

エンジニアのための電気化学

第1日： 電気化学を概観する

第2日以降はアンケートや会場での質問・質疑を参考にして
(KESCOチームへの質問も含む)

林 茂雄

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)

第1日

電気化学を概観する。
デモ実験もあり。

緒言

本セミナーの目的： 現場のエンジニアのみなさんの学び(なおし)の場
過去3回のKESCOセミナーの流れを途絶えさせない

電気化学は間口が広い： 化学・材料系、工学・製造プロセス系、応用物理系、制御システム系、
その他から

電気化学の位置づけ

経験が先行

- 雷、静電気→動電気 (Galvani, Volta) → 動でも静でもパチパチ → 電子による理解 (正負イオン、流れ)
- イオン化傾向
 - $K > Ca > Na > Mg > Zn > Fe > Co > Pb > H > Cu > Ag > Hg > Au$

統一原理の構築が難しい

- 量子力学と相対性理論ですべてを整理しようとする物理学とは対照的
- その場観察が困難・・・真空中の科学はフェムト秒の時間分解、ナノメートルの空間分解

実用性が高い

- エネルギー創生 (電池)、物質創生 (電気分解・電極反応)、その他

電気化学には不思議がいっぱい

- 1) 支持電解質の役割は絶縁体を導電体にするため？
- 2) 電気が流れたから化学反応が起きた？
- 3) 放置された電池では化学反応が徐々に起きている？
- 4) 化学的に不活性な白金上で化学変化が起きるのはなぜ？
- 5) 炭素棒と金属を食塩水についけると起電力が生ずるのはなぜ？
- 6) 水気があると金属が錆びやすくなるのはなぜ？

電気化学をざっと見渡す

電気化学には楽しさがいっぱい： 家庭でできる、自分でできる、みんなのできる



マンガン乾電池は宝の山

- アルカリ乾電池をこわすのは極めて危険！



電圧と電流

強さ(示強性)と多さ(示量性)・・・誤用が多い(「高電流でショック死」)

電流

- 正でも負でもとにかく電荷が動けば電流・・・個数 × 速度
- 電流には向きがある(負であれば逆の流れ)
- 電荷が回路を一周しなくてもよい
 - 電極上の静電容量に由来する変位電流
- 保存則が成り立つ
- Faraday電流 vs non-Faraday電流

