

# エンジニアのための 電気化学

理学博士 林 茂雄 著

コロナ社



## ま え が き

本書は、化学・物理・エレクトロニクスの基礎から説き起こして、電気化学の考え方と方法論をひとつおき説明したものである。そして、基礎にとどまらず、リチウムイオン電池・燃料電池・太陽電池まで解説している。想定する読者と読み方はつぎのとおりである。まず、すでに異分野で実務に携わっているが新たに電気化学の世界を知りたいと思っている技術者のみなさん。章末の演習問題を活用すれば独習用専門書として位置づけができる。つぎに、理工系学部の共通教育を終えて電気化学を新たに学びたい理工系学生のみなさん。教科書・参考書として利用できる。また、技術者として一線を退いた後、青少年のために電池や電気分解を指導しているみなさん。指導の根拠づけ、あるいはアイデア探しのタネ本として活用することができる。

近年、電気化学がルネッサンスを迎えている。環境にやさしく、国際経済の影響を受けにくいエネルギー源として先に述べたエネルギーデバイスの研究が活発になっている。また日本発の技術である光半導体の応用も広がっている。そして、さまざまなバックグラウンドをもった技術者・研究者が研究や開発の担い手になっている。このような状況にかんがみ、本書では、電気化学の基礎から最先端までをできるかぎりスムーズにつなぐことを企図した。

したがって、本書がカバーする範囲はかなり広い。理論的側面では、熱力学的な基礎論や電磁気学の他に簡単な固体電子論・半導体工学も含んでいる。それらをすでに知っている読者はいくつかの節を読み飛ばしても差支えない。また、公式を天下り式に提示することは極力避けたので、ある程度の数学が含まれているが、ラプラス変換については演習問題が用意してある。実は、数学的な箇所を読み飛ばしても特に困ることはない。数学的アプローチを補完するものとして、筆者が考案した簡単なコンピュータアルゴリズムが用意してあるからで

ある。数学が理解できなくても電気化学における電圧・電流の時間変化の特徴を納得することができる。このアプローチは、プログラミングが好きな読者の興味を引くであろう。さらに、半導体の特性を学んだ人であれば、電気化学における電圧対電流特性との類似性に親近感を覚えることであろう。

本書で扱う化学についていえば、無機化学と有機化学の予備知識はほとんど必要としない。酸化と還元の意味がわかっているだけで特には困ることはない。異分野の技術者向きであるといったゆえんである。その代わりに、化学反応論の素養があると読みやすい。

本書のもう一つの特徴は、気軽にできる電気化学実験を強調したことである。電気化学の実験が子供一人であっても自宅でできることは、筆者が体験を通して証明できる（ただし保護者との間で摩擦が生じかねないことは否定できないが）。科学クラブのテーマになりうる素材もいくつか見つかることと思う。

本書で取り上げなかったことを述べておくべきであろう。有機電気化学反応についてはまったく触れていない。また分光光学手法あるいは表面顕微鏡による電極表面のキャラクタリゼーションも取り上げていない。これらのトピックスは本書の目的とするところとは相補的な関係にあると思う。

本書が、一味違う教科書・専門書として、電気化学を探究するみなさんのお役に立てれば望外の喜びである。

最後に、筆者との議論に何度となく加わっていただいた、電気通信大学燃料電池イノベーションセンターの Gabor A. Samjeske 博士にお礼を申し上げます。

2012年5月

筆者記す

# 目 次

## 1. 電気化学入門

1.1 電気化学小史	1
1.1.1 動電気と静電気	1
1.1.2 科学としての電気化学	4
1.2 電圧と電流	6
1.2.1 強さと大きさ	6
1.2.2 大電流と小電流：その実際的意味	7
1.3 充電と放電	8
1.3.1 2次電池	8
1.3.2 コンデンサ	8
1.3.3 燃料電池と太陽電池	9
1.3.4 エネルギー密度とパワー密度	9
1.4 電気化学の産業応用	10
1.4.1 電気分解の実用化	10
1.4.2 電池の実用化	10
1.4.3 2次電池の実用化	11
1.4.4 電気化学コンデンサ（スーパーキャパシタ）の実用化	11
1.4.5 燃料電池の実用化	11
1.4.6 光エネルギーの取込み	11
1.5 電気化学の原理	12
1.5.1 電気化学の舞台に登場するのは	12
1.5.2 電極上の素反応を考えると	14
章末問題	16

