

電気化学

垣内 隆

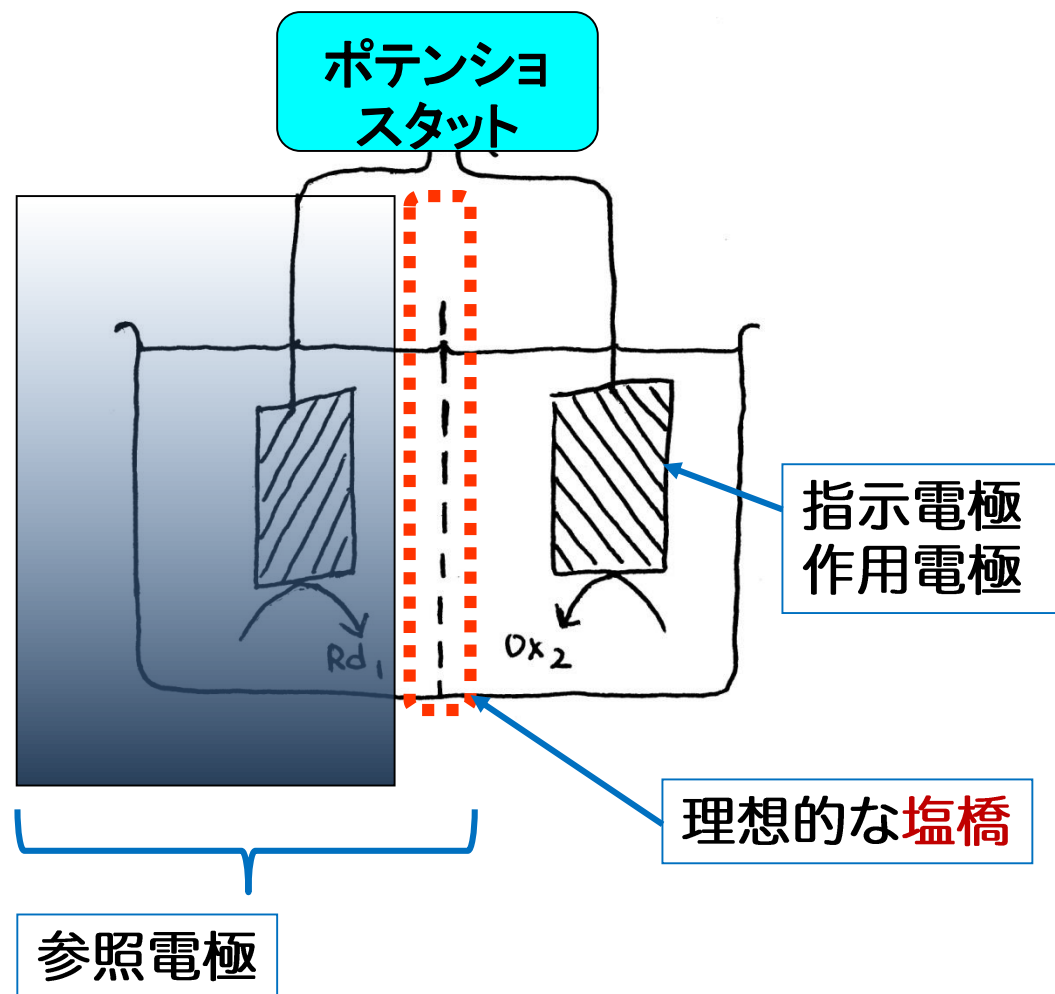
4. 電流、、、その前に

電気化学測定のための基礎知識・概説

電池をたんにエネルギー源として利用するだけでなく、
電極で生じる半電池反応をより詳しく調べるのに使う

そのためには

塩橋と参照電極を使うことによって電池をアンバランスに
すると、もう片方で起きていることに注目できる



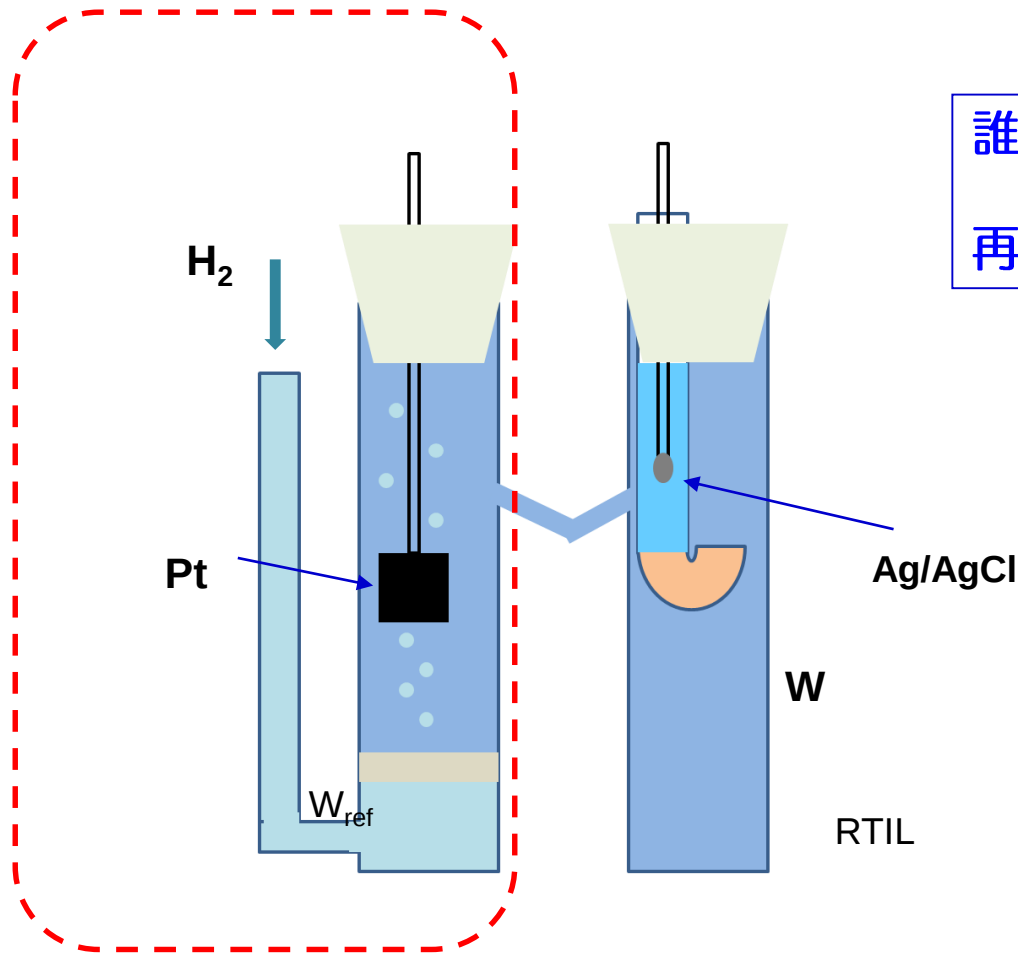
参照電極:

電極電位が安定で、扱いやすい半電池

水素電極



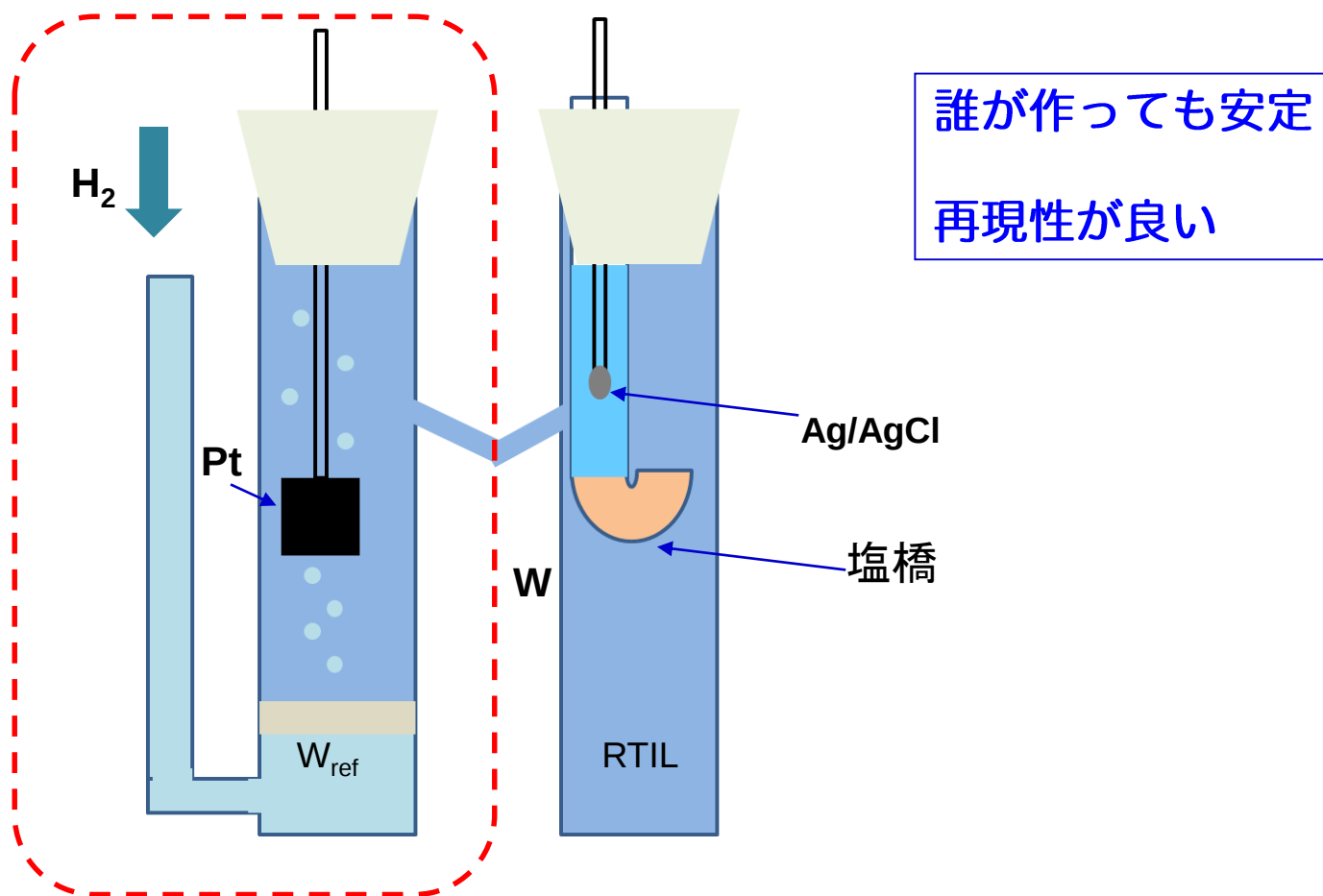
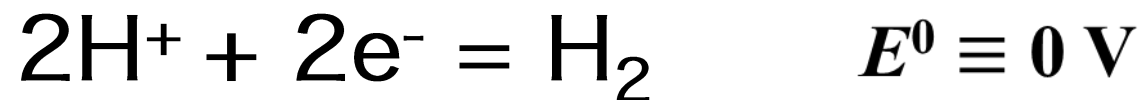
$$E^0 \equiv 0 \text{ V}$$



誰が作っても安定

再現性が良い

基準に用いる半電池 : 水素電極





標準水素電極 (Normal hydrogen electrode, standard hydrogen electrode)の電位を 0 V として、標準状態にある別の酸化還元対のそれに対する電位を標準電極電位という。

