

# 1. 電気化学序論

金属がイオン化した時にも、ギブズ自由エネルギー $\Delta G$ は変化する。

水素のイオン化 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の $\Delta G^\circ$ をゼロと定義した場合、例えば銅のイオン化 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ の $\Delta G^\circ$ は65 kJ/molである。

と標準起電力の間には

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

の関係がある。ここで、 $z$ は電子のモル数、 $F$ はファラデー定数である。銅の標準酸化電位は

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = -\frac{65000}{2 \times 96485} = -0.337 \text{ V}$$

である。

# 1. 電気化学序論

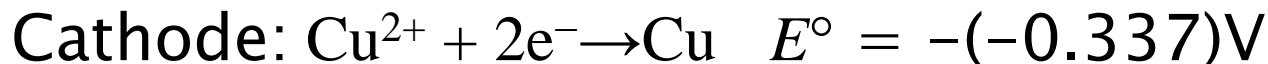
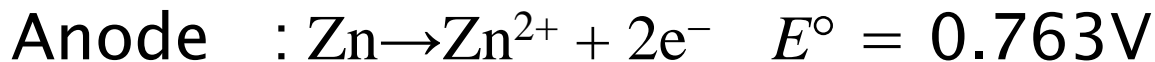
表 主な金属の標準酸化電位

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3.045 V	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.250 V
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	2.925 V	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.136 V
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	2.866 V	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.126 V
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	2.714 V	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0 V
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	2.363 V	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.337 V
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	1.662 V	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.788 V
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.763 V	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0.799 V
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.440 V	イオン化傾向と同様の傾向	

劣な金属と卑な金属と組み合わせると起電力が発生し、 $E > 0$ であれば自発的に電気エネルギーを取り出すことができる。

# 1. 電気化学序論

ダニエル電池は、亜鉛を負極(Anode)、銅を正極(Cathode)に用いた一次電池である。



起電力は

$$E = 0.763 - (-0.337) = 1.10 \text{ V}$$

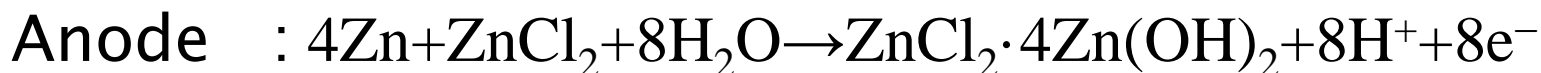
となる。なお、電解液には硫酸亜鉛＋硫酸銅水溶液が用いられる。



# 1. 電気化学序論

現在では、電解液をゲル状にして容器に封入した乾電池が主に用いられている。

## マンガン電池

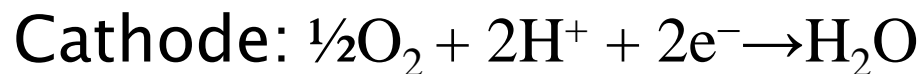
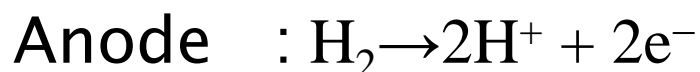
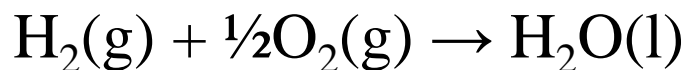


## アルカリ電池



# 1. 電気化学序論

熱機関を用いることなく、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することも可能である。例えば、



と反応させると、水素1 molあたり2 molの電子を得ることができる。この反応の $\Delta G^\circ$ は $-237.2\text{kJ/mol}$ であることから

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = \frac{237.2 \times 10^3}{2 \times 96485} = 1.229 \text{ V}$$

となる。このようにして発電するものを燃料電池と呼ぶ。

# 1. 電気化学序論

燃料電池では、ギブズ自由エネルギー分( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ )分を電気エネルギーに変換することはできるが、エントロピー分 $T\Delta S^\circ$ を変換することはできない。

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の $\Delta H^\circ$ は $-285.8 \text{ kJ/mol}$ であることから、燃料電池の効率 $\eta$ （高位発熱量HHV基準）は

$$\eta = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{237.2 \times 10^3}{285.8 \times 10^3} = 0.830$$

