

電気化学の基礎

京都大学大学院工学研究科 邑瀬邦明

1. はじめに

電気化学 (electrochemistry) は、電気分解や電池、防食といった材料科学的な側面だけではなく、物質から物質への電子の移動 — すなわち酸化や還元 — をともなうさまざまな現象、たとえば生物の光合成や神経伝達などにもかかわる、広い学域をカバーする学問である。昨今のエネルギー・環境問題を考える上でも重要なツールだが、学際に位置するがゆえに、化学熱力学や反応速度論、物質移動、電磁気学など多様な思考が必要で、何ともしつづきにくい学問なのも事実である。筆者も学生のころ、電気化学を勉強しても興味が湧かず、実際にそれが身についたのは、社会人になって実際に電気化学を使った研究をするようになってからである。電気化学は、実際に実験してみないとイメージがつかめない部分が多々ある。

電気化学をどのように順序立てて勉強していくかは、永年の課題といえる。周辺部分たとえば電解質水溶液の物理化学あたりからこつこつ勉強するのは1つの方法で、多くの電気化学の教科書もそのような構成になっている。しかし、そのようなアプローチでは、電気化学の核心にたどり着く頃には息切れしてしまう可能性がある。学問的に取りこぼしなく順序だてて説明していくと、かえって全体を見失い、わかりにくくなる面がある。

そんな電気化学を2時間の講義で理解あるいは復習するのは到底不可能である。本講義では、電気化学の「イメージ」をつかんでいただくことを目標に、電気化学における熱力学的側面 (すなわち「平衡論」)、速度論的側面 (すなわち「電子移動」と「物質移動」)、ならびに電気化学測定の基本となる三電極法の原理を概説する。参照電極を使った「電極電位」の定義など、この分野独自の概念についても説明する。電気化学では様々な溶液を扱うが、本稿では水溶液について述べる。非水溶液 (有機溶媒や熔融塩など) も基本は同じである。

より深く電気化学を勉強したいには方は下記の参考書をすすめる。ただし、どの参考書も一長一短があるので、ぜひ複数の参考書を読んでいただきたい。

- ・ 渡辺 正, 中林誠一郎 著, 「電子移動の化学 - 電気化学入門」, 朝倉書店, 東京, 1996.
- ・ 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進 著, 「ベーシック電気化学」, 化学同人, 京都, 2000.
- ・ 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹 著, 「電気化学測定法 (上・下)」, 技報堂出版, 東京, 1984.
- ・ 電気化学会 編, 「電気化学測定マニュアル (基礎編・実践編)」, 丸善, 東京, 2002.
- ・ A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods — Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Wiley, New York, 2001.

著 者: むらせ くにあき

連絡先: 〒606-8501 京都市左京区吉田本町 36-1 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
e-mail: murase.kuniaki.2n@kyoto-u.ac.jp

2. 電池の起電力と各種とりきめ

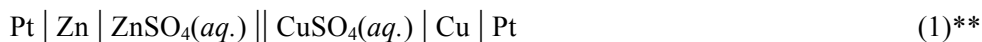
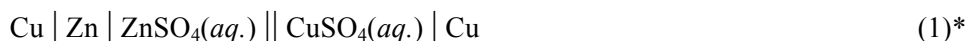
水溶液系の化学反応は、酸-塩基反応と酸化還元反応に大別することができる。初等化学で学んだように、酸-塩基反応とは水素イオン（プロトン）のやりとり（ブレンステッド・ローリー Brønsted-Lowry の定義）もしくは電子対のやりとり（ルイス Lewis の定義）による反応で、反応物を構成する元素の酸化数は変化しない。これに対し、酸化還元反応は電子のやりとりをともなう反応である。やりとりされる電子を使って電気的な仕事を行わせる（たとえば電池として使う）ことができる。ただし、仕事を外部に取り出すには、反応成分を適切に分離して個別の場所（＝個別の電極）で行わせ、電子の移動が外部の回路を通して起こるように工夫せねばならない。このような系はガルバニ電池（galvanic cell）と呼ばれる。以下、ガルバニ電池を単に「電池」と書く。

電池の起電力（electromotive force; *emf*）は酸化還元反応の駆動力の尺度である。酸塩基反応を含め、化学反応で一般的に使われる平衡定数（equilibrium constant）も、この駆動力の別の表現法である。駆動力とはすなわち「考えている反応が左右のどちらに進み得るか」の指標であり、これは反応の熱力学（thermodynamics）を議論することと同じである。これに対し、駆動力はあってもその反応が（有限の時間内に）実際にどの程度の速さで進行するかは、反応速度論（kinetics）によって決まる。

電池の起電力 *emf* を考えるため、高校で習った ダニエル Daniel 電池を思い出そう。Daniel 電池を電池式で表すと



となる。実際に電池の起電力を電位差計（電圧計）を使って測定する際は、両端を同じ金属（たとえば銅のリード線）にする必要がある。したがって、より正確に表現すれば



となる。この電池式で、一本線（|）は電位差の現れる界面（電極-電解液界面など）、いいかえれば異なる相（phase）が出会う界面である。また、二本線（||）は電位差が無視できる電解液同士の界面を表す。一般に、異なる電解液同士の界面（液絡）部分には液間電位差と呼ばれる電位差が発生する。これは、界面を横切るイオンの移動度がイオンによって異なることで生じる。二本線で表される液絡は、この液間電位差を実験的な工夫で小さくした界面である。

式(1)のような電池式を書き下したとき、そこには2つのとりきめ（convention）がある。1つは、左側の電極では酸化反応（ここでは $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ ）が、右側の電極では還元反応（ここでは $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ ）が起こると考えなさい、とのとりきめである。左側の電極をアノード（anode）、右側の電極をカソード（cathode）とせよ^{*1}とのことで、このとき左側の電極で発生した電子 *e* は外部回路を通過して右側の電極へ移動することになる。いいかえれば、電流は電池内部を左から右に流れる。結果として、全電池反応は



となる。もう1つのとりきめは、電池の起電力を測る際には、電池式の左側の電極に対する右側の電極の電位を測定することである。すなわち、電位差計の基準端子（一般には黒色を

している)を左側、測定端子(一般には赤色をしている)を右側の電極にそれぞれ接続する。このようにして測定した Daniel 電池の起電力はおおよそ 1.1 V となる。もし、諸君が電池式を



と左右逆に書いたならば、全電池反応は $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ となり、とりきめにしたがった起電力は -1.1 V となる。なお、電池の起電力を測定するときに使う電位差計は、内部抵抗(入力インピーダンス)が無限大で、測定回路に電流が流れないのが理想である。電池の起電力 emf とは、電池に電流が事実上流れていないときの端子間電圧 V_t である。

さて、全電池反応(2)によって反応が進む場合、1 式量当たり 2 mol の電子が左極から右極に移動する(これを、反応(2)は「2 電子反応である」と表現する)。その電気量は $-2F$ である。 F はファラデー定数(単位 C mol^{-1}) と呼ばれ、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} [\text{C}]$ とアボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ の積である。電池の起電力、すなわち左極に対する右極の電位は emf (単位 V) なので、高校で学んだように、この移動に要する仕事は両者の積 $-2F \cdot emf$ となる。このエネルギーが、外部に取り出し得る最大の仕事(すなわちギブズエネルギー変化 ΔG) に相当する ($\Delta G = -2F \cdot emf$)。

一般に、ある電池において、その電池の全反応 ($aA + bB + cC + \dots \rightarrow pP + qQ + rR + \dots$) が n 電子反応で、その起電力が emf のとき、全反応のギブズエネルギー変化が ΔG であれば、

$$\Delta G = -nF \cdot emf \quad (4)$$

となる。酸化還元反応(全電池反応)は必ず 2 組の半電池反応の組み合わせで成り立っている。もし諸君が任意の 2 組の半電池反応に着目し、それぞれを電極にわりあて、上で述べたとりきめにしたがって測定した起電力が正 ($emf > 0$) であれば、その全反応の ΔG は負であり、その反応は自発的に起こる(すなわち「電池」として使い得る*2) ことがわかる。もしとりきめがなければ、起電力の測り方に任意性があらわれ、混乱が生じる。

熱力学で学んだように、 ΔG は反応物と生成物の活量と次式で関係づけられる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_P^p a_Q^q a_R^r \dots}{a_A^a a_B^b a_C^c \dots} \quad (5)$$

ここで、 ΔG° は標準ギブズエネルギー変化、 a_X は化学種 X の活量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(4)と式(5)を組み合わせることで、電池起電力と反応物および生成物の活量の関係

$$emf = emf^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_P^p a_Q^q a_R^r \dots}{a_A^a a_B^b a_C^c \dots} \quad (6)$$

が得られる。これを電池起電力に関する ^{ネルンスト} Nernst の式と呼んでいる。ここで emf° は電池の標準起電力と呼ばれ、電池反応に関連するあらゆる物質の活量が 1 のときの起電力であり、 $\Delta G^\circ = -nF \cdot emf^\circ$ の関係がある。いま、電池反応が平衡状態 ($\Delta G = 0$ すなわち $emf = 0$) に達したとき、式(5)や式(6)の反応比、すなわち対数項の真数部分は平衡定数 K に相当する。したがって、

$$\Delta G^\circ = -nF \cdot emf^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

