

エンジニアのための電気化学

第3日

- 第1日: 電気化学を概観する
- 第2日: 前回のアンケートおよび質疑応答
電気化学系を構成するもの
- 第3日: 電気化学の方法

林 茂雄

内容

第1回:電気化学を見渡す

- 素人目線で見える特徴、水素発生実験

第2回:電気化学を構成するもの

- アンケートから:電極の呼称、Fermi準位、めっき、バイオセンサー、腐食
- キーワード:電気二重層、Butler-Volmerの式、交換電流の決定法
- 電極、支持電解質、電気回路としての側面

第3回:電気化学の方法

- 電気回路としての側面 & アンケートから・・・ISFET, Electrokinetics
- 測定モード & 電気回路
- 3電極セル、RDE
- 速度定数:可逆と不可逆
- 標準電極電位

さまざまな電気二重層 (1) 電極-電解液

Gouy-Chapman-Stern モデル

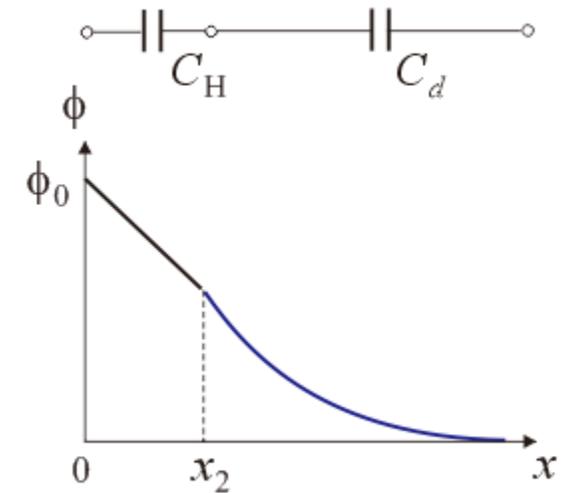
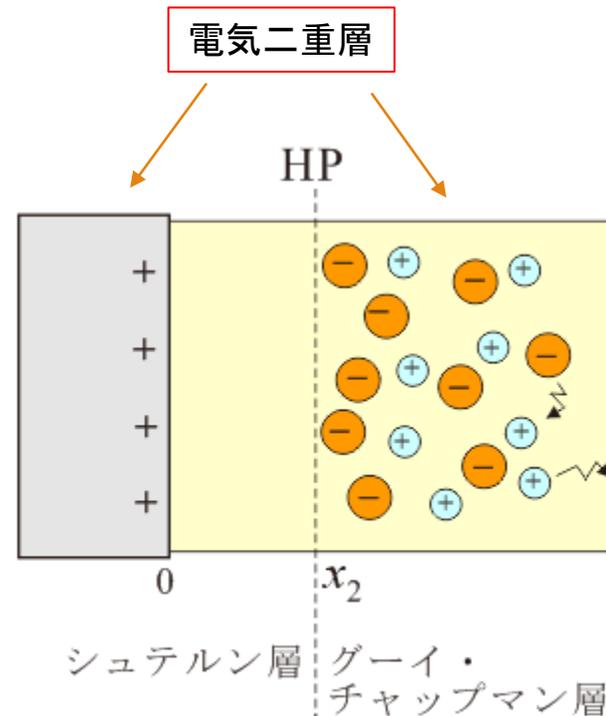
電極面から離れてイオンが分布

- 過剰電荷は表面電荷と大きさは同じ
- 符号は逆
- イオンは温度 T で熱運動
 - 平均できるので1次元問題とできる

$x = x_2$ で物理吸着 (Helmholtz面)

Stern層はHelmholtz型二重層と同等

- 静電ポテンシャル $\phi(x_2)$ が定義できる
- C_H と C_d が求められる



さまざまな電気二重層 (1) 電極-電解液(続き)

x_2 の内側の x_1 で化学吸着がおきれば

- x_1 は IHP (inner Helmholtz surface)
- x_2 は OHP (outer Helmholtz surface)

- 化学吸着に由来する静電容量は多様
 - 電極と同符号でもよい
 - 面上の分布は吸着サイトの分布で決まる
 - 均一とは限らない

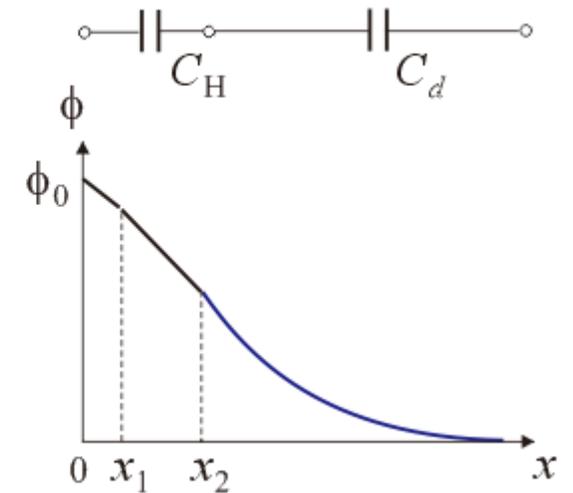
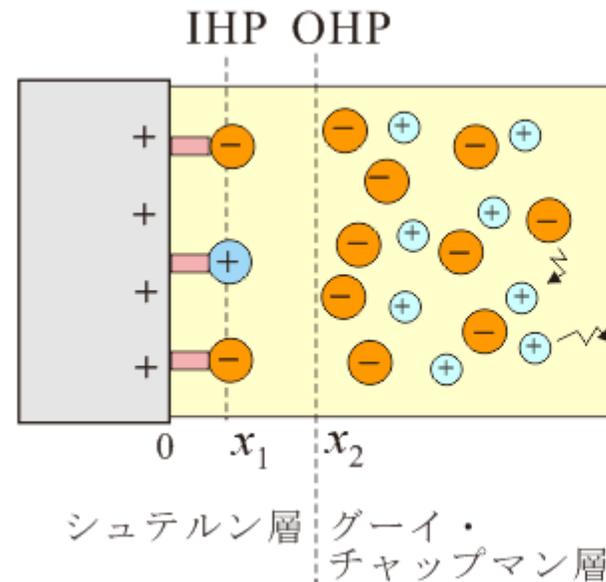
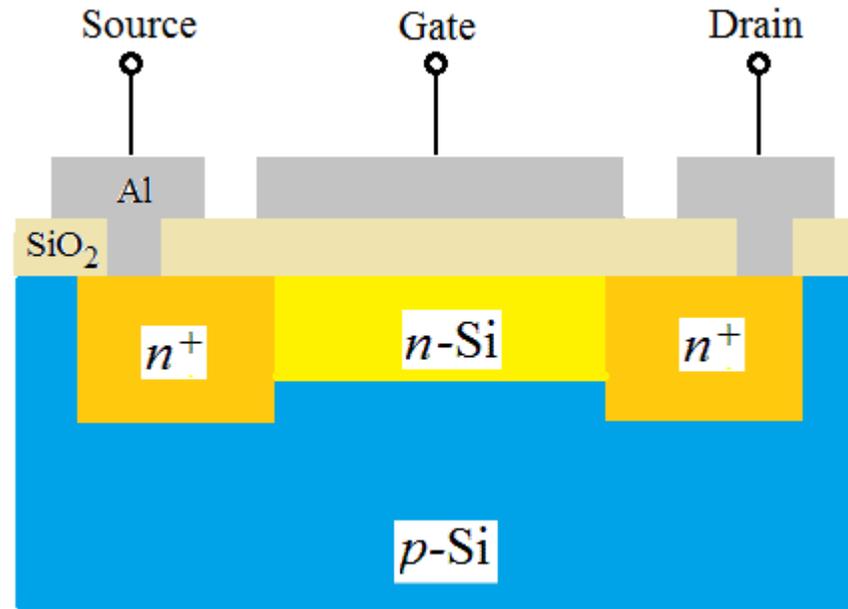