## 2. 自分でできる電気化学

2.1 ボルタ電池	18
2.2 マンガン乾電池	19
2.2.1 マンガン乾電池の構造	19
2.2.2 アルカリ乾電池はどう違うか	21
2.2.3 マンガン乾電池を簡略化すると	22
2.2.4 自分でできる実験：乾電池の素材でつくるボルタ電池	23
2.2.5 自分でできる実験：電気分解	24
章末問題	24

## 3. 電気化学系の構成要素

3.1 電気化学系の基本的構成要素	26
3.2 電極 1：属性	27
3.2.1 カソード・アノード	27
3.2.2 陽極・陰極	28
3.2.3 酸化電流と還元電流	28
3.2.4 電流-電位曲線	29
3.2.5 ファラデー電流と非ファラデー電流	31
3.3 電極 2：材料	31
3.3.1 導体電極	31
3.3.2 半導体および半導体電極	32
3.4 電解質溶液	36
3.4.1 電極と電極をつなぐ電解質	37
3.4.2 電子移動を支援する支持電解質	38
3.4.3 支持電解質溶液の種類	39
3.4.4 境界面があれば電位差ができる	39

3.4.5 液間電位差	41
章末問題	44

## 4. 自由電子の移動と電気化学系

4.1 金属の電子論	46
4.1.1 金属および吸着のポテンシャルモデル	46
4.1.2 金属内電子のバンド構造	48
4.1.3 金属の電導性	51
4.2 電位差	51
4.2.1 金属の電位とフェルミ準位	51
4.2.2 接触電位差	51
4.2.3 ボルタ電位差	53
4.3 金属のバンドモデルと電気化学	55
4.3.1 電気分解	55
4.3.2 電池	57
4.4 電極を微視的に考える	58
4.4.1 電極反応と触媒反応	58
4.4.2 電極表面における電子移動	61
4.4.3 電極の電離	62
章末問題	63

## 5. 電気回路としての電気化学系

5.1 等価回路	65
5.1.1 等価回路の構成要素	65
5.1.2 複素数で考える	69
5.1.3 回路網解析	70
5.1.4 オペアンプ	70

5.2 電気化学セルの等価回路	73
5.2.1 ランドルズの等価回路	73
5.2.2 コール・コールプロット	74
5.3 電気2重層	74
5.3.1 ヘルムホルツモデル	75
5.3.2 グーイ・チャップマンモデル	76
5.3.3 グーイ・チャップマン・シュテルンモデル	80
5.3.4 電気2重層コンデンサ	81
5.4 電気回路の視点で見る電気化学系	81
5.4.1 静電容量による位相のずれ	81
5.4.2 電解液の抵抗	82
5.4.3 電池が自己放電をしないのはなぜか	84
章末問題	85

## 6. 電気化学の測定手法および実験手法

6.1 能動的セルとしての特性	88
6.1.1 電池の $I-E$ 関係	88
6.1.2 電池のパワー密度とエネルギー密度	89
6.1.3 2次電池の充放電特性	90
6.1.4 電池出力の過渡応答	90
6.1.5 平衡電圧と開放電圧	91
6.2 受動的セルの構成要素としての電極	92
6.2.1 作用電極・基準電極・補助電極	92
6.2.2 電極の配置	93
6.3 代表的な基準電極	94
6.3.1 標準水素電極	94
6.3.2 銀・塩化銀電極	94
6.3.3 飽和カロメル電極	95
6.4 さまざまな作用電極	95

6.4.1	白金電極・白金黒付き白金電極	95
6.4.2	グラファイト電極	95
6.4.3	滴下水銀電極	95
6.4.4	ガラス電極	97
6.4.5	イオン選択性電極	97
6.4.6	光半導体電極	97
6.4.7	回転ディスク電極	99
6.4.8	回転リングディスク電極	100
6.5	電気化学系の制御	100
6.5.1	電位または電流の電子的制御	100
6.5.2	一定に保ちながら観測する	101
6.5.3	電圧または電流の時間変化を観測する	102
6.5.4	電気化学インピーダンス	103
章 末 問 題		104

## 7. 電気化学：熱力学的平衡としての側面

7.1	自発的变化から得られる電気的工作と起電力	106
7.1.1	電気化学系の準静的変化	106
7.1.2	半電池	108
7.2	準静的変化と起電力	109
7.2.1	1対の半電池	109
7.2.2	定量的解析	110
7.2.3	標準起電力	111
7.2.4	二つの半電池で得られる起電力	112
7.2.5	活量と活量係数	113
7.3	熱力学量	114
7.3.1	化学平衡と平衡定数	114
7.3.2	熱力学的変数	115
7.4	標準電極電位	116