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}}}$$

片方の電極に注目することができる

もう片方は、いつも一定電位

液間電位差は、しばし、「忘れておく」

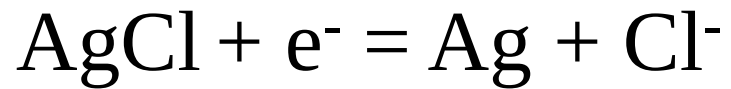
あるいは、その大きさを見積もって補正

種々の半電池反応の標準電極電位を並べる、比較する

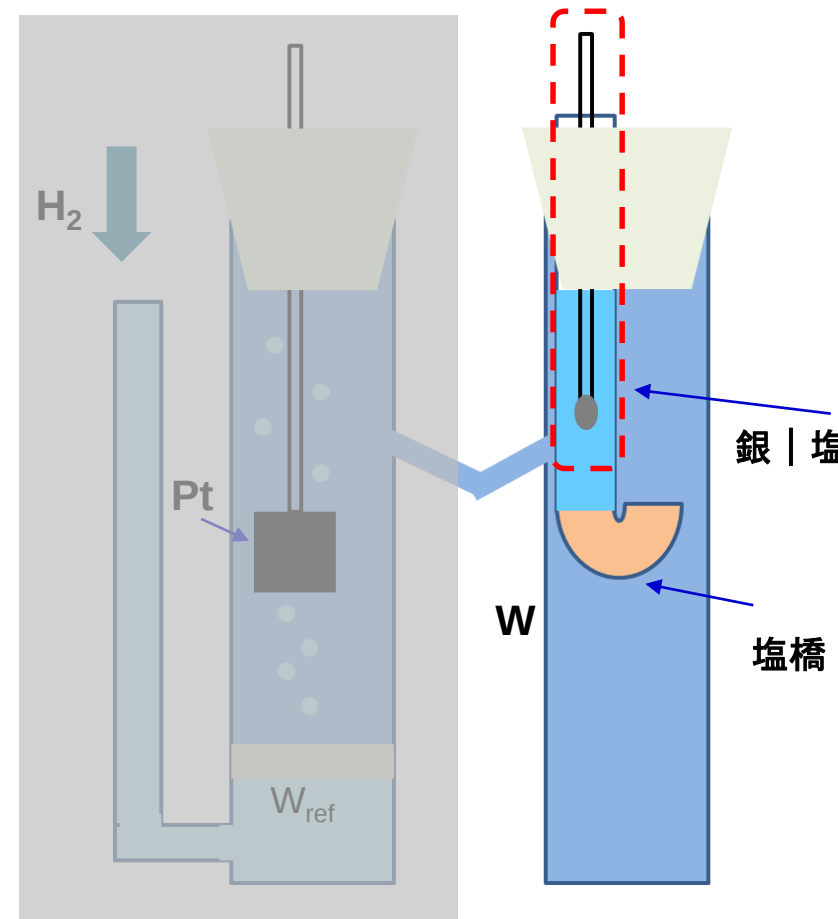
還元対が金属である場合、 $E^{\ominus}$ の序列はイオン化傾向と一致
そのより定量的な尺度

参照電極:

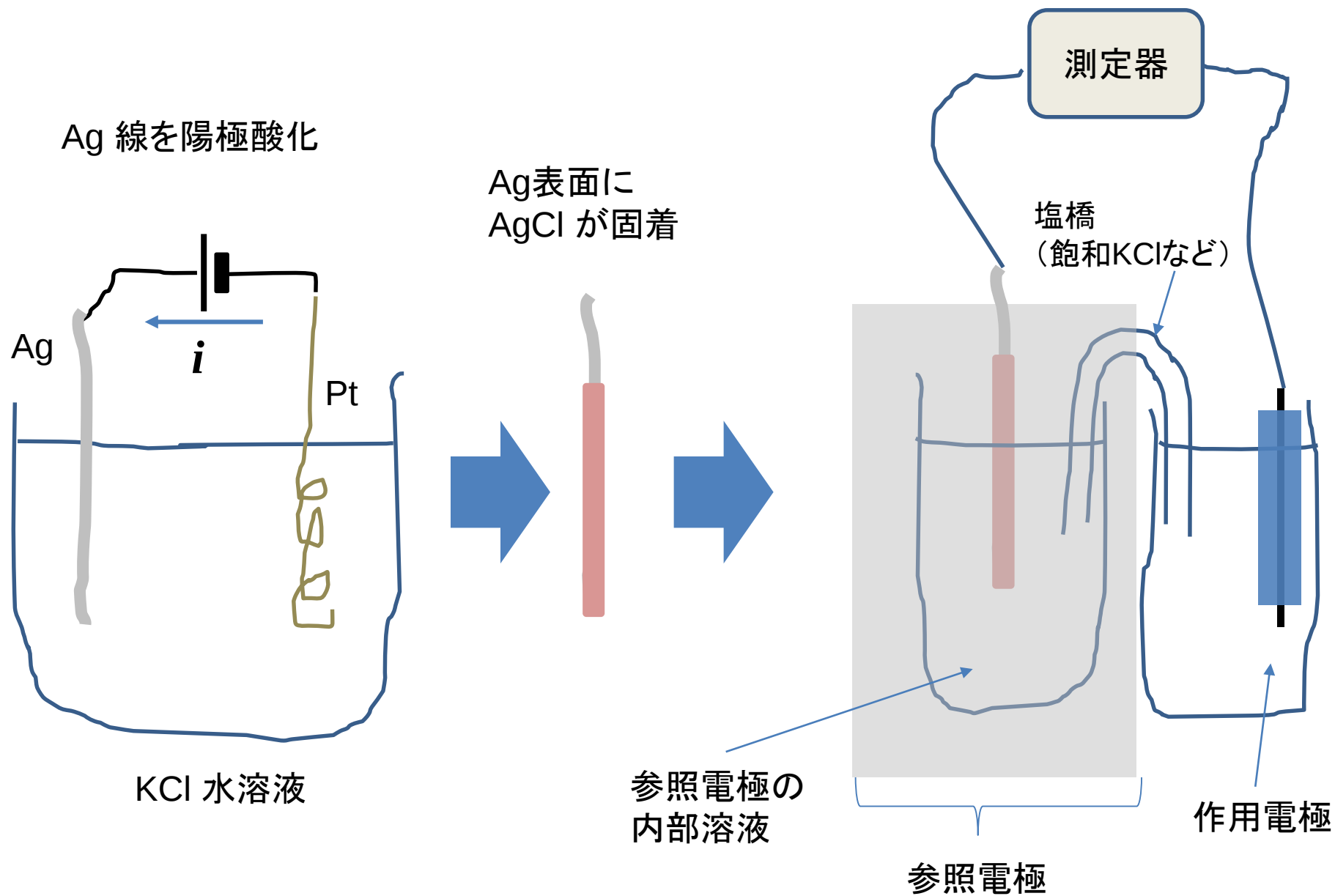
もっとも広く使われているのは 銀 | 塩化銀電極



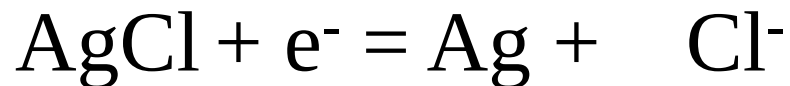
$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



Ag|AgCl 電極は、簡単に作成できる



銀 | 塩化銀電極の電位は？



$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

0.22249 V (vs SHE, 25 °C)

vs : *versus*
に対して

SHE : standard hydrogen electrode
標準水素電極

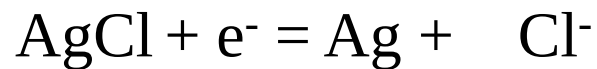
Ag|AgCl が浸されている溶液中の Cl^- の活量 (~ 濃度) に依存する

内部溶液の濃度を指定する必要あり(これも含めて参照電極)

たとえば Ag | AgCl | 3 mol dm⁻³ aq. NaCl

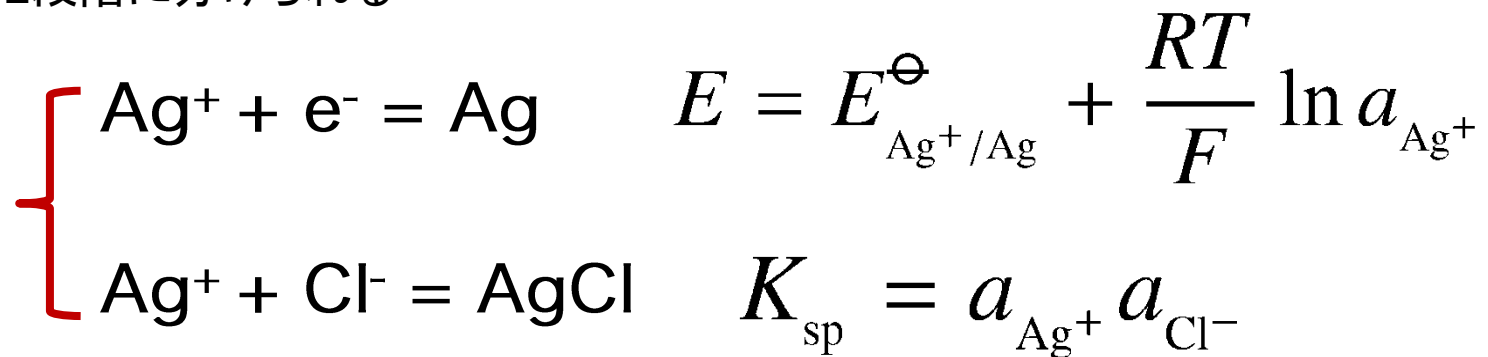
Ag | AgCl | 3.3 mol dm⁻³ aq. KCl

Cl⁻ 自体は電極で酸化還元されないのに、なぜその活量に応答する？



$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

これは、2段階に分けられる



AgCl の溶解度積

$$E = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}}_{E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

塩橋：

電池内の左右の電解質溶液間に挿入することによって

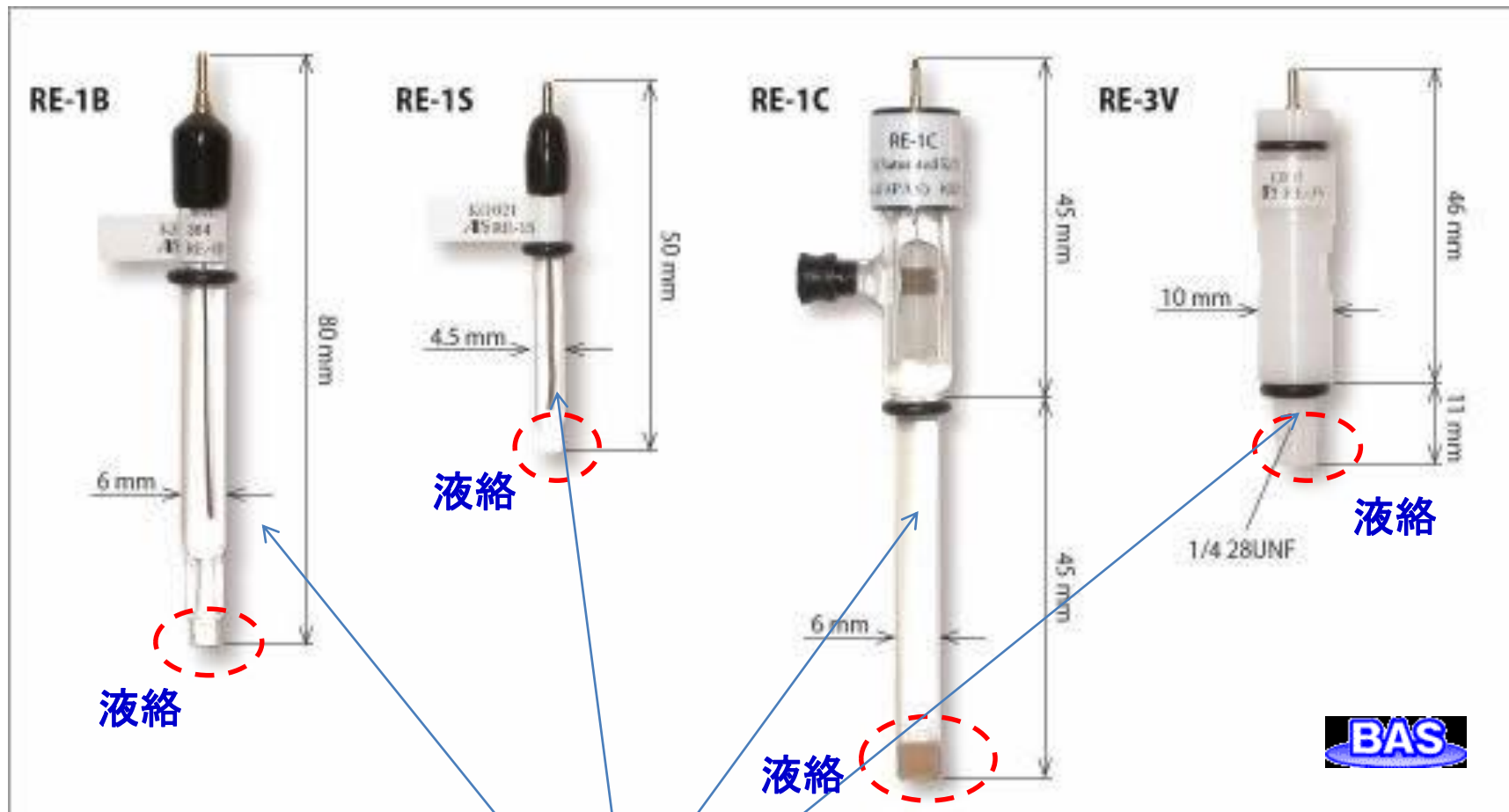
1. 左右の電解質溶液の直接混合を防ぎ
2. さもなくば発生する液間電位差を低減する