図5.11 改訂版

さまざまな電気二重層 (2) MOSFET

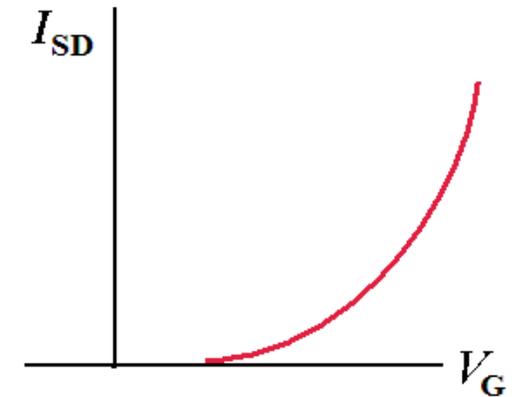
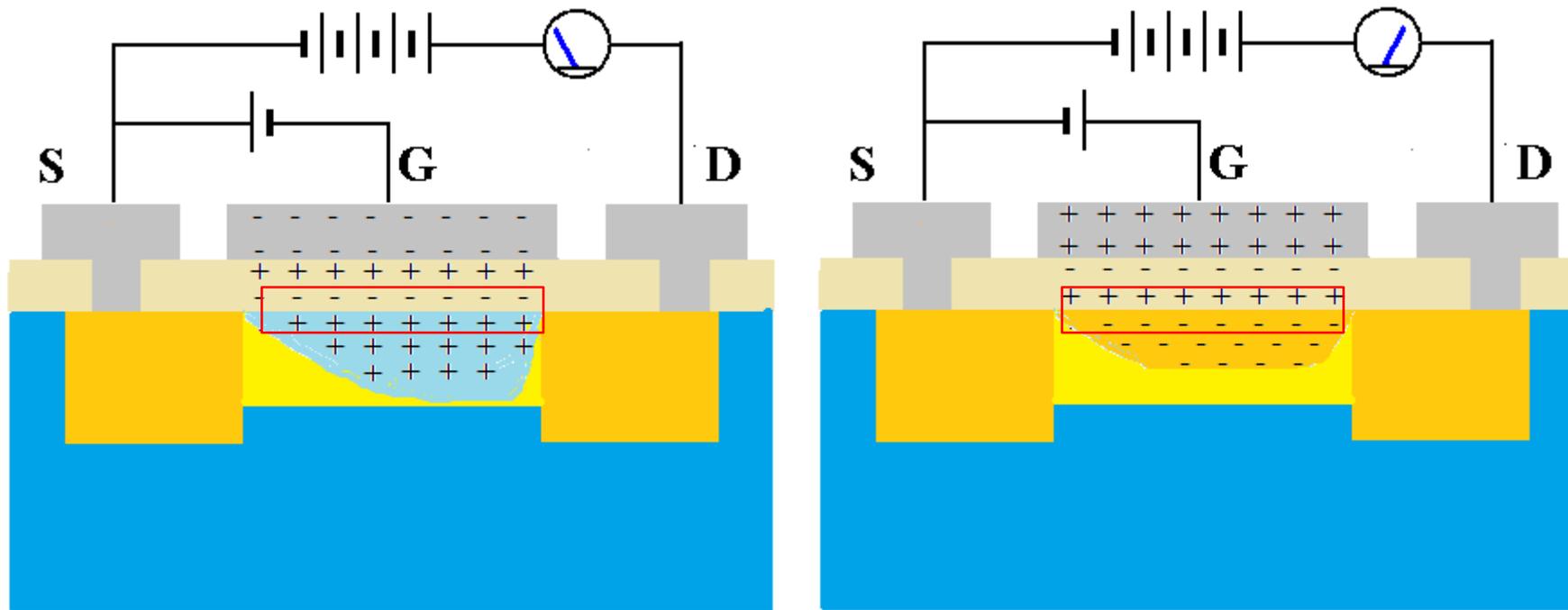
N-channel MOS-type FET