によって酸化還元反応の平衡定数 K は標準起電力 emf° に関連づけられる。しかし、酸化還元

反応の平衡は、酸-塩基反応とは異なり、平衡定数 K よりもむしろ起電力 emf の大きさ（すなわちこれから平衡に達しようとする駆動力）で特徴づけられ、議論されることが多い。いずれにせよ、便覧やデータベースから、酸化還元反応に関与する化学種それぞれの標準化学ポテンシャル μ° 値をひろってければ、

$$\Delta G^\circ = \sum \mu^\circ_{i \text{ (右辺)}} - \sum \mu^\circ_{i \text{ (左辺)}} \quad (8)$$

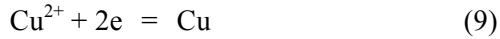
により標準ギブズエネルギー変化 ΔG° ならびに標準起電力 emf° を計算できる。

- *¹ アノードやカソードの呼称は、そこで起こっている化学反応の種類に基づくもので、酸化反応が起こっている電極をアノード、還元反応が起こっている電極をカソードと称する。酸化反応をアノード反応、還元反応をカソード反応と呼ぶこともある。電池の分野では、アノードを負極、カソードを正極と呼ぶことが多い。一方、電気分解ではアノードは陽極、カソードは陰極にあたり、語感の面で紛らわしい。アノード、カソードの呼称が推奨される。
- *² 2組の半電池反応を、全反応の ΔG が負になるように組み合わせることで電池が構成できる。逆に、全反応の ΔG が正の場合、反応は自発的には進まず、外部電源を使ってエネルギーを与える必要がある。電気分解（電解）や電池の逆反応（充電）がこれにあたる。また、たとえば硫酸銅水溶液に亜鉛板を浸漬したとき、その表面では置換反応 ($Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$) が起こる。この場合、全反応の ΔG は負だが電流は外部回路に取り出せない。このような、いわゆる「腐食」反応では、電池と異なり2組の電極反応が起こる部分が「短絡」されているため、エネルギーを有効に利用することはできない。失われた ΔG は熱になる。

3. 電極電位の定義と参照電極

一般に、異なる相の界面（異相界面）をはさんだ両側の内部電位には、差が生じている。内部電位（inner potential）とは、界面から十分に離れた場所、すなわち相の本体部分（「バルク部分」と称する）の電位を意味する。たとえば、異なる2つの金属や合金の接合界面には接触電位差の元となる電位差が、界面を横切る方向に生じる。固体物理を学んだ方は、これが2つの物質の仕事関数の差、いいかえれば「動ける」電子がもつエネルギーの差に由来することをご存知だろう。仕事関数が異なるため、接触した瞬間に電荷の再分配、すなわち仕事関数の小さな物質から、仕事関数の大きな物質へ、フェルミエネルギーが等しくなるよう電子移動が起こり、その移動量に相当する電位差が生じるのである。p型半導体とn型半導体を接合した太陽電池では、接合界面を横切る方向の内部電位差が生じ、これを利用してキャリアの分離が行われる。このような異相界面を横切る電位差の存在は、なにも固体同士の界面に限った話ではない。固体（電極）と溶液（電解液）の界面にも電位差は生じている。

硫酸銅水溶液に銅板を浸漬することを考えよう。浸漬した瞬間、界面では上と同じように電荷の再分配が起こり、電極の内部電位 ϕ_M (Mはmetalの意) と溶液の内部電位 ϕ_S (Sはsolutionの意) には差 (${}^M\Delta^S\phi = \phi_M - \phi_S$) が生じる。ただし、水溶液は電子伝導体ではないので、このときの電荷の再分配は化学反応（半電池反応）を仲立ちとして起こる。硫酸銅水溶液に銅板を浸漬した場合、この半電池反応はおそらくその場で優勢な



になるであろう。2価の鉄イオン Fe^{2+} と3価の鉄イオン Fe^{3+} を含む水溶液に白金電極を浸漬した場合、白金は不活性であり、優勢な半電池反応は



だろう。いずれにせよ、電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ が生じた電極-電解液界面では、反応(9)や反応(10)がほぼ平衡になっている。このように、ある1つの優勢な半電池反応によってある電極-電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ が支配されているとき、その半電池反応をその電極-電解液界面の電位決定反応と呼ぶ。すなわち、電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ は反応(9)や反応(10)の平衡電位差と呼ぶべきものである。なお、優勢な半電池反応が複数ある場合（いわゆる混成電位を示す場合）や、優勢な半電池反応が一見みあたらない場合にもなにがしか電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ はもちろん生じている。ここでは、電位決定反応が明確な場合について議論をすすめよう。

電極-電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ は、その符号を含め、その電位決定反応が異なれば当然異なる。 ${}^M\Delta^S\phi > 0$ の場合もあるし、 ${}^M\Delta^S\phi < 0$ の場合もあるだろう。重要なことは、電位決定反応が平衡状態にある、すなわちマクロに反応が起こっていない電極-電解液界面においても、ある大きさの電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ が存在することである。もし適当な方法で ${}^M\Delta^S\phi$ をうまく制御できれば、平衡をずらし、界面において電気化学反応（酸化還元反応）を進行させることができる。また、式(1)を見るまでもなく、電池の起電力 emf は、2つの電極-電解液界面にそれぞれ現れた互いに異なる ${}^M\Delta^S\phi$ のバランスに支配されていることは容易にわかる。したがって、電極-電解液界面の電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ を実測できれば何かと便利だろうと考えるのは自然である。

電位差を測定するときには通常、電位差計の2つの探針を、電位差を測りたい2点にそれぞれ接触させる。たとえば、図1に示すように、一方の探針を界面の電位差を知りたい金属電極 M_1 に、他方の探針 M_2 を界面近傍の電解質溶液 S に接触させる……。このことは、単一の電極-電解液界面の電位差を測定しようとするれば、必ずもう一つの新しい電極 M_2 と電解液からなる界面が測定系にもちこまれることを意味する。すなわち我々が測定できるのは、少なくとも2つの電位差 ${}^{M_1}\Delta^S\phi$ と ${}^{M_2}\Delta^S\phi$ の差である。いいかえれば、図1で測定しているのは、2つの電極 (M_1 , M_2) および電解質溶液で構成される電池の起電力 emf であり、決して単一の電極-電解液界面を横切る電位差ではない。また、ここには通常、リード線との接触電位差など、電極-電解液界面以外の場所の電位差 ϕ_i も加わってくる。したがって、図1の電位差計で読み取られる emf は一般に次式となる。

$$emf = {}^{M_1}\Delta^S\phi - {}^{M_2}\Delta^S\phi + \sum\phi_i \quad (11)$$

以上のように、単一界面の ${}^{M_1}\Delta^S\phi$ そのものはわからない。しかし、知りたかった電位差 ${}^{M_1}\Delta^S\phi$ の変化が電池起電力 emf の変化にそのまま反映するような実験的工夫はできる。すなわち式(11)で ${}^{M_2}\Delta^S\phi$ や $\sum\phi_i$ の部分を一定にするような工夫である。もとより $\sum\phi_i$ は一定値をとるから、

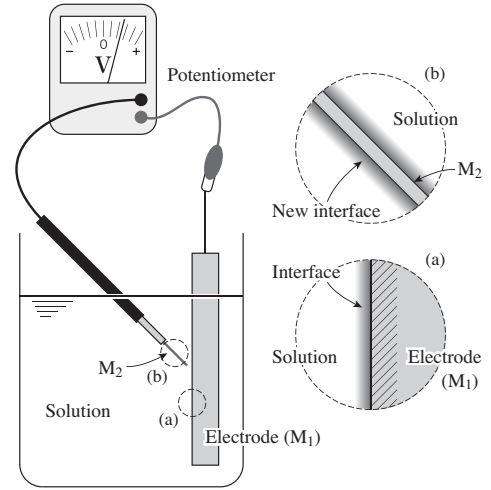
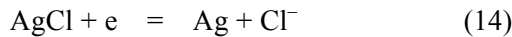
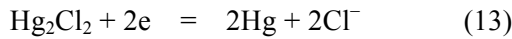


図1 単一の電極-電解液界面の電位差を測定しようとしても、新しい界面が生じてしまい測定できない

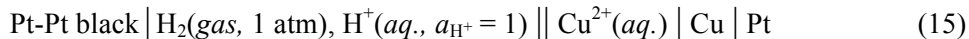
あとは電極 M_2 と電解液の界面に非分極性の界面を選ぶことで、それは達成できる。非分極性の界面とは、外部からの電氣的攪乱、すなわち外部から界面に何らかの電荷がもち込まれても、その電荷がコンデンサとしての電気二重層（後述）にため込まれず、 $M_2\Delta^S\phi$ （ここでは $M_2\Delta^S\phi$ ）が変化しない界面のことである。そのような特殊な電極系として、電気化学では水素電極（Pt-Pt black | $H_2(gas), H^+(aq.)$ ）やカロメル電極（ $Hg_2Cl_2-Hg | Cl^-(aq.)$ ）、銀-塩化銀電極（ $AgCl-Ag | Cl^-(aq.)$ ）などを使う。これらの電極（「参照電極」とよぶ）の界面ではそれぞれ以下の半電池反応（電位決定反応）が $M_2\Delta^S\phi$ を決めている。