7.4.1 形 式 電 位	118
7.4.2 標準還元電位・標準酸化電位	118
章 末 問 題	120

## 8. 電極上での速度過程

8.1 電極界面における反応速度と電流	122
8.1.1 平衡電位から電位がずれると	122
8.1.2 電子移動速度と電流	124
8.1.3 標準電位と標準速度定数	126
8.1.4 交 換 電 流	127
8.1.5 バトラー・フォルマーの式	129
8.1.6 限 界 電 流	130
8.1.7 ターフェルの式	131
8.2 交流変調における $i$ - $E$ 関係	132
8.2.1 交流電位の重畳	132
8.2.2 電荷移動インピーダンス	133
8.2.3 Warburg インピーダンス	133
章 末 問 題	135

## 9. 電気化学：移動現象としての側面

9.1 移動現象としての基本方程式	137
9.1.1 電極とバルクの間	137
9.1.2 1次元空間での基本方程式	138
9.1.3 3次元空間での基本方程式	142
9.1.4 電気化学方程式の実験的制御	143
9.2 拡散とイオンドリフト	143

9.2.1	拡散とイオンドリフトはファラデー電流にどう効くか —イオンの補給 .....	143
9.2.2	支持電解質の働き .....	145
9.3	セルオートマトンによる電極反応のモデル化 .....	146
9.3.1	セルオートマトンとは .....	146
9.3.2	電極反応のセルオートマトン .....	147
9.3.3	端面における反応確率 .....	148
9.3.4	可変な拡散係数 .....	150
9.4	拡散律速の例：ステップ電圧の印加 .....	150
9.4.1	定性的振舞い .....	150
9.4.2	定量的解析 .....	151
9.4.3	繰り返して印加すると .....	153
9.5	流れの活用1：回転ディスク電極 .....	155
9.5.1	対流拡散問題 .....	155
9.5.2	レビチの式 .....	156
9.5.3	コウテキ・レビチの式 .....	158
9.6	流れの活用2：回転リングディスク電極 .....	159
9.6.1	測定装置 .....	159
9.6.2	測定モード .....	161
	章末問題 .....	162

## 10. サイクリックボルタンメトリー

10.1	サイクリックボルタンメトリーの一般的特徴 .....	165
10.2	非ファラデー過程 .....	166
10.3	セルオートマトンによるファラデー過程のシミュレーション .....	167
10.3.1	可逆反応系 .....	167
10.3.2	非可逆反応系 .....	168
10.3.3	その他のパラメータ依存性 .....	169

10.4	偏微分方程式に基づいたファラデー過程のシミュレーション： 可逆反応系	170
10.4.1	拡散問題の解	170
10.4.2	電流の式	171
10.4.3	数値解	173
10.4.4	サイクリックボルタモグラム	175
10.5	偏微分方程式に基づいたファラデー過程のシミュレーション： 非可逆反応系	177
10.6	実際のサイクリックボルタモグラム	180
	章末問題	182

## 11. リチウムイオン2次電池とスーパーキャパシタ

11.1	リチウムイオン電池	184
11.1.1	カーボン材料	185
11.1.2	Liを含む金属酸化物材料	186
11.1.3	支持電解質	186
11.1.4	バッテリーマネジメントシステム	187
11.2	スーパーキャパシタ	187
11.2.1	静電容量	189
11.2.2	支持電解質	190
11.2.3	レドックス型キャパシタ	190
11.2.4	性能	190
11.3	電荷貯蔵用デバイスの相互比較	191
	章末問題	193

## 12. 燃料電池

12.1	燃料電池とは	194
------	--------	-----

12.1.1	燃料電池の基本構成	194
12.1.2	燃料電池の種類	196
12.1.3	表面反応モデル	197
12.1.4	燃料電池の効率	198
12.2	リン酸型燃料電池 (PAFC)	199
12.3	固体高分子型燃料電池 (PEFC)	200
12.3.1	固体高分子型燃料電池の構造	200
12.3.2	イオン伝導体	201
12.3.3	電 極	203
12.3.4	燃 料	206
12.3.5	モデル系の電気化学計測	207
章 末 問 題		209

### 13. 太陽電池および光半導体

13.1	Si 太陽電池	211
13.1.1	Si 太陽電池の性能	211
13.1.2	Si 太陽電池の製法	213
13.1.3	Si 太陽電池における光電効果	213
13.1.4	Si 太陽電池の弱点	215
13.2	光 半 導 体	215
13.2.1	pn 接合を利用しない光エネルギー変換	215
13.2.2	pn 接合を利用しない光半導体太陽電池	217
13.2.3	TiO <sub>2</sub>	218
章 末 問 題		221

