

- ・ p.21 で塩橋の凄いところの説明がありました、
実験の講義ではほとんど塩橋が使われていなかったと思います。
塩橋の必要性の判断、どのような時に使わないといけないかを
ご教授頂けましたら幸いです。

【回答】

ご質問ありがとうございます。実体的な塩橋は、壊れやすい(ガラス管で作ってあるときは特に割れやすい)ことや、ガラス管の径が大きいと塩橋内部の飽和 KCl 溶液が漏れて、測定系を汚染するのを防ぐのが困難なことに加えて、最近では、市販の基準電極の性能がよいので、スライドで描いたような塩橋そのものはあまり使われなくなってきているかもしれません。塩橋内部に飽和 KCl 溶液を入れることが多いので、塩橋を入れる対象の溶液が、酸やアルカリが濃くない限り、液間電位差をかなり小さくすることができます。そのため、一番よく使われるのは、測定系の電解液と基準電極の電解液の種類や組成が異なるときに、それらの電解液の静電的電位を等しくする場合です。最近ガラス管で作られた塩橋が使われなくなったのは、基準電極として飽和 KCl 溶液に浸漬された Ag/AgCl 電極を使うことが多くなったためだと思います。この飽和 KCl を用いた Ag/AgCl 電極の場合、ある意味で、基準電極の液絡部分が、塩橋の役割を果たしていると理解していただいてもよいと思います。つまり、説明スライドの 19 ページのように、セラミックを詰めたり、ピンホールをあけたりして、イオンが通過できるようにしている液絡部分が、塩橋の片方(測定対象の溶液と接触する方)になっているのです。基準電極の内部の電解液が飽和 Cl のときは、塩橋と同じ種類・組成なので、そこに液絡を作る必要がないので、みかけ、塩橋を使っていないように見えます。基準電極は塩橋も含めて(液絡部分が塩橋の先)作られているとお考えいただいてもよいと思います。知らず知らずに使っているのです。

- ・白金板の場合は電流密度の計算が直接に幾何面積で得られますが。多孔質ニッケル板(Ni foam)にはこの方法でよろしいでしょうか？

【回答】

ご質問ありがとうございます。白金板の場合も電気化学的に有効に機能する表面積は、幾何面積ではなく、酸性電解液中でサイクリックボルタモグラムの書いて、その水素吸着あるいは脱離ピークから酸化電気を算出して、 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を使って、白金の電気化学表面積を算出します(五百蔵ら、Electrochemistry, 77(3), 263(2009)をご参考ください)。白金板の場合は、幾何面積に近い値になりますが、それでも表面の凹凸の影響で、幾何面積の 1.1 倍程度になると思います。本セミナーでは 5-C で、白金のサイクリックボルタモグラムの書いていただいていると思いますが、それを使って求めることができます。

Ni foam は、多孔体ですので、幾何面積と電気化学的有效表面積は大きく異なることがあります。そのときは、白金と同じように、電気量から見積もることがあるそうです。私は Ni foam を扱ったことがないのですが、扱っておられる先生に伺いますと、アルカリ溶液、

例えば、0.5 M KOH 溶液の中で、ニッケルを金属ニッケルに還元した状態にしておかないといけないようですが、その溶液の可逆水素電極基準で、例えば、電位範囲を $-0.15\sim 0.5$ Vの範囲で、走査速度 100 mV/sec でサイクリックボルタンメトリーを行ったときに、電位をアノード走引している際に 0.2~0.4V において酸化電流が観察されます。これは 0 価の金属ニッケルが、+2 価の α -Ni(OH)₂ に酸化される際の酸化電流であるといわれており、この電気量を算出して $514\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値を使って、実際の電気化学有効表面積を見積るようです。(M. Grden ら, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4 (2012) 3012-3021 や S. A. S. Machado ら, *Electrichimk. Acta*, 39 (1994) 1385-1391 などを参照ください)

また、CV のピーク電流から求める方法もあり、P. Zhu らが、*Mater. Chem. Phys.*, 233 (2019) 60-67 で詳しく検討しています。

ただし、多孔体ニッケルの場合も、評価を行う目的によっては、幾何面積で議論したほうが良い場合もあると思います。有効な電気化学表面積を求めたいということであれば、上述のような方法で評価していただければよいと思います。

・今回、お話し頂いた固(電極)-液(電解液)界面の電気二重層についての一連の考え方は、固(電極)-固(ポリマー電解質など)界面についても同様に考えられるでしょうか。例えば、電解質の結晶性などは影響しないのでしょうか

【回答】

電気二重層は、固(電極)-液(電解液)界面だけでなく、たとえ、固体同士(金属同士)であったとしても、異種の相の接触においては、必ず発生しています。金属同士の接触の場合は、あまり電気二重層という呼び方をしないのかもしれませんが、界面に電位差(静電的電位差)が発生するという点では同じです。したがって、ご質問いただいている固(電極)-固(ポリマー電解質など)界面についても、もちろん電気二重層は存在します。電気二重層は、接触界面近傍の電荷密度やそのエネルギー準位が関わってきますので、ご指摘の通り、電解質の結晶性などもそのような物性に影響してきますので、個々のケースで千差万別です。ただ、原理として、電子が移動できる相同士の接触の場合は、電子のエネルギー準位を等しくするように形成されます。また、共通のイオンが移動できる相同士の接触の場合は、そのイオンの電気化学ポテンシャル(すみません、本講義では説明していませんが)を等しくするように形成されます。