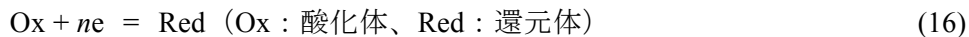
水素電極のうち、 $a_{H^+} = 1, p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ のものをとくに標準水素電極という。

以上のように、興味のある当該電極（界面の電位差 $M_1\Delta^S\phi$ ）に非分極性の参照電極（ $M_2\Delta^S\phi$ が一定）を組み合わせることで電池を構成し、測定した emf の変化や違いから $M_1\Delta^S\phi$ の変化や違いがわかる。本来、「電極電位（electrode potential）」とは単一の電極-電解液界面の電位差 $M_1\Delta^S\phi$ を指すべき用語だが（実際、これを「電極電位」と記述している教科書も多い）、 $M_1\Delta^S\phi$ は実測できないので、当該電極と参照電極を組み合わせることで測定した emf を便宜的に当該電極の電極電位 E と定義し、それを我々は $M_1\Delta^S\phi$ の動きを知るためのツールとして使っているのである。したがって、電極電位 E の絶対的な値そのものよりもむしろ、その差、すなわち正負を含めた大小関係に意味がある。たとえば、 $E > 0$ だからといって $M_1\Delta^S\phi > 0$ とは限らない。しかし、 E が $+0.5 \text{ V}$ 変化した場合、 $M_1\Delta^S\phi$ も $+0.5 \text{ V}$ 変化したとはいえる。

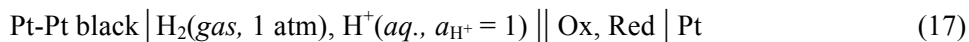
図2は硫酸銅水溶液に銅板を浸漬したときの電極電位 $E_{Cu^{2+}/Cu}$ を標準水素電極と組み合わせることで測定している様子である。これを電池式で書くと



となる（Pt-Pt black は白金黒と称する特殊な Pt 電極）。すなわち、起電力を測定する場合は、必ず参照電極側に対する当該電極の電位を測ると決められている。一般に半電池反応



の電極電位 $E_{Ox/Red}$ は、電池



の起電力に相当し、全電池反応は前に述べたとりきめにしたがって



となる。この電池の起電力に対応する Nernst 式は

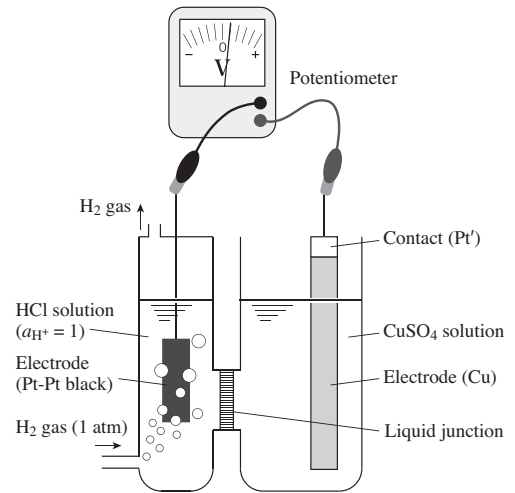


図2 硫酸銅水溶液に Cu 板を浸漬した Cu | $Cu^{2+}(aq.)$ 電極系の電極-電解液界面の電位差 $M_1\Delta^S\phi$ を見積もる目的で、電極電位 $E_{Cu^{2+}/Cu}$ を測定するための電池構成

$$emf = emf^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}^n a_{Red}}{p_{H_2} a_{Ox}} \quad (19)$$

である。標準水素電極では $a_{H^+} = 1$ 、 $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ であり、さらに emf と emf° をそれぞれ $E_{Ox/Red}$ および $E^\circ_{Ox/Red}$ に読み替えれば、電極電位に関する Nernst 式となる。

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (20)$$

$E^\circ_{Ox/Red}$ は、半電池反応(16)の標準電極電位と呼ばれ、反応にかかわるすべての化学種の活量が 1 のときの電極電位である。電極電位の単位は V (ボルト) であるが、標準水素電極 (standard hydrogen electrode; SHE) を用いて測定した値であることを明示するため、V vs. SHE と書かねばならない。SHE は、しばしば NHE (normal hydrogen electrode) とも表記される。カロメル電極や銀-塩化銀電極を使った場合には、V vs. SCE (SCE は飽和カロメル電極 saturated calomel electrode の略) や V vs. Ag-AgCl in 3.33 M KCl のように、いずれにしても参照電極の素性を明記する。参照電極が異なれば、測定される電極電位の値も異なるが、これらを相互に換算することはできる。たとえば、内部液に濃度 3.33 M の KCl 水溶液を使った銀-塩化銀電極の電極電位は +0.206 V vs. SHE (298 K) である。したがって、V vs. Ag-AgCl in 3.33 M KCl を V vs. SHE に読み替えるには +0.206 V を足せばよい。

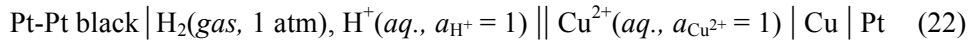
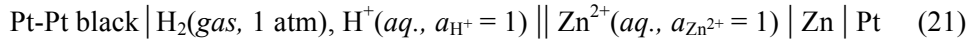
種々の半電池反応に対する標準電極電位 E° vs. SHE の値は便覧などにまとめて掲載されている (表 1)。 E° 値は酸化剤や還元剤の強さの目安となる。すなわち、正の E° 値をもつ酸化-還元対では、それに含まれる活量 1 の酸化体が活量 1 (すなわち pH = 0) の水素イオンよりも強い酸化剤となり得ることを示しており、その絶対値が大きいほど酸化力は大きくなる。

表 1 主要な酸化-還元対の標準電極電位 (25 °C)

Electrodes	Reactions	E° / V vs. SHE	Electrodes	Reactions	E° / V vs. SHE
<i>Acidic solutions</i>			<i>Acidic solutions (contd.)</i>		
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e = Li	-3.045	Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ Pt	2Hg ²⁺ + 2e = Hg ₂ ²⁺	+0.92
K ⁺ K	K ⁺ + e = K	-2.925	Br ⁻ , Br ₂ Pt	Br ₂ + 2e = 2Br ⁻	+1.0652
Cs ⁺ Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2.923	O ₂ , H ₂ O Pt	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	+1.229
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2.906	Mn ²⁺ MnO ₂ Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2.866	Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e = Na	-2.714	Cl ⁻ , Cl ₂ Pt	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	+1.3595
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2.363	Pb ²⁺ PbO ₂ Pt	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1.468
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1.662	Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt	Ce ⁴⁺ + e = Ce ³⁺	+1.61
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1.180	Co ³⁺ , Co ²⁺ Pt	Co ³⁺ + e = Co ²⁺	+1.808
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0.7628	S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ Pt	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e = 2SO ₄ ²⁻	+2.01
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0.4402	<i>Basic solutions</i>		
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0.4029	Ca(OH) ₂ Ca Pt	Ca(OH) ₂ + 2e = Ca + 2OH ⁻	-3.02
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0.136	HPO ₃ ²⁻ , H ₂ PO ₃ ⁻ Pt	HPO ₃ ²⁻ + 2e = H ₂ PO ₃ ⁻ + 3OH ⁻	-1.565
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0.126	ZnO ₂ ²⁻ Zn	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e = Zn + 4OH ⁻	-1.215
Fe ³⁺ Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0.036	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ Pt	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e = SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0.93
D ⁺ , D ₂ Pt	2D ⁺ + 2e = D ₂	-0.0034	H ₂ O, H ₂ Pt	2H ₂ O + 2e = H ₂ + 2OH ⁻	-0.82806
H ⁺ , H ₂ Pt	2H ⁺ + 2e = H ₂	0	Ni(OH) ₂ Ni	Ni(OH) ₂ + 2e = Ni + 2OH ⁻	-0.72
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	+0.15	PbCO ₃ Pb	PbCO ₃ + 2e = Pb + CO ₃ ²⁻	-0.509
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	Cu ²⁺ + e = Cu ⁺	+0.153	Hg ₂ ²⁺ Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	+0.854
S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ Pt	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e = 2S ₂ O ₃ ²⁻	+0.17	HO ₂ ⁻ , OH ⁻ Pt	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e = 3OH ⁻	+0.878
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0.337			
I ⁻ , I ₂ Pt	I ₂ + 2e = 2I ⁻	+0.5355			
Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.69			
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	+0.771			
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0.7991			

E° 値は酸化体がもつ電子の求引力を示す尺度と考えるもよい。逆に負の E° 値をもつ酸化-還元対では、それに含まれる活量 1 の還元体が水素ガス (分圧 1 atm) よりも強い還元剤となり、その絶対値が大きいほど還元力は増す。なお、電気化学の分野では、電極電位が高いことを「貴 (noble)」、低いことを「卑 (less-noble)」と表現することが多い。