電圧

- 2点間の電位差
- 電極外の電圧差 = 電気化学系内部の電位差

Kirchhoffの法則で統一

充電と放電

エネルギー利用の視点・・・貯めて使う

一次電池と二次電池

スーパーキャパシタの登場

重要な社会的インフラ

- スマートフォン、電気自動車
- 分散発電
- 災害対応
 - 脆弱性を露呈した東日本大震災

エネルギーを貯めるデバイス

車で言えば

- パワーデバイスは急加速
- エネルギーデバイスは長距離

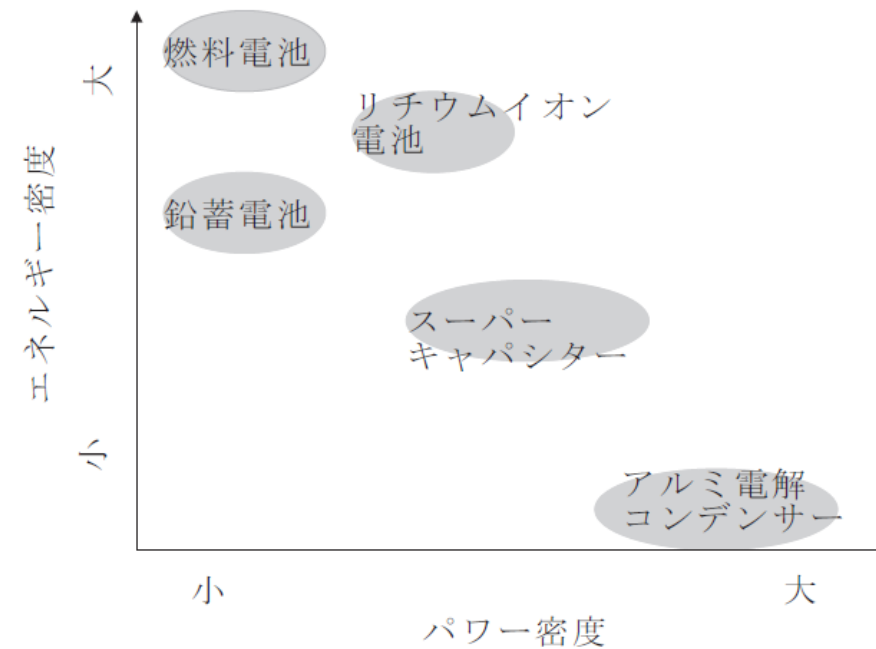


図 1.3 充放電できるデバイスのエネルギー密度とパワー密度の関係。

電気化学の原理

金属と化学種(中性でもよい)との間で電子が交換

- 交換電流という
- 熱力学的平衡では、電子は電極間を移動しない
- 金属内の電子はFermi準位にある。自由電子として振舞う。

Fermi準位の上昇・下降

- 外部から電圧を加える・・・電気分解
- 自発的起きる・・・電池

陽イオンが→に動いても、陰イオンが←に動いても、電極の外側からは区別できない

反応生成種が堆積すれば逆向きのプロセスが起きる

- 気体が発生してもOK

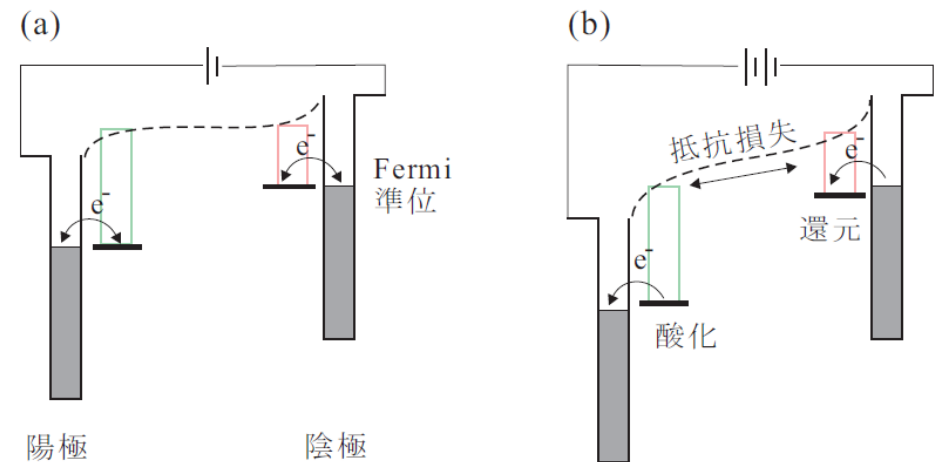


図 1.4 電気化学の原理。(a) 電子移動が平衡、(b) 電気分解。酸化とは溶質分子が酸化されること。電極は同種のを想定している。

金属を水に浸す・・・ Na vs Pt

マンガによる説明

金属の自由電子(一種の価電子)と H_2O の価電子との相互作用

浅いNaの自由電子は H_2O と活性化錯体を形成

深いPtの自由電子は H_2O と関わりを持たない

金属の電位を変えれば自由電子の準位が上下する

仕事関数

(Fermi準位の電子を取り出す)

Na 2.75 eV

Cu 4.65 eV

Pt 5.65 eV

電気化学の基本語彙

- 電極（電圧・電流を含む）
- 酸化・還元
- （支持）電解質
- 平衡電位

- 静電ポテンシャル
- 電気二重層・・・Helmholtz, Gouy-Chapman, Gouy-Chapman-Stern
- 電場
- 分極・・・非対称な電荷分布、平衡電位からのずれ ΔE の意味でも使う

- Fermi電位・・・金属（電極）の「価電子」を特徴付ける

電気化学をざっと見渡す

電極 (1)

カソード・アノード(cathode/anode)

- エレクトロニクスと同じ立場
- ACID: Anode Current Into Device
- 本来は、還元反応の起きる電極がカソード
 - 酸化数が減るから電子流入(電流流出)
- 酸化反応の起きる電極がアノード
 - 酸化数が増えるから電子流出(電流流入)