デバイス

実際の参照電極は、電極と塩橋からできている
(セットになっている)

参照電極の電解質溶液が塩橋としても働く

市販されている銀 | 塩化銀 参照電極の例



塩橋として機能
 $> 3 \text{ mol dm}^{-3}$
 $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{濃厚KCl水溶液} \mid \text{試料溶液}$

電位の換算

銀 | 塩化銀電極とカロメル電極の標準水素電極に対する電位 (25 °C)

c_{KCl} mol dm ⁻³	$E / \text{V} (25\text{ °C})$	
	Ag AgCl	Hg Hg ₂ Cl ₂
S.T.P.	0.22249 ^{*†}	0.2679 [*]
3.5	0.2046 ^{**}	0.2501 ^{**}
satd. ^{***}	0.1989 ^{**}	0.2444 ^{**}

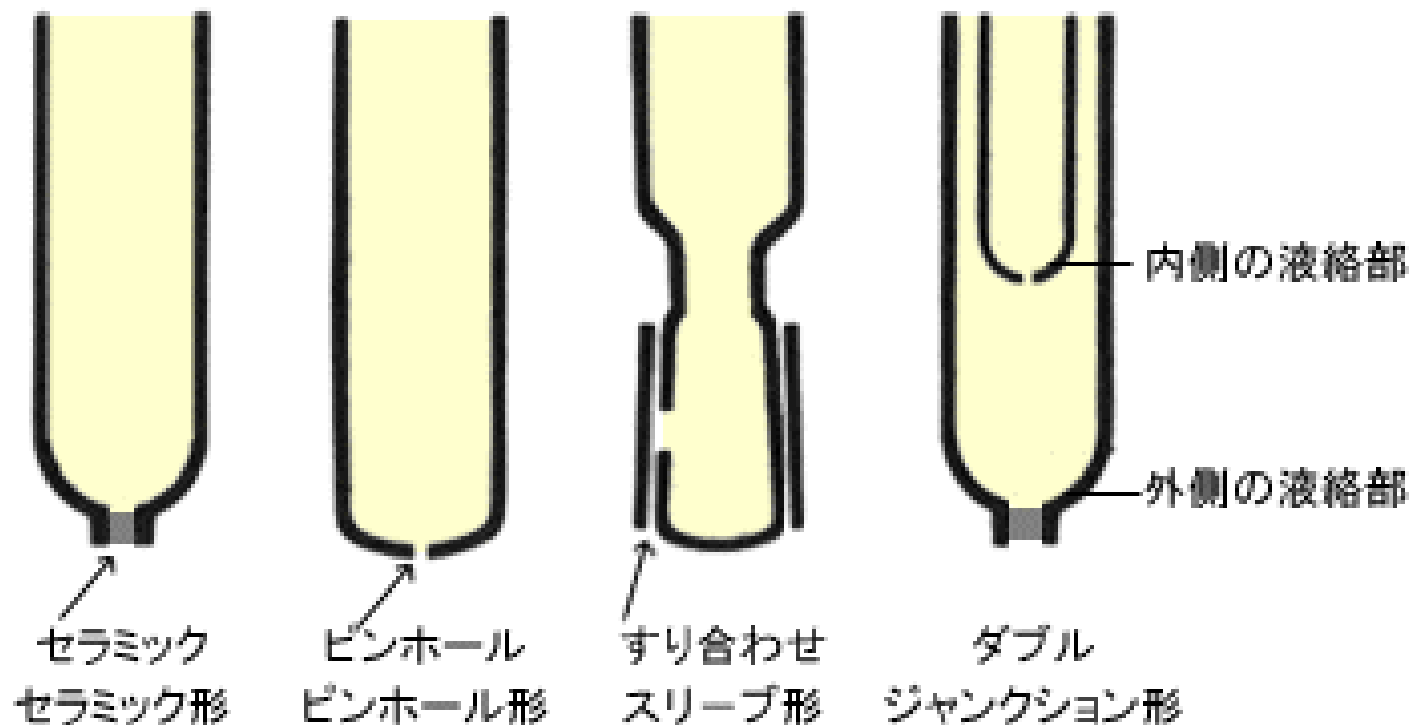
* Standard electrode potential

** Liquid junction potential is included.

*** 4.16 mol dm⁻³ (4.80 mol kg⁻¹)

†R. G. Bates and J. B. Macaskill, Pure Appl. Chem., 50, 1701 (1978).

濃厚KCl水溶液(内部液)の流出口のさまざま



液間電位差は液絡の形、状態に依存する

表1：水溶液中のイオンのモル伝導率の極限值；
25 °C. （「化学便覧」 改訂4版（基礎編），
丸善）

希薄な溶液での値

(2015機能分子化学実験B)

ion	$\lambda_{\pm}^0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Pauling のイオン半径 (pm)
H ⁺	349.82	
Li ⁺	38.69	60
Na ⁺	50.11	95
K ⁺	73.50	133
Rb ⁺	77.8	148
Cs ⁺	77.3	169
1/2Mg ²⁺	53.06	
1/2Ca ²⁺	59.5	
1/2Sr ²⁺	59.46	
F ⁻	54.4	136
Cl ⁻	76.35	181
Br ⁻	78.1	195
I ⁻	76.8	216
CN ⁻	78	
NO ₃ ⁻	71.4	
ClO ₄ ⁻	67.9	
PF ₆ ⁻	56.9	
1/2SO ₄ F ²⁻	80	

媒質中のイオンの流れは電気化学ポテンシャルの勾配に比例するという考えに基づいた Nernst-Planck 式は、

$$f_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} c_i D_i \frac{d\phi}{dx}$$

この流れによる電流密度は、

$$J_i = z_i F f_i = -z_i F D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i D_i \frac{d\phi}{dx}$$

この式の右辺第2項（の絶対値）は先ほどの電流密度の式

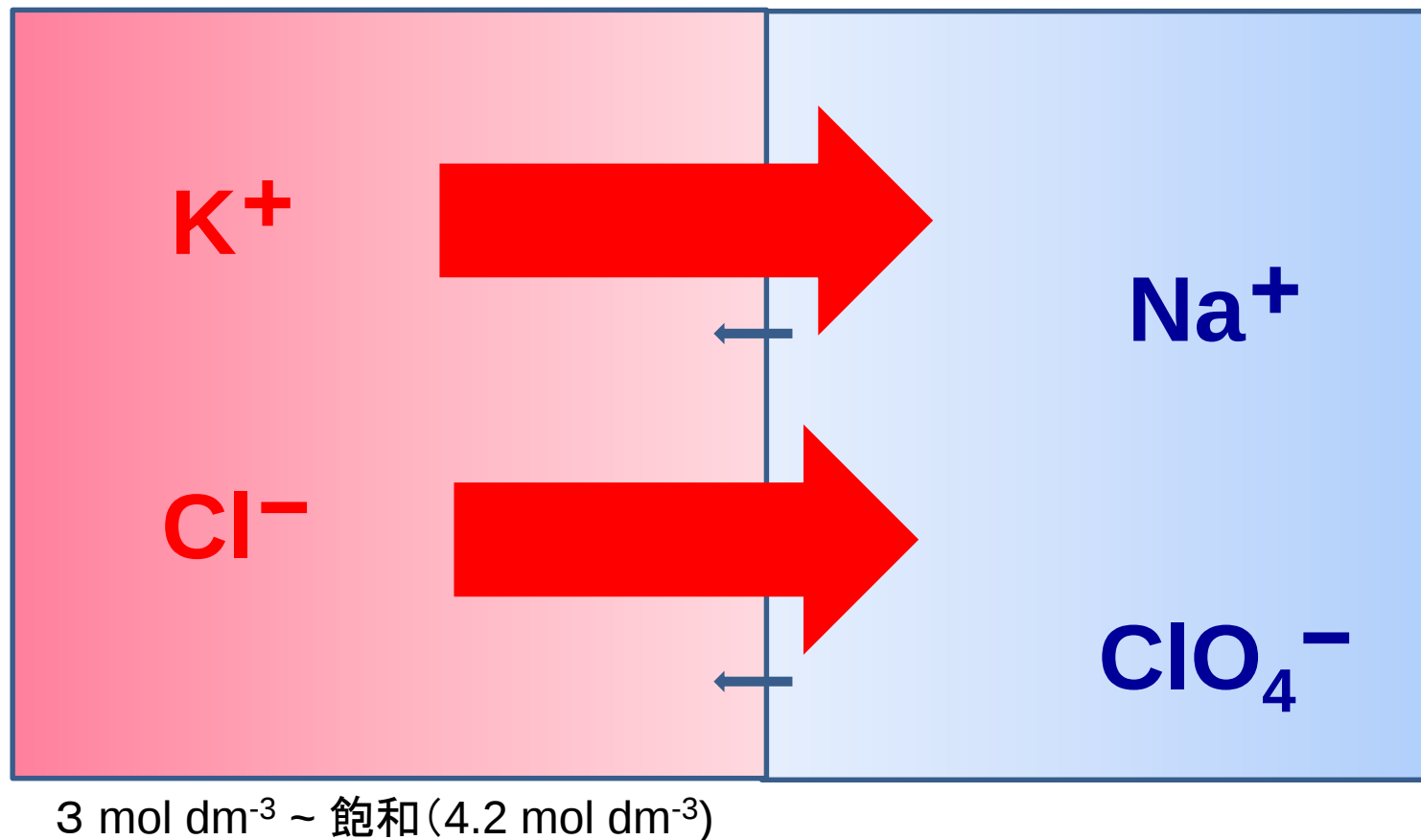
$$J_i = \kappa_i \frac{d\phi}{dx} = c_i \lambda_i \frac{d\phi}{dx} = c_i F u_i \frac{d\phi}{dx}$$

と等しいとおけるだろうから、

$$D_i = \frac{RT}{z_i^2 F} u_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \lambda_i$$

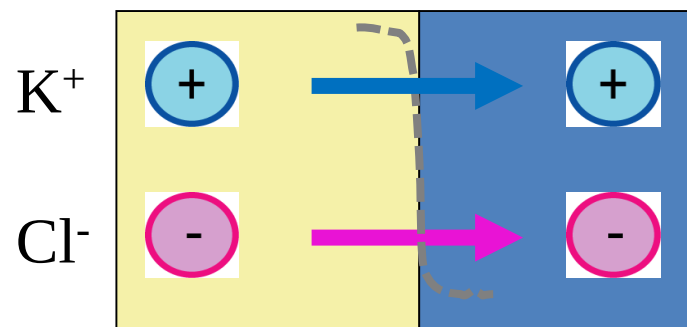
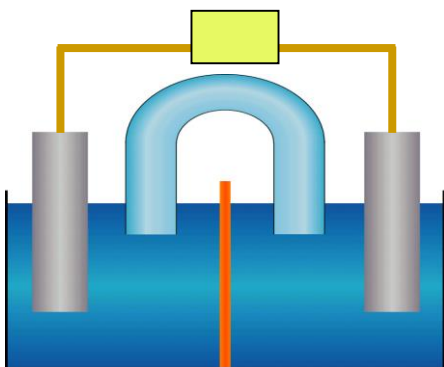
Nernst-Einstein の式（関係）

なぜKCl ? KCl 塩橋の作用



大量の K^+ と Cl^- の流入が、界面に生じる拡散電位差を支配

濃厚 KCl 水溶液塩橋のアイデア



(Based on Kohlrausch's work)