引用・参考文献	222
章末問題解答	224
索 引	251

# 1

# 電気化学入門

過去から現在まで、電気化学を通観してみよう。他の自然科学と同様に、古くからかわりのあつた電気化学への認識が、近代になって科学として確立したことが認識できる。それに続くのが、本書で展開する内容の予告編である。広い視野で電気化学をとらえようという著者の姿勢がおわかりいただけるのではないだろうか。

## 1.1 電気化学小史

### 1.1.1 動電気と静電気

〔1〕 静電気 電気の概念が明確になったのは、後で述べるように18世紀以降である。それ以前は、静電気としてわれわれの前に姿を現していた。おそらく最初の出会いは、異種の絶縁体をこするとたがいにくっつくという現象、つまり摩擦電気であろう。異種物質としては、琥珀<sup>†</sup>と毛皮の組合せが、紀元前600年ごろターレス（Thales）により文献に記されている。たぶん摩擦電気自体は不可思議な現象として世界のあちこちで知られていたことであろう。

異種物質の組合せは、経験的に帯電列としてまとめられている（図1.1）。ただし、表面状態によっては順番が入れ替わる。

正電気と負電気に分離することが摩擦電気の正体であるという解釈は、古代中国で生まれた陰陽道<sup>おんみょうどう</sup>とも共通する。それによると宇宙の森羅万象すべてが陽の気と陰の気の相互作用で理解できる。現在でも陽極・陰極という表現の中

<sup>†</sup> electron（電子）は琥珀を表すギリシャ語 *elektron* に由来する。

## 2 1. 電気化学入門

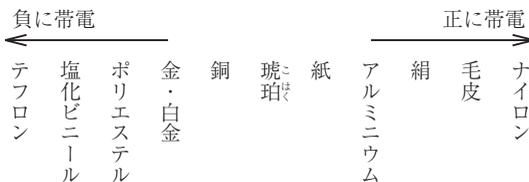


図 1.1 帯電列

に陰陽道の<sup>なごり</sup>名残を見ることができる。ただし、電気そのものは陽・陰ではなく、正・負で区別する。

陰陽道の思想は静電気の本質をかなりよくとらえていて、例えば陽があるから陰があるとする。実際、ある物体が正に帯電すれば、そばにあるもう一つの物体は負に帯電する。この現象は分極と呼ばれ、摩擦電気にかぎらず静電気一般に当てはまる。

摩擦電気がなぜ生ずるかは謎である。一説では後に述べる仕事関数の差に起因するとするが、絶縁体に当てはめるには無理がある。そもそも電荷は物質内部ではなく表面に存在するのであろう。摩擦電気を運ぶ実体として参考になるものとしてつぎの二つを挙げよう。

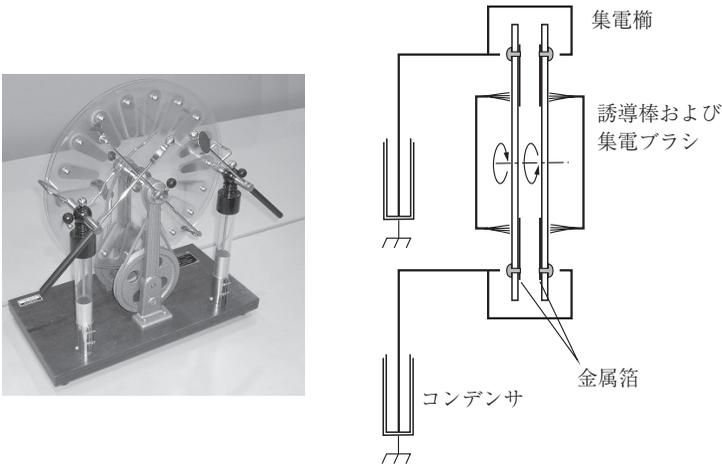
- (1) エレクトロスプレー 質量分析で用いられるエレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) では、分子にプロトン  $H^+$  が付着したり脱離したりしたイオンの  $m/e$  比を測定する。
- (2) チャージアップ 電子ビームを使う真空実験では、有機物が炭化してチャージアップ (帯電) するというトラブルが起きやすい。グラファイト類似炭素化合物の非占有軌道 (LUMO) に電子が入って陰イオンが生成するのであろう。