- M: metal, O: oxide, S: semiconductor



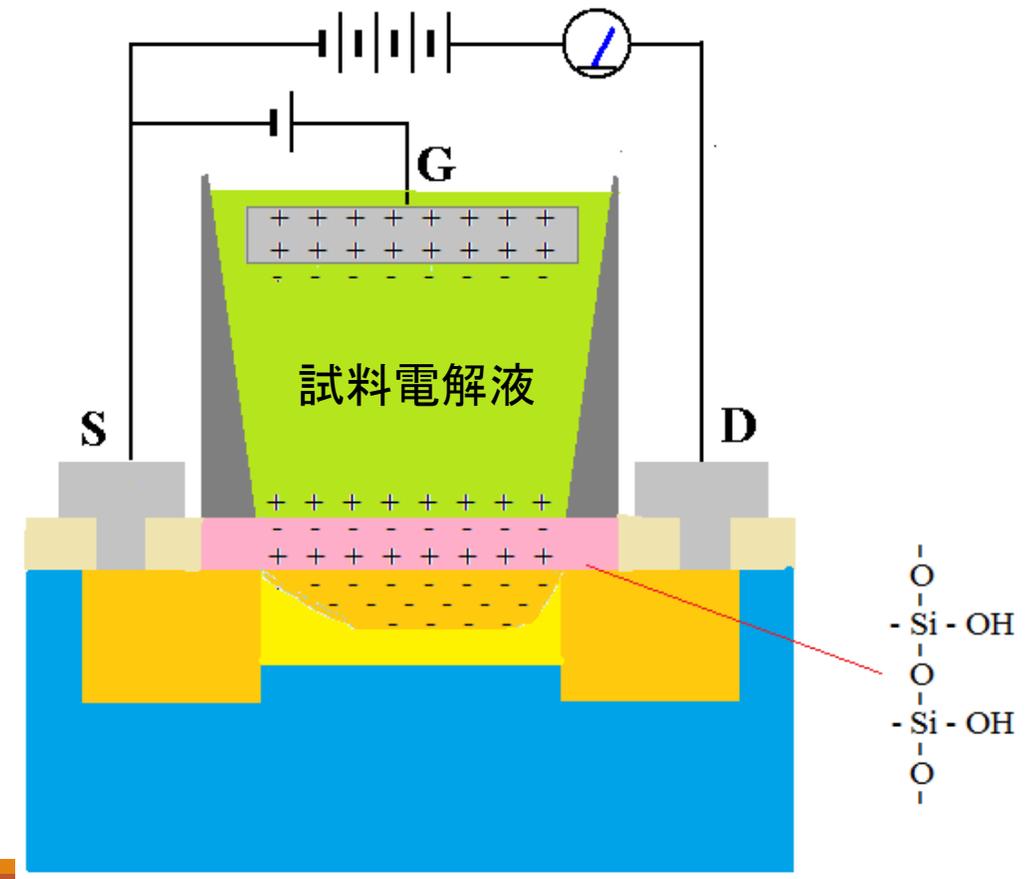
さまざまな電気二重層 (2) 続き

N-channel FET の特性



さまざまな電気二重層 (3) Ion-Sensitive FET (ISFET)

I_{SD} は、ゲート電位・電解液の種類と濃度に依存
イオンの吸着により絶縁層の表面電荷が変化
⇒ n-チャンネルの厚みが変わる



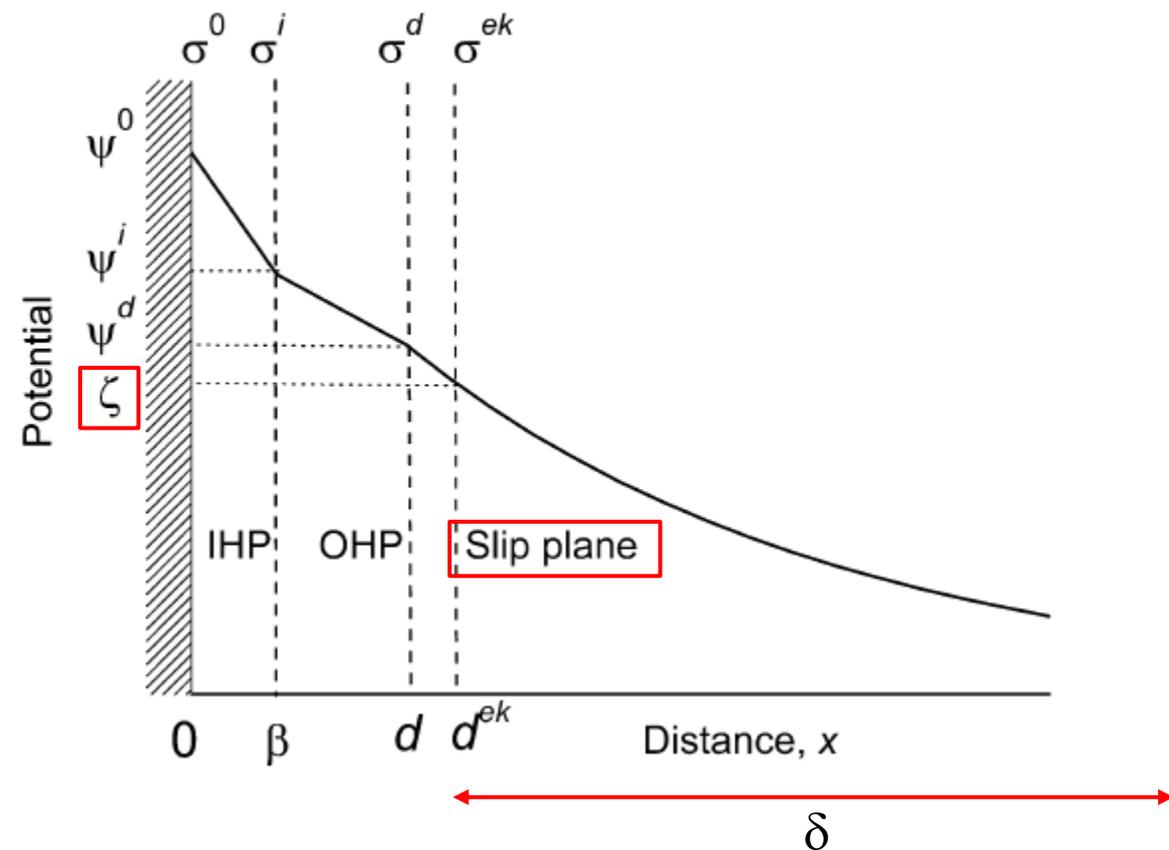
さまざまな電気二重層 (4): ζ 電位と滑り面

電場によって δ の領域の過剰電荷が動く

Slip planeの内側は固体表面に密着

Electrokinetic phenomena の基本原理

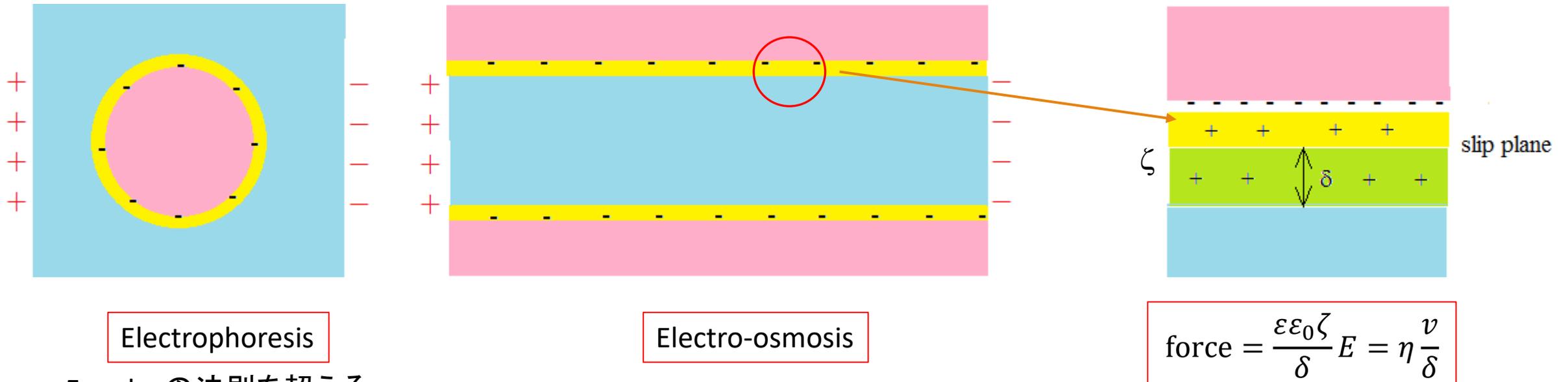
A.V. Delgado et al.,
Pure Appl. Chem. 77 (10) 1753 (2005), IUPAC Report
“Measurement and Interpretation of Electrokinetic
Phenomena”



