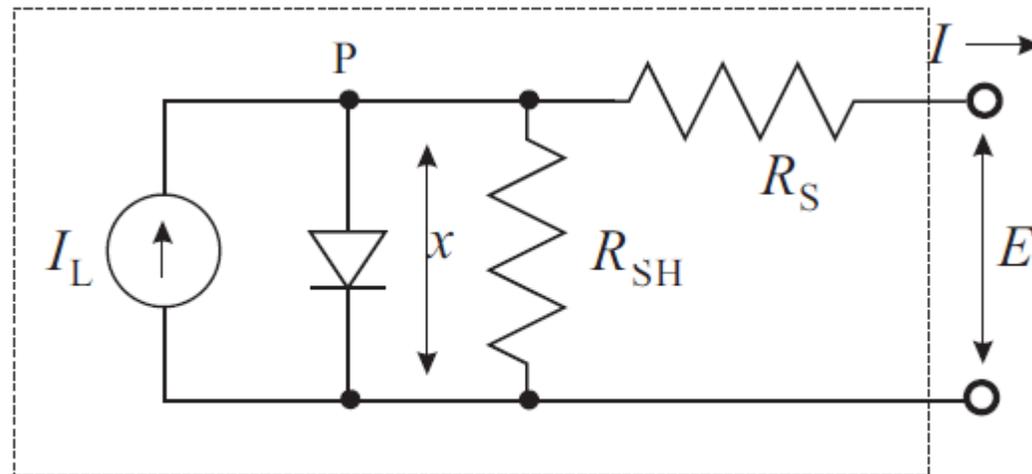


図 5.5 太陽電池の等価回路

電気回路としての電気化学系 (6)

オペアンプ

- 基本回路

規則 (1) $V_+ = V_-$ である。この性質を仮想短絡あるいは仮想接地という。

規則 (2) + 端子と - 端子には電流の出入りが無い (入力抵抗が $\infty \Omega$)。

規則 (3) 出力端子は任意の電流と電圧を出力しうる (出力抵抗が 0Ω)。

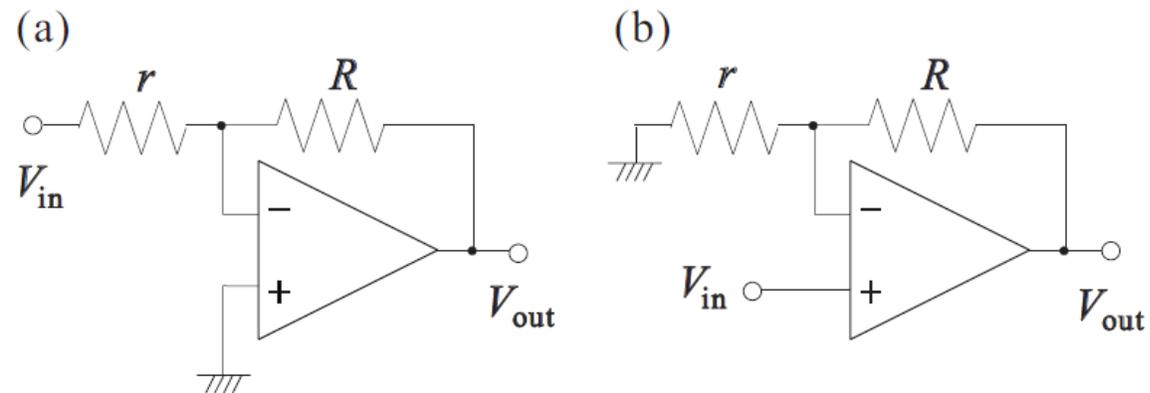


図 5.6 オペアンプの基本回路。(a) 反転増幅回路。
(b) 非反転増幅回路。

ポテンシオスタットの働きが理解できる

電気回路としての電気化学系 (7)