これらの例では、電荷の実体は比較的大きな分子のイオンである。摩擦電気もおそらくは表面に存在する分子がイオン化して生じるのであろう。そしてイオン化の駆動力は摩擦発光<sup>21)</sup>†と共通するのではなかろうか。つまり摩擦によって物質表面が破壊され、マイクロな断裂が生じる。電荷が分離することによって

† 肩付数字は、巻末の引用・参考文献番号を表す。

マイクロな電場が生じて分子をイオン化する。一説では、雷は氷の微粒子と空気の摩擦で生ずるという。

実験室で静電気を起こすには起電気を用いる。よく使われるのが図 1.2 のウィムズハースト (Wimshurst) 型起電機である。この起電気は摩擦電気ではなく、たがいに逆回転する 2 枚の絶縁体上<sup>はく</sup>の金属箔に生じた誘導電荷を集電し、コンデンサに蓄積して高電圧を得ている。放電の向きはランダムに決まる。



(a) 外 観 (b) 仕 組 み

集電筒につながった電極の間で放電が起こる

図 1.2 ウィムズハースト型起電機

[2] ガルバーニの動物電気 ガルバーニ (Luigi Galvani, 1737-1798) は塩水の中に二つの異種金属を浸すと、金属に接触した蛙<sup>かえる</sup>の足がぴくっと動くことを発見した (1780)。彼は「動物電気というものが動物の体内に宿っていて、金属で神経と筋肉をつなぐとそれが流れる」と考えた。「電気が流れた」と考えた理由は、それに先だって、静電気 (摩擦電気) を蛙の足に伝えるとぴくっと動くことをすでに発見していたからである。

## 4 1. 電気化学入門

〔3〕 ボルタの電堆<sup>でんたい</sup> ボルタ (Alessandro Volta, 1745–1827) は、ガルバーニの動物電気説に納得せず、異種金属の間になんらかの作用が働いて電気が起こると考えた。そして、それを証明するために、食塩水（または希硫酸）に浸した布または厚紙を銅（または銀）と亜鉛で挟んだ単位構造をつくり、それを数十単位も積み上げた（1800）。これをボルタの電堆（Voltaic pile）といい、その後の電気化学や電磁気学の発展に大きな役割を果たした。ガルバーニの仕組みもボルタの電堆もつぎのように図式化することができる。

### 金属 1 | 電解質溶液 | 金属 2

電解質溶液の中では、溶けているイオンが溶媒の中を動きまわって電気を導く。導体の中では、電子が走るのとおおいに様相が異なる。

〔4〕 動電気も静電気も本質は同じ ボルタの電堆につながった導線をショートさせると、静電気の放電の場合と同様に火花が飛ぶことがわかった（William H. Wollaston, 1801, Vasily V. Petrov, 1802）。この実験は、異なった現象を統一するものであり、電子の存在に一步近づいたといえる。簡単な実験であるが、科学史上重要な意味をもつ。

### 1.1.2 科学としての電気化学

ボルタは、電堆で得られる電圧が二つの金属がもつ電圧（電氣的圧力）の差に由来すると考えた。この考えはのちに金属の仕事関数として根拠づけがなされた（物理モデル）。一方、19世紀の初め、デービー（Humphry Davy）は起電力が電極上の化学反応に由来することを見抜いた（化学モデル）。実際、陰極は次第に腐食する。実用的な電池はすべて化学反応に由来するが、非実用的な電池の仕組み、特に食塩水中の陽極の働きが物理モデルと化学モデルのどちらで説明できるかは微妙な問題である。

ニコルソン（William Nicholson）とカーライル（Anthony Carlisle）、次いでリッター（Johann W. Ritter）は水の電気分解を行った。リッターは電気メッキも発見した。

1806年、デービーは溶融したアルカリ金属水酸化物を電気分解して金属 Na と K を取り出すことに成功した。アルカリ土類金属の単体も得た。こうして電気化学が発展していった。

〔1〕 ファラデーによる電気分解の定量化 1832年、ファラデー (Michael Faraday, 1791–1867) は電気分解について二つの法則を発見した。