表 1 によれば、Daniel 電池 (式(1)) の左右の電極系の標準電極電位は $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V vs. SHE}$ および $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V vs. SHE}$ である。定義によれば、これらは電池



の起電力が、それぞれ -0.76 V および $+0.34 \text{ V}$ であることと同義である。電池式を見比べるとわかるように、Daniel 電池の起電力 1.1 V は、式(21)の左右を逆転させた電池 (起電力は $-E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$) と、式(22)の電池を直列につないだときの、両端の起電力になる。このように、任意の 2 つの半電池反応を組み合わせてつくった電池の理論的な起電力は一般に、左右の電極系の平衡電極電位 E_{left} および E_{right} を用いて

$$emf = -E_{\text{left}} + E_{\text{right}} \quad (23)$$

と計算される。なお、液間電位差が無視できない場合、実際の電池の端子間に現れる開回路電圧は、式(23)の起電力にくらべてその分ずれる。

一方、任意の 2 つの半電池反応を組み合わせ、全反応の ΔG が正になる反応を、電気分解 (電解) によって進行させることを考えてみよう。想定されるアノード (酸化) 反応の平衡電極電位を $(E_A)_{\text{eq}}$ 、カソード (還元) 反応の平衡電極電位 $(E_C)_{\text{eq}}$ とすれば、平衡論的には

$$V_r = \Delta G/nF = (E_A)_{\text{eq}} - (E_C)_{\text{eq}} \quad (24)$$

をこえて電圧をかけないと電気分解は起こらない。たとえば、 $\text{pH} = 0$ の硫酸に 2 本の白金電極を挿入し、アノードで 1 atm の酸素発生 ($2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$)、カソードで 1 atm の水素発生 ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$) を行わせようとする場合、 $(E_A)_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V vs. SHE}$ 、 $(E_C)_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ V vs. SHE}$ なので、 $V_r = 1.23 \text{ V}$ となる。電気分解において、正の ΔG をキャンセルするために必要なこの電圧 V_r を、理論分解電圧と呼んでいる*³。

*³ 理論分解電圧より低い電圧しかかけない場合はどうなるか? その場合は、2 本の電極の電気二重層 (次節) に電圧がかかるだけで、酸化還元反応は起こらない。電圧をかけた瞬間、電気二重層 (=コンデンサ) に蓄めこまれる電気量に相当する電流が少し流れるだけである。

4. 電気二重層

平衡状態にある電解液のバルク部分では、そこに存在する分子あるいはイオンに働くすべての力の時間平均はどの方向にも同じ (等方的) である。しかし、電位差 $^M\Delta^S\phi$ が生じている、すなわち電荷分離が起こっている電極-電解液界面では、状況は非等方的 (異方的) である。 $^M\Delta^S\phi$ は高々 1 V のオーダーだが、異方性が生じている界面領域の厚さは 1 nm 程度と小さいため、その電場の強さは 10^7 V cm^{-1} と非常に大きくなる。電極-電解液界面に生ずるこのような大きな電場とその制御が電気化学の本質である。

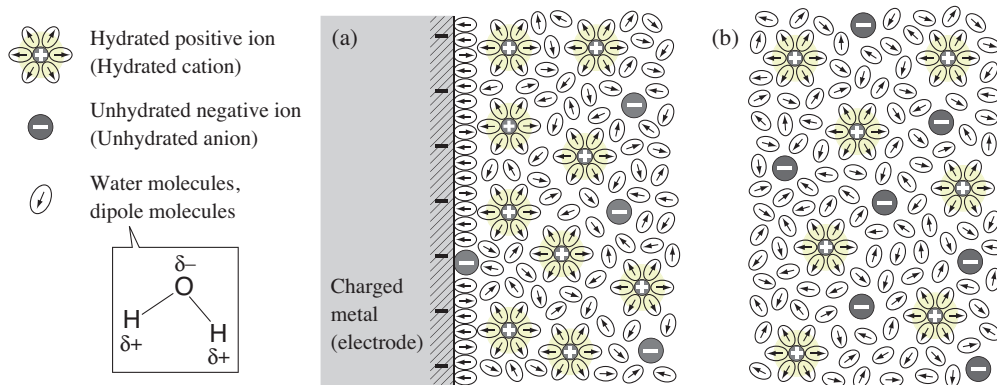


図3 (a) 電極-電解液界面に生ずる電気二重層ならびに (b) 溶液バルク部分のモデル図

電極-電解液界面でのイオン（電荷）や水分子（電気双極子）の配列を記述するために使われるのが電気二重層（electric double layer）あるいは単に二重層と呼ばれる概念である。図3は、電極側が負に帯電している場合（ $M\Delta^S\phi < 0$ ）の電気二重層のモデル図である。電極表面に相接しているのは配列した水分子で、これは水和鞘（hydration sheath）と呼ばれる。その外側（第二列）には水和イオン（図3では陽イオン）が配列しており、このような水和イオンの中心をつらねた面は、歴史的に外部ヘルムホルツ面（outer Helmholtz plane; OHP）と呼ばれる。最も簡単なモデルでは、このOHP部分に並ぶ過剰な電荷密度は、電極表面のそれと大きさが等しく符合が逆である。このように、二種類の電荷の層が互いに向き合っていることから「二重層」という言葉が生まれた。このような状態は、一種のコンデンサと見なせ、その静電容量は交流インピーダンス法などにより測定できる。少し複雑なモデルではOHP上の過剰な電荷だけでは電極表面の電荷は完全に中和されず、いくらかの過剰な水和イオンは溶液バルク側へ広がっている（図4）。この場合、電位は電極からの距離とともに、最初急激に、その後ゆっくりと変化して、漸近的に溶液バルクの電位に向かう。なお、図3と異なり、電極が正に帯電している場合（ $M\Delta^S\phi > 0$ ）は陰イオンがOHPを構成する。ただし、一般に陰イオンに対する水和はそれほど強くないので、このときOHPを構成する陰イオンが「水和」イオンかどうかは場合による。

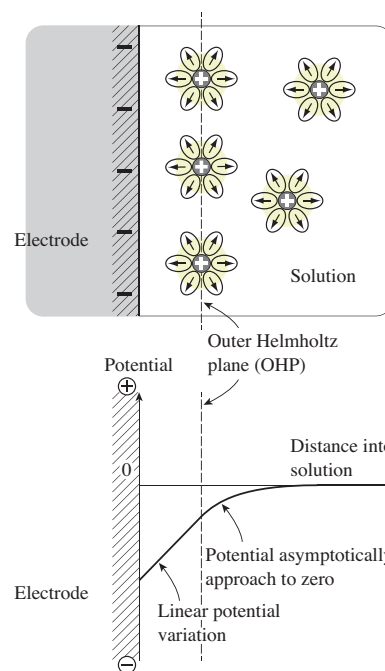


図4 外部ヘルムホルツ面の電荷密度の絶対値が電極表面のそれより小さく、過剰な水和イオンが沖合いへも分布している描図（上）とその際の電位分布（下）

図3において、電極表面に接触して描かれた陰イオンのように、ある種のイオンはOHPを越えて電極に直接接触することがある。このようなイオンは普通、陰イオンあるいはイオン半径の大きな陽イオンである。電極に接触して位置するイオンの中心をつらねた面を内部ヘルムホルツ面（inner Helmholtz plane; IHP）という。IHP上のイオンは「特異吸着（specific adsorption）している」と表現される。特異吸着の現象は、静電相互作用よりもむしろイオンの化学的性質にもとづいている。

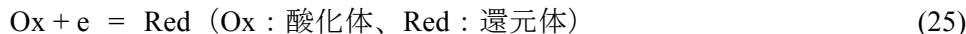
5. 電極反応論

5.1 Butler-Volmer 式の導出

電池を動作させたり、電気分解を行っているとき、電極内部やリード線に流れる電流を担うのは電子である。一方、電解液バルク部分に流れる電流はイオンの動き（泳動）がこれを担う。泳動は電気泳動とも呼ばれ、物質移動（mass transfer）の一形態であるが、いずれにせよ、電極内部やリード線、

あるいは電解液バルクでは、ある2点間の電位差と電流の間には Ohm の法則が成り立つ。これに対し、電極-電解液界面を横切って電流が流れる場合、この電流と2点間の電位差すなわち上で述べた電位差 ${}^M\Delta^S\phi$ （以後、単に $\Delta\phi$ と書く）には、どのような関係があるのだろうか。

電極-電解液界面を横切って電流が流れるには、化学反応をとまなう電荷担体の交代を要する。このような化学反応を一般に、電極反応と呼ぶ。すなわち、電極前面（多くの場合 OHP）にやってきた化学種と電極の間の電子移動（electron transfer）を含む反応である。簡単のため、1電子反応



