

3. 電気化学

電気の単位

電子1個がもつ電気素量を $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ [C] (クーロン) と定義。

電子1 molがもつ電気量をファラデー定数 F と定義。

$$1.6022 \times 10^{-19} \times 6.0221 \times 10^{23} = 9.6485 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$$

1 A (アンペア) の電流を1 s (秒) 流した時の電気量を1 C (= A·s) と定義。

1 Cの電気量に1 V (ボルト = J/C) の電圧を掛けて得られるエネルギーを1 Jと定義。

3. 電気化学

電気の単位

1 Vの電圧を掛けて1 Aの電流を流して得られる電力は、1 W
(ワット = $V \cdot A$)。

1 Wの電力を1 s流して得られるエネルギーは1 J。

1 Wの電力を1 h流して得られる電力量は1 Wh。

(1 Wh = 3600 J)

96485 C (F) の電気量に電圧 V を掛けて得られるエネルギーは
1電荷あたりのギブス自由エネルギー ΔG に等しい。

$$\Delta G = -zFV$$

(z : 1 molあたり移動する電荷数)

3. 電気化学

金属がイオン化した時にも、 ΔG は変化。

水素のイオン化 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$: $\Delta G^\circ = 0$ と定義。

銅のイオン化 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$: $\Delta G^\circ = 65 \text{ kJ/mol}$

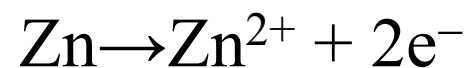
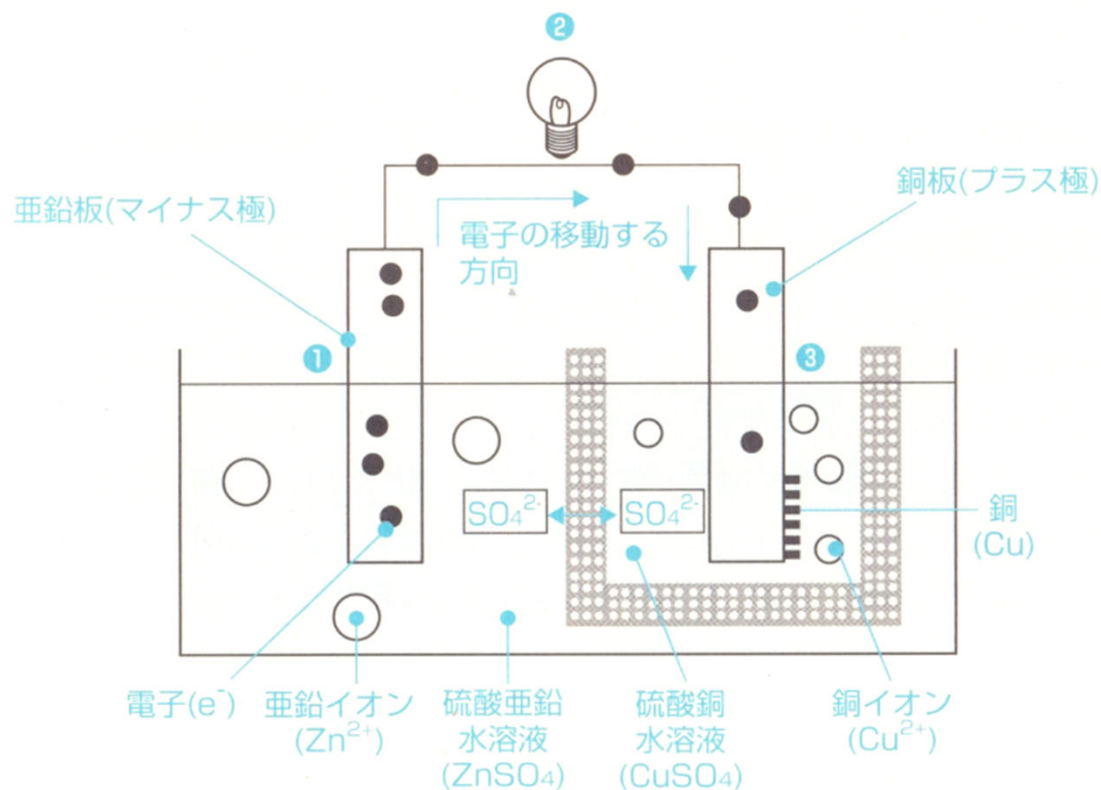
$$V = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = -\frac{65000}{2 \times 96485} = -0.337 \text{ V} \quad \text{標準酸化電位}$$

亜鉛のイオン化 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$: $\Delta G^\circ = -147.2 \text{ kJ/mol}$

$$V = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = -\frac{(-1472000)}{2 \times 96485} = +0.763 \text{ V}$$

