

電気化学 本間先生分

授業ノートから（でそうなところだけよんでください）

I 電気化学の特徴

- ①電極と電解質の界面で起こる→電気二重層
- ②エネルギー的な特徴→高エネルギー
- ③電子や種類のイオンが反応→高精度、制御可能

II 電気化学の応用例

いろいろ

III 電極反応の理論

- ①三電極系
- ②標準電極電位とネルンストの式
- ③電極反応の反応速度
- ④電極表面の触媒としての働き

IV 電気化学測定法(電極表面での反応の測定・観察)

- ①ボルタンメトリー
- ②その他の測定法(UPD,DEMS、電子顕微鏡、UHV、走査プローブ顕微鏡)

2005 年度過去問

(但し二年前は逢坂先生との合同試験だったので今年は問題数がもっと増えてしまうかも)

1. 電気化学系の特徴について、反応場、エネルギー、選択性について触れながら述べよ。
→ I の冒頭、I. 1
2. 2.0V の電気化学反応は、熱化学反応では何℃に相当するか？ → I. 1
3. 電子脱着速度と拡散の速さについて図示しながら述べよ。ただし、x 軸 y 軸の単位を明記すること。→ III. 3
4. 以下の語句について説明せよ。
 - 4-1. 酸化還元電位 → III. 2
 - 4-2. 電位窓 →
 - 4-3. 電流交換密度 → III. 3

※うわさによると逢坂先生のテストができていても本間先生の採点が厳しいらしく、答えをちょろっとしか書かないと点数は貰えないそうだから要注意！

※本間先生の授業中のパワーポイント資料(計4枚)を読んでください！

・ 電気化学反応の特徴

パワポ資料には電気化学反応の特徴として

1. 反応が起こる場所が電極表面であること

(→制御しやすさ、精密さ、高エネルギーなどに影響)

- ①固液の界面での不均一反応(関根先生いわく不均一であると、触媒としてみたとき反応後に触媒と除去しやすく便利らしい。)
- ②電極表面での二次元的な反応であるので、表面近くにエネルギーが密集していて、非常に高エネルギーを出すことができる

2. 反応にかかわる物質(→高純度、制御可能などの特徴を生んでいる)

- ③反応の素反応が電荷移動と電解質の物質移動過程にわかれる
- ④電子が高純度試薬(ほぼ 100%?)として供給される。
- ⑤荷電粒子には電子、イオンなどさまざまなものがある。

3. 電気化学反応が高純度、高感度、高選択性であることを生かしての応用

- ⑥さまざまな応用が考えられる。たとえば電極反応を触媒として利用する、感度の高いセンサー・分析、高選択性の反応など

を挙げていた。

<補足>

授業ノートから補足しておく。高選択性についてはどう説明すればいいかわからないが(後で調べる)、反応場とエネルギーに関しては電気二重層から説明される。

・ 1. 反応が電極表面で起こること

「電気二重層」

- ・・・電気化学反応は電極と電解溶液の界面のごく薄い層で、ほぼ二次元的に起こっている。このごく薄い層は電位差の勾配が非常に大きく、電気化学反応系での電位差はほとんどこの部分で占められている。(したがって反応を分析するには電極表面での濃度を知る必要があつて、電解溶液全体の平均濃度では意味がない。)(「材料電気化学」によると電気二重層の外側は電解質溶液の物質が電荷を運ぶ拡散層となっている。)

電気二重層のモデルとしては Helmholtz、BDM などがある。BDM がより一般的なモデルであるらしい。(本間プリント資料 1 図 3 参照)

「電気二重層による高エネルギー化」

- ・・・電気二重層をつくっているために、電極表面で電位差が集中していてエネルギーが非常に密集している。それにより以下のような非常に高いエネルギーが実現される。

たとえば、過去問の 2.0V の電気化学反応が熱反応の何°Cに相当するかという問題だが、2.0V の電圧がかかったときに電子一個にかかるエネルギー 2.0eV は

$$2.0 \text{ (eV)} = 2.0 \text{ (V=J/C)} \times (1.6 \times 10^{-19}) \text{ (C)} = 3.2 \times 10^{-19} \text{ (J)} \quad \dots (1)$$

