

目 次

1. 電子化学の概念	1
1・1 電子化学と電気化学	1
1・2 電気化学の成立と発展の歴史	1
1・3 電気化学の分野	2
1・4 電子化学の定義	4
1・5 表面の電子状態	4
1・6 局所密度汎関数法	4
1・7 ジェリウム模型	6
1・8 金属表面の電子状態	7
1・9 表面構造とその変化	8
1・9・1 完全表面における変化	8
1・9・2 不完全表面に存在する表面欠陥	10
参 考 文 献	15
2. 化学ポテンシャルと電気化学ポテンシャル	17
2・1 化学ポテンシャル(chemical potential)	17
2・2 電気化学ポテンシャル(electrochemical potential)	18
2・3 真空無限遠基準の相の電位	21
2・4 活量と活量係数	22
2・5 イオンの平均活量と平均活量係数	24
2・6 Debye-Hückel 理論	25
参 考 文 献	27
3. 相と相との接触	28
3・1 電 極 系	28
3・2 金属と金属の接触	29
3・3 金属と金属イオン溶液との接触	30

3・3・1	可溶性金属/水溶液系	30
3・3・2	不溶性金属/水溶液系	31
3・4	金属と固体難溶性塩と水溶液の接触	32
3・5	金属と気体と水溶液の接触	33
3・6	水溶液と水溶液の接触	34
3・6・1	混り合う界面を持つ接触	34
3・6・2	混り合わない界面を持つ接触	36
3・7	金属/水溶液界面における電気二重層	37
	参 考 文 献	41
4.	電池の起電力	43
4・1	電極系同士の接触	43
4・2	ガルバニ電池の起電力	44
4・3	電極電位に関する国際規約	46
4・3・1	電極電位の表示法	46
4・3・2	IUPACによる電極電位の定義	47
4・3・3	電池反応の書き方	47
4・4	照 合 電 極	48
	参 考 文 献	50
5.	電解質溶液の電気伝導	51
5・1	電 解 質 溶 液	51
5・2	比 導 電 率	51
5・3	イオンの移動度	52
5・4	当 量 導 電 率	53
5・5	コールラウシユの平方根則	54
5・6	イオン独立移動の法則	55
5・7	輸 率	56
	参 考 文 献	57

6. 金属および半導体中の電子のエネルギー	58
6.1 金属中の電子のエネルギー	58
6.2 ショットキー効果	60
6.3 フェルミ準位と状態密度	61
6.4 半導体中の電子のエネルギー	62
6.4.1 真性半導体	62
6.4.2 不純物半導体	64
6.4.3 表面準位	64
6.5 水溶液中の電子のエネルギー	65
6.6 半導体/redox 系界面での電荷移行速度	67
6.7 アノードおよびカソード分極下における電子移行	70
6.7.1 金属電極における電子移行	70
6.7.2 半導体電極における電子移行	71
6.8 半導体電極の光電気化学反応	74
6.9 フラットバンド電位	76
6.10 電気化学光電池	77
6.10.1 光電解電池	78
6.10.2 再生光電池	78
6.11 半導体電極の光腐食	78
6.11.1 光腐食の機構	78
6.11.2 光腐食の抑制	80
6.12 半導体化学センサー	81
6.12.1 イオン選択性電極	81
6.12.2 Pd-MOSFET 水素センサー	82
6.12.3 ISFET	83
6.12.4 酸化物半導体 pH センサー	86
参 考 文 献	88
7. 電極反応の熱力学	89
7.1 平衡電位と Nernst の式	89
7.2 電位-pH 図 (potential-pH diagram)	91
7.2.1 電位-pH 図作成の基礎	92

7・2・2	H ₂ O の電位-pH 図	94
7・2・3	鉄の電位-pH 図	94
7・3	電位-pH図の腐食工学への応用	96
7・3・1	腐食反応の駆動力	96
7・3・2	腐食状態図	98
7・3・3	平衡論から見た防食法	99
7・4	錯イオンを含む水溶液中における平衡	100
7・4・1	錯形成反応(complex formation reaction)の平衡電位	100
7・4・2	錯形成反応を含む場合の電位-pH 図	102
	参 考 文 献	102
8.	電極反応の速度論	104
8・1	単一電極反応の反応速度	104
8・1・1	Butler-Volmer の式	104
8・1・2	Tafel の式	108
8・1・3	分極抵抗	109
8・2	複合電極反応系(腐食反応系)の反応速度	109
8・2・1	活性化支配の腐食	109
8・2・2	拡散支配の腐食	114
8・3	分 極 図	118
8・3・1	溶液の電導度が十分に大きい場合の分極図	119
8・3・2	溶液抵抗によるオーム降下がある場合の分極図	119
8・3・3	分極図の分類	119
8・3・4	分極図の応用	120
8・4	外部分極曲線と内部分極曲線の関係	122
8・5	腐食の局部電池反応の内容	123
8・5・1	局部電池のアノード部で起こる反応	123
8・5・2	局部電池のカソード部で起こる反応	125
8・6	分極曲線の測定法	127
8・6・1	定電位分極法と定電流分極法	127
8・6・2	ポテンシオスタット	127
8・6・3	定電位分極曲線の測定	129