さまざまな電気二重層 (4) 続き

Electrokinetic processes

帯電コロイド粒子(金属、バイオポリマー等)の分散系、または多孔質材料で
 表面に負電荷のある場合(本来中性であってもOH⁻等が吸着すれば負に帯電)⇒正電荷で中和



測定モード：制御変数と測定変数

Chronometry

- Chronoamperometry: 電圧を一定に保ちながら電流の時間依存性を測定
- Chronopotentiometry: 電流を一定に保ちながら電圧の時間依存性を測定

Cyclic Voltammetry (CV): 電圧を周期的に掃引して電流を測定

Linear Sweep Voltammetry (LSV): 電圧を一方向に掃引して電流を測定

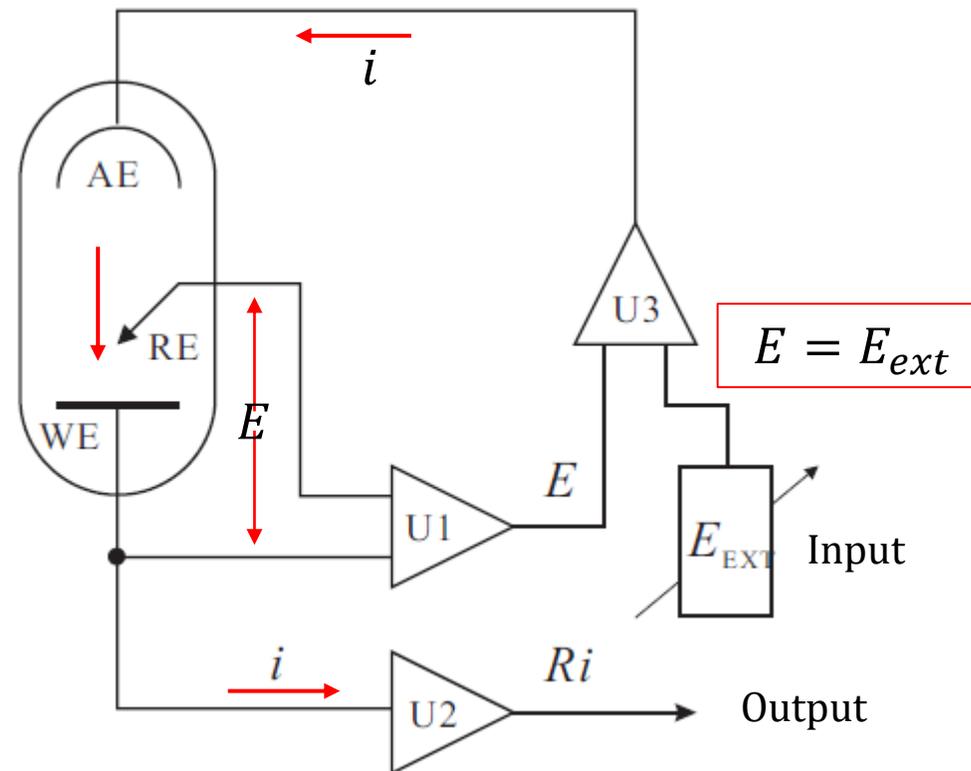
Chemical Impedance: E_{EXT} に微小なサイン波 $A \cos \omega t$ を重畳。測定電流は $I_0 + B \cos(\omega t - \phi)$

- $Z = \frac{B}{A} e^{i\phi}$

電気化学系の(E, i, t)制御

Galvanometry

- Potentiostat
- E を制御しつつ i を測定

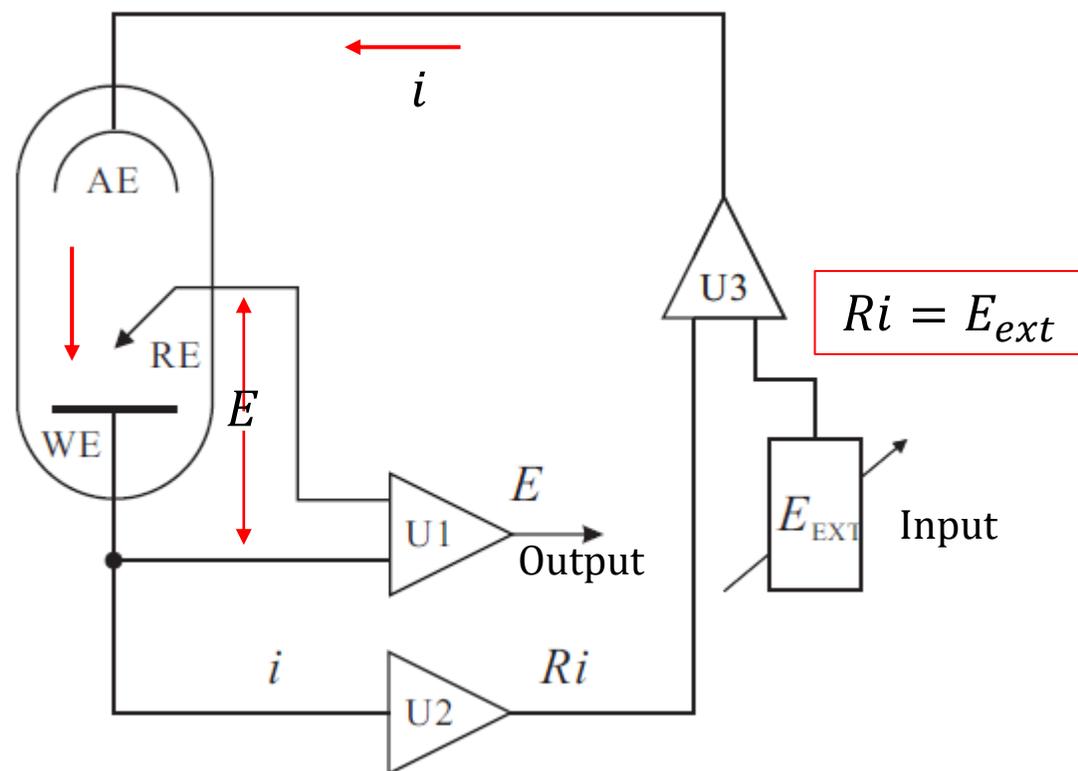


U1: buffer
U2: I to V conversion
U3: amp ($I_{n^+} = I_{n^-}$)

電気化学系の(E, i, t)制御

Potentiometry

- Galvanostat
- i を制御しつつ E を測定



U1: buffer
U2: I to V conversion
U3: amp ($I_n^+ = I_n^-$)