第1法則：電極における化学変化の大きさは通じた電気量に比例する。

第2法則：化学変化で得られる物質の量は当量<sup>†</sup> (モル/価数のこと) に比例する。

これが基になってファラデー (Faraday) という電気量の単位が生まれた。化学では、原子または分子を1個ずつ数えるのではなく、アボガドロ数 (Avogadro number,  $N_A$ ) 個の集まりで考える。これを物質量といい、モル (mol) を単位として記述する。同様に、素電荷 (電子の電荷の絶対値, elementary charge)  $q$  が  $N_A$  個集まったもので電気量を考え、ファラデーを単位として記述する。そして、1モルの素電荷のことをファラデー定数といい、本書では  $\mathcal{F}$  という記号で表す。つまり

$$\mathcal{F} = qN_A = 96\,500\text{ C} \quad (1.1)$$

**注意 1**：ファラデーの法則を現代風に言い直すと、「 $n\mathcal{F}$  の電気量に対応して  $n$  当量 (1価のイオンであれば  $n$  モル) の物質量が変化する」である。

**注意 2**：電流の単位 A (アンペア) = C/s である。

**注意 3**：ファラデーの法則は、「電流が液体中を流れれば電気分解が起こる」「電圧をかければ電気分解が起こる」という誤解を招きがちである。

〔2〕 水溶液中のイオン コールラウシュ (Friedrich Kohlrausch, 1840–1910) は、イオン水溶液中における電気伝導を研究し、希薄溶液ではイオンが独立に電荷を運ぶことを発見した。

〔3〕 ネルンストによる電池起電力の定式化 1888年、ネルンスト (Walther Nernst, 1864–1941) は、各電極の起電力が熱力学的に導出できることを示した。

<sup>†</sup> 当量 (equivalent) は便利な概念であるが、いまでは使われていない。

## 6 1. 電気化学入門

〔4〕 電子の発見 1874年, 電気化学での知見に基づいてストーン (George J. Stoney) は, 電荷の最小単位となる物質として電子 (electron) の存在を提案した。19世紀後半, 真空中での放電実験がさまざまな研究者によって行われ, 陰極線の存在が明らかになるとともに, 1896年, トムソン (J.J. Thomson) らによってそれが粒子であることが判明し, 電子の存在が実証された。1909年, ミリカン (Robert A. Millikan) は電子が運ぶ電気量を測定した。

〔5〕 ポーラログラフイーの発明 かつて電気化学的分析法として一世を風靡<sup>ふうび</sup>したのがポーラログラフイー (polarography) である。この測定手法を発明したヘイロスキー (Jaroslav Heyrovský, 1890–1967) は電気化学の父とも呼ばれる。ポーラログラフイーとは滴下水銀電極を用いた線形掃引法<sup>†</sup>である。蛇口から落ちる水滴のように, 数秒間隔で水銀は毛細管から出て試料溶液の底に落下し, その間に水銀が電極としての役割を果たす。つねに新鮮な電極面が得られるのが利点である。電極上の化学反応に由来する  $i$ - $E$  波形を還元波あるいは酸化波のように波で呼ぶ習慣が生まれたが, これはいまでも受け継がれている。

## 1.2 電圧と電流

電気化学の基本は電気であるから, 当然のことながら電圧と電流が重要な役割を果たす。これを正しく理解することが電気化学の理解にとってきわめて重要である。

### 1.2.1 強さと大きさ

熱力学によれば, 仕事は示強性の量と示量性の量との積で表される。簡単にいえばこの積は, 強さと大きさの積である。力と変位, 圧力と体積変化, これらが例である。そして電圧が示強性, 電流が示量性である。

---

<sup>†</sup> 電位  $E(t)$  を時間  $t$  について一様な速度で変化させながら電流  $i(t)$  を計測する方式のこと。

# 索引

<b>【あ】</b>	
アーベル積分方程式	173
アインシュタイン・ストークスの式	40
アインシュタインの関係式	42
アクセプタ	55
アノード	27
アボガドロ数	5
アルカリ乾電池	21
アルミ電解コンデンサ	192
アレニウスの法則	125
<b>【い】</b>	
イオン選択性電極	97
イオンドリフト効果	139
移行係数	125
一般化ネルンストの式	128
移動度	41
陰 極	28
インターカレーション	186
インダクタ	66
インダクタンス	66
<b>【う】</b>	
ウィムズハースト型起電機	3
<b>【え】</b>	
泳動効果	139
エネルギー密度	9, 89
エレクトロスプレーイオン化法	2
塩 橋	43
塩水溶液の伝導度	84

<b>【お】</b>	
オーミック接触	35
オペアンプ	66, 70
<b>【か】</b>	
カーライル	4
回転ディスク電極	99
回転リングディスク電極	99
開放電圧	85
界面電位差	39
化学吸着	59
化学ポテンシャル	110
可逆水素電極	94
拡散係数	40
拡散律速	167
ガスナー	10
仮想接地	71
仮想短絡	71
カソード	27
活性化エネルギー	125
活性化支配電流	159
活 量	114
活量係数	110
過電圧	30
ガラス電極	97
ガルバーニ	3
ガルバノスタット	101
ガルバノメトリー	101
還元体	28
<b>【き】</b>	
基準電極	92
気体拡散層	200
起電力	107