参 考 文 献	130
9. 不 働 態	132
9・1 不働態化現象とその特性値	132
9・2 不働態皮膜形成反応	134
9・3 不働態皮膜の種類と構造	134
9・4 合金の不働態	136
9・4・1 Fe-Cr 合金のアノード分極曲線	137
9・4・2 Fe-Cr 合金の不働態皮膜の厚さ	137
9・5 カソード反応と不働態	138
9・6 ステンレス鋼	139
9・6・1 ステンレス鋼の歴史	139
9・6・2 ステンレス鋼の種類とその特徴	139
9・6・3 ステンレス鋼の使用環境	141
9・6・4 ステンレス鋼製装置の腐食事故と腐食形態	142
9・7 耐 食 合 金	142
9・7・1 合金元素添加による耐食性改善法	142
9・7・2 実用耐食合金の種類と代表的合金	147
9・8 CDC 地図	147
参 考 文 献	148
10. 局 部 腐 食 (localized corrosion)	149
10・1 孔食 (pitting, pitting corrosion)	149
10・1・1 孔 食 電 位	149
10・1・2 組織と耐孔食性	151
10・1・3 孔 食 の 機 構	151
10・1・4 孔食の防止法	151
10・2 すき間腐食 (crevice corrosion)	152
10・2・1 すき間腐食の機構	152
10・2・2 すき間腐食再不働態化電位	153
10・2・3 すき間の間隔とすき間腐食の程度	154
10・2・4 すき間腐食の防止法	154

10・3	粒界腐食(intergranular corrosion)	155
10・3・1	Cr 欠乏帯と粒界腐食	155
10・3・2	粒界腐食のアノード分極曲線に基づく説明	155
10・3・3	溶接に起因する粒界腐食	156
10・3・4	粒界腐食の防止法	158
10・4	応力腐食割れ(stress-corrosion cracking; SCC)	158
10・4・1	概 要	158
10・4・2	材料の強度と環境	161
10・4・3	SCC 発生の条件	162
10・4・4	活性経路腐食型応力腐食割れ(active-path-corrosion type SCC; APC-SCC)	163
10・4・5	変色皮膜破壊型応力腐食割れ	165
10・4・6	水素脆性型応力腐食割れ(hydrogen-embrittlement type SCC; HE-SCC)	166
10・4・7	APC-SCC と HE-SCC の区別法	167
10・4・8	応力腐食割れ発生臨界電位	168
10・4・9	応力腐食割れ現象への破壊力学の適用	168
10・4・10	応力腐食割れの防止法	170
	参 考 文 献	171
11.	化 学 電 池	173
11・1	化学電池の構造	173
11・2	化学電池の名称	174
11・3	一次電池と二次電池の種類	174
11・4	電池のエネルギー変換効率	176
11・5	電池反応の動力学	177
11・6	電池性能の指標	181
11・7	実用電池に求められる条件	183
11・8	電 池 用 材 料	184
11・9	実用電池の電池反応	185
11・10	高性能二次電池の構成と性能	190
	参 考 文 献	200

12. 燃 料 電 池	201
12・1 燃料電池の構造	201
12・2 燃料電池の電池反応と構成材料	203
12・2・1 アルカリ型燃料電池(alkaline fuel cell; AFC)	203
12・2・2 リン酸型燃料電池(phosphoric acid fuel cell; PAFC)	204
12・2・3 熔融炭酸塩型燃料電池(molten carbonate fuel cell; MCFC)	205
12・2・4 固体酸化物型燃料電池(solid oxide fuel cell; SOFC)	206
12・2・5 固体高分子型燃料電池(polymer electrolyte fuel cell; PEFC)	208
12・2・6 直接型メタノール燃料電池(direct methanol fuel cell; DMFC)	209
12・3 電極反応の場	211
12・3・1 三相界面	211
12・3・2 電極触媒(electrocatalyst)	212
12・4 固体電解質(solid electrolyte)	214
12・4・1 固体酸化物電解質	214
12・4・1 固体高分子電解質	218
参 考 文 献	221
付 録	
付 1 標準電極電位, E°/V (NHE 基準)	223
付 2 基本物理定数	226
付 3 SI 基本単位	226
付 4 SI 接頭語	227
付 5 誘導 SI 単位	227
付 6 特別の名称をもつ SI 誘導単位	228
付 7 非 SI 単位と SI 単位の関係	228
付 8 エネルギーの単位の換算	229
付 9 圧力の単位の換算	229
索 引	230