を考えよう。電極反応は化学反応なので、活性化エネルギー ΔG^{\ddagger} をとまなう。一般的な化学反応の場合、触媒を使うなどして ΔG^{\ddagger} を小さくし、反応速度を高めることができる。電極反応においてもこの点は同じで、電極表面がもつ触媒活性などが反応速度に影響するが、それに加え、電位差 $\Delta\phi$ を制御することでも、活性化エネルギーを変化させることができる。

いま、始状態 ($\text{Ox} + e$) から終状態 (Red) に至るエネルギー曲線を考える (図5)。図5(a) は、電位差 $\Delta\phi$ がないと仮定したときのエネルギー曲線で、このときの始状態と終状態からみた活性化エネルギーはそれぞれ ΔG_f^{\ddagger} および ΔG_b^{\ddagger} である。この状況のもと、電極前面にある酸化体の濃度を c_{Ox} 、頻度因子を A とすれば、順方向 (式(25)の右向き) の反応速度 v_f は、

$$v_f = A c_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_f^{\ddagger}}{RT}\right) = k_f c_{\text{Ox}} \quad (26)$$

となる。 k_f は1次反応とみなした場合の反応速度定数である。これに対し、図5(b) に示すような電位差 $\Delta\phi$ が電極-電解液界面に存在する場合、電極から溶液中の酸化体 Ox への電子移動はその影響を受ける。いま、電位勾配が直線近似でき、エネルギー曲線の山が反応座標の始状態側からみて $\alpha : 1-\alpha$ に分ける位置にあるとする。このとき、始状態からエネルギー曲線の頂上に至るには、 $\alpha F\Delta\phi$ だけ余分の活性化エネルギーが必要になる (図5(c))。

$$\Delta G_f^{\ddagger} = \Delta G_f^{\ddagger} + \alpha F\Delta\phi \quad (27)$$

したがって、このときの反応速度 v_f は、式(26)の ΔG_f^{\ddagger} を ΔG_f^{\ddagger} で置きかえて整理することで

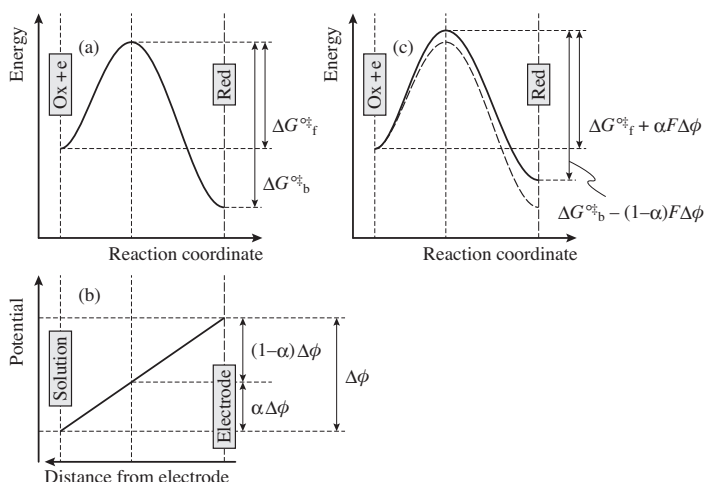


図5 電気二重層部分の電位差 $\Delta\phi$ を (a) 考えない場合と (c) 考えた場合のエネルギー曲線 (b) は考慮したポテンシャル勾配)

$$v_f = A c_{Ox} \exp \frac{-(\Delta G_f^{\ddagger} + \alpha F \Delta \phi)}{RT} = k_f c_{Ox} \exp \frac{-\alpha F \Delta \phi}{RT} \quad (28)$$

となる。反応速度 v_f は単位時間、単位面積あたりの反応する酸化体 Ox の物質質量なので、1 mol あたりの電気量 F を v_f に乗じれば単位面積あたりの還元電流（カソード電流）、すなわちカソード電流密度 i_c に書き換えることができる（添え字の“c”は cathodic の意）。

$$i_c = F v_f = F k_f c_{Ox} \exp \frac{-\alpha F \Delta \phi}{RT} \quad (29)$$

このように、電気化学という学問において、電極反応にともなう電流（ファラデー Faraday 電流ともいう）がその反応速度に相当することは、常に心に留めておかねばならない。

同様の議論から、逆方向（式(25)の左向き）の反応速度 v_b とアノード電流密度 i_a は

$$i_a = F v_b = F k_b c_{Red} \exp \frac{(1-\alpha) F \Delta \phi}{RT} \quad (30)$$

となる。いま、電極表面で反応(25)が平衡している状況を仮定しよう。すなわち、順方向と逆方向の反応速度が等しい（ $v_f = v_b$ ）、いいかえればアノード電流密度とカソード電流密度が等しく（ $i_c = i_a$ ）、界面を横切る正味の電流密度がゼロの状況である。このときの電流密度を i_0 （ $= i_c = i_a$ ）とし、電位差 $\Delta \phi$ を平衡電位差 $\Delta \phi_{eq}$ で表せば、次の関係が得られる。

$$i_0 = F k_f c_{Ox} \exp \frac{-\alpha F \Delta \phi_{eq}}{RT} = F k_b c_{Red} \exp \frac{(1-\alpha) F \Delta \phi_{eq}}{RT} \quad (31)$$

この i_0 は交換電流密度（exchange current density）と呼ばれ、 k_f や k_b の関数であることからわかるように、当該電極反応の速度論的な性質を反映した指標となる。 i_0 は、反応の種類（すなわち酸化還元対 Ox/Red の種類）や温度のみならず、電極材質やその表面状態によっても大きく何桁にもわたって変化する。

さて、電極電解液界面を横切って正味の電流が流れている状況では、当然 $i_c \neq i_a$ となっている。慣習によって、アノード電流を正に、カソード電流を負にとると、正味の電流密度 i は

$$\begin{aligned} i &= i_a - i_c \\ &= F k_b c_{Red} \exp \frac{(1-\alpha) F \Delta \phi}{RT} - F k_f c_{Ox} \exp \frac{-\alpha F \Delta \phi}{RT} \end{aligned} \quad (32)$$

と表現できる。ここで $\Delta \phi$ は非平衡時の電極-電解液界面を横切る電位差である。式(32)は、電極反応の電流が、2点間の電位差（ $\Delta \phi$ ）に対して指数関数的に変化する（すなわち Ohm の法則のような線形とは異なる）ことを端的に表しているが、このままでは使えない。なぜなら、実測できない値である電位差 $\Delta \phi$ を式に含んでいるためである。我々が測定できるのは、電位差 $\Delta \phi$ の変化や違いのみであった。そこで、この $\Delta \phi$ を、平衡電位差 $\Delta \phi_{eq}$ とそこからの変化分 η （ $= \Delta \phi - \Delta \phi_{eq}$ ）に分けて考える。この変化分は過電圧（overpotential）と呼ばれ、参照電極を使うことで測定できる。

$$\eta = \Delta \phi - \Delta \phi_{eq} = E - E_{eq} \quad (33)$$

ここで、 E_{eq} は参照電極を用いて測定した当該酸化還元対 Ox/Red の平衡電極電位である。式

(33)から $\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{eq}} + \eta$ であり、これを式(32)に代入し、さらに式(31)の関係を使えば

$$\begin{aligned}
 i &= Fk_b c_{\text{Red}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F(\Delta\phi_{\text{eq}} + \eta)}{RT}\right) - Fk_f c_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\alpha F(\Delta\phi_{\text{eq}} + \eta)}{RT}\right) \\
 &= \left[Fk_b c_{\text{Red}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi_{\text{eq}}}{RT}\right) \right] \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - \left[Fk_f c_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\alpha F\Delta\phi_{\text{eq}}}{RT}\right) \right] \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right) \\
 &= i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right) \right] \tag{34}
 \end{aligned}$$

を得る。この式(34)は平衡電位からのずれ η に応じて正味の電流密度（すなわち正味の電極反応速度）がどのように変化するかを記述する基本式で、Butler-Volmer 式と呼ばれている。

5.2 Butler-Volmer 式の高過電圧近似と低過電圧近似

前項で導出した Butler-Volmer 式は、アノード電流密度 i_a と、カソード電流密度 i_c を表す二項からなる。 i_a 、 i_c 、ならびにその差にあたる正味の電流密度 $i = i_a - i_c$ を模式的に示したのが図6である。過電圧 η の増大とともに i_a は増大し、 i_c は減少する。 η が正に十分大きい（具体的には $\eta > 0.10 \text{ V}$ ）場合、 i_c の項は無視でき、

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) \tag{35}$$

となる。 $\eta < -0.10 \text{ V}$ の場合は逆に、 i_a の項が無視できる。

$$i \approx -i_0 \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right) \tag{36}$$

これらを、Butler-Volmer 式の高過電圧近似と呼んでいる。実験データを式(35)や式(36)にそって議論する際、プロットしやすいように両辺の対数をとることがある。式(35)の場合、次のようになる。

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)F} \log i_0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)F} \log i \tag{37}$$