となり、カルノーサイクルよりも高い効率が期待される。

正極と負極に同じ物質を用いた場合でも、濃度差によって起電力が生じる。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{cathode}}}{a_{\text{anode}}}$$

この式はネルンスト式として知られ、このようにして発電するものを濃淡電池と呼ぶ。

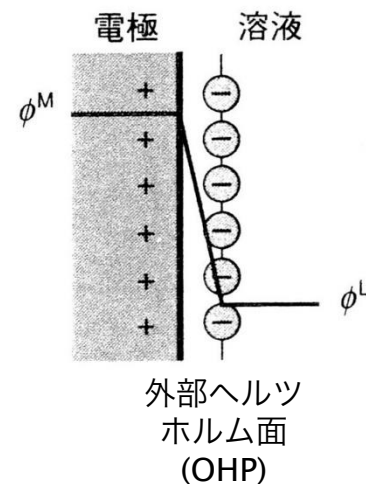
## 2. 電極の電気化学①

## －電気二重層－

### ヘルムホルツモデル

$$\text{静電容量} : C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$$

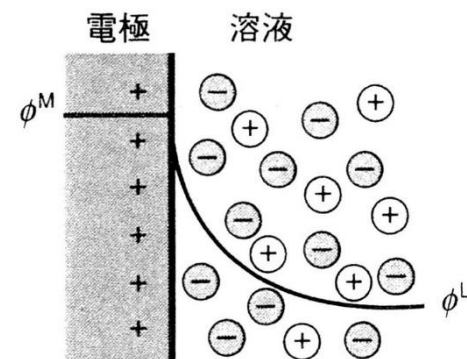
$\epsilon_0$ は真空での誘電率、 $\epsilon_r$ は比誘電率、 $d$ は電極表面から外部ヘルツホルム面(OHP)までの距離。



### グーチャップマンモデル

$$\text{一次元ポアソン方程式} \quad \frac{d^2 \Delta \phi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$C = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 \epsilon_0 \epsilon_r n}{kT}} \cosh \frac{ze(\phi_M - \phi_L)}{2kT}$$



$\Delta \phi \equiv \phi - \phi_L$ は電位差、 $\rho$ は電荷密度、 $k$ はボルツマン定数。

## 2. 電極の電気化学①

## — 電気二重層 —

イオンの分布がボルツマン分布に従うとすると、

$$\rho = \sum_i z_i e n_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \phi}{kT}\right)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\Delta\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e n_i \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \phi}{kT}\right)$$

$(d\Delta\phi/dx)_{x=\infty} = 0$ の境界条件を考慮し、 $x = x \sim \infty$ まで積分すると

$$\left( \frac{d\Delta\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \phi}{kT}\right) - 1 \right]$$

$z_+ = -z_- \equiv z$ ,  $n_+ = n_- \equiv n$ と仮定すると

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\Delta\phi}{dx} \right)^2 &= \frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} n \left[ \exp\left(\frac{ze\Delta\phi}{kT}\right) - 1 + \exp\left(-\frac{ze\Delta\phi}{kT}\right) - 1 \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{8kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} n \sinh^2 \frac{ze\Delta\phi}{2kT}$$

ガウスの定理より、電極の表面電荷密度 $q_M$ は

$$\begin{aligned} q_M &= -\epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{d\Delta\phi}{dx} \right)_{x=0} \\ &= \sqrt{8kT \epsilon_0 \epsilon_r n} \sinh \frac{ze(\phi_M - \phi_L)}{2kT} \end{aligned}$$