電気化学系の (E, i, t) 制御

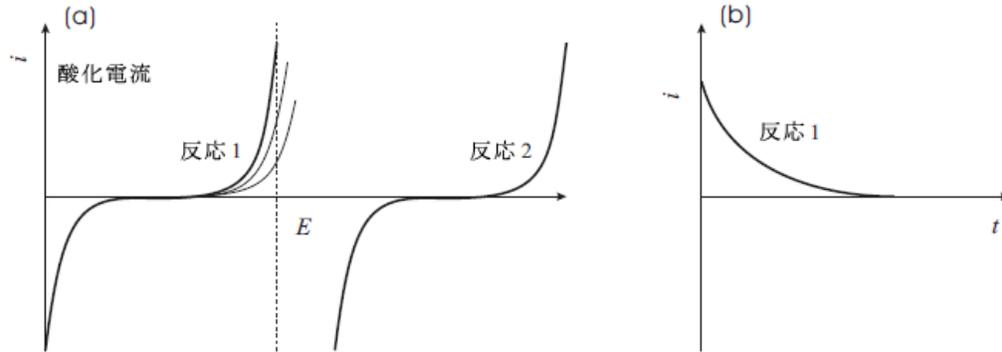


図 6.13 2種の酸化還元反応が起きる系のガルバノメトリー。(a) 電位 E を反応 1 にあわせて一定に保つ。反応の進行につれて電流が減る, (b) 電流の時間変化。

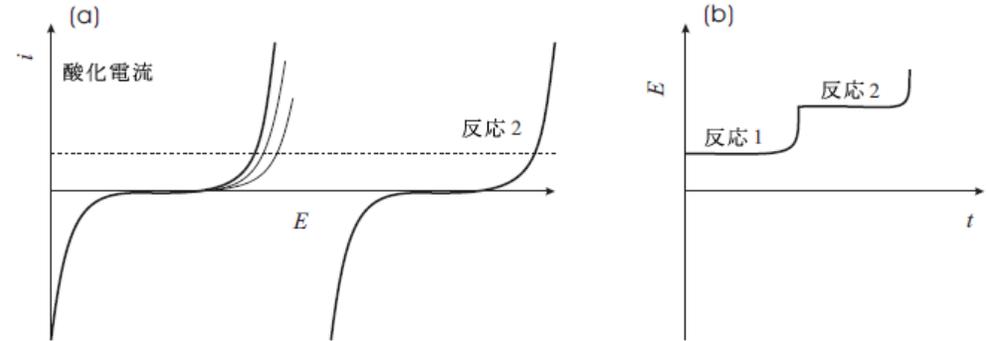


図 6.14 2種の酸化還元反応が起きる系のポテンシオメトリー。(a) 電流 i をある一定値に設定する。酸化電位の低い反応から順に進行し電圧が漸増する, (b) 電位の時間変化。

3電極セル

Garsany et al., Anal. Chem. **82**, 6321-6328 (2010).

WE: 作用電極 working electrode

AE: 補助電極 auxiliary electrode

または対極 counter electrode

RE: 基準電極 reference electrode

または参照電極

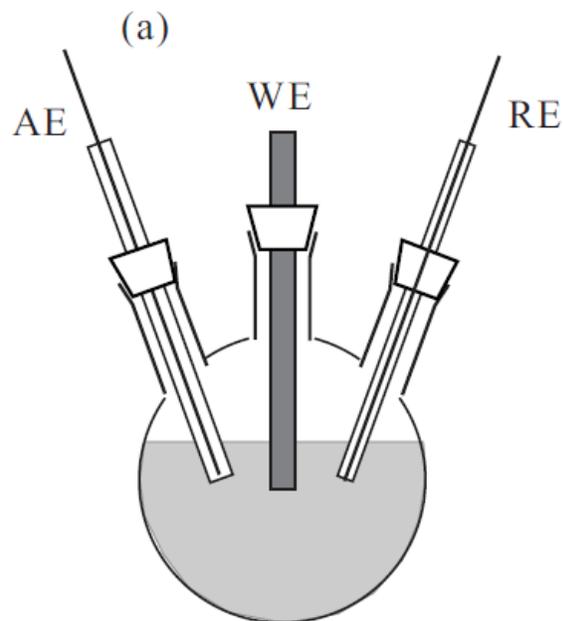
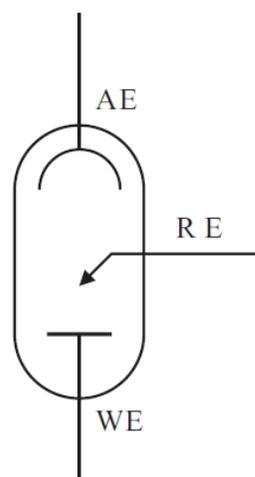


図 6.5 電気化学セルと電極。(a) 典型的な 3 電極セル, (b) 電極間の電位分布。基準電極と作用電極との間の電位差から作用電極の電位 E を求める。

基準電極

標準水素電極 SHE, NHE

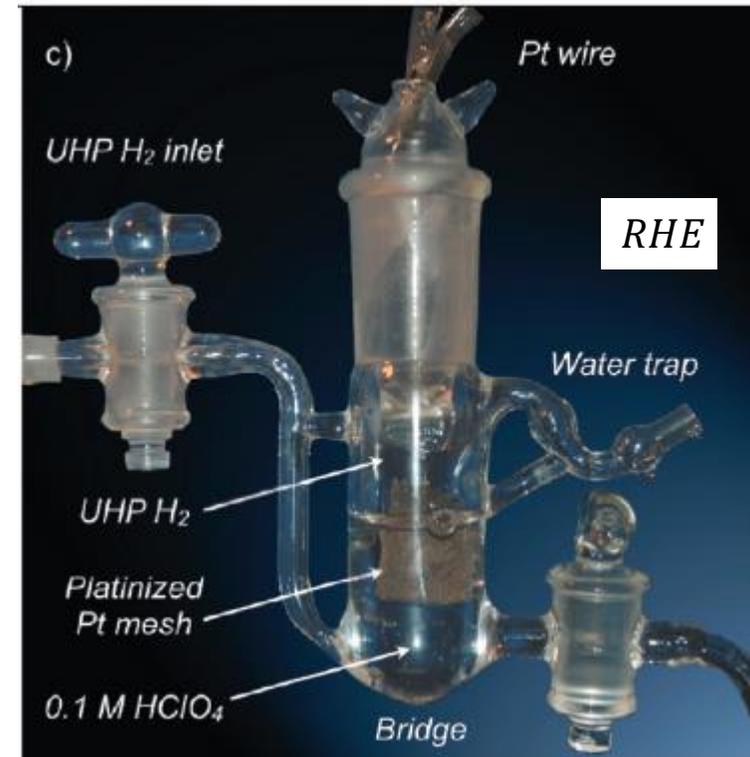
可逆水素電極 RHE

銀・塩化銀電極

- 0.197 V vs NHE

飽和カロメル電極

- 0.242 V vs NHE



作用電極 (1)