式(36)についても、電流密度の絶対値 $|i|$ について同様に考えることができる。図7は η と $\log |i|$ の関係を示したもので、Tafel プロットと呼ばれている。直線部分（ $\eta < -0.10 \text{ V}$ および $\eta > 0.10 \text{ V}$ の部分）を Tafel 領域とよび、この部分の切片や傾きから $\log i_0$ や α 値（ n 電子反応の場合は $n\alpha$ 値）を見積もることができる。なお、現在の電気化学では、Tafel 式（ $\eta = a \pm b \log |i|$; a, b は定数）を Butler-Volmer 式の高過電圧近似式として教えているが、歴史的には Tafel のほうが先人である。Tafel の関係は電極反応にともなって電極-電解液界面を横切って流れる電流と過電圧（電極電位）の関係 — 「分極曲線」や「電流-電位曲線」とも呼ばれる — が指数関数的になる事実と合致している。

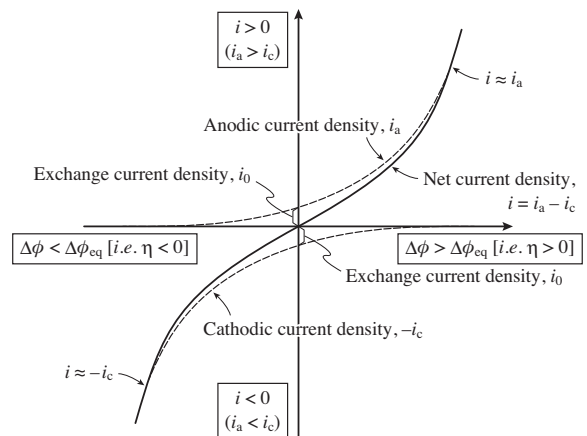


図6 Butler-Volmer 式のアノード電流項 i_a およびカソード電流項 i_c (鎖線) ならびに正味の電流密度 $i = i_a - i_c$ の過電圧 η ($= \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{eq}}$) に対する変化

過電圧が十分小さい ($|\eta| < 10 \text{ mV}$) ときを次に考えてみよう。この場合、Butler-Volmer 式を Taylor 展開して、最初の二項を採用 ($\exp x \approx 1 + x$) することで次式を得る。

$$i \approx i_0 \left[\left(1 + \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} \right) - \left(1 + \frac{-\alpha F\eta}{RT} \right) \right] = \frac{i_0 F \eta}{RT} \quad (38)$$

この式を書き直すと次式を得る。

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{F i_0} \equiv \rho_{M/S} \quad (39)$$

すなわち、平衡電位からのずれが小さい場合、Ohm の法則に似たものが界面に適用できることを示している。比 η/i ($= \rho_{M/S}$) は電極-電解液界面での電荷移動反応 (Faraday 反応ともいう) に対する界面の「抵抗」に相当し、分極抵抗 (polarization resistance) あるいは電荷移動抵抗 (charge transfer resistance) と呼ばれる。 $\rho_{M/S}$ は主として交換電流密度 i_0 に依存することから、一種の「反応抵抗」と見ればよい。すなわち $\rho_{M/S}$ は、ある電流密度 (ある電極反応速度) で電極系を駆動するのにどの程度の過電圧 (駆動力) が必要かの目安となる。

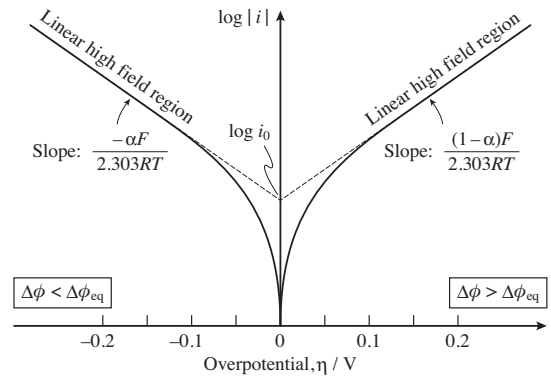


図7 Tafel 形式による電流-電位曲線のプロット ($n=1$) と直線関係を利用した i_0 および α の決定

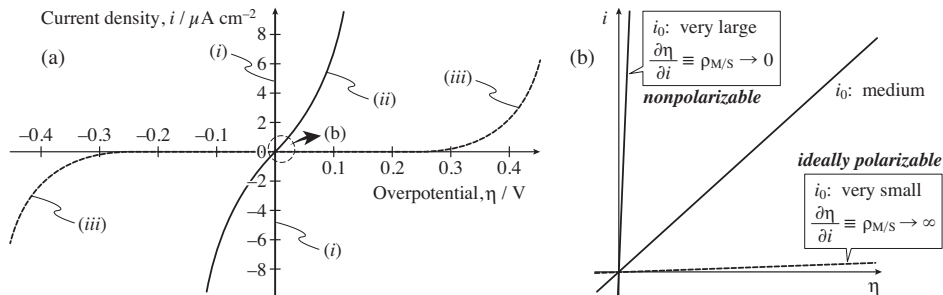


図8 (a) 3つの異なる交換電流密度 ((i) $i_0 = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, (ii) $i_0 = 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, (iii) $i_0 = 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$) に対する Butler-Volmer 形式の分極曲線 ($n=1$, $\alpha=0.5$) と (b) その低過電圧領域の拡大図 (注: (i) の曲線は縦軸とほぼ重なっている)

交換電流密度 i_0 によって、 η 対 i の曲線 (分極曲線) がどのように影響を受けるか見てみよう。 i_0 が非常に大きくなれば $\rho_{M/S}$ はゼロに近づき、分極曲線の平衡電位付近の勾配は無限大に近づく。したがって界面を横切る電位差 $\Delta\phi$ は実質的に平衡時の電位差 $\Delta\phi_{eq}$ とかわらない。このような界面を非分極性 (non-polarizable) の界面と呼ぶ。他の極端な場合、すなわち i_0 が限りなく小さい場合、 $\rho_{M/S}$ は無限大になる。このときは、非常に小さな電流が界面を横切って流ただけで電位差 $\Delta\phi$ は $\Delta\phi_{eq}$ から大きくずれる。見方を変えれば η を少々大きくしても、電気化学反応はほとんど起こらない。このような界面を分極性 (polarizable) の界面と表現する。 $\rho_{M/S}$ や i_0 は、電荷移動反応速度の潜在的な大きさや分極性の指標でもある。図8は i_0 の大小による分極曲線の形状の違いを模式的に示したものである。参照電極に使うような電極系は、界面が非分極性でなくてはならない。電位差 $\Delta\phi$ が一定で安定していることが望まれるためである。また、電池などのエネルギー貯蔵デバイスに用いる電極系も、分極性が小さいことが理想である。 $\rho_{M/S}$ が大きければその分、充放電時にエネルギーをロスするためである。

5.3 電解液中の物質移動と電極反応

電極反応は2つの相、すなわち電極と電解液の界面での不均一反応であり、反応が継続的に進むには、界面と溶液沖合いの間で物質(反応物や生成物)が移動する必要がある。たとえば、亜鉛の電析 ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$) では、 Zn^{2+} イオンが溶液バルクから界面へ供給されなければ進行しない。また、反応 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ のように生成物も溶存化学種の場合、 Fe^{3+} イオンの供給だけではなく、生成した Fe^{2+} イオンが沖合いへと連続して取り去られ続ける必要がある。もし、生成した Fe^{2+} イオンが界面にとどまり続けられれば、ついには溶解度をこえ界面近傍に鉄(II)塩が析出するだろう。したがって、溶液中の物質移動(イオン移動)は、電極反応過程とともに電気化学反応において重要な役割をもつ。

電解液中のイオン移動様式には拡散(diffusion)、対流(convection)、電気泳動(electrophoretic migration)の3つがあるが、電極近傍には対流の効果はおよばず、この部分の電解液は基本的に淀んでいる(stagnant)。この淀んだ領域はNernstの拡散層(diffusion layer)と呼ばれ、その厚さは溶液の攪拌の程度や粘性などに依存するが、水溶液の場合 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ cmにはなる(電気二重層と混同しないように)。また、電解液の多くでは、酸や塩濃度を高くして電気伝導度を高めており*4、電気泳動の寄与も小さい。したがって、拡散層内の物質移動はその名の通り拡散が支配している。

いま、簡単のため、金属イオン M^{n+} が還元されて金属 M が析出するカソード反応 ($\text{M}^{n+} + n\text{e} \rightarrow \text{M}$) を考えよう。前項までで述べた電極反応論では、電極表面への M^{n+} の供給は十分であると仮定していた。しかし実際には、過電圧 η が大きく負になって電極反応速度が増大すれば、反応物質 M^{n+} の供給には遅れが生じ、電極前面の M^{n+} 濃度 $c_{x=0}$ は沖合いの濃度 c° に比べて低下する。このとき、厚さ δ の拡散層内の M^{n+} 濃度は、図9に示すように一般に直線的に変化し、なめらかに溶液バルク — 対流が起こっている部分(対流層) — の濃度に近づく。直線近似した濃度勾配を用い、拡散流束に関してよく知られたFickの法則をあてはめれば、電析によるカソード電流密度 i_c は

$$\frac{i_c}{nF} = J_D = \frac{D(c^\circ - c_{x=0})}{\delta} \quad (40)$$

と表現される (D は M^{n+} イオンの拡散係数)。ここで、拡散流束 J_D とは単位時間に単位断面積を通過する物質質量 (mol) なので、これを電流密度に換算するには nF を乗ずればよい。式(40)から明らかなように、最大の濃度勾配は $c_{x=0} = 0$ のときに生じ、このとき拡散流束すなわち電流密度は最大となる。この電流密度を拡散限界電流密度 $i_{c,L}$ と呼び、これは η を(負に)大きくしていった際、現実の電解で流れるカソード電流密度の上限である。