これを微分すると

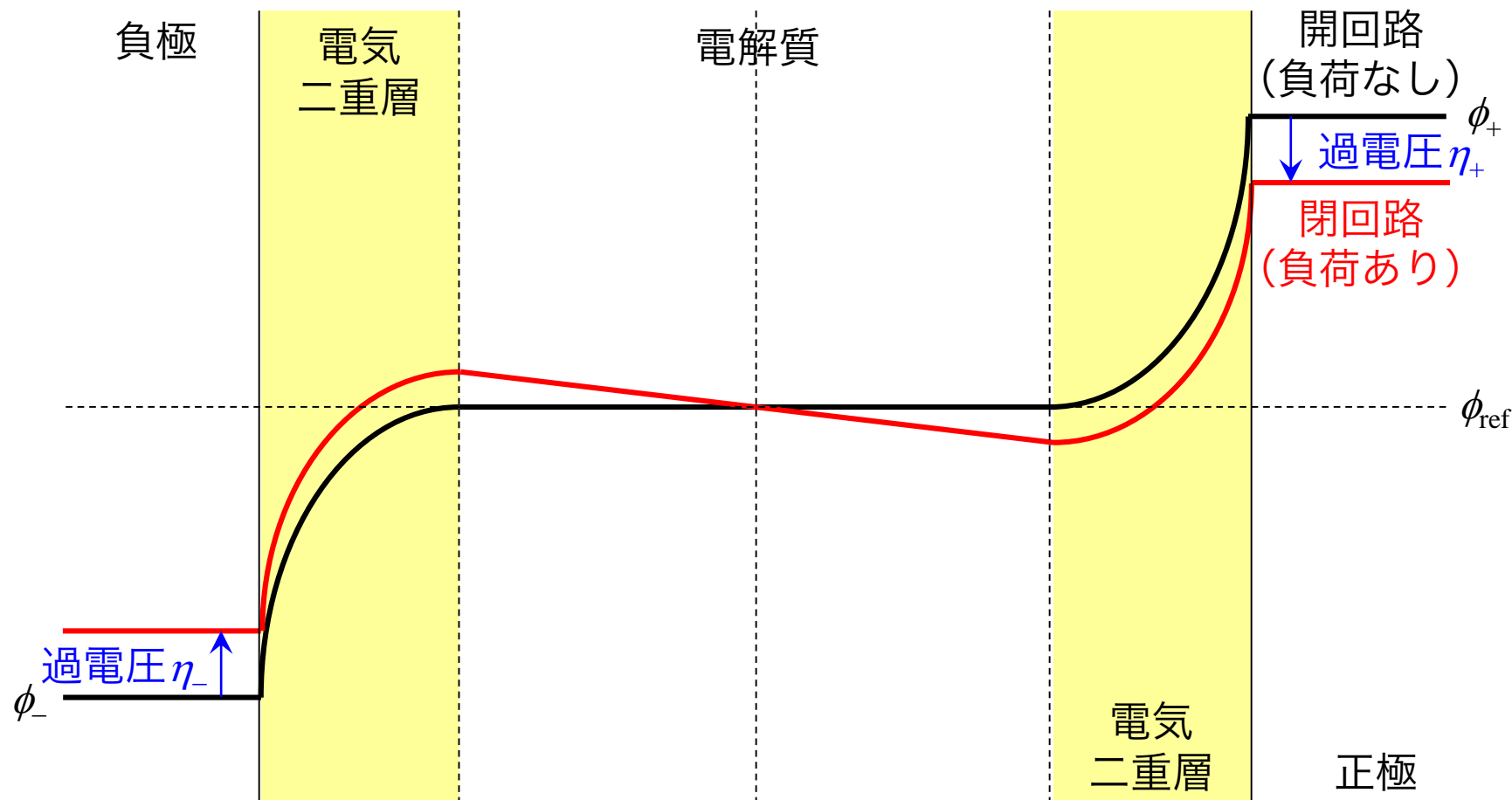
$$\begin{aligned} C &= \frac{dq_M}{d(\phi_M - \phi_L)} \\ &= \sqrt{\frac{2z^2 e^2 \epsilon_0 \epsilon_r n}{kT}} \cosh \frac{ze(\phi_M - \phi_L)}{2kT} \end{aligned}$$



## 2. 電極の電気化学①

## — 電気二重層 —

### 電池内部の電位分布



### 3. 電極の電気化学②

### — 電荷移動過程 —

電極反応  $O + ze^- \xrightleftharpoons[v_a(k_a)]{v_c(k_c)} R$  を考える。

電極表面（距離  $x = 0$ ）、時間  $t$  における濃度は

$$v_c = k_c c_O(0, t)$$

$$v_a = k_a c_R(0, t)$$

ファラデーの法則より

$$C = -zFn$$

$$I \equiv \frac{dC}{dt} = -zF \frac{dn}{dt} = -zFAv$$

$A$  は電極面積である。電流密度  $i$  は

$$i = \frac{I_c - I_a}{A} = -zF(k_c c_O(0, t) - k_a c_R(0, t))$$

### 3. 電極の電気化学② — 電荷移動過程 —

速度定数  $k$  がアレニウス式で表されるとすると

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right)$$

$$k_a = A_a \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right)$$

$\Delta G^\ddagger$  は活性化エネルギー、 $A$  は頻度因子である。

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{\circ\ddagger} - \alpha z F E$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{\circ\ddagger} - (1 - \alpha) z F E$$