逆電場	34
極限伝導度	41
キルヒホッフの法則	70
銀・塩化銀電極	94
禁制帯	33
<b>【く】</b>	
ゲーイ	76
ゲーイ・チャップマン・シュテルンモデル	80
ゲーイ・チャップマンモデル	76
空乏層	34
グラファイト電極	95
グリーンケミストリー	7
クロノアンペロメトリー	102
クロノポテンシオメトリー	102
クロノメトリー	102
<b>【け】</b>	
形式電位	118
ゲート	72
限界電流	130
<b>【こ】</b>	
交換電流	127
コウテキ・レビチの式	159
コウテキ・レビチプロット	159
コージェネレーション	196
コール・コールプロット	74
コールラウシュ	5
——の法則	84
誤差関数	153
コッレルの方程式	153

コンデンサ	66	セルオートマトン	146	電気泳動法	42
<b>【さ】</b>		線形掃引ボルタンメトリー	165	電気化学インピーダンス	103
サイクリックボルタモ グラム	168	前置係数	125	電気化学インピーダンス 分光法	103
サイクリックボルタン メトリー	103, 165	<b>【そ】</b>		電気化学的表面積	208
作用電極	92	ソース	72	電極	12, 27
酸化体	28	ゾンマーフェルトモデル	47	電気2重層	13, 74
参照電極	92	<b>【た】</b>		電気2重層型キャパシタ	187
酸性電解水	121	ターフェルの式	131	電気2重層コンデンサ	81
酸素還元反応	195	ターフェルプロット	131	電子	6
残余電流	96	ターレス	1	電子負荷	72
<b>【し】</b>		対極	92	電子ボルト	50
色素増感太陽電池	36, 218	帯電	2	電場	13
仕事関数	49	太陽電池	211	電流遮断法	91
自己放電	84	——の等価回路	68	<b>【と】</b>	
支持電解質	36, 145	第2電極	92	等価回路	65
湿式太陽電池	218	ダニエル電池	43, 112	導体電極	31
集電効率	162	炭素微粉末	20, 187, 204	導電率	82
充電サイクル	8	短絡電流	85	動粘度	156
出力密度	9	<b>【ち, つ】</b>		動物電気	3
受動素子	65	チャージアップ	2	当量	5
シュレーディンガーの波動 方程式	46	チャージキャリア	11	ドナー	55
純水	83	チャップマン	76	トムソン	6
ショットキー接触	35	超酸	201	トリフルオロメタンスル ホン酸	201
真空の誘電率	13	ツェナー	62	ドレイン	72
<b>【す】</b>		<b>【て】</b>		<b>【な】</b>	
スーパーキャパシタ	9, 187	抵抗 (素子)	66	ナイキストプロット	74
ストーニ	6	抵抗 (物理量)	66	内部電場	34
<b>【せ】</b>		ディスク電流	161	<b>【に】</b>	
正極	28	ディスクボルタモグラム	162	ニコルソン	4
正孔	32	定電流源	67	<b>【ね】</b>	
静電ポテンシャル	13	デービー	4	ネルンスト	5
静電容量	66	滴水水銀電極	95	——の式	111
接合電圧	34	デバイ・ヒュッケルの理論	37	燃料電池の効率	198
接触電位	52	電圧比較器	71	<b>【の】</b>	
接触電位差	52	電位窓	27	能動素子	66
接地	66	電解液	12		
		電界効果型トランジスタ	66		

**【は】**

バイアス電圧 34  
 薄膜と電極の集合体 200  
 白金電極 95  
 バッテリーマネジメントシステム 187  
 バトラー・フォルマーの式 129  
 バルク 14, 137  
 バルク領域 14  
 パワー密度 9, 89  
 半電池 67, 108  
 反転入力端子 70  
 半導体ガスセンサ 33  
 反応律速 167

**【ひ】**

光触媒 220  
 光増感反応 220  
 非占有軌道 2  
 比伝導度 82  
 被毒 205  
 非反転入力端子 70  
 非ファラデー電流 31  
 非プロトン性溶媒 39  
 微分静電容量 76  
 比誘電率 13  
 標準還元電位 119  
 標準起電力 111  
 標準酸化電位 119  
 標準水素電極 94  
 標準速度定数 126  
 標準電極電位 116  
 表面電荷密度 13  
 ヒンシェルウッド機構 196