である。(ちなみにセンターだけど 1.6×10^{-19} というのはただ電子一個の持つ電荷量です)

同じように熱によって電子に加えられるエネルギーを考えると、熱によって固体中の電子が励起する時のエネルギーはボルツマン定数を用いて以下に表される。

$$\epsilon \text{ (J)} = T \text{ (K)} \times k \text{ (J/K)} \quad k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ (J/K)} \quad \dots (2)$$

※去年はボルツマン定数の値や 1 eV は問題用紙に書いてあったらしい。

さて、(1)と(2)を比較して、2.0V の電圧が電子に与えるエネルギーが熱で言うと何度に相当するかを計算すると、(1)=(2)であるから、

$$T = 3.2 \times 10^{-19} / 1.3806 \times 10^{-23} = 23178 \text{ (K)}$$

すなわち 22905°C くらいに相当する。(一応、°C に直すことを注意！)

授業では同じことを光反応に関してもやっていた。すなわち、電圧が電子に与えるエネルギーを、光反応によって固体中の電子が励起されるときエネルギーに置き換えると、どれくらいの波長の光に相当するかということである。

光の振動数 ν (s⁻¹) に対してそのエネルギー ϵ (J)

$$\epsilon \text{ (J)} = h \times \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2\text{)}$$

であるから、同じように計算すると大体 (nm) くらいの波長になり、圧倒的に短い波長であることがわかるだろう。

このように、電気化学的なエネルギーというのは非常に高エネルギーであるとい

うことができる。

「電極反応の制御について」(本間プリント資料1図8、資料2図7、8、9参照)

標準電極電位や、電位の話は後でⅢ. 1、2ですが、ここではこれらの電位を利用して電気化学反応が制御可能な反応であるということについて述べる。

電極反応は、動作電極のフェルミ準位(電子が電極から離れるときの電位)を基準電極の電位を設定することで調節することができる。また、基準電極の電位を調節すれば、フェルミ準位だけではなく、動作電極の電位、すなわち動作電極上の電気エネルギーを調節することもできる。

さらに、資料2図8、9を見ると動作電極の電位を変えることによって電極上での酸化還元反応を調節することもできるのである。(ちなみにこの図では負の電位を上にしていて、後で述べるが電気化学反応の標準電極電位は還元反応を基準にしていて、電位に関しては電位が小さいほど還元反応が起こりやすくなる。)

2 反応にかかわる物質

反応は電子が担う

- ・・・他の物質ではありえないくらいの純度

反応は電子と電解溶液の物質によって進行する

- ・・・また、電極での電子の移動と、電解質での物質移動が電気化学反応をおこす素反応であり、どちらが反応の律速になっているかによって電気化学反応の過電圧と電流(反応速度)の関係は変わってくる。この辺は応用実験でやった。

荷電粒子には電子、イオンなどさまざまなものがある

- ・・・イオンをつかった工業→イオニクス

3 応用の可能性

電気化学反応はさまざまな分野に応用される可能性がある。詳しくはⅡで書くとして、以下のようなことがあげられるだろう。

- ・電極は二次元的な反応場なので、触媒として使える。電極触媒は合成から反応中の表面分析までトータルでコントロール可能(トータルシステム)な優れた触媒である。
- ・使えば使うほど電気が生まれる CPU?
- ・原子吸着、機能性高分子、生体分子の合成など

・ 電気化学反応の応用例

とりあえず後で

・ 電極反応の理論

・ 1 3 電極系について

電気化学反応をおこすのは電極、溶媒、溶媒での伝導率をあげるための支持塩である。これらにより、電極表面での電荷移動と、電解溶液中での物質移動がなされている。

電気化学反応を行うとき、より反応を制御して進行させたい場合は動作電極(Working Electrode)と対極(Counter Electrode)だけではなく参照電極(Reference Electrode)とあわせて三電極式にする必要がある。これについて述べていく。

そもそも電極反応は二つ電極がないと進行しない。すなわちアノード(酸化反応)とカソード(還元反応)である。そうでないと電子の流れがとまってしまう。アノード反応が起きているときは発生した電子を消費する反応が必要になるし、それをするカソードがなければアノード反応も起こらない。だから、二電極はかなり前からあったらしい。(ちなみに一電極では反応が起こらないが、これを半電池とよぶらしい)