白金電極・白金黒つき白金電極

グラファイト電極

滴下水銀電極

- 歴史的意義が大きい

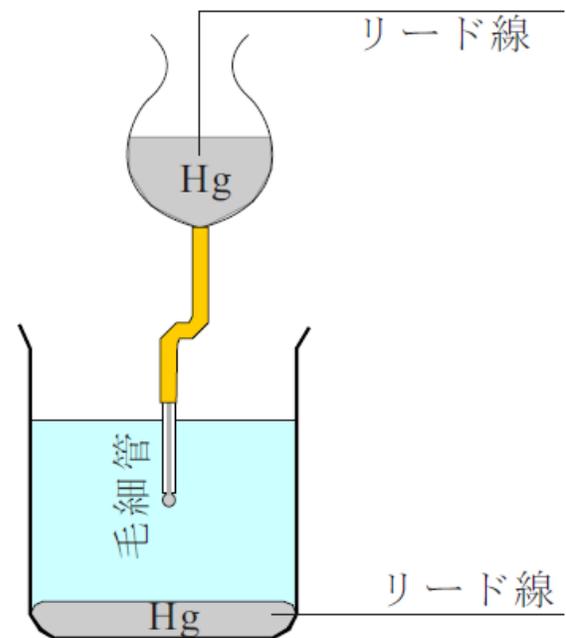


図 6.7 滴下水銀電極。2~6 秒かかって液滴ができる。毛細管の内径は 30 ~ 50 μm 。

作用電極 (2)

ガラス電極

- ガラス製薄膜により H^+ , Na^+ , Ag^+

その他のイオン選択性電極

- LaF_3 等の結晶薄膜により F^-
- イオン交換膜、例えば Valinomycin により H^+ , OH^-
- 酵素薄膜も同列に扱われることがある (H^+ , OH^- を検出するタイプでは)

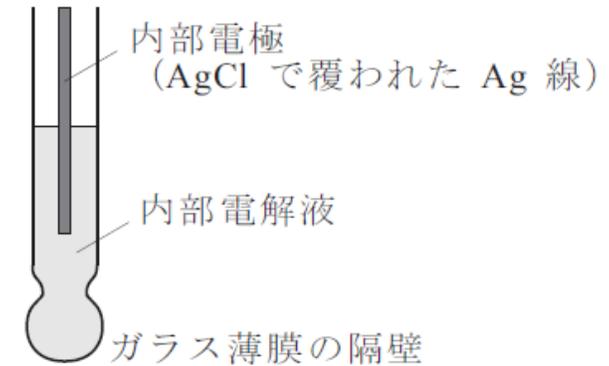


図 6.8 ガラス電極。Ag/AgCl 基準電極と一体化して pH メータが作られる。

作用電極 (3)

半導体電極

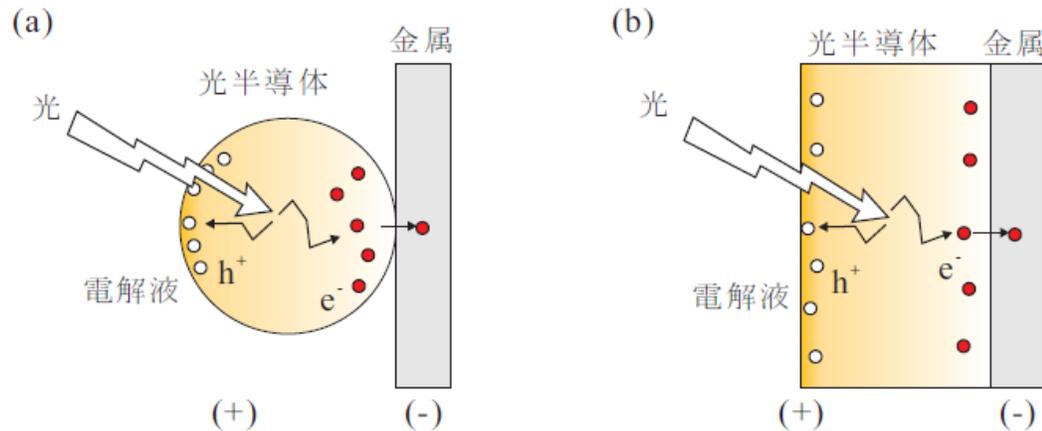


図 6.10 光半導体における h^+ と e^- の電荷分離。

(a) 微粒子, (b) 薄膜。

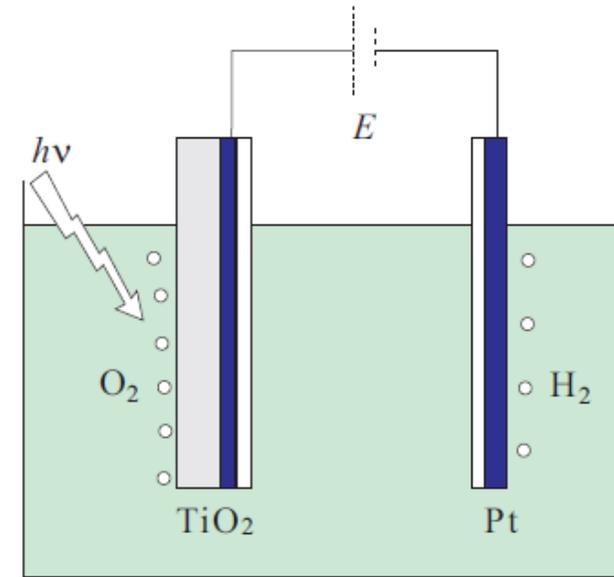


図 6.9 本多・藤嶋効果。H₂O の分解電圧より小さい $E = 0.5 \text{ V}$ の電圧印加のもとで TiO₂ に紫外光を照射すると H₂O が電気分解された。紫外光のエネルギーは H₂O の分解エネルギーより大きい外部電圧を必要とした。なお、白金担持光触媒を用いれば外部電圧なしで H₂O の分解が可能である。

RDE & RRDE

Rotating (Ring-)Disc Electrode

RDE軸方向の濃度分布 C

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad v \propto \omega^{3/2} z^2$$

電流密度 $i \propto \sqrt{\omega}$ (Levich の関係式)

回転を速くしても i_K で頭打ち

- Kinetically limited current (活性化支配電流)