陽極・陰極・・・電位の高低で

正極・負極・・・電池分野で

anode < $\alpha\nu\alpha$ (up)
cathode < $\kappa\alpha\tau\alpha$ (down)

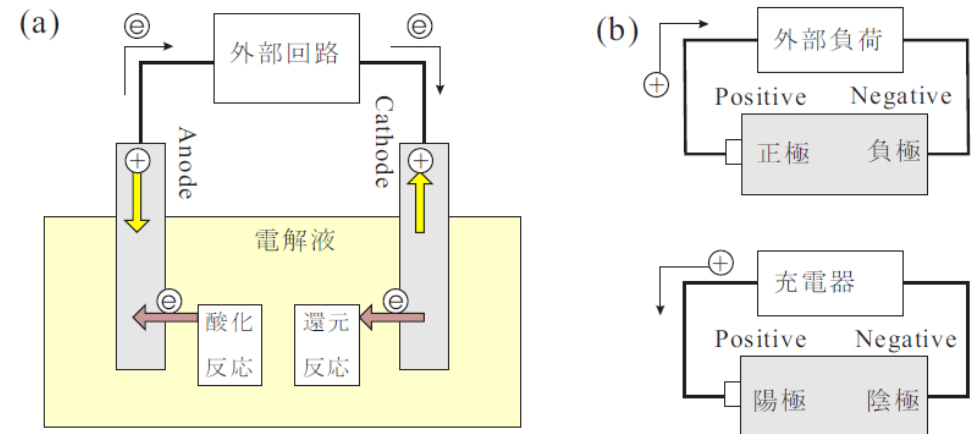


図 3.2 電極の定義。(a) カソードとアノード。(b) 2次電池の放電時(上)と充電時(下)でアノードとカソードが入れ替わる。

電極 (2)電極を通過する電流

酸化電流(電極に電子を渡す)・還元電流(電子を受け取る)

電流・電位曲線(右図)

- $\Delta E = E - E_0$ に対して電流 i は指数関数的に変化
- E vs $\log|i|$ も使われる

Faraday電流/non-Faraday電流

- 化学反応由来か、過渡的な充放電か

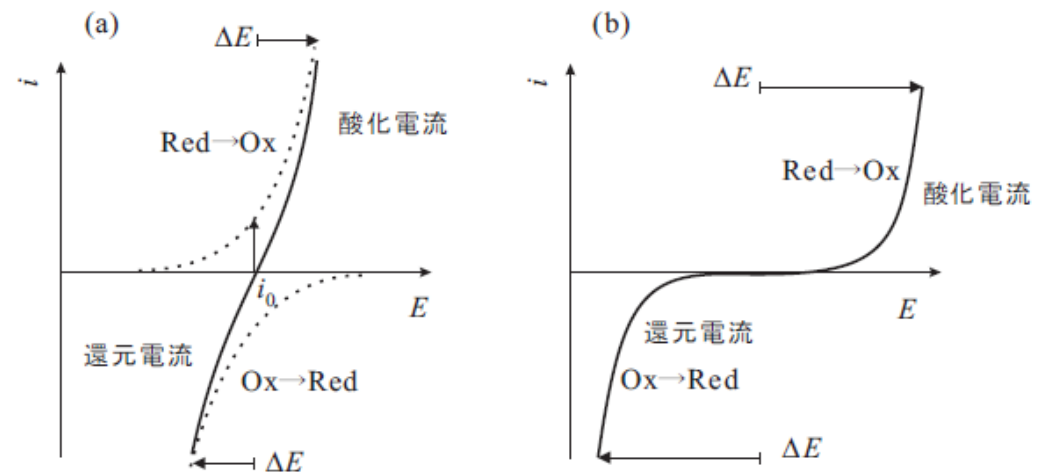
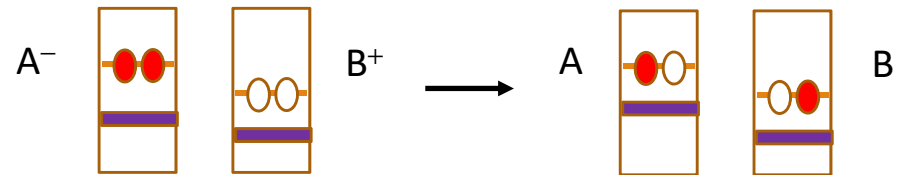