$\alpha$  は移動係数で、速度論的パラメーターである。

$$k^\circ \equiv A \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \text{ とおくと}$$

### 3. 電極の電気化学②

### —電荷移動過程—

$$k_c = k_c^\circ \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} E\right)$$

$$k_a = k_a^\circ \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E\right)$$

平衡状態では、以下のネルンスト式が成り立つ。

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ'} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{O}}^*}{c_{\text{R}}^*}$$

$E^{\circ'}$  は式量電位と呼ばれる。 $c_{\text{O}}^* = c_{\text{R}}^*$  の場合、 $E^{\circ'} = E_{\text{eq}}$  となる。  
 $c_{\text{O}}^* = c_{\text{O}}(0,t)$ ,  $c_{\text{R}}^* = c_{\text{R}}(0,t)$  より、 $k_c = k_a$  であることから

$$k^\circ \equiv k_c \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} E^{\circ'}\right) = k_a \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E^{\circ'}\right)$$

# 3. 電極の電気化学②

# —電荷移動過程—

$$k_c = k^\circ \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} (E - E^{\circ'})\right)$$

$$k_a = k^\circ \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} (E - E^{\circ'})\right)$$

過電圧  $\eta \equiv E^{\circ'} - E$  とおくと、

$$i = zFk^\circ \left[ \frac{c_O(0,t)}{c_O^*} \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) - \frac{c_R(0,t)}{c_R^*} \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \right]$$

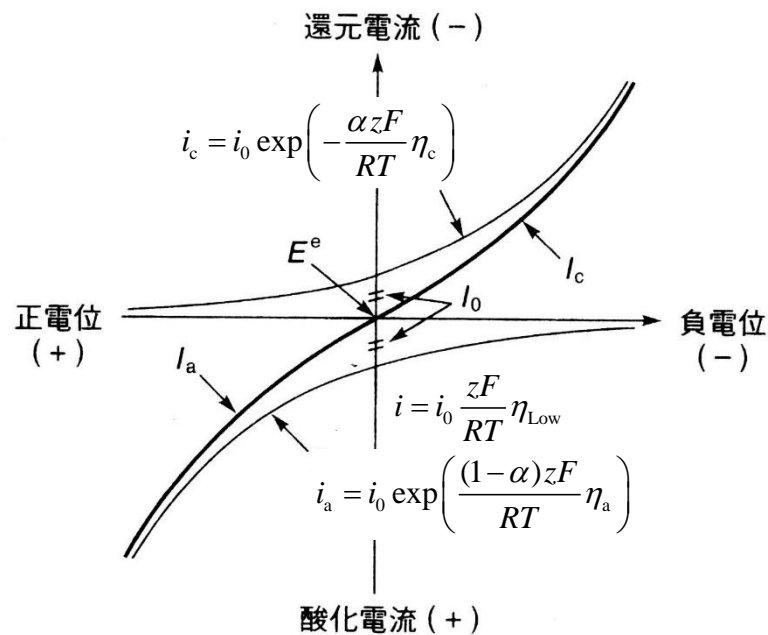


図 酸化還元電流

これは、バトラー=ボルマーの式と呼ばれる。

# 3. 電極の電気化学②

# — 電荷移動過程 —

物質移動過程が十分に速くて。電荷移動過程が律速な場合、  
交換電流密度  $i_0 = zFk^0$ 、 $c_O^* = c_O(0,t)$ 、 $c_R^* = c_R(0,t)$ 。

過電圧  $\eta$  が大きい場合、

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta_c\right)$$

$$\eta_c = \frac{2.303RT}{\alpha zF} (\log i_0 - \log \exp |i|)$$

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_a\right)$$

$$\eta_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} (-\log i_0 + \log \exp i)$$