電子負荷

- 抵抗値が可変

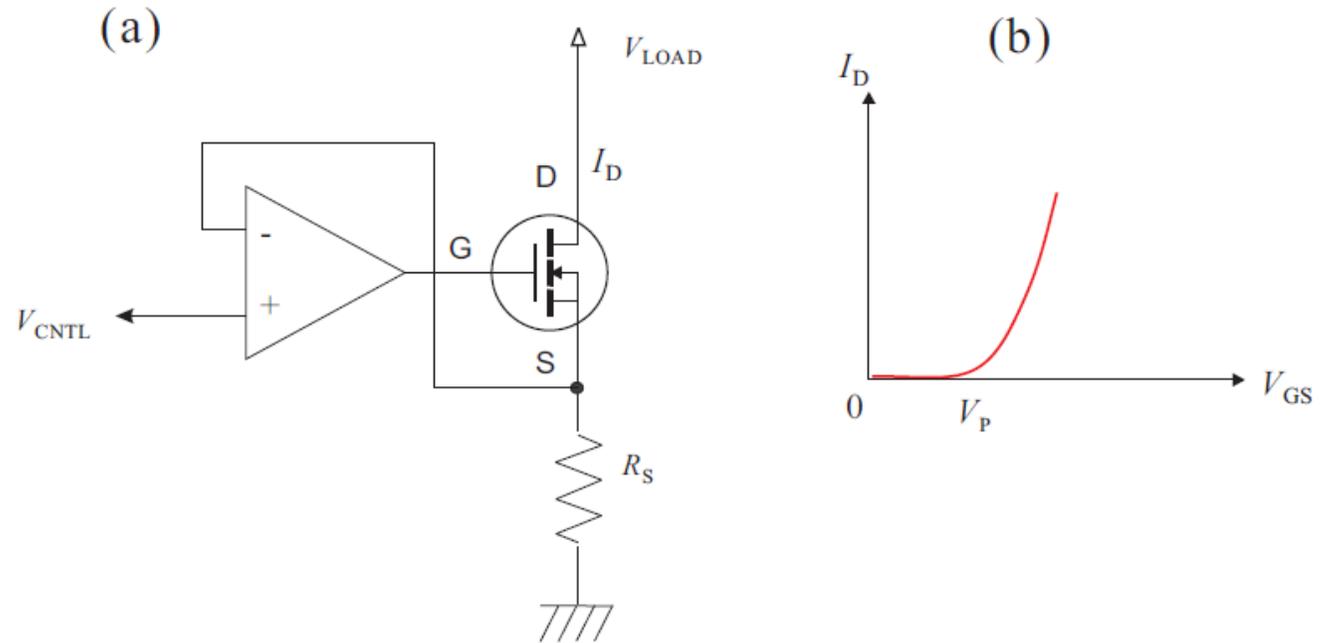


図 5.7 電子負荷。(a) オペアンプと CMOS トランジスタによる回路。(b) CMOS トランジスタの特性

電気回路としての電気化学系 (8)

Randlesの等価回路と化学インピーダンス

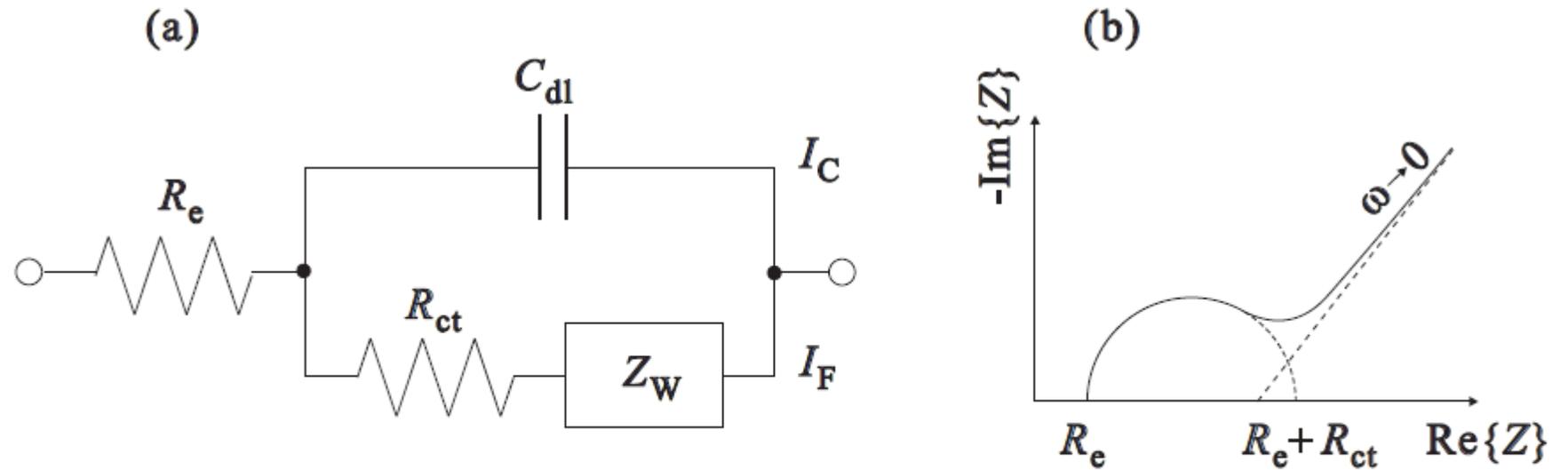


図 5.8 (a) Randles の等価回路。(b) インピーダンスダイアグラム。

電解液の抵抗 (1)