それに対して、なぜ Reference Electrode を入れるのだろうか。Reference Electrode は、電気化学反応系での動作電極単独の電位を測ることを可能にしている。(二電極系では動作電極と対極の間の電位はわかってても、動作電極だけの電位はわからなかった。)これによって、動作電極がいまどんな電位にあって、酸化がどのくらい起こっているのかなどの情報を電位から知ることができるようになった。(二電極系では電極間電位しかわからなかったから、もしかすると反応が進むことによって両方電位が低下していったかも知れないがそれはわからなかった。)したがって、電極反応の制御ができるようになったのである。

そのほか、Working Electrode に必要な性質としては、プリントに載っていたものが挙げられるが、特に対象とする反応を妨害しないということについて話していて、電極自体が反応しないようにするといっていた。また、表面積が大きいほど反応量が大きくなる(電流密度×表面積が電流であり、これが反応量を示すからである。)

電位については次の項で述べる。

・ 2 標準電極電位とネルンスト式 (授業では式の導出はそんなやってなくて使い方)

電位と自由エネルギー変化の関係

電気化学的エネルギーというのは酸化還元反応の化学エネルギーである。反応で生じる化学エネルギーは系の反応による自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ であり、これが電気化学的エネルギー： $-nFE$ に相当する。ここで n は電子のモル数、 F はファラデー定数で1モルの電子が持っている電荷量(C/mol)。また E は電位であり、単位は(J/C)。だから E に電荷量をかけると $-nFE$ (J)となり、エネルギーになる。ちなみにマイナスをつけるのは電子の持っている電荷が負だからなはず。

[ちなみに、 $F=96500$ (C/mol)を1molの電子の数(アボガドロ定数) 6.022×10^{23} で割ると1.1での電子一個あたりの電荷量 1.602×10^{-19} になる。]

ネルンスト式の導出について(別途 QuestionNote 参照)

さて、 $\Delta_r G = -nFE$ であるのはわかったが、 $\Delta_r G$ はなんだろうか。このことについては、ちょっとした疑問を解決したいというのもあって、少しマニアックに勉強しました。ホームページの QuestionNote のところを気が向いたら少し読んでみてください！

QuestionNote に載せた概要としては次のようなことです。この段落は読み飛ばしてもかまいません！ $\Delta_r G$ は電極反応前後の自由エネルギー変化であり、これが負になると自発的に反応がおこるようになり、電位を生ずるということ。等温、非膨張仕事がないという条件で考えると結局 $\Delta_r G$ は体積を圧力で積分した化学ポテンシャルということになる。そこからネルンスト式が導かれる。ネルンスト式は先に言ったように電位が高いほうが電極反応が自発的に起こる力が高くなる(自由エネルギーの減少が大きくなる)のだが、逆に外から過電圧を加えると自由エネルギーを増大させる方向に反応を起こすこともできる。これが平衡電位からのずれである。(また、このネルンスト式は標準電極電位として、アノードに水素の酸化反応を考えた場合と、そうでない場合とで表記の意味合いが違っていることもあって、ぱっと見たときにごっちゃになることがあるかもしれない。)

ネルンスト式の適用(ここは授業でやった)

授業でやったのはアノードで水素の酸化を行い、カソードで酸素の還元を行ったときの酸化還元電位である。ただし下の矢印は可逆反応を表しているとする。(記号は共鳴形だけ)



←vs. SHE(標準水素電極、standard H electrode) 使用ということ



これらの反応後と反応前の化学ポテンシャルを考えて、ネルンストの式が以下に書け

る。対数項は Cathode 反応の酸化体(還元される前)を分子にもってくる。H₂O は活量 1 として無視する。

$$E = E^0 + 2.303RT/FpH + 2.303RT/4F \log_{10} P_{O_2}$$

2.303 というのは $\ln x = \log x \times \ln 10$ における $\ln 10$ 。 ← $e^{\ln x} = e^{(\ln 10) \times (\log_{10} x)}$ である。また、これに RT/F (ただし 25°C とする) をかけると 0.059 となる。