O. F. Tower, *Z. phys. Chem.*, **18**, 17-50 (1895); **20**, 198-206 (1896).

Leipzig

ライプツィヒ

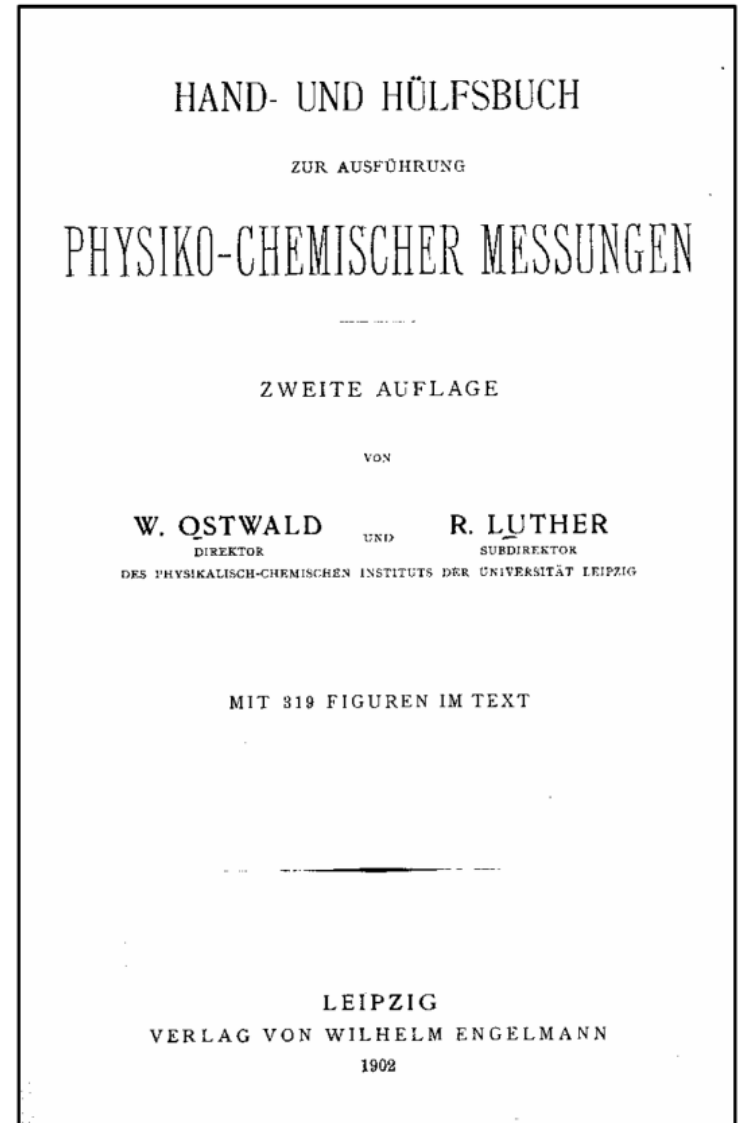
濃厚 KCl 水溶液塩橋のアイデア

O. F. Tower, *Z. phys. Chem.*,
18, 17-50 (1895); 20, 198-206 (1896).

Leipzig

N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, 43, 428-
440 (1905).

N. Bjerrum, *Z. Elektrochem.*, 17, 389-
408 (1911).





Das Physikalisch-Chemische Institut von Wilhelm Ostwald
in Leipzig (ab 1898)

UNIVERSITÄT LEIPZIG

14

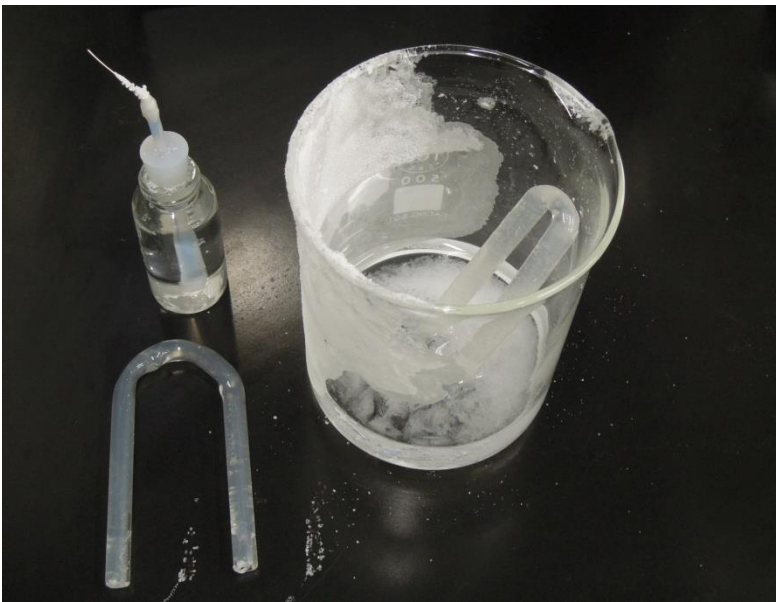
12



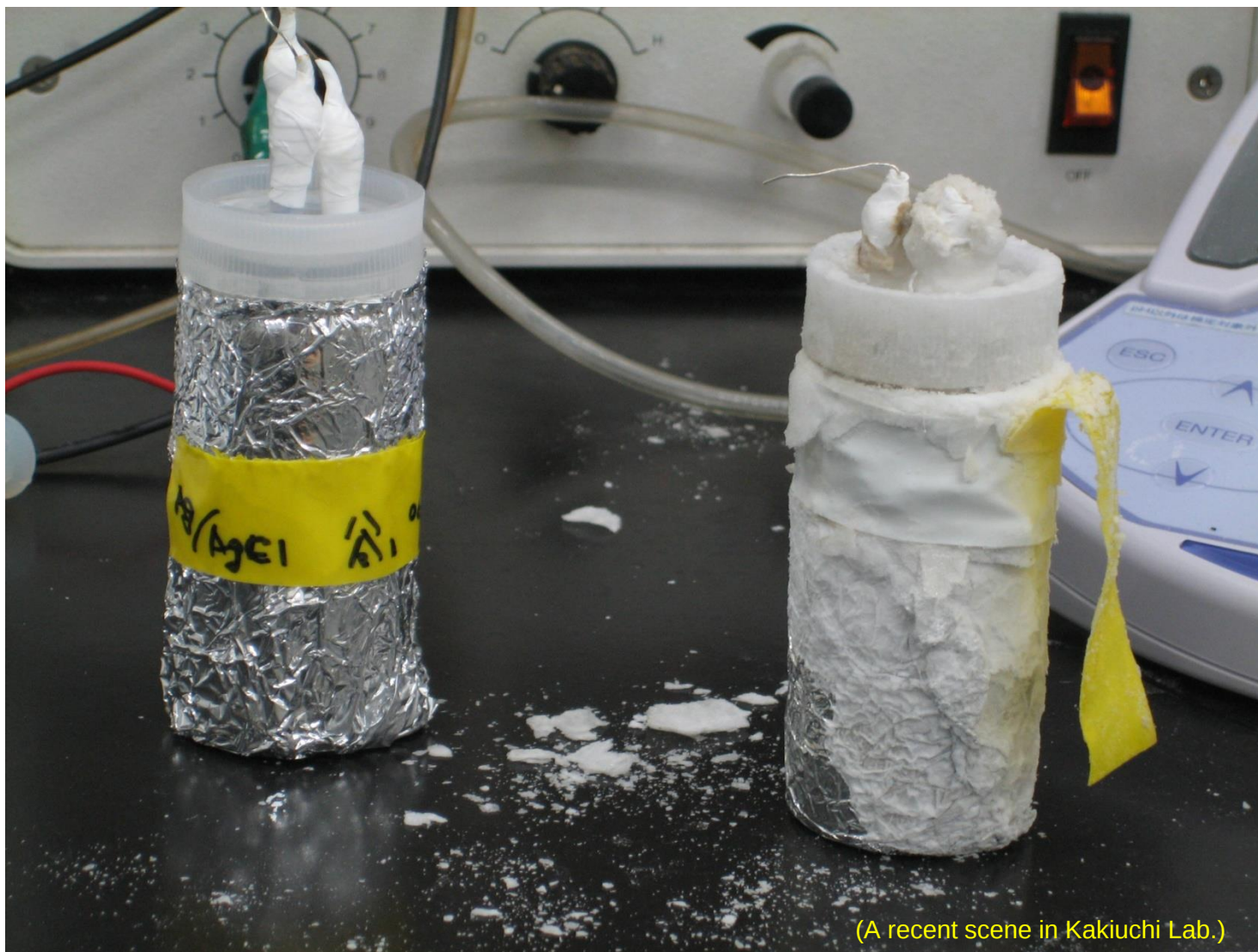
以来、100年以上の長きにわたって、
KCl 塩橋が使われてきた（ている）。

KCl 塩橋

飽和 KCl を 3% 寒天 + 3%ゼラチンで固める



（40年ぶりに、2012年の春に作ってみた）



他に良いのがないので、余儀なく(仕方なく、だましだまし)

そんなに KCl が試料溶液に流れ込んでいいのか？

いいわけない

1. 試料溶液が K^+ と Cl^- によって汚染される

沈殿、酵素の失活、その他の化学変化

2. 内部溶液のKCl が減少 >>> KCl 濃度が減少

>>> 参照電極の電位が変化

3. 液絡部が、時と場合によっては、詰まってしまう

>>> 塩橋の機能喪失

液絡部の目詰まり

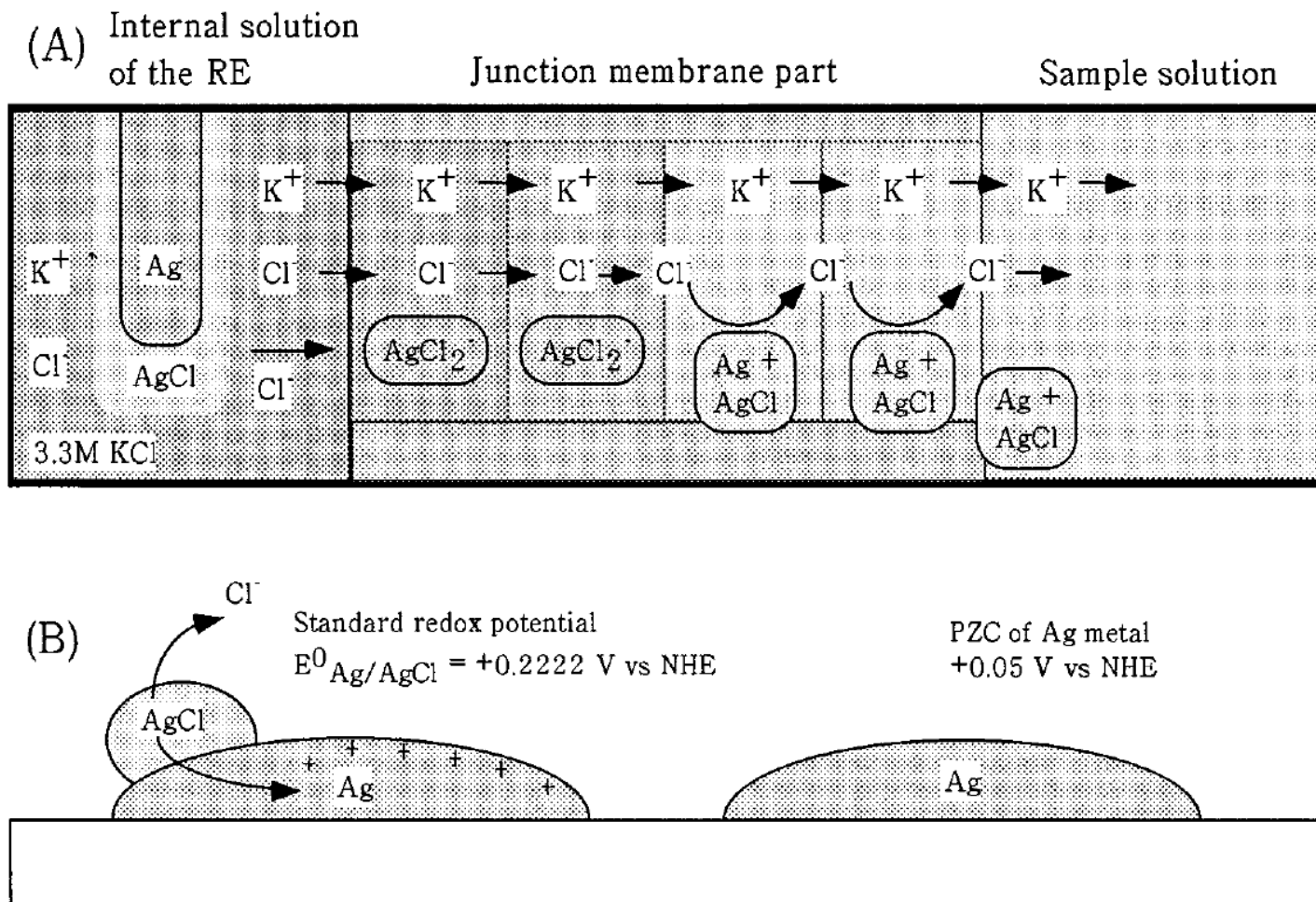
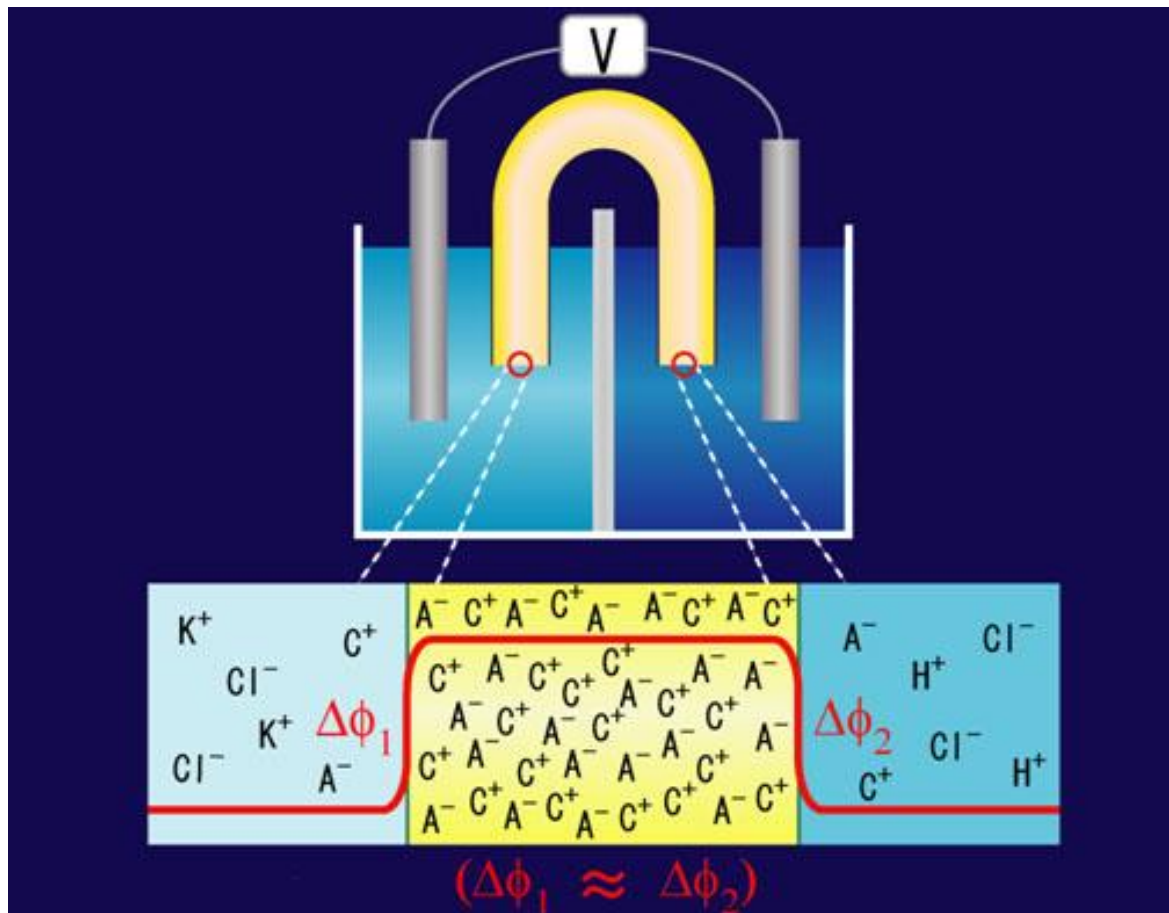


Fig. 7 (A) Effect of fixed positive charge and AgCl precipitate in the junction membrane on ion transfer. (B) The origin of the positive charge on silver metal in contact with AgCl precipitate.

イオン液体からなる塩橋の登場 (違う原理で液間電位差を小さくする)

水と相分離
する疎水性
イオン液体



拡散電位差

ではなく

分配電位差

(2003, 2006 垣内)

Ionic Liquids?

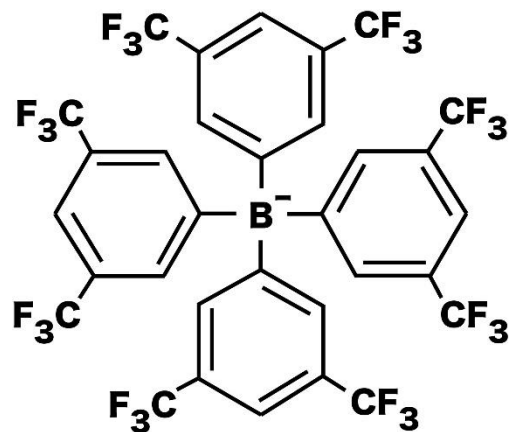
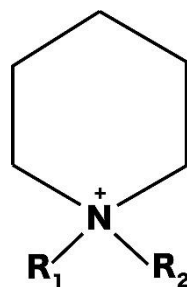
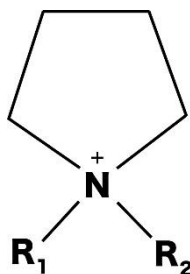
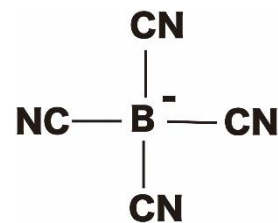
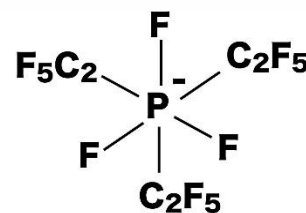
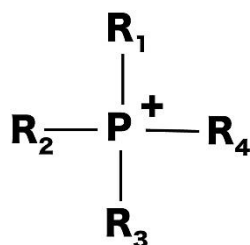
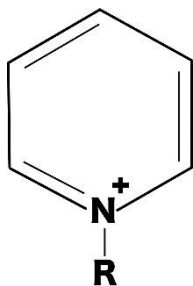
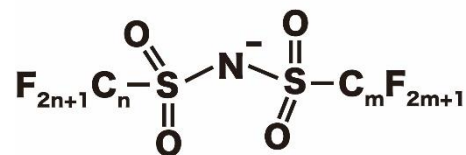
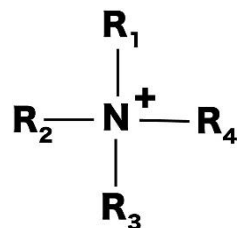
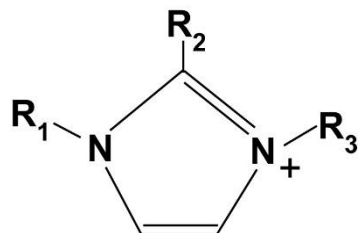
Salts: NaCl (m.p. 804 °C), KCl (m.p. 773 °C)

Molten salt Electrochemistry

e.g., alkylimidazolium halides, BF_4^- , PF_6^-

Room-temperature Ionic Liquids
(Room-temperature molten salts)

「現代の」非プロトン性イオン液体に使われるイオンの例



液間電位差を無視すれば

液間電位差をどうにかして無視できるほど小さくすることさえできれば

良い塩橋があれば

いわゆるNernst 式

半電池反応 (half-cell reaction)



について

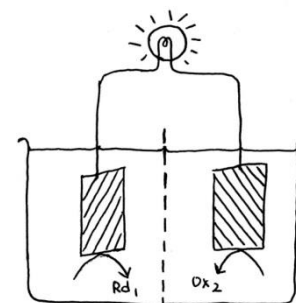
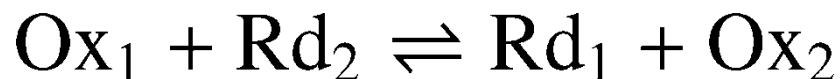
$$E = E_{\text{Ox1/Rd1}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Rd}_1}}$$

Nernst 式についての注意 (1)

化学エネルギー



電気エネルギー



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Rd}_2}}{a_{\text{Rd}_1} a_{\text{Ox}_2}}$$



Nernst 式ではない！ もっと前から知られていたもので(Helmholtz)

Nernst 式についての注意 (2)

Nernst のオリジナルは、還元体が金属電極自身である場合
たとえば $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ について

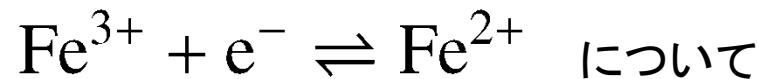
$$E = 0.860T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

E は電極-溶液界面の電位差 $\phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}}$

P は積分定数(電離溶圧)、 p は、 Ag^+ の浸透圧 ($p = cRT$)

W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **4**, 129–181 (1889).

還元体も還元体も溶存して電極自身は直接、反応に関与しない場合



$$\pi = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Peters式と呼ばれること
があるふあ、これを導い
たのは G. Bredig と R.
Luther
(W. M. Clark)

R. Peters, *Z. phys. Chem.*, **26**, 193–236 (1898).

ヴァルター・ヘルマン・ネルンスト (Walther Hermann Nernst、[1864年6月25日](#) – [1941年11月18日](#)) は[ドイツ](#)の[化学者](#)、[物理化学者](#)。[ネルンストの式](#)や、[熱力学第三法則](#)を発見した。[\(ウィキペディア\)](#)



Nernst 式についての注意 (3)

現在もちいられている形 (濃度ではなく活量であるべき)

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad \text{は、} \underline{\text{G. N. Lewis}}$$

“for the *single potential difference* between an electrode and an electrolyte”

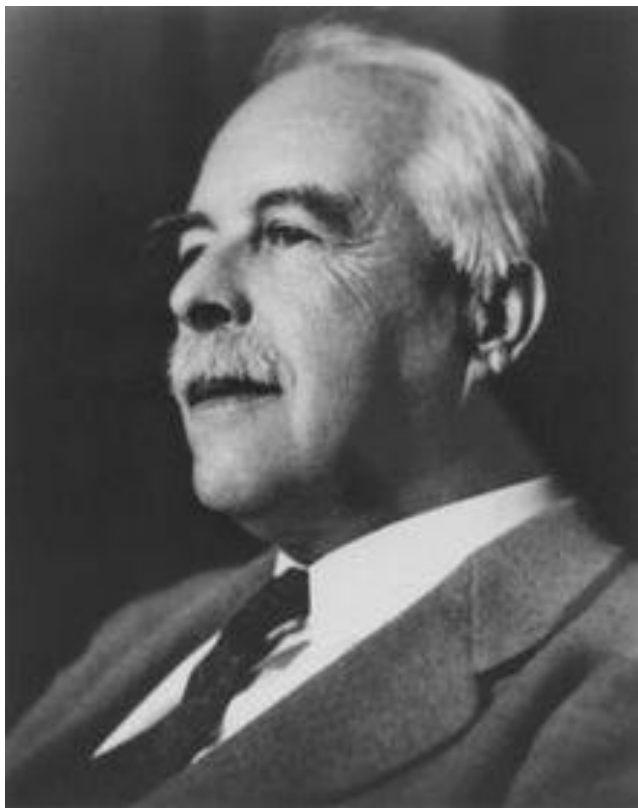


$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\xi_{\text{M}}}{\xi_{\text{S}}} \quad \text{XXIX}$$

G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **43**, 259–293 (1907).

“while equation XXIX is universally true, the equation of Nernst is obviously only true when the activity of the ion in the electrolyte is proportional to its concentration” (p. 291).