5.1 イオンの極限伝導度 λ_+ , λ_- の値

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (3.11)$$

$$\sigma_e = \Lambda_m^0 C \quad (5.38)$$

希薄溶液で成り立つ

H ⁺	34.96 (349.6)	OH ⁻	19.91 (199.1)
K ⁺	7.350 (73.50)	Cl ⁻	7.635 (76.35)
Na ⁺	5.010 (50.10)	CH ₃ COO ⁻	4.09 (40.9)
NH ₄ ⁺	7.35 (73.5)	(COO) ₂ ²⁻	14.82 (148.2)
TrisH ⁺	2.972 (29.72)	SO ₄ ²⁻	16.00 (160.0)

単位は mS m²/mol。 () 内は S cm²/mol 単位。

電解液の抵抗 (2)

例1) 純水

H⁺ と OH⁻ が電荷を運ぶ

$\sigma_e = 0.055 \mu\text{S/cm} = 5.5 \mu\text{S/m}$, 1 cm x 1 cm x 1 cm の塊であれば R= 20 M Ω

例2) KCl 水溶液 (0.1 mol/L)

K⁺ と Cl⁻ が電荷を運ぶ

$\sigma_e = 0.015 \text{ S/cm} = 1.5 \text{ S/m}$, 1 cm x 1 cm x 1 cm の塊であれば R= 70 Ω

例3) conc-H₂SO₄ (Bagotsky p.11)

$\sigma_e \approx 0.8 \text{ S/cm} = 80 \text{ S/m}$, 1 cm x 1 cm x 1 cm の塊であれば R \approx 1 Ω

