

目次

1章 電気化学系の姿 1

- 1.1 半世紀の闇 1
- 1.2 事実を見よう：水の電解 3
- 1.3 電極界面のワンダーランド 5
 - 1.3.1 電圧が足りないとき：界面コンデンサーの充電 5
 - 1.3.2 電気二重層の形成 6
 - 1.3.3 電気化学系のエッセンス：電気二重層の姿 7
 - 1.3.4 イオン濃度と電気二重層の厚み 9
- 1.4 電気分解の進みかた 10
- 1.5 反応物は何か？ 13
 - 1.5.1 170年前の亡霊 13
 - 1.5.2 反応物を決める二つの要因 15
 - 1.5.3 濃度の効果（1）--水の電解反応 15
 - 1.5.4 濃度の効果（2）--食塩水の電解 17
- 1.6 まとめ 18
- 演習問題 19

2章 物質のエネルギーと平衡 21

- 2.1 化学変化をみる視点 21
- 2.2 エネルギーとその表現 22
 - 2.2.1 エネルギーと安全・不安定 22
 - 2.2.2 単位 22
 - 2.2.3 電位差と電位 22
 - 2.2.4 電子ボルト (eV) という単位 23
- 2.3 化学変化とエネルギー 23
 - 2.3.1 エンタルピー変化=反応熱 23

2.3.2	エントロピー変化	24
2.3.3	ギブズエネルギー変化	25
2.3.4	反応が右に進むための条件	25
2.4	標準生成ギブズエネルギー	26
2.4.1	化合物	27
2.4.2	水溶液中のイオン	27
2.4.3	反応の向きの判定	27
2.4.4	$\Delta_r G^\circ$ の有用性	28
2.5	化学ポテンシャルと平衡	29
2.5.1	活量	30
2.5.2	化学ポテンシャル	31
2.5.3	つりあいの条件	31
2.5.4	ΔG° 値と平衡のかたより	32
2.6	まとめ	34
	演習問題	34

3章 標準電極電位 37

3.1	電位の世界へ	37
3.1.1	ΔG° から電位差へ	37
3.1.2	電位差から電位へ	38
3.2	標準電極電位 E°	38
3.2.1	電位の原点	38
3.2.2	電極界面でみる E° のイメージ	39
3.2.3	E° 値の素性	43
3.2.4	E° データが語ること	43
3.3	式量電位	48
3.4	ネルンストの式	49
3.4.1	電気化学ポテンシャル	49
3.4.2	ネルンストの式	50
3.4.3	具体例	51
3.4.4	ネルンストの式の応用	52
3.5	まとめ	53
	演習問題	53

4章 電解電流 (1) — 電位が決める電流 ————— 57

- 4.1 無限大から有限へ 57
- 4.2 化学反応の活性化エネルギー 58
 - 4.2.1 反応分子のエネルギー事情 58
 - 4.2.2 活性化エネルギーの中身 59
 - 4.2.3 反応速度と速度定数 60
 - 4.2.4 化学反応と電極反応 60
- 4.3 電位の制御 60
 - 4.3.1 電極2本の場合 60
 - 4.3.2 電極3本の場合 61
- 4.4 電位と電流 62
 - 4.4.1 エネルギー曲線のシフト 62
 - 4.4.2 活性化エネルギーの変化 62
 - 4.4.3 電解電流の表現 63
 - 4.4.4 平衡電位で流れる電流 64
 - 4.4.5 電位をずらしたとき流れる電流 64
 - 4.4.6 ターフェルの関係 65
 - 4.4.7 過電圧 65
- 4.5 まとめ 67
- 演習問題 70

5章 電解電流 (2) — 物質輸送が決める電流 ————— 73

- 5.1 切符と電流 73
- 5.2 拡散 74
- 5.3 電極界面のダイナミックス 75
 - 5.3.1 電気二重層の充電 75
 - 5.3.2 電子移動律速の電極反応 75
 - 5.3.3 拡散律速の電極反応 76
 - 5.3.4 ダイナミックスのまとめ 77
- 5.4 電気泳動で決まる電流 79
- 5.5 熱運動の世界 80
 - 5.5.1 粒子の運動速度 80

5.5.2	衝突頻度	80
5.5.3	拡散距離	80
5.5.4	熱運動と反応速度	81
5.6	まとめ	82
	演習問題	82

6章 ボルタンメトリー—————85

6.1	静の E から動の E へ	85
6.2	ボルタンメトリーの基礎	86
6.2.1	道具	86
6.2.2	試験溶液	87
6.2.3	バックグラウンド測定	88
6.2.4	反応物の測定	89
6.3	ボルタモグラムの解剖	90
6.3.1	界面で進む現象	90
6.3.2	ボルタモグラムのもたらす情報	92
6.3.3	実例：フェロセンのボルタンメトリー	93
6.3.4	非可逆系のボルタモグラム	95
6.4	電極のサイズの効果	95
6.4.1	微小電極をつかうボルタンメトリー	95
6.4.2	ボルタモグラムが変わる理由	97
6.4.3	時間と空間のからみあい	98
	演習問題	100

7章 電極表面で起こる現象—————103

7.1	電極反応と表面	103
7.2	水素発生反応	104
7.2.1	電子授受と H_2 分子の生成	104
7.2.2	電極材料と反応速度	105
7.3	酸素発生反応	107
7.4	金属のアンダーポテンシャル析出	108
7.4.1	アンダーポテンシャル析出 (UPD)	108