したがって、以下のとおり。酸素分圧が 1 atm のときは、

$$E = 1.23 - 0.059pH$$

である。

3 電極反応速度論

平衡電位、交換電流などについて述べる。

III. 2 でやったように、電極を二つ電解溶液につっこんで、放置すると、自由エネルギーがより小さくなる段階まで酸化還元が進む。酸化還元反応が進んでいる段階では、それぞれの電極で起こっている可逆反応のうち、アノードでは酸化反応が大きく、カソードでは還元反応が大きくなっている。このとき、それぞれの電極(Cathode、Anode)の可逆反応(多分、Cathode の酸化、還元と Anode での酸化、還元というのがあるのではないかと酸化方向する方向に流れる電流をアノード電流、還元する方向に流れる電流をカソード電流という。自由エネルギーが十分に小さくなると平衡状態になり、それぞれの電極において酸化反応と還元反応がつりあって、一見何も起こっていないかのように見えるようになる。一見何も起こっていないということは逆向きに流れるアノード電流 i_a とカソード電流 i_c がつりあっている($i_a = i_c \Rightarrow i_a - i_c = 0$)ということであり、このときのつりあっている電流の量を交換電流 i_0 と呼ぶ。また、平衡状態に(自発的に)発生する電位を平衡電位といい、ネルンスト式の対数項に平衡時のそれぞれの活量を代入することで得られるものである。この交換電流密度(交換電流を電極表面積で割ったもの→電極の面積によって電流の大きさは違うので、単純な比較ができないため)は、電極の種類によって違ってくるらしい。

さて、これが自発的に起こる反応である。(平衡)

それに対して、ここに外部から電圧を加えると自発変化に逆らって自由エネルギーを増

大きせてる方向に酸化還元反応が起こる。このとき、外部から加える電圧を過電圧と呼ぶ。過電圧をかけるということはエネルギーを与えるということになる。

さて、電極での反応はこのように過電圧を加えることによって平衡状態から進行させていくことができる。この反応速度は電流値で決められる。したがって、電流値を決める電位差によって電極反応の起こりやすさを調節することができるといえる。また、電極反応速度は電極反応を起こす電荷移動速度、物質移動速度係数によってもきまってくる。ここで、電流を大きくしても、その分物質移動がついてきていなければ電流は流れやすくはならない。この物質移動を速くするためには攪拌などの操作が必要。

過電圧に対して、電流はバトラーボルマー式で書くことができる。ここで α は移動係数で過電圧をかけることによって平衡状態から反応を進めるときにどのくらい活性化エネルギーをさげて、反応を起こしやすくすることができるかということである。

その他電極反応について

- Purbaix ダイアグラム

電極反応を考えると、ある電位、ある pH での元素の状態をしめした Purbaix ダイアグラムが役に立つことがある。資料 2 裏 1 3 参照。

- 電位窓

さらに、電極反応では溶媒として水を用いたとき、水自体は絶縁体なので支持塩を入れて、電極を入れて反応させるわけであるが、この支持塩、溶媒、電極からなる電気化学系で、測定したい電気化学反応以外の反応によって電流が流れてしまうことがある。たとえば低電位にしたとき、水の還元が起こるなどである。(平衡電位よりも低い電位にしたときは還元体の量が増えることがネルンスト式からわかる?)

このような電位窓の間でしか正確な電気化学測定はできない。したがってできる限り電位窓を広げた方がいいということが言える。この目的で水の還元などを避けるために水でない非水溶媒(グラファイトなど?)を用いるようだ。そのさいに合成溶媒を作ることがある。ここでは還元剤として DMAB をもちいるが、電極界面で誘電率が急激に下がるところで DMAB の反応は非常に進むらしい。??