3. 電気化学

ダニエル電池



$$V = +0.763 \text{ V}$$

卑な金属は
電子を失う (酸化)
: **アノード (anode)**



$$V = -(-0.337) \text{ V}$$

貴な金属は
電子を受け取る (還元)
: **カソード (cathode)**

$$\text{起電力} : V = 0.763 - (-0.337) = 1.10 \text{ V}$$

0 Vになるように外部電圧を掛ける : 電気防食

3. 電気化学

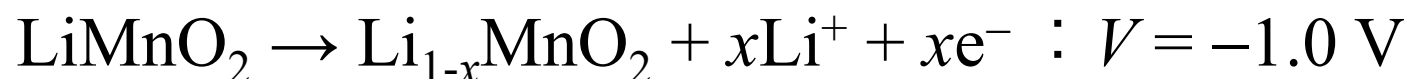
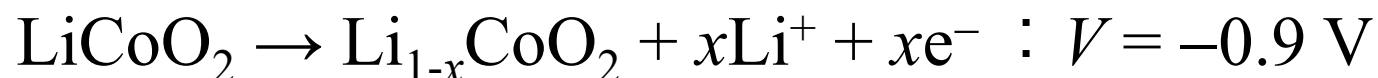
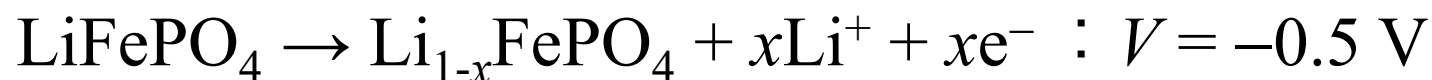
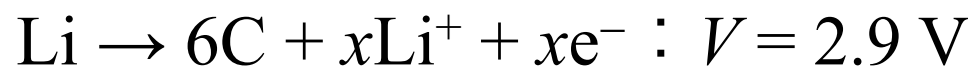
表 主な金属の標準酸化電位

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	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	

卑な金属と貴な金属と組み合わせると起電力が発生し、 $V > 0$ 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。

3. 電気化学

【問題④】 以下の電池の起電力を求めよ。ただし、標準酸化電位は以下の通りである。



- (1) アノードがC、カソードがLiFePO₄のリチウムイオン電池
- (2) アノードがC、カソードがLiCoO₂のリチウムイオン電池
- (3) アノードがC、カソードがLiMnO₂のリチウムイオン電池

【正解】

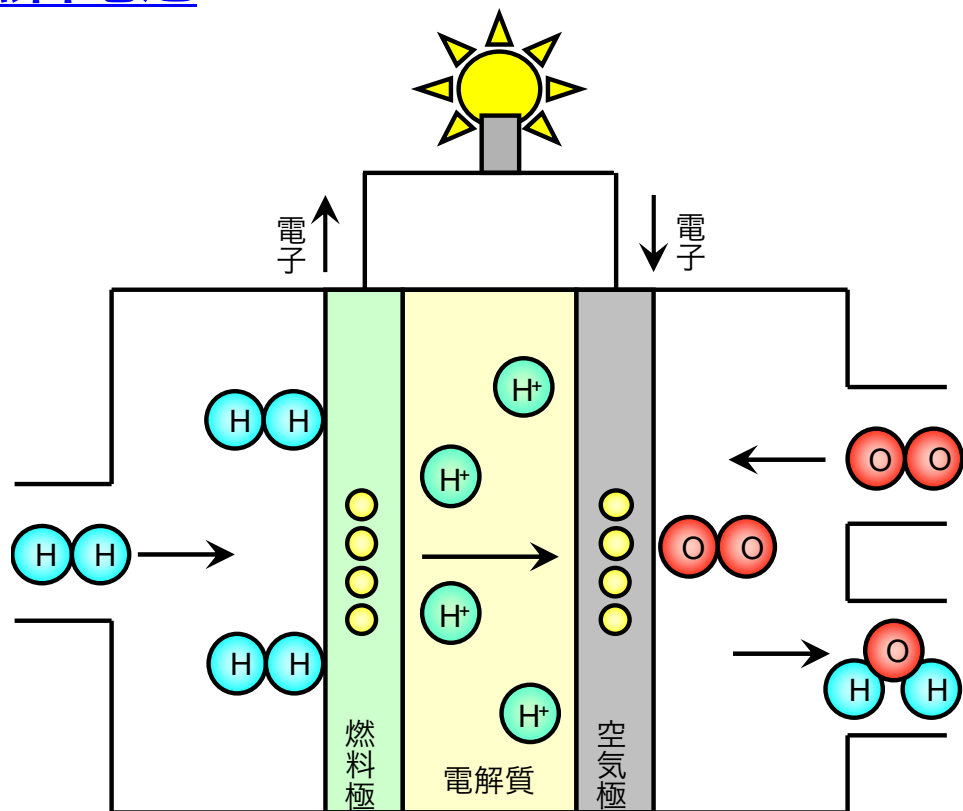
$$(1) 2.9 - (-0.5) = 3.4 \text{ V}$$

$$(2) 2.9 - (-0.9) = 3.8 \text{ V}$$

$$(3) 2.9 - (-1.0) = 3.9 \text{ V}$$

3. 電気化学

燃料電池

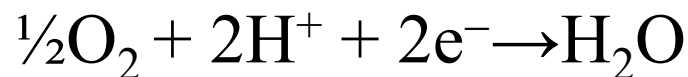


アノード (anode)



$$V = 0 \text{ V}$$

カソード (cathode)



$$\Delta G^\circ = -237.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$V = -\left(-\frac{\Delta G^\circ}{zF}\right) = \frac{-237100}{2 \times 96485} = -1.23 \text{ V}$$

$$\text{起電力} : V = 0 - (-1.23) = 1.23 \text{ V}$$

$$\text{理論効率} : \eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237100}{-285800} = 0.830$$