ギルバート・ニュートン・ルイス(1875年10月23日 - 1946年3月23日)
は、アメリカ合衆国の物理化学者。[共有結合](#)の発見、[重水の単離](#)、化学熱力学を数学的に厳密で普通の化学者にも馴染める形で再構築、[酸と塩基の定義](#)、光化学実験などで知られている。1926年、放射エネルギーの最小単位を"[photon](#)"と名付けた。([ウィキペディア](#))



ルイス酸

イオン強度

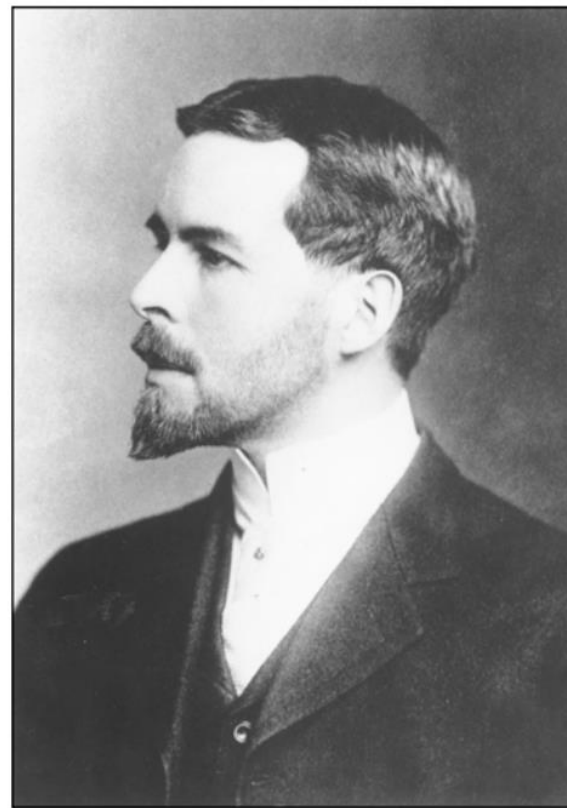


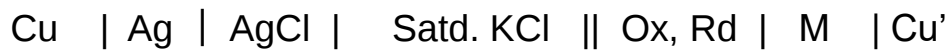
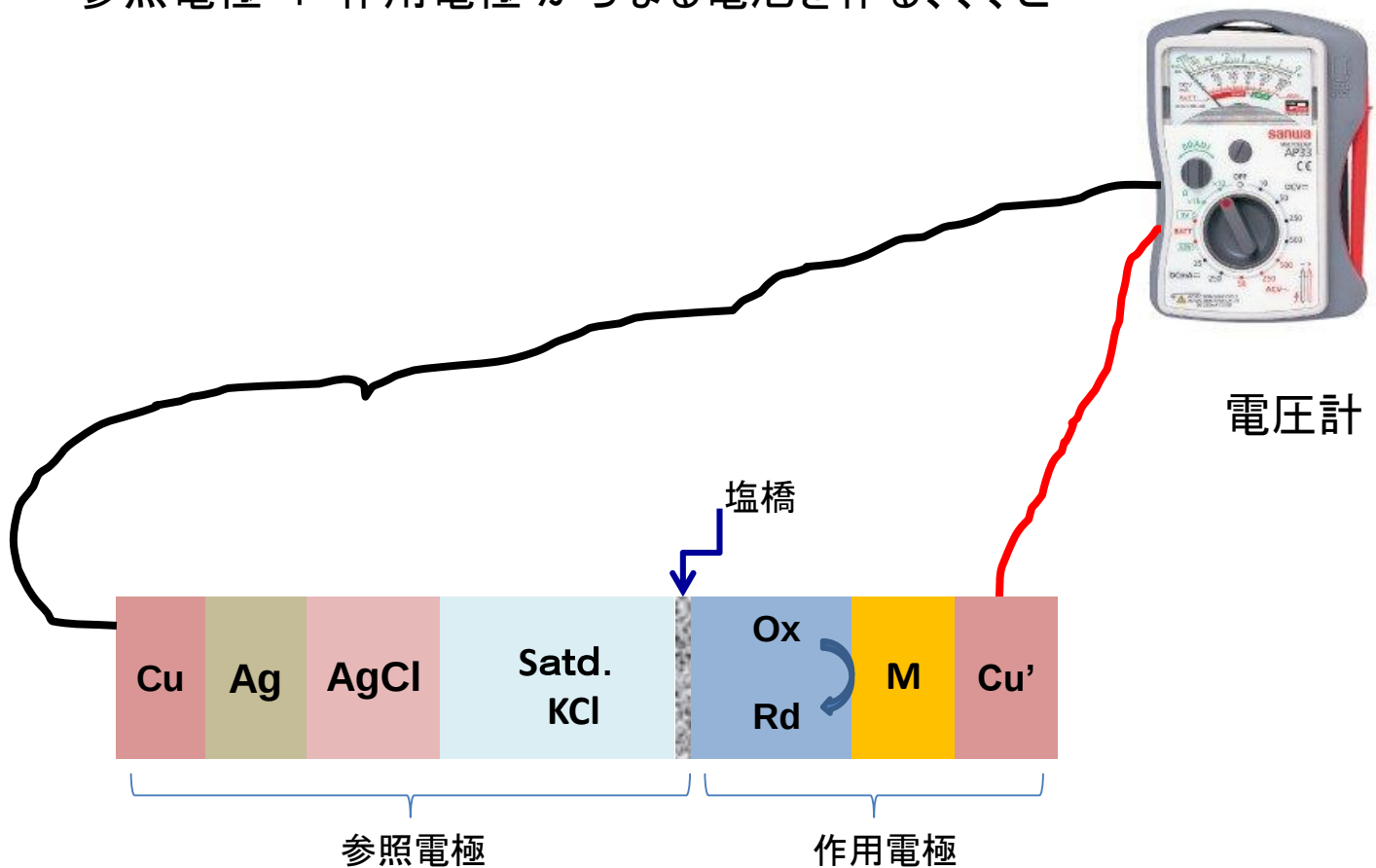
Figure 2. Gilbert Newton Lewis (1875-1946) about the time he wrote his classic paper on the electron-pair bond.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Rd}}}$$

Nernst-(Luther)-Lewis 式

参照電極 + 作用電極 からなる電池を作る、、、と



- 反応の性質を調べる
- 反応を通じて、反応に関わる物質を定性・定量する

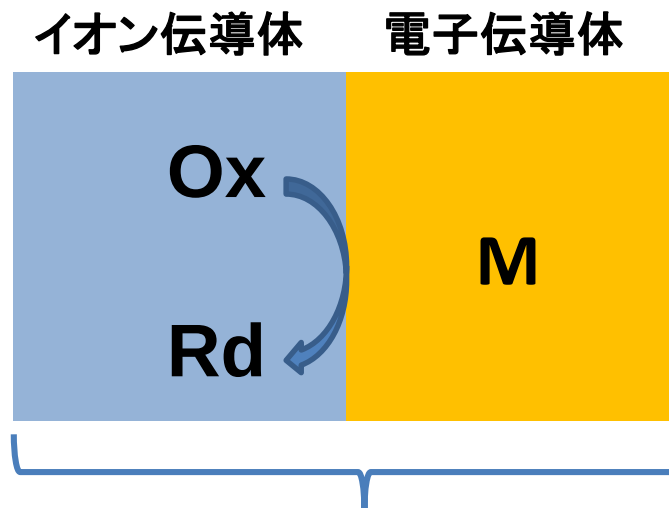
簡単に、測ることができる？

実は、そう容易ではない

作用電極で半電池反応を調べるためには

1. 適切な電極素材の選択
 - 作用電極 種類とサイズ
 - 参照電極 (塩橋部分を含む)
2. 適切な溶媒と支持電解質の選択
3. 適切な計測法の選択
 - 計測手法
 - 計測装置
 - 電解槽 (セル) と環境
 - データ解析

「電極」 使われ方が、曖昧



作用電極

これで一人前(半人前)

電気化学測定のための二つのモード (mode 様式)

1. 電池の起電力 (端子間電圧) を (そのまま) 測定する

電位測定 (電位差測定)

ポテンシヨメトリー (Potentiometry)

2. 外部から電圧を端子間に加える

電流測定

ボルタンメトリーとその変種

クーロメトリー

作用電極用の電子伝導体

(これを「電極」と言うこともある)

電極素材（電極用電子伝導体）

金（多結晶、単結晶）

白金（多結晶、単結晶）

（水銀）

炭素

グラファイト、グラシーカーボン など

ホウ素含浸ダイヤモンド(Boron-doped diamond)

ビスマス

その他

銀

銅

亜鉛

など

電極材料が還元体であるもの



など

イオン伝導体の種類

1. 電解質溶液 (溶媒＋塩)

溶媒

水、有機溶媒、body fluids

塩

KC I など

2. 熔融塩

高温熔融塩

常温熔融塩 (イオン液体)

3. 固体電解質

目的とする物質の酸化還元反応が起きる電位のあたりでは、

溶媒

支持電解質

Supporting electrolyte

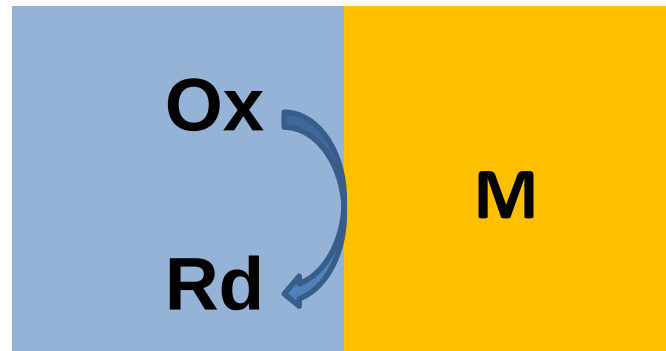
酸化も還元もされない

無関係電解質 (Indifferent electrolyte)