7.4.2	UPD の起こる理由	108
7.5	自己組織化単分子層	109
7.5.1	相性のよい硫黄と金属	109
7.5.2	単分子層の自己組織化	110
7.6	単分子層の電子授受	111
7.6.1	電解電流の大きさ	111
7.6.2	ボルタモグラム	111
7.7	表面種の定量：EQCM 法	113
7.7.1	EQCM の原理	113
7.7.2	EQCM の応用例	113
7.8	電極表面を見る：電気化学 STM	115
7.8.1	STM の原理	115
7.8.2	STM 観測の例	116
7.9	まとめ	118
	演習問題	118

8章 電解液 121

8.1	物質の導電率	121
8.1.1	導電率とその表現	121
8.1.2	導電率の広がり	122
8.1.3	電子伝導体とイオン伝導体の出会い	122
8.1.4	電解液のイオン導電率の測定	123
8.2	電解液のモル導電率と輸率	125
8.2.1	モル導電率	125
8.2.2	輸率	126
8.3	モル導電率と濃度の関係	126
8.3.1	実測データの例	126
8.3.2	強電解質	127
8.3.3	無限希釈モル導電率	127
8.3.4	弱電解質	128
8.4	イオンの移動度を決める要因	129
8.4.1	イオン間の相互作用とイオン強度	129

8.4.2	イオン雰囲気とデバイ半径	130
8.4.3	活量係数とモル導電率	131
8.4.4	ストークス半径とワルデン則	131
8.4.5	溶媒和の影響	132
8.4.6	高速で動く H ⁺ と OH	132
8.5	まとめ	134
	演習問題	134

9章 固体電解質 ————— 137

9.1	固体だけの電気化学系	137
9.2	固体電解質の種類	137
9.2.1	無機の固体電解質	138
9.2.2	高分子固体電解質	140
9.3	導電率 σ の温度変化	142
9.3.1	温度変化の背景	142
9.3.2	エーテル系高分子固体電解質	143
9.4	固体電解質-固体電極の界面	144
9.5	混合伝導性酸化物	144
9.6	固体電解質の応用	145
9.6.1	応用分野	145
9.6.2	酸素イオン伝導体	146
9.6.3	その他	147
9.7	まとめ	147
	演習問題	147

10章 電池 ————— 149

10.1	電池の歩み	149
10.2	電池のつくり	149
10.3	一次電池	150
10.3.1	マンガン乾電池	151
10.3.2	アルカリマンガン乾電池	152

10.3.3	空気電池	154
10.3.4	リチウム電池	155
10.4	二次電池	156
10.4.1	鉛蓄電池	156
10.4.2	ニッケル-カドミウム電池	157
10.4.3	ニッケル-金属水素化物電池	158
10.4.4	リチウムイオン電池	159
10.5	燃料電池	160
10.5.1	リン酸型燃料電池	161
10.5.2	溶融炭酸塩型燃料電池	161
10.5.3	固体酸化物型燃料電池	162
10.5.4	固体高分子型燃料電池	163
10.6	電池の電解質	163
10.7	電池のエネルギー密度	165
	演習問題	165

11章 光と電気化学 167

11.1	超高速のミニ電池	167
11.1.1	電磁波と光	167
11.1.2	光子のエネルギーと個数	168
11.1.3	光子の吸収	168
11.1.4	光吸収の強さ：ランベール・ベールの式	169
11.2	励起状態の性質	169
11.2.1	励起分子の寿命	169
11.2.2	光励起と酸化還元力	170
11.3	光反応の効率	171
11.3.1	量子収率	171
11.3.2	光エネルギー変換効率	171
11.4	半導体の光電極反応	172
11.4.1	半導体のエネルギー状態	172
11.4.2	不純物半導体	173
11.4.3	n型半導体の分極挙動	173
11.4.4	n型半導体の光電極反応	174

11.4.5	分光増感	175
11.4.6	光触媒	176
11.5	太陽電池	176
11.5.1	p-n接合型太陽電池の原理	176
11.5.2	太陽光エネルギー変換効率	177
11.6	光合成	179
11.6.1	太陽光エネルギーの大きさ	180
11.6.2	光合成と物質循環	180
11.6.3	光合成の基本反応	180
11.6.4	太陽光エネルギー変換効率	182
	演習問題	183

12章 材料と電気化学—めっき・表面加工——185

12.1	電気化学と科学・技術	185
12.2	電気めっき	186
12.2.1	めっきという現象	186
12.2.2	めっきの仕上がりを決める要因	187
12.2.3	めっき浴の添加剤	188
12.2.4	代表的な金属のめっき	188
12.2.5	複合めっき	190
12.2.6	電着塗装	191
12.3	無電解めっき	191
12.3.1	無電解めっきのしくみ	191
12.3.2	代表的な金属の無電解めっき	192
12.3.3	絶縁物の無電解めっき	193
12.4	めっき利用の“ものづくり”：電鍍	194
12.5	陽極酸化とエッチング	195
12.5.1	アルミニウムの陽極酸化	195
12.5.2	チタン、マグネシウムの陽極酸化	197
12.5.3	アノード溶解	197
	演習問題	198