3. 電気化学

$bB + cC \leftrightarrow eE + fF$ の反応を考える。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_E^e a_F^f}{a_B^b a_C^c}$$

$\Delta G = -zFV$ より

$$V = V^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_E^e a_F^f}{a_B^b a_C^c} : \text{ネルンストの式}$$

燃料電池は、水素濃度差で起電力が発生する濃淡電池

anode: $H_{2,a}(g) \rightarrow$ cathode: $H_{2,c}(g)$

(水素センサーと同じ)

$$V^\circ = 0$$

$$V = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_{2,c}}}{p_{H_{2,a}}}$$

3. 電気化学

【問題⑤】 973 Kで作動するプロトン(H⁺)伝導体を用いた燃料電池のカソードに3 %H₂O, 20 %O₂, 77 %N₂混合ガス、アノードに20 %H₂, 80 %N₂混合ガスを供給した時の起電力を求めよ。

ただし、 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の平衡定数 $K_{973\text{K}} = 2.6611 \times 10^{10}$ 、気体定数 $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ である。

【正解】

まず、カソード側の水素分圧を求める。

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{0.03}{2.6611 \times 10^{10} \times 0.20^{1/2}} = 2.521 \times 10^{-12} \text{ atm}$$

3. 電気化学

【正解のつづき】

次に、濃淡電池のネルンストの式に代入する。

$$\begin{aligned} V &= -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{H}_2,\text{c}}}{p_{\text{H}_2,\text{a}}} \\ &= -\frac{8.3145 \times 973.15}{2 \times 96485} \ln \frac{2.521 \times 10^{-12}}{0.20} = 1.05 \text{ V} \end{aligned}$$

【問題⑥】 973 Kで作動する酸化物イオン(O^{2-})伝導体を用いた燃料電池のカソードに21 % O_2 , 79 % N_2 、アノードに20 % H_2 , 3 % H_2O , 77 % N_2 混合ガスを供給した時の起電力を求めよ。

ただし、 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の平衡定数 $K_{973\text{K}} = 2.6611 \times 10^{10}$ 、気体定数 $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ である。

3. 電気化学

【正解】

まず、アノード側の酸素分圧を求める。

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K \cdot p_{\text{H}_2}} \right)^2 = \left(\frac{0.03}{2.6611 \times 10^{10} \times 0.20} \right)^2 = 3.177 \times 10^{-23} \text{ atm}$$

次に、濃淡電池のネルンストの式に代入する。



$$\begin{aligned} V &= -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{O}_2,\text{a}}}{p_{\text{O}_2,\text{c}}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{O}_2,\text{c}}}{p_{\text{O}_2,\text{a}}} \\ &= \frac{8.3145 \times 973.15}{4 \times 96485} \ln \frac{0.21}{3.177 \times 10^{-23}} = 1.05 \text{ V} \end{aligned}$$

3. 電気化学

流した電流 I_{tot} の内、イオンまたは電子Aが担った電流 I_A の割合を輸率(transport number)と定義。オームの法則より、部分導電率 σ_A と全導電率 σ_{tot} の比に等しい。

$$t_A = \frac{I_A}{I_{\text{tot}}} = \frac{V_{\text{meas}} / R_A}{V_{\text{meas}} / R_{\text{tot}}} = \frac{\sigma_A}{\sigma_{\text{tot}}}$$

酸素濃淡電池の場合、 x 方向 (cathode→anode) の電流は

$$I_e = \frac{\sigma_e}{F} \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} \quad I_{\text{O}^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{F} \frac{\partial \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{\partial x}$$

$\tilde{\mu}$ は電気化学ポテンシャルで、以下の式が成り立つ。

$$\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \mu_{\text{O}} + 2F\phi = \mu_{\text{O}} + 2\tilde{\mu}_e \quad (\phi: \text{電位})$$

3. 電気化学

開回路では $I_e + I_{O^{2-}} = 0$ より

$$\frac{\sigma_e}{F} \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \left(\frac{\partial \mu_O}{\partial x} + 2 \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} \right)$$

$$(\sigma_e + \sigma_{O^{2-}}) \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{2} \frac{\partial \mu_O}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_e + \sigma_{O^{2-}}} \frac{\partial \mu_O}{\partial x} = -\frac{t_{O^{2-}}}{2} \frac{\partial \mu_O}{\partial x}$$

$$V_{\text{EMF}} = \frac{1}{F} \int_{x_c}^{x_a} \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = -\frac{t_{O^{2-}}}{2F} \int_{x_c}^{x_a} \frac{\partial \mu_O}{\partial x}$$

$$= t_{O^{2-}} \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2,c}}{p_{O_2,a}} \quad : \text{輸率を考慮したネルンストの式}$$