二つの役割

1. 電気（イオン）伝導性
2. （それによって）目的のredox種の輸送モードを拡散にする
（後で詳しく説明する）

目的の酸化還元反応だけが起こる電極？



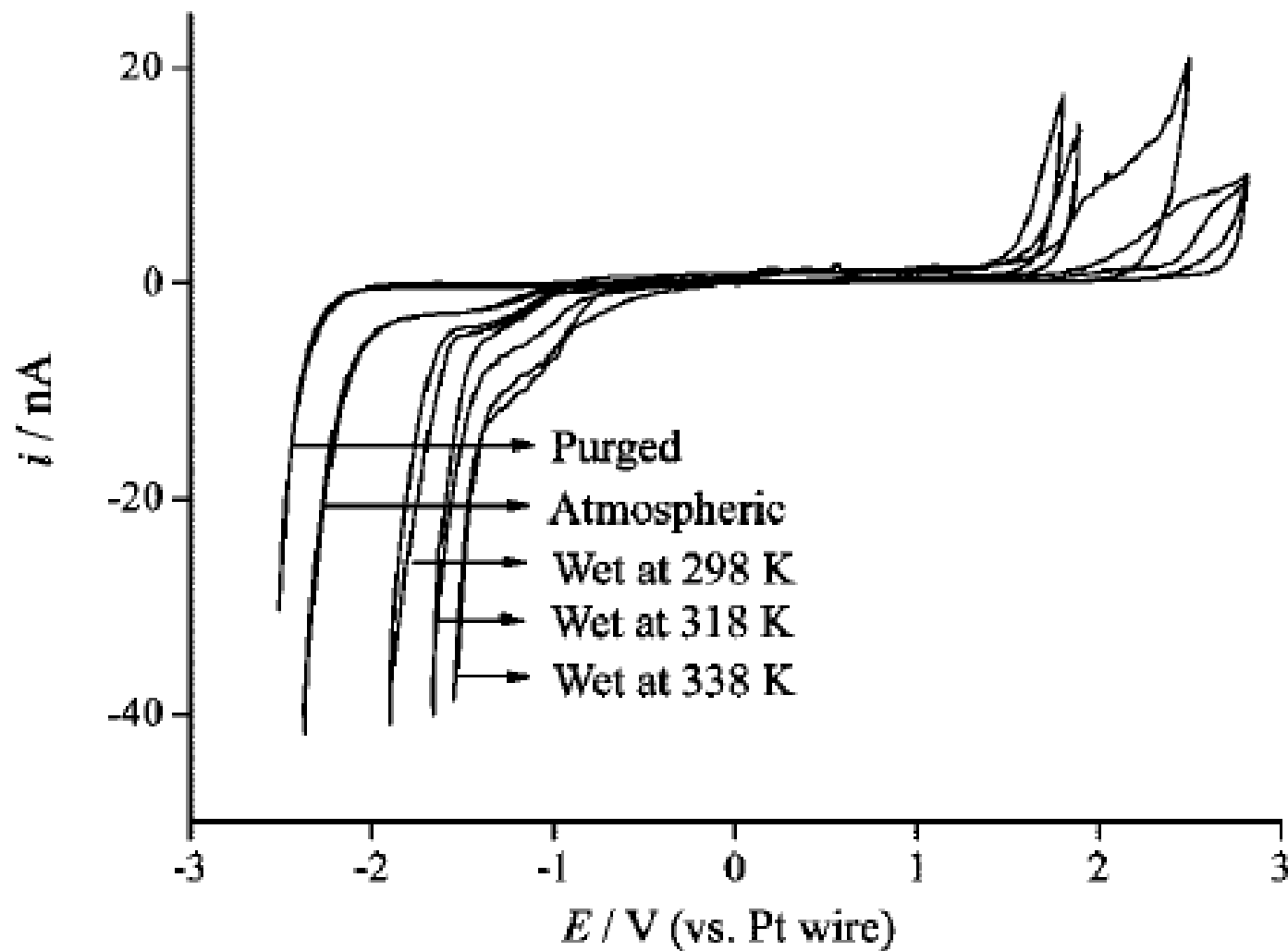
まず

イオン伝導体と電子伝導体だけでは酸化還元反応が起きない電極を作る

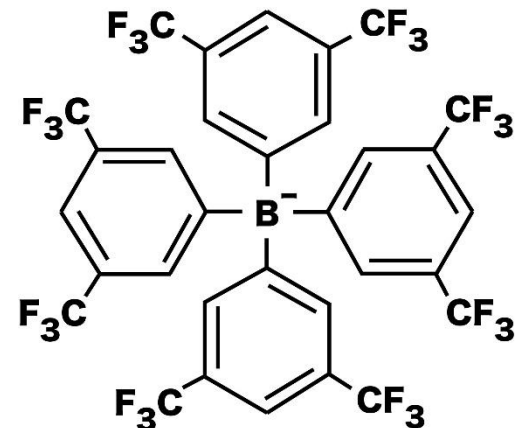
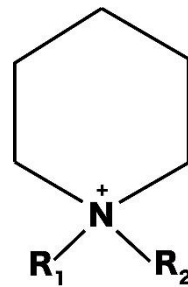
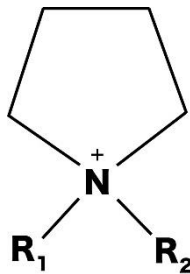
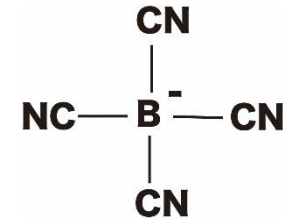
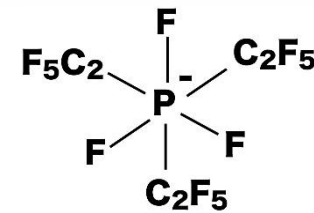
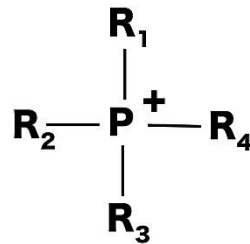
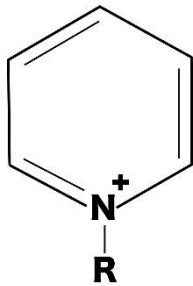
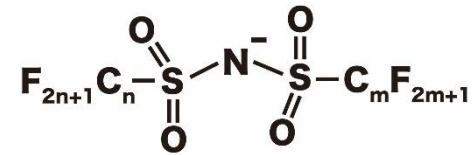
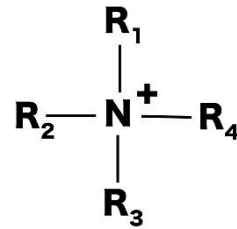
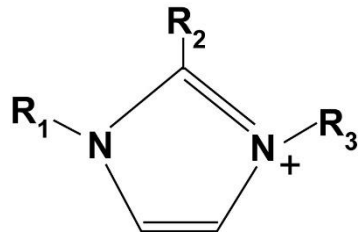
そこに目的の物質を導入する

イオン液体 | Pt 電極の例

[C2mim][NTf2]



非プロトン性イオン液体に使われるイオンの例



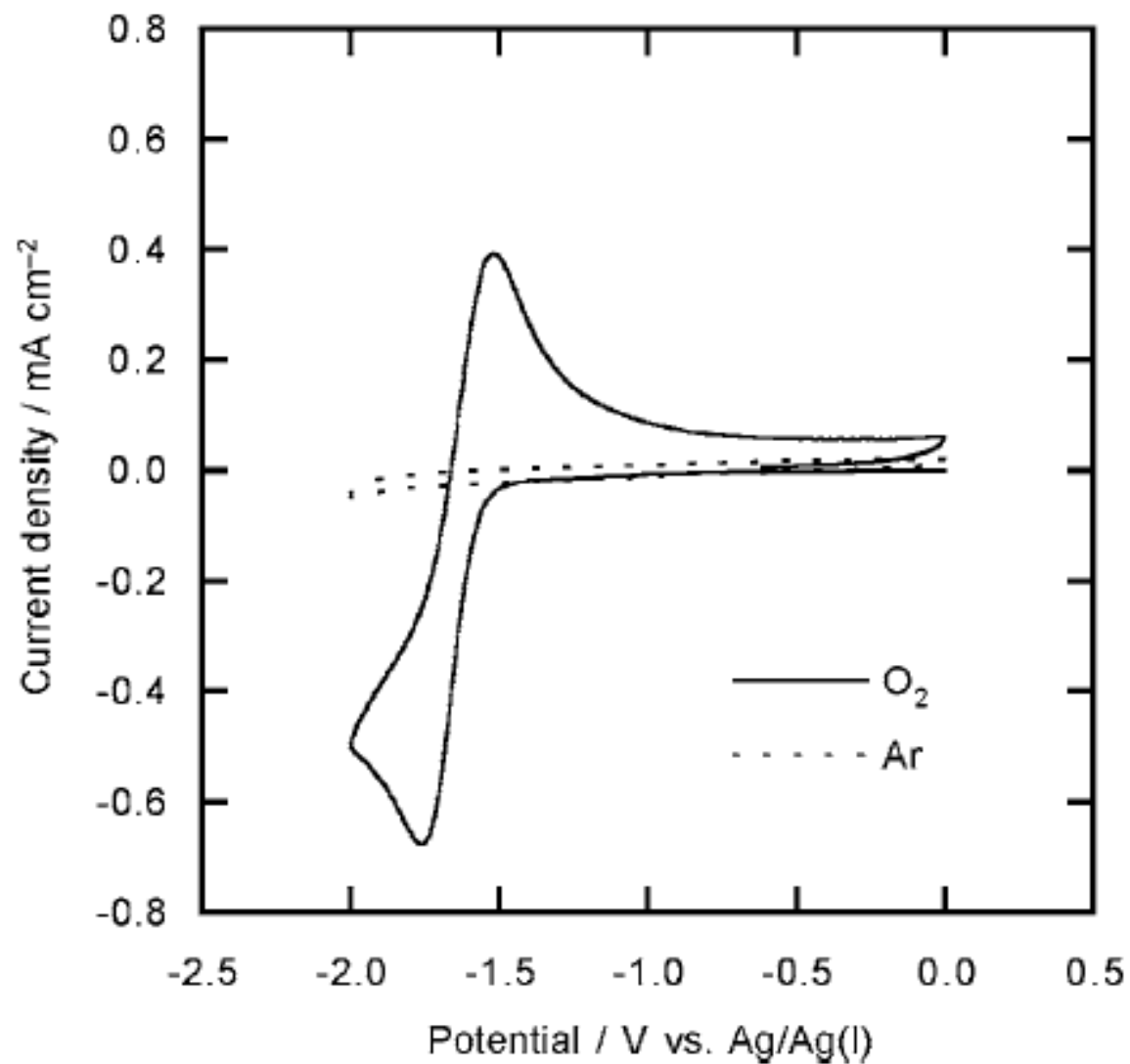


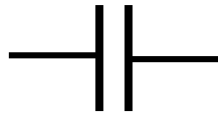
Figure 1. Cyclic voltammograms of a platinum electrode (1 mm ϕ) in BMPTFSI after bubbling of argon and oxygen at 25°C. Scan rate = 50 mV s⁻¹.

イオン伝導体と電子伝導体だけでは酸化還元反応が起きない電極

界面を通して酸化還元反応による電流が流れない

ファラデー電流 (faradaic current)

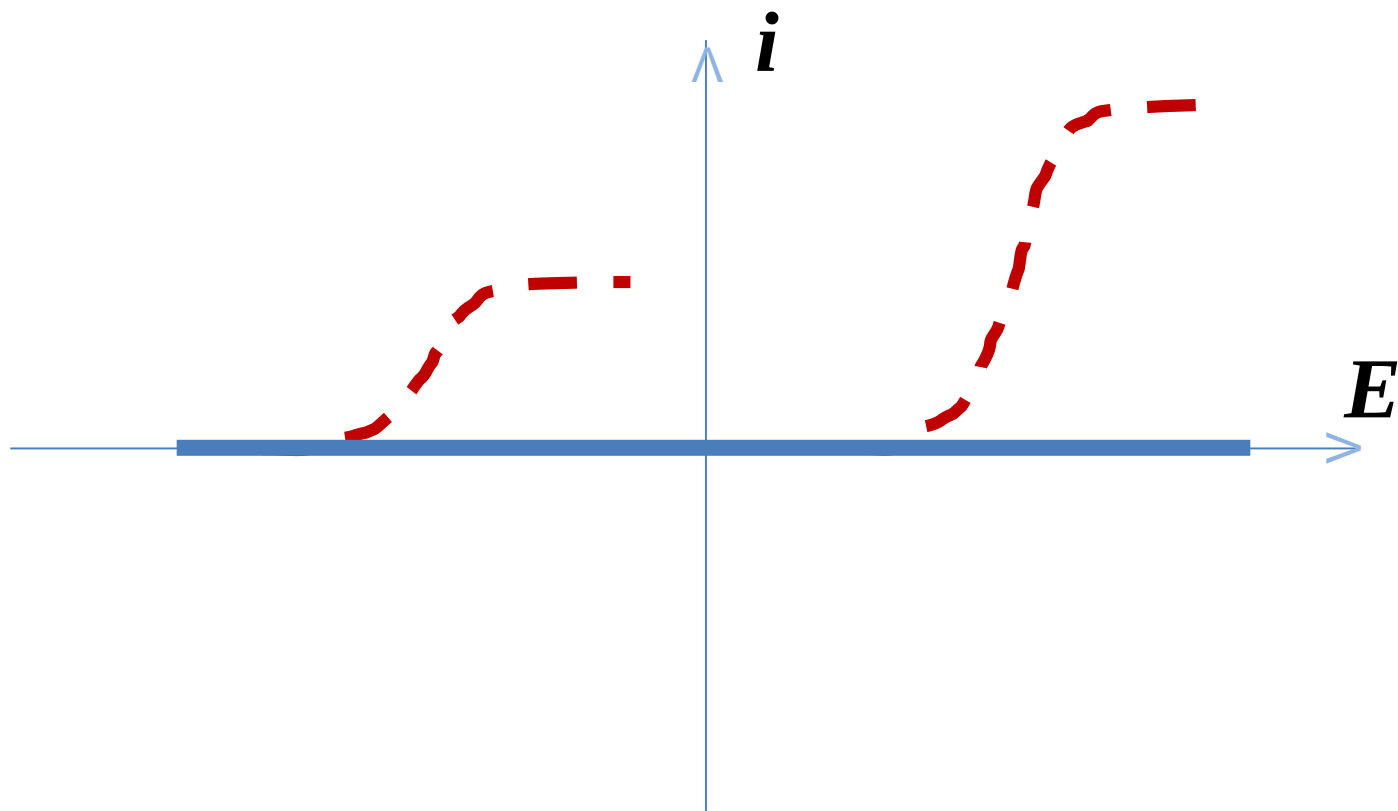
コンデンサー (capacitor) と似ている



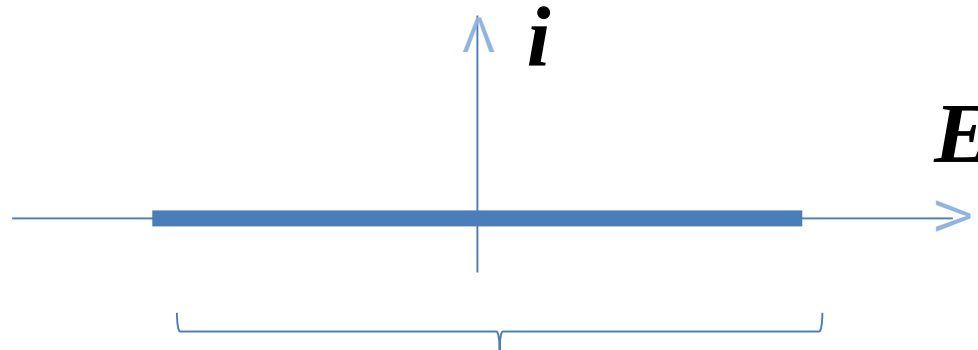
電極が (界面が) 分極している (polarized)