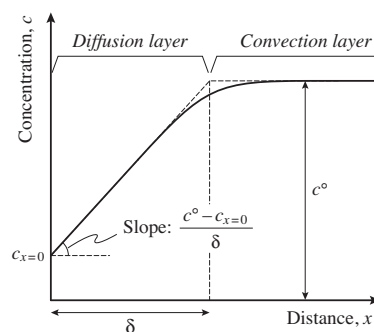


図9 電極反応によって化学種(バルク濃度 c°)が消費される場合の電極近傍における当該化学種の濃度分布と拡散層(厚さ δ)の定義

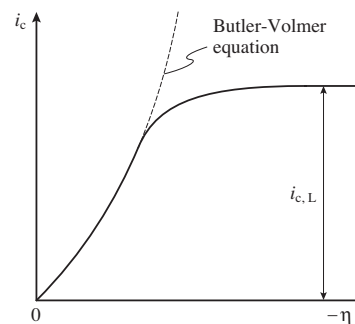


図10 過電圧が負に大きくなりカソード電流が拡散限界電流に至る様子

$$i_{c,L} = \frac{nFDc^{\circ}}{\delta} \quad (41)$$

図10のカソード分極曲線は η が（負に）大きくなれば $c_{x=0}$ が減少し、やがて電流密度が $i_{c,L}$ で頭打ちになることを考慮した分極曲線（カソード方向）である。

アノード電流密度 i_a とその限界電流密度 $i_{a,L}$ についても全く同じ議論ができる。導出の詳細は成書にゆずるが、反応(16)についての物質移動を考慮した分極曲線は

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{a,L}} \right) \exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \left(1 - \left| \frac{i}{i_{c,L}} \right| \right) \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \quad (42)$$

で表現される。

*4 電極-電解液界面での反応に関係せず、電解液の電気伝導度を高めるために添加される酸やアルカリ、あるいは塩を支持電解質（supporting electrolyte）と呼ぶ。

6. 電気化学測定法 — 三電極法とポテンショスタット

外部回路との電流のやりとりをともなう電気化学セルでは、アノードおよびカソードとしてそれぞれ働く最低でも2本の電極が必要である。電流が回路を一巡することで、アノード反応とカソード反応が対になって起こり、どちらか一方が単独で起こることはない。しかし、単一の電極-電解液界面の過電圧 η ($M\Delta^S\phi$ や E の変化量) の関数として電極反応論が構築されているように、電気化学反応を調べる場合、どちらか一方の電極に注目して電極電位 E と電流 I (または電流密度 i) の関係を考察することが多い。このとき、注目している電極を作用電極 (working electrode; WE) と呼び、もう片方の電極を対極 (counter electrode; CE) と呼ぶ。

また、定義に則って作用電極の電極電位を測定するには参照電極 (reference electrode; RE) が必要となる。これら3種類の電極 (WE、CE、RE) を用いる電気化学測定を三電極法という。

図11は希塩酸を電解したときのカソードを調べるためのセルである。このセルでは WE (カソードとして用いようとしている) が外部電源 (直流電源) を通じて CE に接続されている。外部電源によって WE と CE の間に電圧を印加すれば、WE の電極電位は下がり、CE の電極電位は上がり、目的の電極反応の平衡電位に対して適切な過電圧 (駆動力) が加われば電極反応が起こる。重要なことは、WE 表面でカソード反応が起こった際には、それに見合ったなにがしかのアノード反応が必ず CE で起こっていることである。このとき、CE の電極電位はこのなにがしかの反応の平衡電位に対し、適切な過電圧が加わった電位になっている。このように、WE、CE、外部電源からなる右側の回路は、電解を行って電流を流すための回路

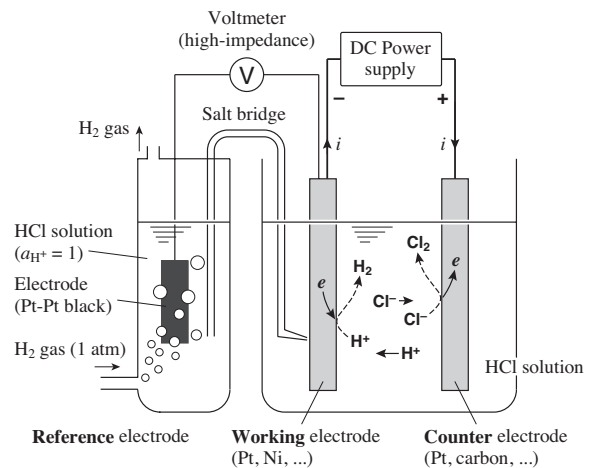


図11 参照電極（ここでは標準水素電極）、作用電極、対極からなる三電極法による電解システム

である。電源を操作することにより電圧を調節し、電解電流（すなわち電極反応速度）を制御できる。一方、WEは電位差計を介して非分極性電極であるRE（ここでは標準水素電極）に接続されている。REを浸漬した電解液

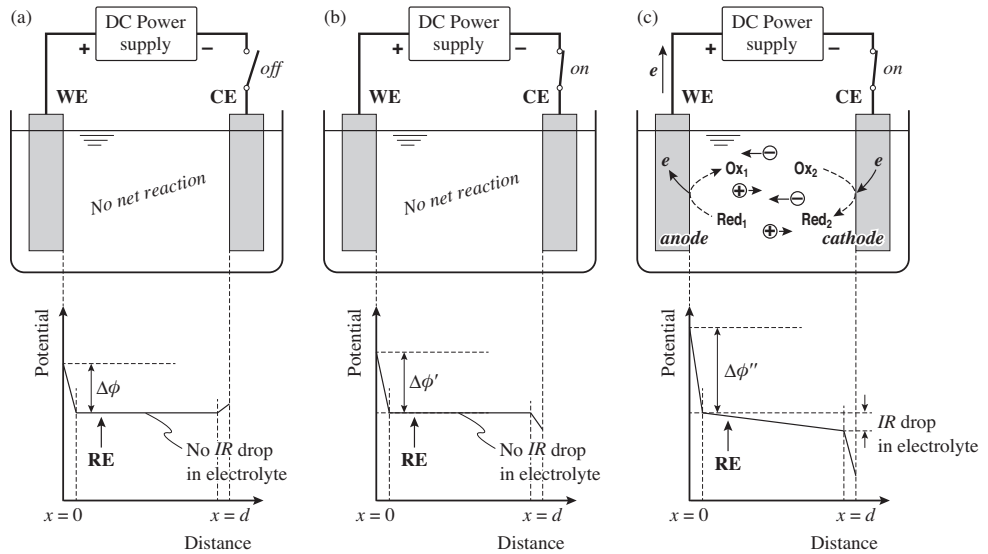


図12 (a) 電源 off の場合、(b) 電源 on で反応が起こっていない場合、および (c) 電源 on で所与の反応が起こっている場合の電解装置の2本の電極間の電位分布

と WE を浸漬した電解液は、液絡で接続する。液間電位差を小さくするため、飽和 KCl を含む寒天塩橋が液絡にはよく使われる。WE、RE、電位差計、液絡からなる回路は WE の電極電位 E を、事実上電流を流さずに測定するための回路である。

図12は電解セルの2本の電極（WE と CE）の間の電位分布を模式的に描いたものである。ここでは WE をアノードにしようとしている。電源が off（開回路）の場合、電極-電解液界面はそれぞれの電極物質や電解液組成に応じたなごしかの電位差 $\Delta\phi$ になっている（図12 (a)）。これを開回路電位（あるいは自然電位、浸漬電位、静止電位）という。図では電気二重層部分が誇張されているが、この厚さはほんの 1 nm 程度である。電源を on にして電圧をかけても、電圧が不足する場合は反応が起こらない（図12(b)、脚注*3参照）。電解反応が起こる状況では期待する反応の平衡電位に対し、両極で過電圧がかからねばならない。また、電解が起これば、溶液バルク部分にはイオンの電気泳動による電流 I と、電解液の抵抗 R に基づく Ohm 降下 (IR 降下) が生じる（図12(c)）。したがって、参照電極を含む回路の電位差計（図11）の読みには、電解中の WE の電位差 $\Delta\phi''$ と RE の電位差 $\Delta\phi_{ref}$ に加え、WE と塩橋の先端（図で RE と書いた矢印の位置）の間の Ohm 降下を含んでしまう。これを小さくするため、電解液の電気伝導度を高くしたり*4、図11のように塩橋の先端をとがらせて（これを ^{ルギン}Luggin 毛管とよぶ）電流分布や物質移動を妨げない程度に WE に近づける工夫をする。