これはターフェルの式と呼ばれ、 $\log |i|$  と  $\eta$  が直線関係になる。

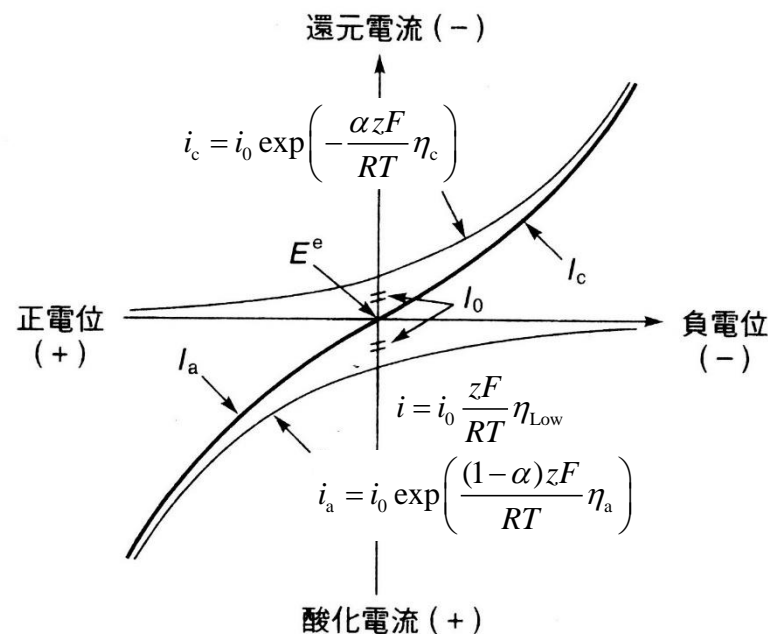


図 酸化還元電流

# 3. 電極の電気化学②

# —電荷移動過程—

過電圧が小さい場合、バトラー=ボルマーの式をテーラー展開して第2項までとると

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta$$

$$\eta = \frac{RT}{zFi_0} i$$

となる。

$RT/zFi_0$ は電荷移動抵抗と呼ばれる。

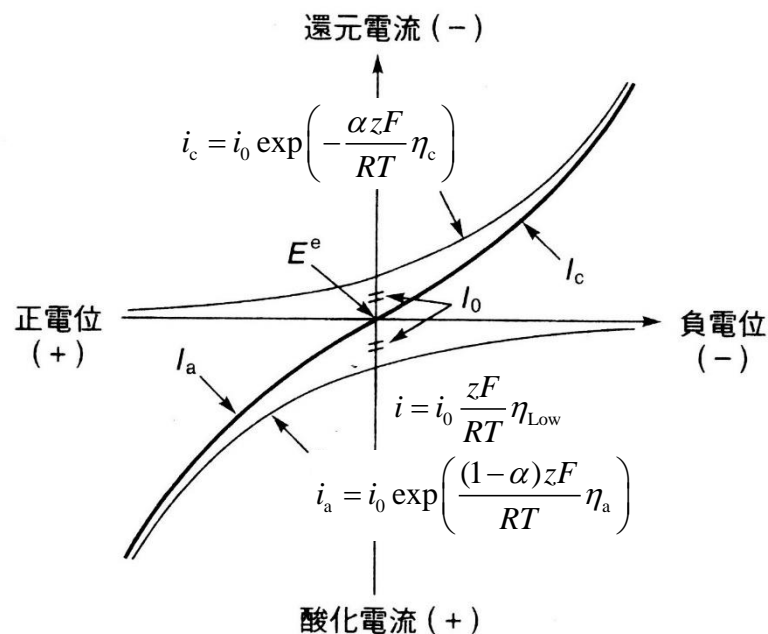


図 酸化還元電流

## 4. 電極の電気化学③ —物質移動過程—

フィックの第一法則： $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$

フィックの第二法則： $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

$J$  は拡散量、 $D$  は拡散係数である。電極表面( $x = 0$ )では

$$J = \frac{|i|}{zF} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

ここで拡散層 $\delta$ の厚さが一定となり、拡散と電極反応が定常的に進行している状態を仮定する。還元反応では、

$$|i_c| = zFJ_0 = zFD_0 \left( \frac{\partial c_0(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = zFD_0 \left( \frac{c_0^* - c_0(x,t)}{\delta_0} \right)$$