誘電体の分極と区別して、「電気化学的分極」

理想分極性電極



理想分極性電極



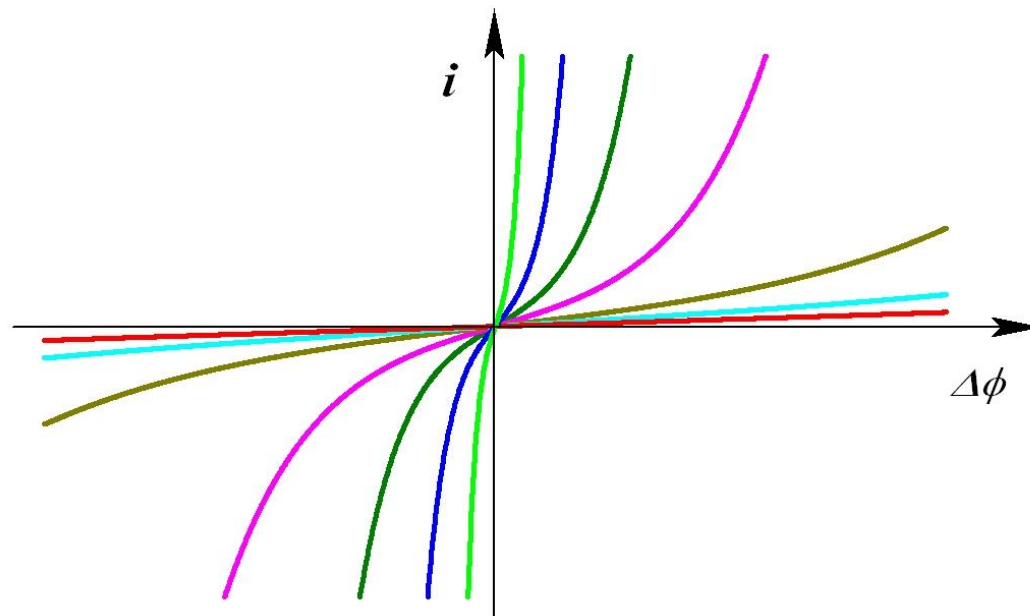
電池の外部から電圧を加えても、電流が流れない

この時、加えた電圧は、作用電極に(だけ)現れる

つまり、作用電極の電圧を任意に(外部から)変化させることができる

つまり、参照電極と理想分極性電極からなる電池は、熱力学的な自由度が一つ多い

界面の電気化学的分極性 --- 相対的なもの



(実用的にはポテンシオスタットの性能にもよる)



次回に説明

TABLE 5.5 The Exchange Current Density j_0 for the Hydrogen Evolution Reaction in 1 M H_2SO_4

Metal	$-\log j_0$ (A/cm ²)
Palladium	3.0
Platinum	3.1
Rhodium	3.6
Iridium	3.7
Nickel	5.2
Gold	5.4
Tungsten	5.9
Niobium	6.8
Titanium	8.2
Cadmium	10.8
Manganese	10.9
Thallium	11.0
Lead	12.0
Mercury	12.3

From D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed., (1995) p.207.

金属によって H^+ 還元速度がこんなにも違うのはなぜ？

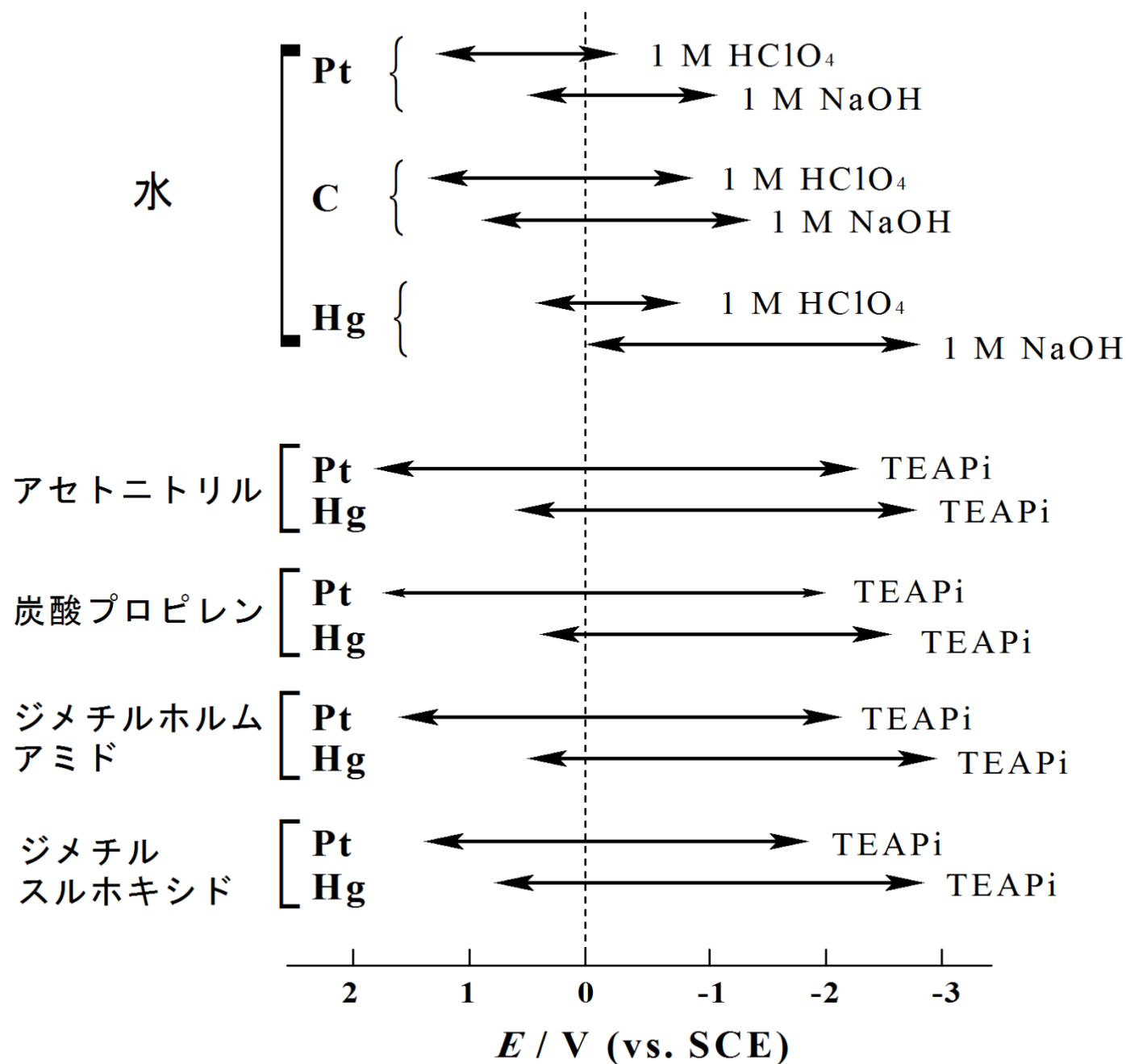
電極反応速度
(界面を横切る不均一電子移動速度)

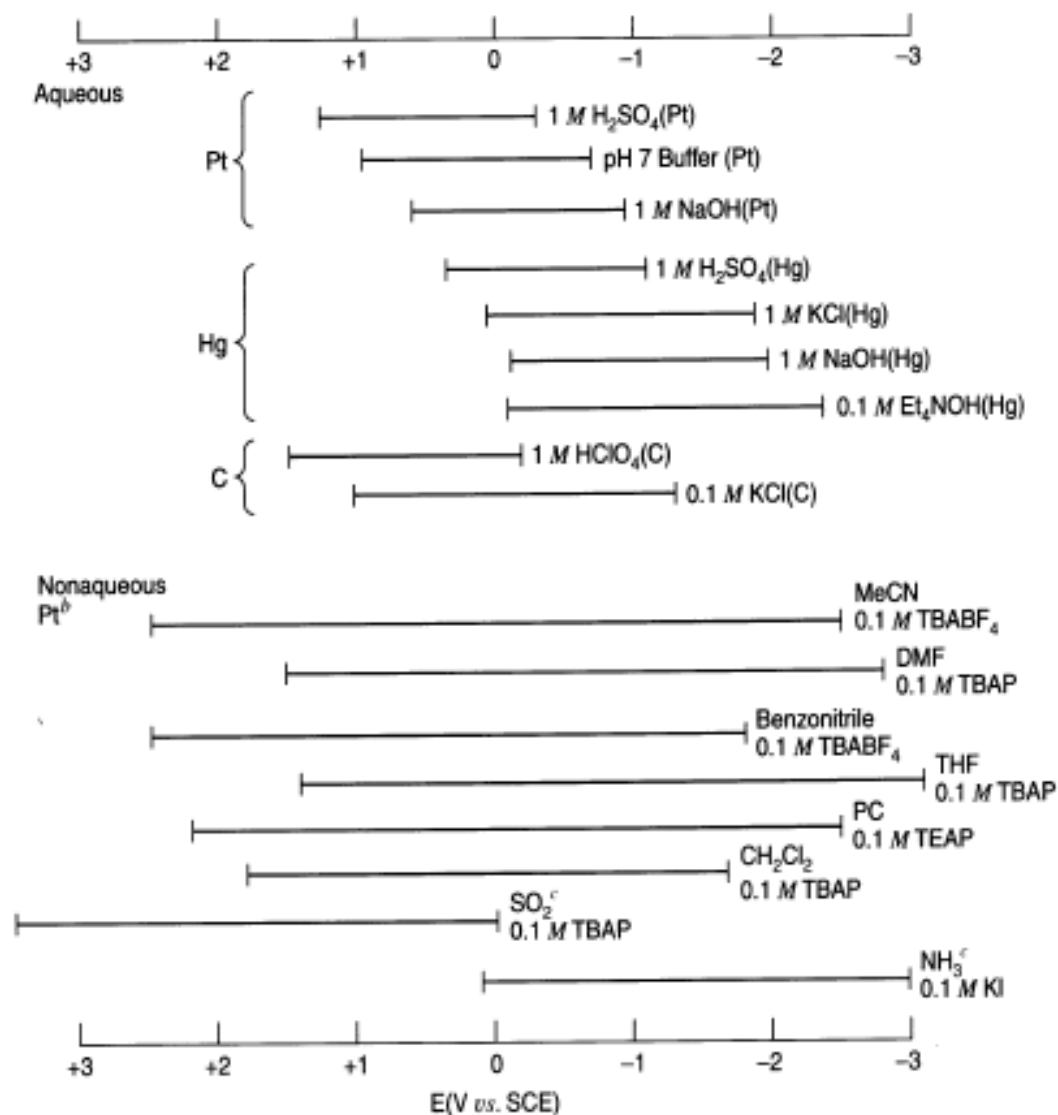
電極反応論
反応機構
反応速度

という分野がある

目的に応じて、電極の種類、溶媒、支持電解質の濃度を選択する

(電気化学的)分極電位窓の例





From A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., (2001).