↓

- Electrochemical kinetics

均一な拡散層を形成

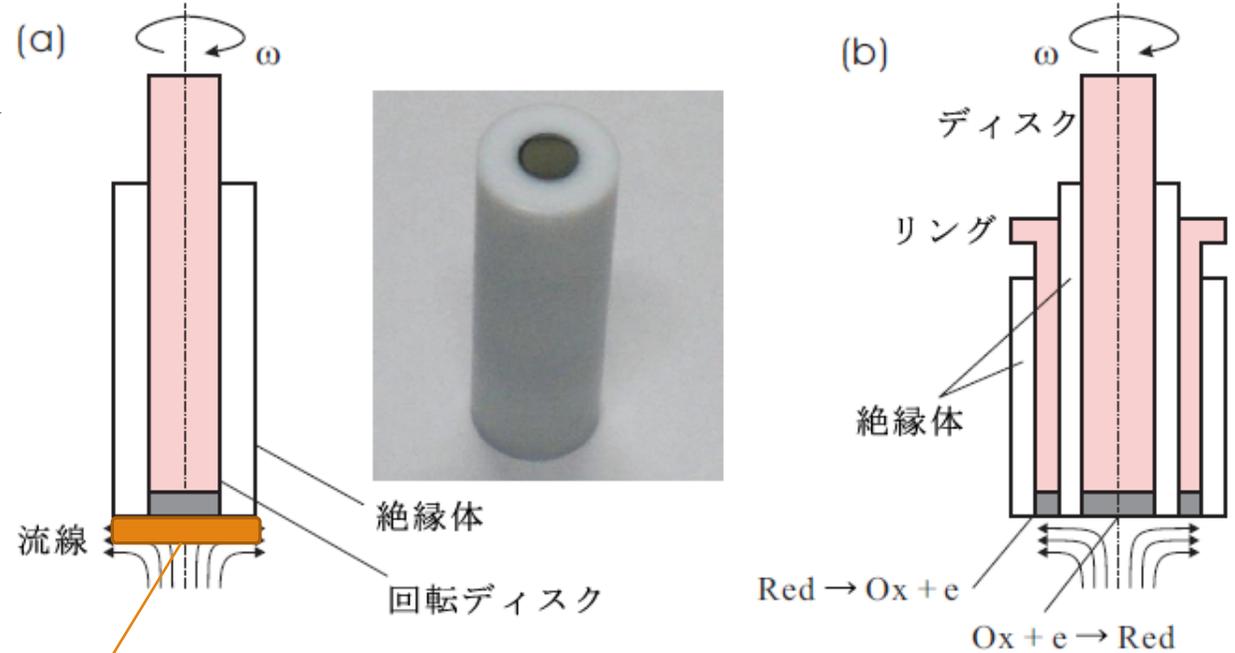


図 6.11 対流効果を取り入れた電極。(a) 回転ディスク電極。写真は回転ディスク電極を下から撮影したもの。(b) 回転リングディスク電極。いずれも角速度 ω で回転する。実際には、電気化学槽に挿入するために上下方向に胴体が伸びている。

RDE: 回転速度と電流

電子移動速度の限界

- 物質輸送⇒輸送限界電流 i_L
 - (mass-transport limited)
- 反応速度定数⇒ i_K

よい電極材料・・・ i_K 大

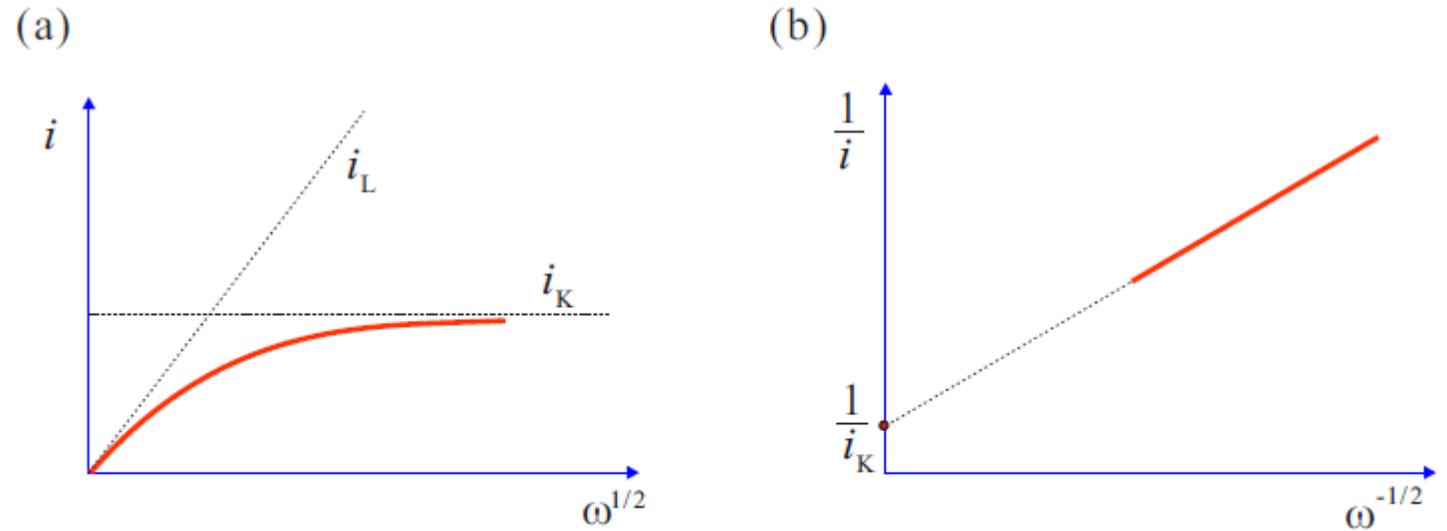
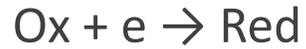


図 9.9 回転ディスク電極上の電流 i 。(a) 輸送限界電流 i_L と電子移動速度で決まる限界電流 i_K (活性化支配電流)。横軸は $\sqrt{\omega}$ である。(b) Koutecký-Levich プロット。横軸は $1/\sqrt{\omega}$ である。