能動セルの特性

電池の I - E 関係

平衡電圧と開放電圧

- どちらも電流はゼロだが意味が違う

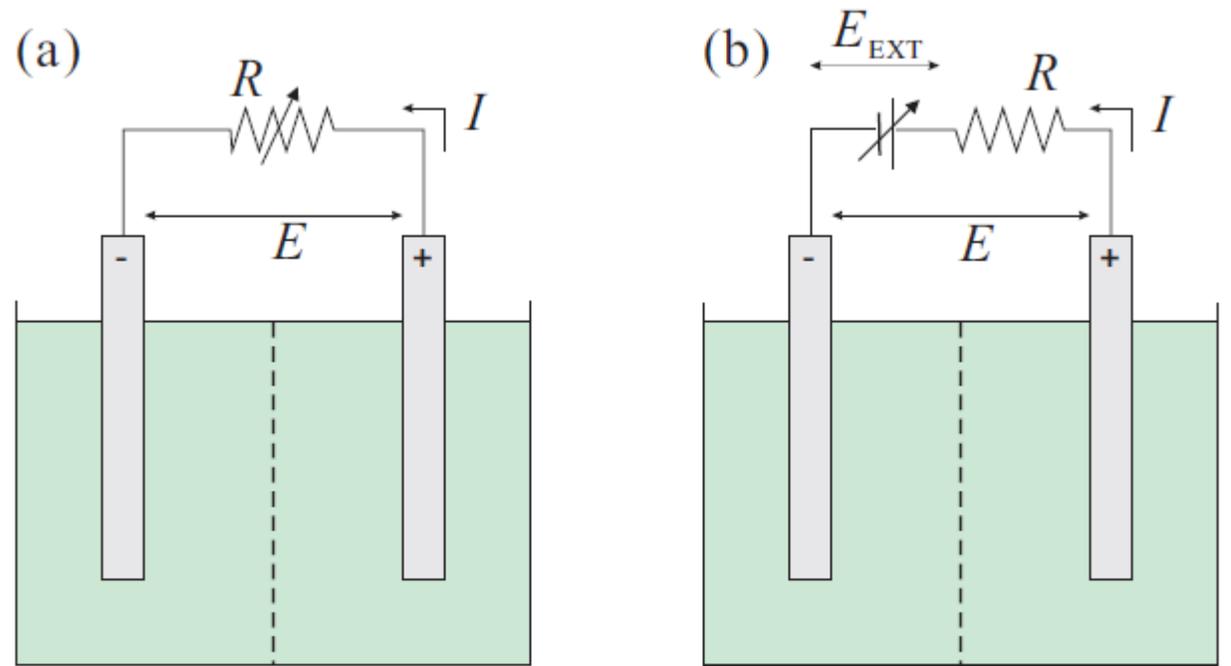


図 6.1 電池の出力電圧 E と出力電流 I を測る。(a) 散逸系 ($I > 0$), (b) 散逸系および平衡系 ($I = 0$)。

燃料電池の出力特性

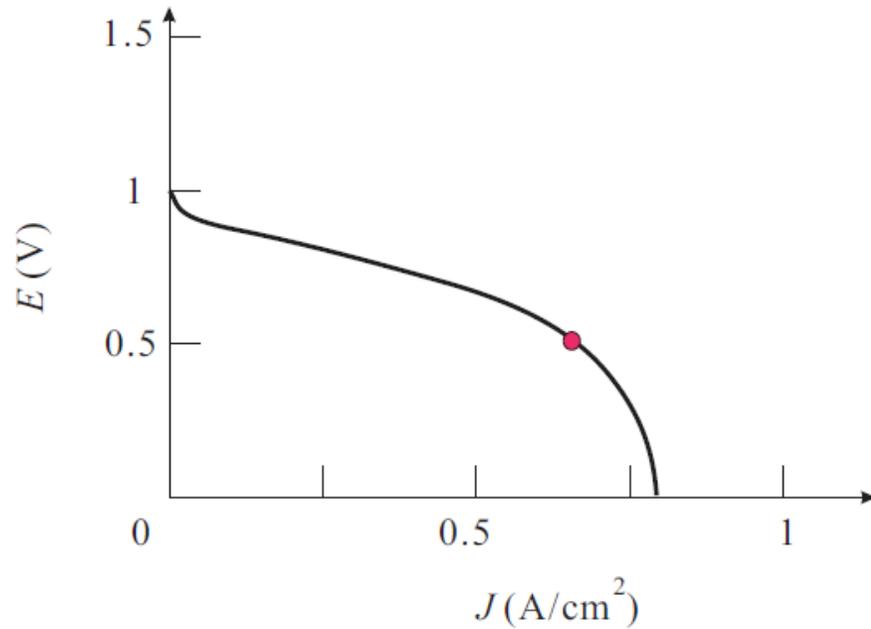


図 6.3 電池の出力電圧 E と電流密度 J の関係

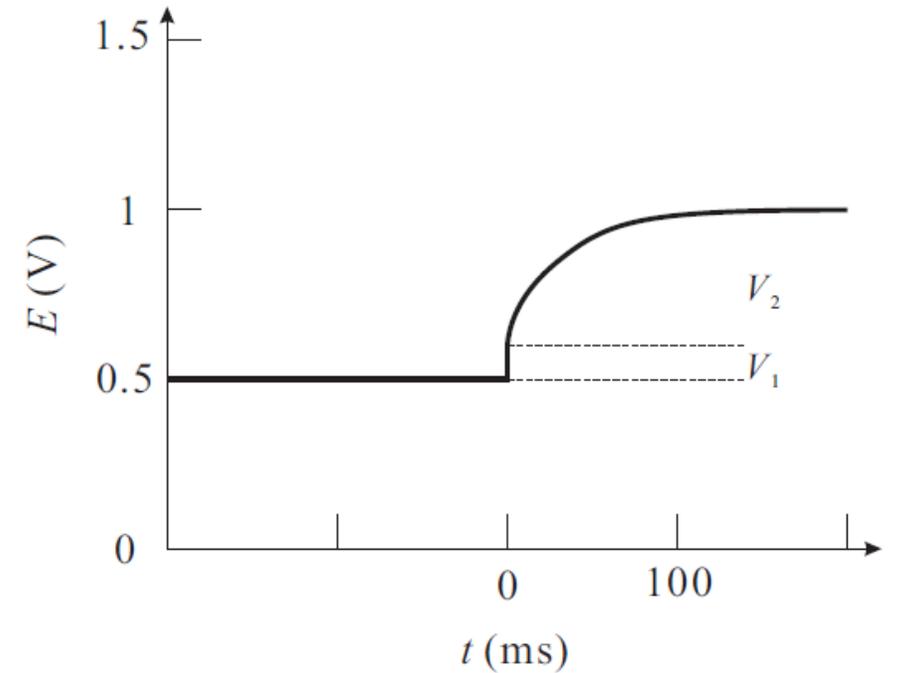


図 6.4 電流を遮断した時の起電力の回復