実際の電解ではポテンシostat（potentiostat）と呼ばれる装置がよく使われる。この装置では WE と RE の間の電圧（すなわち WE の電極電位）が所望の設定値になるよう、電源電圧（WE と CE の間の電圧）が自動的に調節される。設定する電極電位が一定の場合、これを定電位電解（potentiostatic electrolysis）と呼ぶ。また、関数発生器を使ってある波形で電位を掃引し、そのときの電流を記録することもある。設定した電極電位のもと、WE で反応が起これば、それに見合った電流の反応が対極で起こるよう、対極の電極電位が自動的に動くのである。このとき、対極の電位はいわばあなたまかせになっており、もし対極の電極電位も知りたければ、対極用に参照電極をもう 1 本用意すればよい。

7. 電気分解および電池の端子間電圧

前章まで、電気分解（全反応の ΔG が正）や電池（全反応の ΔG が負）における電気化学反応の熱力学や反応速度を論じてきた。では、我々が電気分解を実際に行うとき、アノードとカソード、もう少し正確に書けばアノードとカソードにそれぞれつながっているリード線の先端の間に印加しなければならない電圧（端子間電圧 V_t ）はどのようになるだろうか。また、我々が電池を使うとき、そこから実際に取り出すことのできる端子間電圧 V_t はどのように表現されるだろうか。最後にそれを整理しよう。

7.1 電気分解における端子間電圧

電気分解（電解）を行うとき、平衡論的には式(24)に示した理論分解電圧 $V_r = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq} = \Delta G/nF$ をこえて電圧をかけないと電極反応は起こらない。ちょうど V_r の端子間電圧だけでは電解は進まない。すなわち、ある正の電流 I （もしくは正の電流密度 i ）で電解をするには、 V_r に加えてアノードおよびカソードにおける駆動力が必要であり、これを過電圧と呼んだ。以下では、カソード反応に必要な過電圧を η_c (< 0)、アノード反応に必要な過電圧 η_A (> 0) としよう。また、電解電流 I が実際に流れた場合、溶液内には電解液の抵抗に基づく Ohm 降下が生じる（図12）。電極内部やリード線部分にも、電流が流れればそれぞれがもつ抵抗成分に由来する Ohm 降下が現れる。多くの場合、電極やリード線は金属なので、その導電性はよく、Ohm 降下は電解液に比べれば小さいが、ゼロではない。さらに、電解の種類によっては、アノード側の電解液とカソード側の電解液が混ざり合わないよう、イオン交換膜や濾布のようなイオン導電性をもつ隔膜（セパレータ）を使って電解セルを仕切ることがある。この場合には、隔膜部分の抵抗に起因する Ohm 降下も考慮せねばならない。まとめると、電気分解において必要な端子間電圧 V_t は一般には次のようになる。

$$V_t = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq} + \eta_A + |\eta_c| + IR_{\text{電解液}} + IR_{\text{各電極}} + IR_{\text{リード線}} + IR_{\text{隔膜}} \quad (43)$$

式(39)で定義したように、過電圧と電流密度の比 η/i は分極抵抗 $\rho_{M/S}$ と呼ばれ、この分極抵抗 $\rho_{M/S}$ は $\Omega \text{ m}^2$ の次元をもつ。ここでは議論を簡単にするため、 Ω の次元をもつように分極抵抗を $|\eta|/I$ ($\equiv R_{M/S}$) と定義しなおそう。すなわち、アノードとカソードの分極抵抗をそれぞれ $(R_{M/S})_A = \eta_A/I$ および $(R_{M/S})_C = |\eta_c|/I$ とする。これを用いれば、式(43)は

$$V_t = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq} + I(R_{M/S})_A + I(R_{M/S})_C + IR_{\text{電解液}} + IR_{\text{各電極}} + IR_{\text{リード線}} + IR_{\text{隔膜}} \quad (44)$$

と書き換えられ、実際の電解プロセスには V_r に加えて電極-電解液界面、電解液、電極、リード線、隔膜に「抵抗成分」が存在し、それらによる電位降下分を加えた端子間電圧をリード線の両端に印加せねば反応が進まないことがわかる。このうち、電極-電解液界面の「抵抗成分」にあたる $(R_{M/S})_A$ および $(R_{M/S})_C$ は、Butler-Volmer 式に代表される非線形に分極曲線に由来する抵抗である。したがって $(R_{M/S})_A$ や $(R_{M/S})_C$ は一定値ではなく、そのときどきの過電圧（すなわち電解電流値）に依存して変化する抵抗成分である。一方、電解液、電極、リード線、隔膜の抵抗成分は電流値に依存しない。

電解プロセスに必要な電力は IV_t で表される。電解電流 I （すなわち電解反応をつかって反

応物が生産される速度)を一定に保ちつつ、プロセスに必要な電力を削減するには V_t を小さくする方策を考えねばならない。式(43)や式(44)の各項のうち、 $(E_A)_{eq} - (E_C)_{eq}$ は熱力学的に要請された値であり、これを小さくすることはできない*⁵。 $(R_{M/S})_A$ や $(R_{M/S})_C$ は、Butler-Volmer式に基づく分極特性が電流 I ではなく電流密度 $i (= I/A)$ に対して定式化されていることを思い出せば、電流密度を小さくする、すなわち電極面積 A 大きくすることで低減できる。いいかえれば、同じ電流 I でも電流密度を下げてやれば、電極反応に必要な過電圧 (の絶対値) は小さくなる。また、目的の電極反応に対して触媒活性の高い (交換電流密度 i_0 の大きな) 電極を選ぶことでも $\rho_{M/S}$ (したがって $R_{M/S}$) を小さくできる。たとえば、カソードで水素発生をさせたい場合、黒鉛電極よりも白金電極のほうがよいだろう。 $IR_{\text{電解液}}$ を小さくするために支持電解質*⁴を入れることはよくある。また、単に電極間の距離を狭めることでも $IR_{\text{電解液}}$ は小さくなる。 $IR_{\text{各電極}}$ 、 $IR_{\text{リード線}}$ 、 $IR_{\text{隔膜}}$ の低減にはそれぞれの形状や材質の検討が欠かせない。電極やリード線には、可能な限りより抵抗率の小さな材質を用いるのがよいだろう。ただ、電極の材質は電極反応そのものや電極がもつ触媒活性にもかかわるので注意を要する。リード線は太くし、電源までの距離は短くするのがよい。隔膜は、機械的強度や電解液の混合が問題にならない程度に薄くすべきである。

*⁵ Nernst 式からわかるように、反応の進行にともなってアノードやカソードでの生成物 (すなわち、アノードでの酸化体や、カソードでの還元体) の活量が増えれば $(E_A)_{eq} - (E_C)_{eq}$ は逆に大きくなる。 $(E_A)_{eq} - (E_C)_{eq}$ をある範囲に保つには、生成物を系から連続的に取り去るなどの工夫も要する。

7.2 電池における端子間電圧

電気分解の端子間電圧 V_t は、全反応の $\Delta G (> 0)$ をまかなうための理論分解電圧 V_r と、各所での「抵抗成分」に由来する電位降下分の和で与えられた。電池の場合、高校の化学で学んだように、そこから取り出せる端子間電圧は、熱力学的な起電力 $emf = (E_C)_{eq} - (E_A)_{eq} = -\Delta G/nF$ から電池の「内部抵抗」に起因する電圧降下を差し引いた値になる。電気分解における議論から容易に類推できるように、電池の端子間電圧は

$$V_t = (E_C)_{eq} - (E_A)_{eq} - \eta_A - |\eta_C| - IR_{\text{電解液}} - IR_{\text{各電極}} - IR_{\text{リード線}} - IR_{\text{隔膜}} \quad (45)$$

となる。分極抵抗 $R_{M/S}$ の概念をもち込めば、

$$V_t = (E_C)_{eq} - (E_A)_{eq} - I(R_{M/S})_A - I(R_{M/S})_C - IR_{\text{電解液}} - IR_{\text{各電極}} - IR_{\text{リード線}} - IR_{\text{隔膜}} \quad (46)$$

となり、いわゆる電池の「内部抵抗」は分極抵抗と各所の抵抗成分の和に相当することがわかる。ただし、前節での議論と同様、分極抵抗は過電圧に依存する非線形の抵抗である。これらの抵抗成分を小さくして、ある起電力 emf の電池から電流 I のもとでできるだけ大きな端子間電圧 V_t を引き出す方策は、電気分解のときと同じように考えてやればよい*⁶。

*⁶ Nernst 式からわかるように、反応の進行によってアノードやカソードでの生成物 (すなわち、

アノードでの酸化体や、カソードでの還元体)の活量が増えれば $(E_C)_{\text{eq}} - (E_A)_{\text{eq}}$ は小さくなってしまふ。現行のリチウムイオン電池のように、アノードでの生成物 (Li^+ イオン) がそのままカソードでの反応物になる場合には、原理的に $(E_C)_{\text{eq}} - (E_A)_{\text{eq}}$ は一定となる。リチウムイオン電池はその意味でよく工夫されている。

以上