図 3.3 電流-電位曲線のタイプ。(a) 速い電極反応,
(b) 遅い電極反応。 i_0 は交換電流, ΔE は過電圧。

酸化体・還元体のエネルギー準位

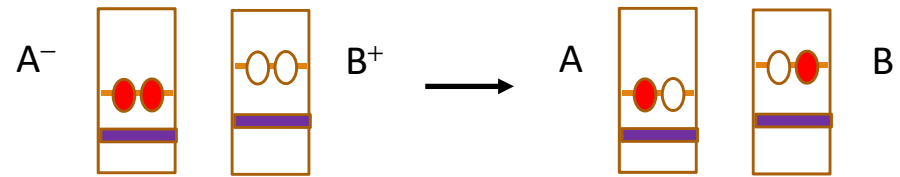
酸化・還元が自発的に進む

- 自由エネルギーが減る
- 内部エネルギーの低下



逆の状況では外部から仕事をしてやる

- ドナー準位のほうが低い

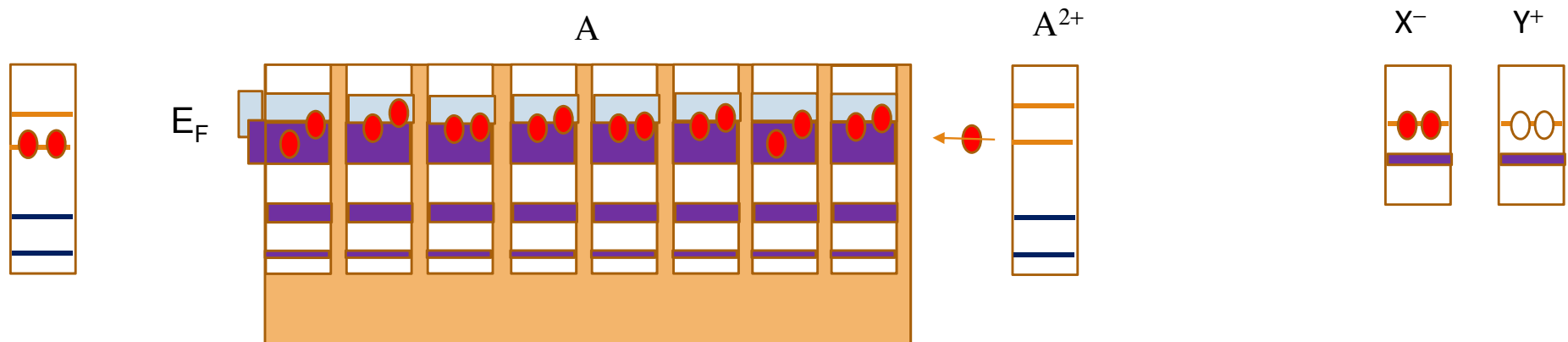


陽極で酸化 陰極で還元

金属電子のバンド構造

束縛電子(価電子)がバンド構造を取る

- E_F 自体 ($E_F \doteq$ Fermi 準位) は大きいが、 $E_F + \Delta E$ への変化(熱励起、電流)は容易
- E_F が浅いアルカリ金属では可視・紫外光で光電効果



電気化学系の特性を電気回路に見立てる

直流特性

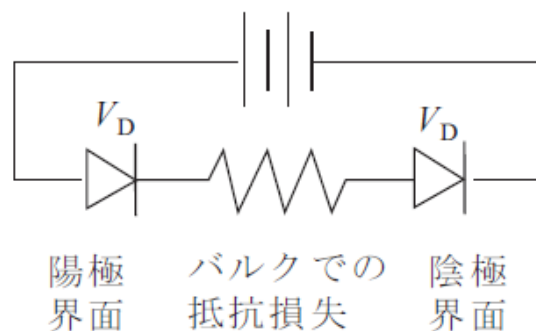


図 1.5 電解液内部の電気回路モデル。ダイオードの特性は、電極反応の種類に依存する。

化学インピーダンス

- 電極特性以外にバルクの特性も必要