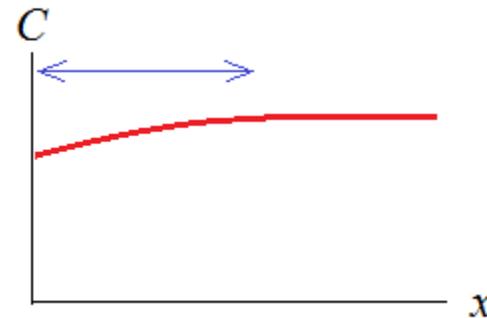
物質輸送に由来する限界電流



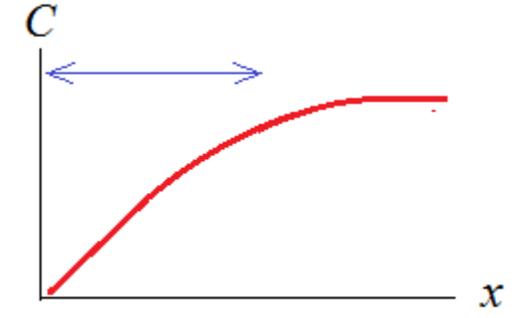
電極表面の濃度 c_s がゼロになると限界

$$c_s = c_v \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

$$(0 \leq c_s \leq c_v, \quad 0 \leq i \leq i_L)$$



反応した分が補充される

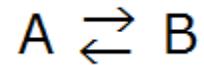


補充が間に合わなくなると電流が限界に達する

図8.5 参照

速度定数: 可逆反応と不可逆反応

Reversible/Irreversible, Invertible/Noninvertible

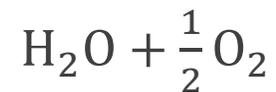


準静的に戻せるのなら Reversible、とにかく戻せるのなら Invertible

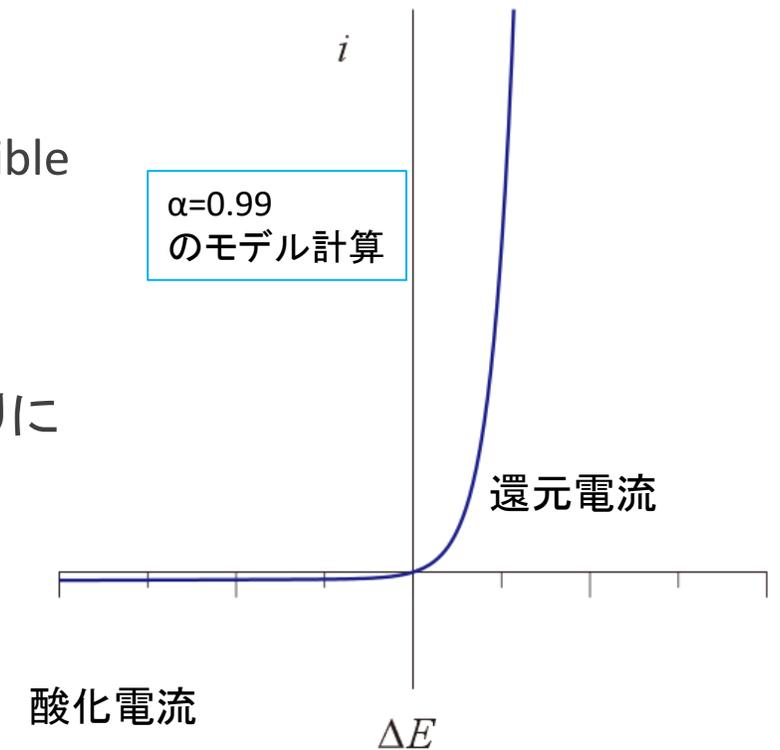
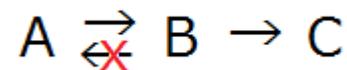
- 例) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

不可逆反応の例: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

↓ 逆反応は実現できていない、その代わりに



実際には別の反応に由来する酸化電流が流れることが多い



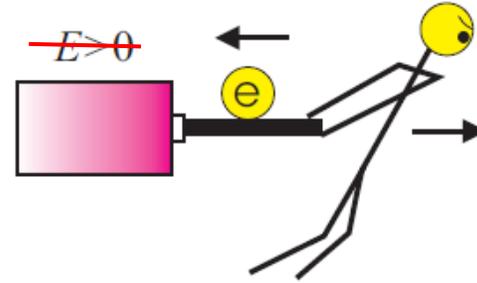
平衡電位を実験的に求めるのは困難

標準電極電位 (1)

起電力

- 二つの電極間の勢いの差
- 「半電池」の差

$E > 0$ ほど酸化反応が優勢



$E < 0$ ほど還元反応が優勢

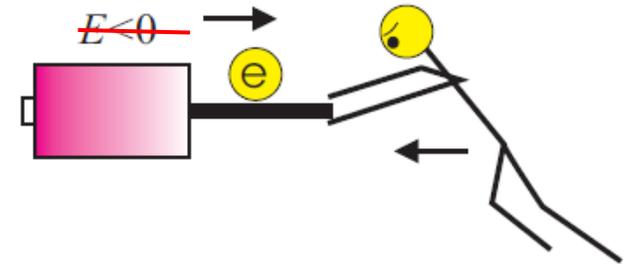


図 7.1 起電力。正の電圧で釣り合っていれば電極側は電子を引っ張ろうとしており、負の電圧で釣り合っていれば電極側は電子を押し出そうとしている。

標準電極電位 (2)

並べ方

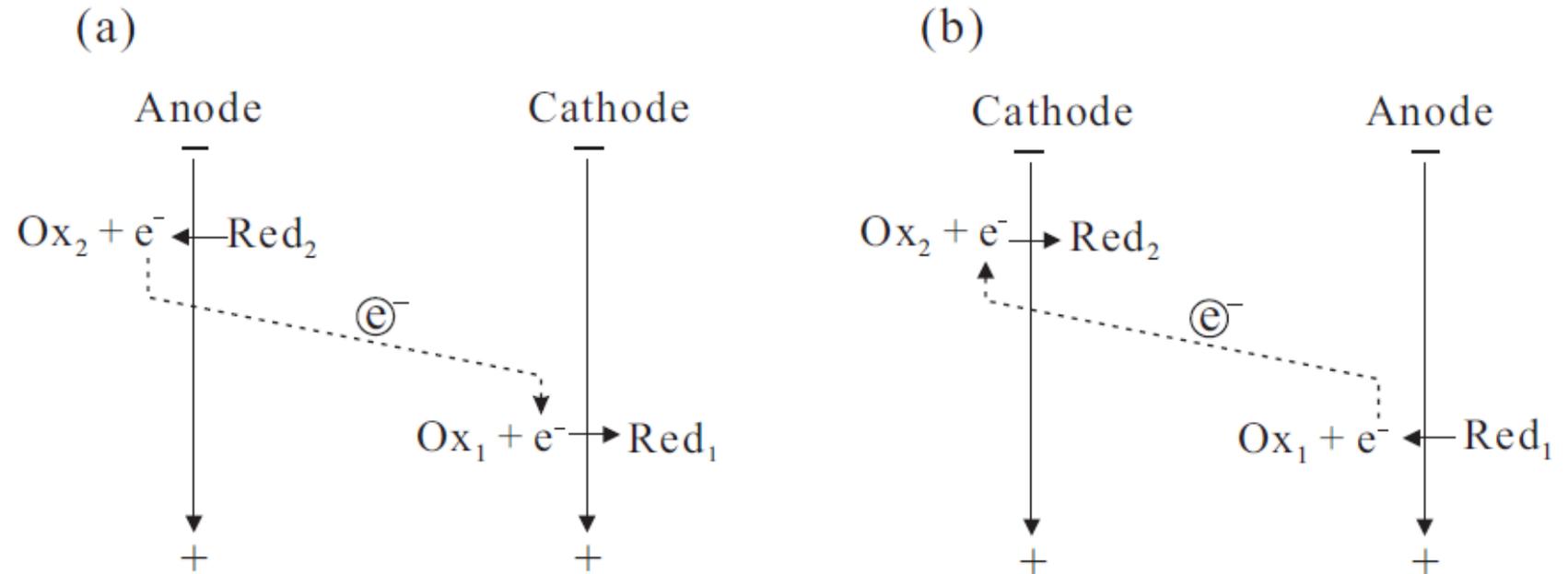


図 7.4 正の標準還元電位を下にして電気化学反応を直感的に理解する。(a) 自発的変化 (電池) は電子が落ちる。(b) 電気分解は電子を押し上げる。

「標準電極電位は、正を下にとるのがよい」
渡辺正・中林誠一郎「電子移動の化学」

標準電極電位 (3)

銅エッチングの原理

- なぜCuは塩化第二鉄に溶けるか？

解表 7.4 Fe と Cu が関係する電極反応

負極になりやすい (← にいきやすい, 還元力大)	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
正極になりやすい (→ にいきやすい, 酸化力大)	