4 電極の触媒としての働き

- 電極によって触媒としての作用が異なってくる。
- たとえば Pt 電極と Au 電極では水素の還元反応の機構が違ってきている。
- また、電極表面のどこの格子面((110)とか(411)とか)で起こっている反応なのかによって

もその触媒活性は違ってくる。高次での反応の方が活性が高いらしく、高次の面((100)とくらべて(411)など)は電極表面をより rough にしたほうがよいということが言える。この結晶面による反応性の違いというのはたとえば(110)ならオントップで反応が起こるし、(111)なら二つの Pt にまたがったブリッジサイトで反応が起こるなどの違いからくるものである。

・ 電気化学測定法

授業中に挙げていた電気化学測定法はいかのようなことがあった。

0. 電気化学測定法の概略

I. 表面検出

- ①サイクリックボルタンメトリー
- ②対流ボルタンメトリー
- ③QCM(水晶振動子マイクロバランス)

II. 質量分析

- ③電気化学質量分析(DEMS)

III. 顕微鏡

- ④電子顕微鏡
- ⑤UHV ー電気化学複合分析装置
- ⑥走査プローブ顕微鏡

これらについて述べていく。

・ 0 電気化学測定法の概略

電気化学測定法ではピコ単位での測定が可能なまれな測定法である。しかし、流れる電流をしらべるだけでは起こっている反応を解析することはできない。結局電気化学測定法によって測定できるのは表面の状態であり、これはさまざまなプロファイルを示すのでそれが何に由来するかは複雑でこれだけではわからないのである。病院の初期診断のようなもの。

・ 1 表面検出

表面検出の例→水晶子を電極に用いる。水晶子は表面に物質がくっつくとその重さに応じて振動数が変化する。この振動数変化を検出することによって電極表面で

の質量変化、すなわち物質吸着を観察することができる。これと IR と電流電位曲線をあわせることによって、それぞれ電極表面の質量変化、電極表面での吸着物質、電極表面の反応などについて知ることが出来るということができる。

- ・ QCM で測定できるもの→UPD での単原子層の析出

UPD(Under Potencial Deposition)は平衡電位よりも高い電位で析出するというのである。金属が析出するというのはたとえば $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ となるように、還元反応なのでより低い電位で起こりやすくなる。しかし、UPD のように高い電位で析出することもあり、これは Cu on Au などにおいて起こる。この特定の系において UPD が起こって Au 表面に Cu がかぶさったとすると、つぎに Cu 表面にさらに Cu が乗ることはできない。UPD は Cu-Cu では起こらないからだ。したがって、本当に Au 表面に単層的にしか Cu がのっからず、非常に薄い単原子層を形成することができる。

2 電気化学質量分析法

真空での揮発性分子を電極下の多孔質やごく微細のキャピラリー(資料4図10参照)を用いて、電極より上にあるの資料測定部に導入する。揮発性だから上にいくということ。この際に、揮発性分子だけではなく溶媒もとんでいってしまうが、これはバックグラウンドとして考えることができる。

また、この真空にする技術(ターボポンプ、高速回転など)が必要になってくる。キャピラリーのほうが多孔質よりも真空状態において丈夫?

3 顕微鏡

①電子顕微鏡

- ・ TEM(透過型電子顕微鏡) →透過してきた電子を観測 →物質内部の構造わかる
- ・ SEM(Scanning Electron Microscope) →反射する電子を観測 →表面の凸凹など

透過、反射する電子は物質表面の状態によって変わってくる。だから、このように観察するべき。測定できるのが内部か表面であるかという違いがある。この際より細かく電子を見るには加速電圧をあげて電子を当てるしかない。(透過型電子顕微鏡)このため、加速機を大きくする必要がある。

②走査型プローブ顕微鏡

探針を試料に近づけて、試料を動かしていくことで、探針と試料との間に流れる電流などを測定して試料表面の凸凹を観測する。

試料と針の間に流れる電流によって表面を観測するのが走査型プローブ顕微鏡である。このとき、試料と探針は接触しているわけではなく、非常に近づきながら少し離れているが、軌道は重なり合っているので電流が流れる。この離れている距離に敏感に反応して電気抵抗が変化する。もし接触してしまえば電気抵抗は $\mu\Omega$ になって電流が莫大になるが少し離れていることによって抵抗は $m\Omega$ 程度となる。したがって、この針と試料の距離を常に一定に保つ必要がある。保つために針を試料表面の凸凹に対して上下させる。したがって、針を上下させた分だけ試料表面が凸凹しているということをいうことができるであろう。

③UHV 電気化学複合分析装置