## 4. 電極の電気化学③

## —物質移動過程—

ここで、カソード過電圧が十分に大きく、拡散過程が律速である場合、 $c_O(x,t) = 0$ となるため、限界電流密度 $|i_{c,\text{lim}}|$ は

$$|i_{c,\text{lim}}| = \frac{zFD_O c_O^*}{\delta_O RT}$$

バトラー=ボルマーの式より

$$i_c = i_0 \frac{c_O(x,t)}{c_O^*} \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta_c}{RT}\right)$$

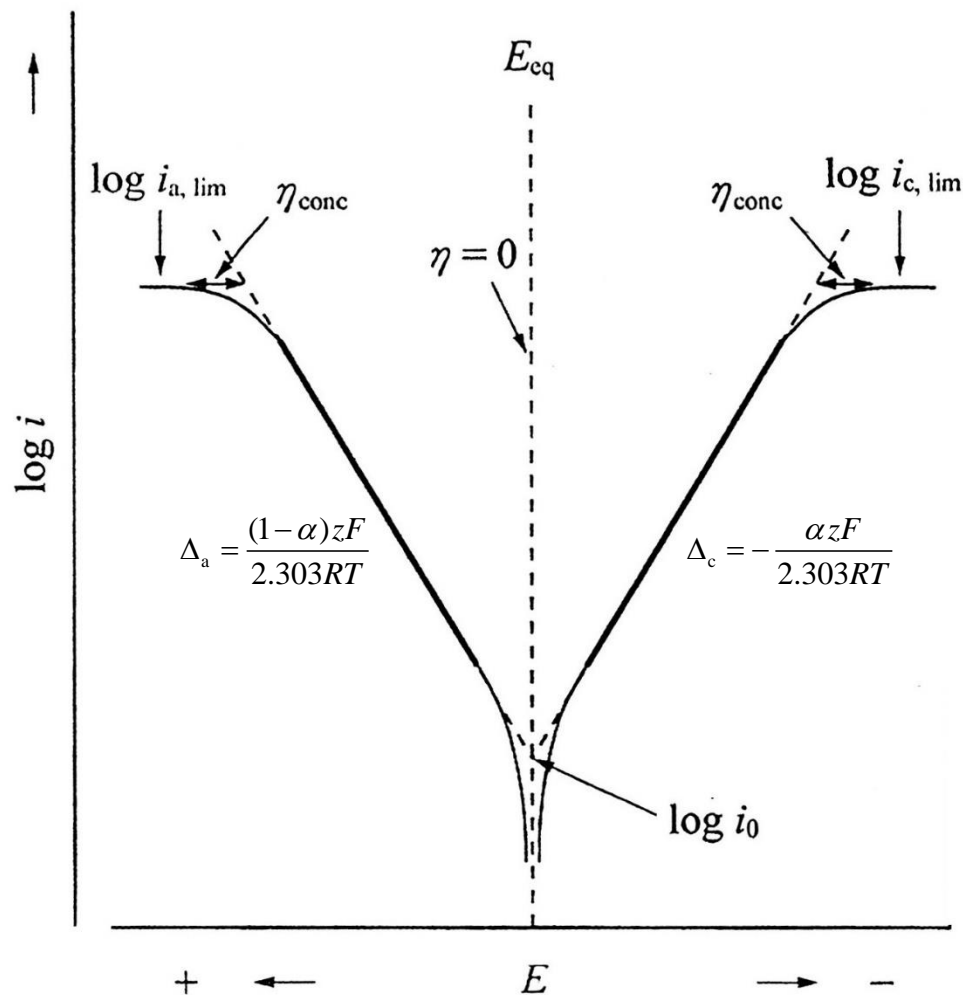
$$\eta_c = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \left( \log i_0 - \log |i_{c,\text{lim}}| + \log \frac{c_O(x,t)}{c_O^*} \right)$$

$$= \frac{2.303RT}{\alpha z F} \left( \log \frac{i_0}{|i_{c,\text{lim}}|} + \log \frac{|i| - |i_{c,\text{lim}}|}{|i|} \right) \therefore \frac{c_O(x,t)}{c_O^*} = 1 - \frac{|i_{c,\text{lim}}|}{|i|}$$

# 4. 電極の電気化学③

# —物質移動過程—

$\eta - \log |i|$  図をターフェルプロットと呼ぶ。



松田 好晴, 岩倉 千秋「電気化学概論」(丸善出版)