**【ふ】**

ファラデー (人名) 5  
 ——の法則 5  
 ファラデー (単位) 5  
 ファラデー定数 5  
 ファラデー電流 31

フェイザー記法 69  
 フェルミ準位 13, 48  
 フェルミ・ディラック統計 48  
 負極 28  
 不均一反応速度則 124  
 複素インピーダンス 66  
 物理吸着 60  
 フラックス 139  
 フラックスバランス 140  
 プランク定数 46  
 プロトン性溶媒 39  
 分極 9, 13  
 分極曲線 29

**【へ】**

平衡定数 115  
 平衡電位 13, 29  
 ヘイロスキー 6  
 ヘルムホルツ 75  
 ヘルムホルツモデル 75

**【ほ】**

ポアソン方程式 40  
 放電サイクル 8  
 飽和カロメル電極 95  
 ポーラログラフィー 6  
 補助電極 92  
 ポテンシオスタット 101  
 ポテンシオメトリー 101  
 ポリマー電解質 201  
 ボルタ 4  
 ——の電堆 4  
 ボルタ電位差 53  
 ボルタ電池 18  
 ボルツマン定数 40  
 ボルツマン分布 48  
 本多・藤嶋効果 97

**【ま】**

マンガン乾電池 19

**【み】**

ミリカン 6

**【む】**

無機固体電解質 203

**【め】**

面電荷密度 12

**【も】**

モル 5  
 モル伝導度 41

**【や】**

屋井先蔵 10

**【ゆ】**

輸送限界電流 157  
 輸率 42

**【よ】**

陽極 28

**【ら】**

ラニーニッケル触媒 59  
 ラプラス逆変換 152  
 ラプラス変換 152  
 ランダウ 62  
 ランダウ・ツェナー機構 62  
 ランドルズの等価回路 73, 103

**【り】**

理想的電圧源 67  
 理想的電流源 67  
 リチウムイオン 2 次電池 184  
 リッター 4  
 リニアスイープボルタンメトリー 103  
 リング電流 161  
 リングボルタモグラム 162

	<b>【る】</b>		<b>【れ】</b>	レナード・ジョーンズ	61
ル克蘭シェ電池	55	レイノルズ数	99	レビチの式	157
		レドックス型キャパシタ	187		
◇					
	<b>【A】</b>	Grotthuss 機構	202	<b>【P】</b>	
AE	92	<b>【H】</b>		p 型	33
	<b>【B】</b>	HHV	198	PAFC	199
BET 理論	60	<b>【I】</b>		PEFC	200
BMS	187	i 型	33	pn 接合	34
BZ 反応	146	i-E 曲線	29	PVDF	201
	<b>【C】</b>	<b>【K】</b>		<b>【R】</b>	
CE	92	KPFM	52	RDE	99
CV	103, 165	<b>【L】</b>		RE	92
	<b>【D】</b>	LHV	198	RHE	94
D	72	LSV	103	RRDE	100
	<b>【E】</b>	LUMO	2	<b>【S】</b>	
ECSA	208	<b>【M】</b>		S	72
EIS	103	MEA	200	SCE	95
EMF	107	MOSFET	66, 72	SHE	94
ESI 法	2	<b>【N】</b>		Si 太陽電池	213
	<b>【F】</b>	n 型	33	SOFC	196
fcc 構造	60	Nafion 膜	202	SPM	52
FET	66	NHE	94	<b>【W】</b>	
	<b>【G】</b>	<b>【O】</b>		Warburg インピーダンス	74, 134
G	72	ORR	195	WE	92
GDL	200				

— 著者略歴 —

1971年 東京大学理学部化学科卒業  
1976年 東京大学大学院博士課程修了(化学専攻)  
理学博士  
1976年  
～79年 米国テキサス州立大学, コロンビア大学博士研究員  
1990年 電気通信大学助教授  
1996年 電気通信大学教授  
2010年 電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター兼務  
現在に至る

エンジニアのための電気化学

Electrochemistry for Engineers

© Shigeo Hayashi 2012

2012年7月13日 初版第1刷発行

★

検印省略

著者 <sup>はやし</sup>林 <sup>しげ</sup>茂 <sup>お</sup>雄  
発行者 株式会社 コロナ社  
代表者 牛来真也  
印刷所 三美印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06625-8 (金) (製本:愛千製本所)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします