

電気化学

垣内 隆

7. ボルタンメトリー

ポテンシオメトリー …… 電流を流さないときの端子間電圧(起電力)

電池に電流を流すと？

電池の放電(と充電)

二次電池

充電できる電池

一次電池

充電できない電池
(すると危険)

ニッケル水素電池の例

サイズ	新品番	旧品番	公称電圧 (V)	容量(mAh) ※1	
				定格容量 (min.)	平均容量 (参考値)
AAA ※4	BK65AAAB	—	1.2	650	700
	BK80AAAB	HHR80AAAB		750	780
AA ※5	BK110AAB	HHR110AAB		1,000	1,050
	BK200AAB	—		1,900	2,000

※2：JIS C8708 2007 (7.4.1.1) の試験条件に基づく電池寿命の目安。

但し、機器及び使用条件により、実際のサイクル回数は異なることがあります。

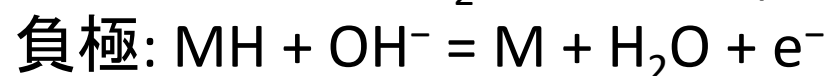
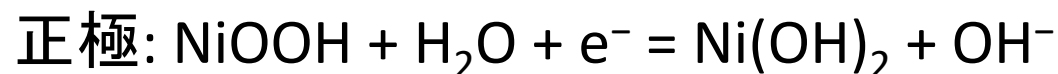
※3：満充電後、機器から取り出して 20℃以下での保存時。

(保存時は高温多湿を避けてください。また、ご使用されなくても年に 1 回程度の充電を)

※4：市販単 4 サイズ互換。

※5：市販単 3 サイズ互換。

[Panasonic 2014ニッケル水素電池
カタログ\(日\)\(1035KB\)](#)



1.2 V

〈放電特性の一例〉

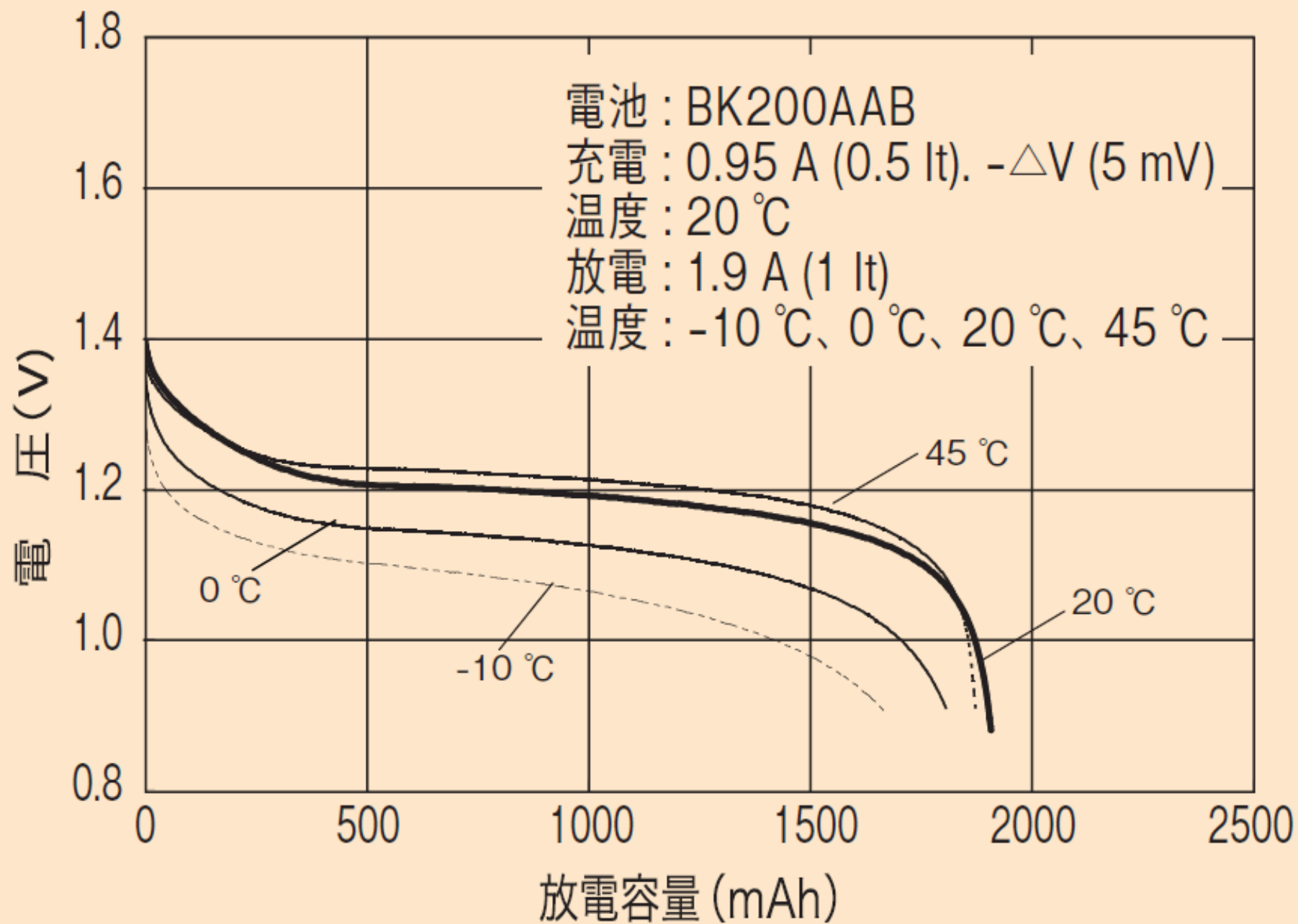
電池 : BK200AAB

充電 : 0.95 A (0.5 It). $-\Delta V$ (5 mV)

温度 : 20 °C

放電 : 1.9 A (1 It)

温度 : -10 °C、0 °C、20 °C、45 °C



電池の充電 ニッケル水素電池の例

各充電方式の概略比較例

※1t [A] = 定格容量 [Ah] / 1 [h]

充電方式	サイクル(繰り返し)使用					スタンバイ(予備電源)使用		
	定電流充電方式				準定電流 ※3 充電方式	トリクル充電方式	間欠充電方式	パルス充電方式
	-ΔV制御 充電方式	dT/dt制御 ※1 充電方式	ステップ制御 充電方式	タイマー制御 ※2 充電方式				
動作の概要 VB:電池電圧 Ich:充電電流 T:電池表面温度 CV:定電圧								
特 長	最も一般的な急速 充電制御方式	充電回路がやや高 価であるが過充電 に入らない為、 -ΔV制御充電方式 に比べ充放電サイ クル寿命が長い	超急速充電制御 方式	●充電タイマーを付 加することで充電 の信頼性が向上 ●充電回路が比較 的簡単で安価	充電回路が簡単で 安価	●充電回路が簡 単で安価 ●連続で長時間 充電する機器 に適用	充電回路がやや 高価であるが、トリ クル充電方式に比 較して長寿命化が 可能	充電回路がやや 高価であるが、トリ クル充電方式に比 較して長寿命化が 可能
充電時間	1~2時間	1~2時間	~1時間	6~8時間	15時間	30時間以上	15時間以上	—
充電電流	0.5~1t	0.5~1t	5.0t以下	0.2t	0.1t以下	—	0.1~0.5t	1.0t以下
トリクル充電電流	1/30~1/20t	1/30~1/20t	—	1/30~1/20t	—	1/30~1/20t	—	—
充電制御までの充電量	約110~120%	約100~110%	約100%	約120%	—	—	約120%	—
バックアップタイプ	○	◎	—	○	○	○	◎	○
乾電池互換タイプ	◎	○	—	○	—	—	○	—
標準タイプ	◎	◎	—	—	—	—	○	○
高出力タイプ	○	◎	○	—	—	—	○	○

◎推奨充電方式：当社電池の性能を十分に発揮させることが可能です。 ○適用充電方式：機器の仕様条件によっては使用可能です。

※1●温度検知素子(センサー)が電池温度を確実に検知できるバック構造にする必要があります。※2●頻りにタイマーリセット(再充電スタート)が行われる機器用途には、適しません。●上記、および機器事情により、0.2t以上(例0.3tタイマー制御充電)の充電レートを採用する場合は、温度制御を併用することが必要です。●電池のタイプにより過充電性能が異なるので注意が必要です。※3●機器事情により、0.1t以上の充電レートを採用する場合は、電池のタイプにより過充電性能と温度上昇特性が異なりますので注意が必要です。当社にご相談の上、仕様を決定してください。●使用電池セル数が多い場合、定格容量の大きい電池を使用する場合、あるいはバック電池の熱放散が悪い場合には、0.1t充電といえど電池が異常に発熱する場合があります。この場合、バック電池の熱放散を構造的に見直すか、あるいは充電電流を下げる等の対策が必要です。電池温度上昇は飽和時において50℃以下となるように設計してください。

[Panasonic 2014ニッケル水素電池
カタログ\(日\)\(1035KB\)](#)



温度上昇による内部抵抗減少が電圧低下をもたらす

各充電方式の概略比較例

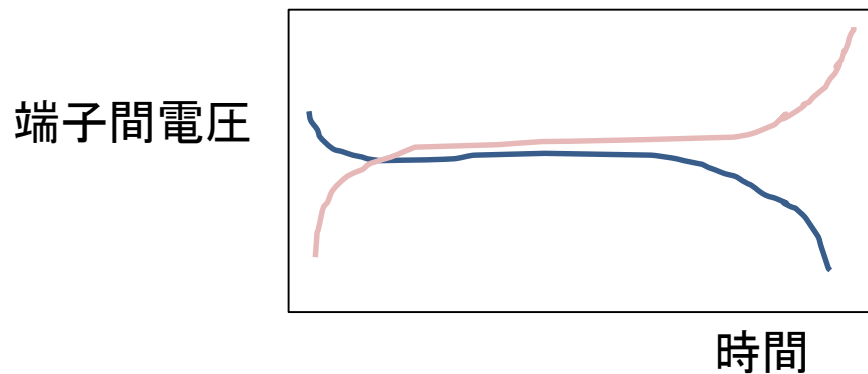
充電方式	サイクル(繰り返し)使用			
	定電流充電方式			
	- ΔV 制御 充電方式	dT/dt制御 ※1 充電方式	ステップ制御 充電方式	タイマー制御 ※2 充電方式
動作の概要 VB : 電池電圧 Ich : 充電電流 T : 電池表面温度 CV : 定電圧				
特 長	最も一般的な急速充電制御方式	充電回路がやや高価であるが過充電に入らない為、- ΔV 制御充電方式に比べ充放電サイクル寿命が長い	超急速充電制御方式	● 充電タイマーを付加することで充電の信頼性が向上 ● 充電回路が比較的簡単で安価
充電時間	1~2時間	1~2時間	~1時間	6~8時間
充電電流	0.5~1It	0.5~1It	5.0It以下	0.2It
トリクル充電電流	1/30~1/20It	1/30~1/20It	—	1/30~1/20It
充電制御までの充電量	約110~120%	約100~110%	約100%	約120%
バックアップタイプ	○	◎	—	○
乾電池互換タイプ	◎	○	—	○
標準タイプ	◎	◎	—	—

放電レートと充電レート

放電レートが 1 C とは、公称容量値の容量を持つセルを定電流放電して、ちょうど1時間で放電終了となる電流値のことである。たとえば、定格容量 10 Ah の電池において 1 C のときには10 A となる。20 A の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、2 Aの場合は0.2C で放電させたという。充電レートも同様。

http://www.fujielectric.co.jp/about/company/jihou_2012/pdf/85-03/FEJ-85-03-260-2012.pdf

充放電特性を表す曲線の形は、なぜ？



両方の電極における電流－電圧特性(と内部抵抗)が効いている

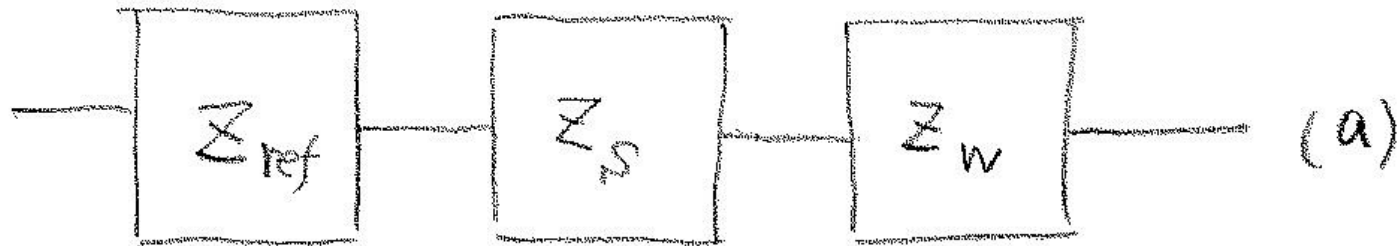


電極 | 溶液界面で起きていることを知る必要

電極 | 溶液界面を流れる電流は、何によって決まるか？

電池をいくつかの電気部品からなる電気回路と考えると...

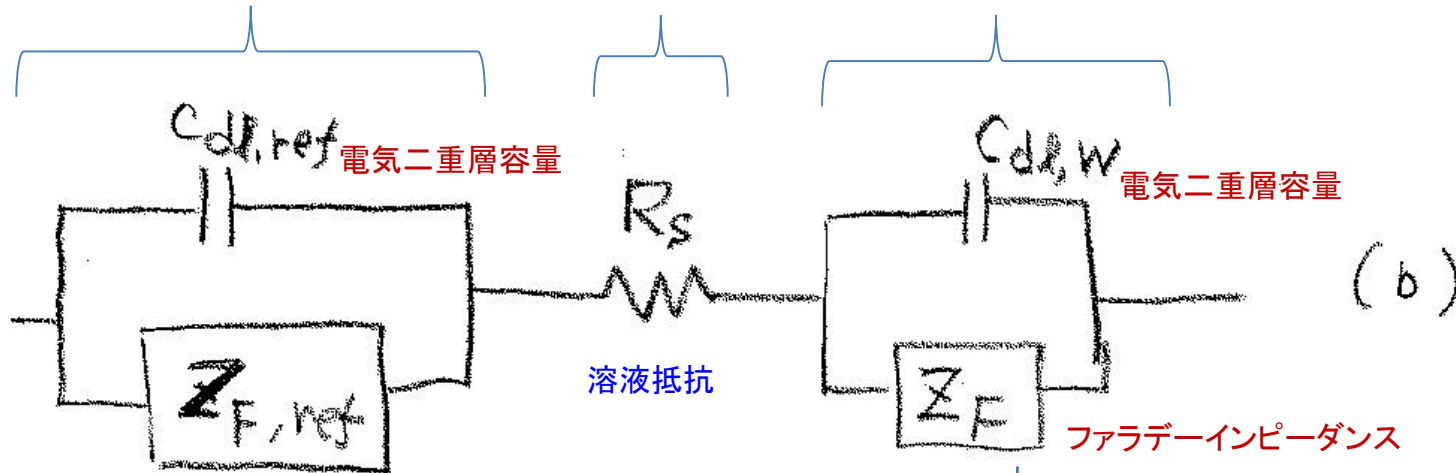
3個のインピーダンス素子(要素)の直列回路



参照電極(液絡を含む)

溶液抵抗

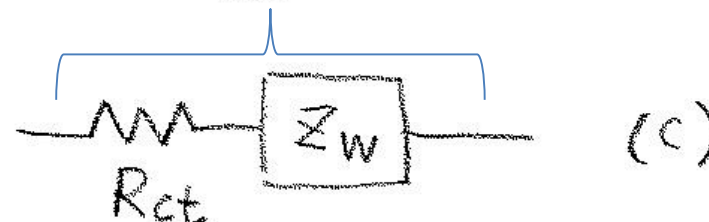
作用電極



ファラデーインピーダンス

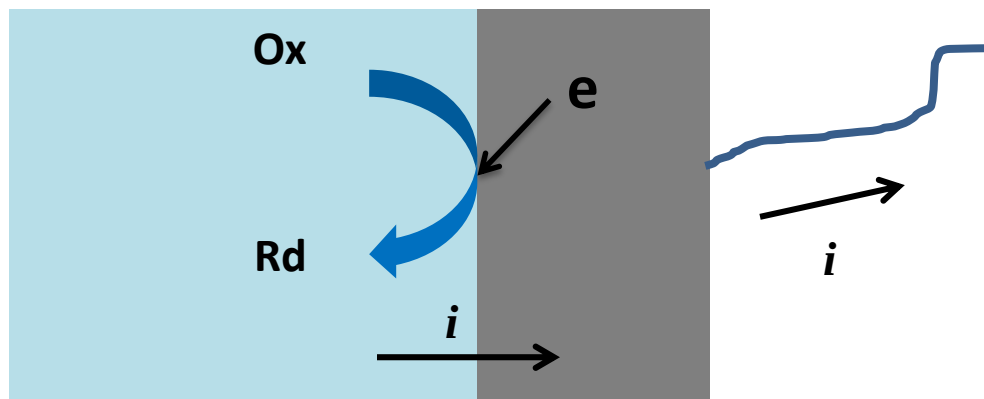
溶液抵抗

ファラデーインピーダンス



電荷移動抵抗
(電極 | 溶液界面)

ワールグブインピーダンス(物質輸送に関わる)



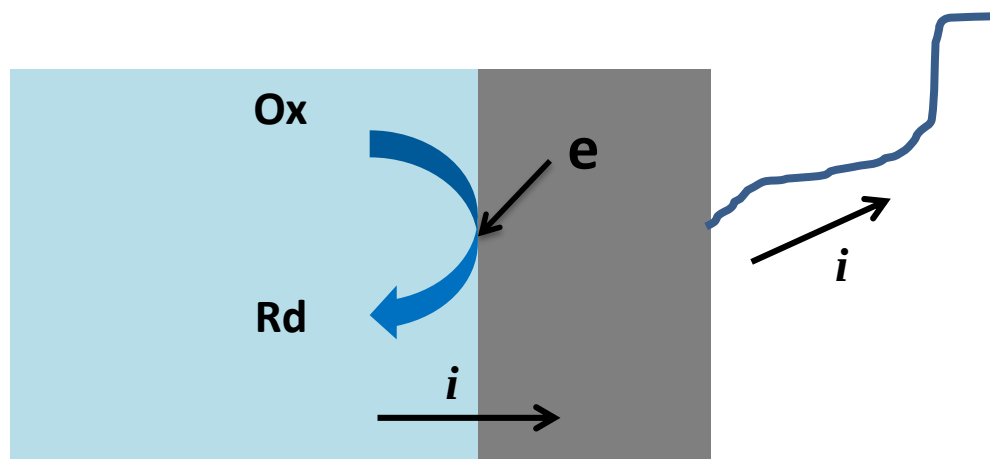
片方の電極のファラデー電流を測れば、そちらの半電池反応の電流－電圧特性がわかる！



電池に外から電圧を加えると？

「充電」 （だが、、、）

このとき、電極と溶液の境目を通して電流が流れる



ファラデー電流 （電極表面での電子移動による電流）



酸化還元過程

ファラデー電流がなくても(あっても)存在する

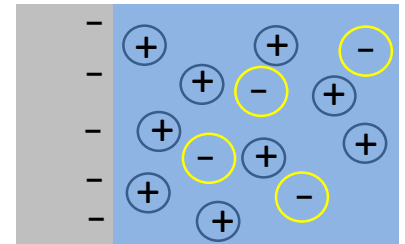
充電電流 (charging current) : 要注意

Faraday電流があろうがなかろうが、流れる

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)
(前回に説明した「分極電位窓」を思い出そう)

電極 | 電解質溶液



電気二重層
Electrical double layer



- ・ コンデンサーに電荷をためるための電流
- ・ 交流はコンデンサーを流れる

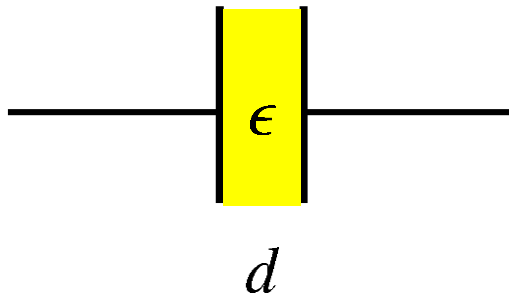
Gouy (-Chapman)'s theory of EDL (1910)

$$C_{\text{dl}}^{\text{GC}} = \sqrt{\frac{2z^2 F^2 \epsilon c^{\text{b}}}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\phi_2}{2RT}\right)$$
$$= \frac{\epsilon}{d_{\text{GC}}} \cosh\left(\frac{zF\phi_2}{2RT}\right) \quad \text{When } \phi_2 = 0 \quad C_{\text{dl}}^{\text{GC}} = \frac{\epsilon}{d_{\text{GC}}}$$

$$d_{\text{GC}} = \sqrt{\frac{RT\epsilon}{2z^2 F^2 c^{\text{b}}}} = \kappa_D^{-1}$$

Debye length (after Debye-Hückel theory (1923))

cf. two parallel plate capacitor



$$C = \frac{\epsilon}{d}$$

Thickness of EDL

Distance when 99.9 % ϕ_2 reduces,

$$\phi(x')/\phi_2 = e^{-\kappa_D x'} = 0.001$$

$$x' = -\ln(0.001)/\kappa_D$$

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\kappa_D^{-1} / \text{nm}$	x'_{99} / nm
0.001	9.59	44.2
0.010	3.03	14.0
0.100	0.96	4.4
1.000	0.30	1.4

Grahame's model of EDL at the Hg | water interface

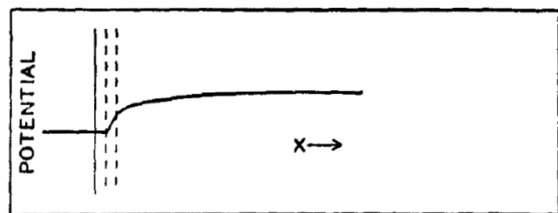
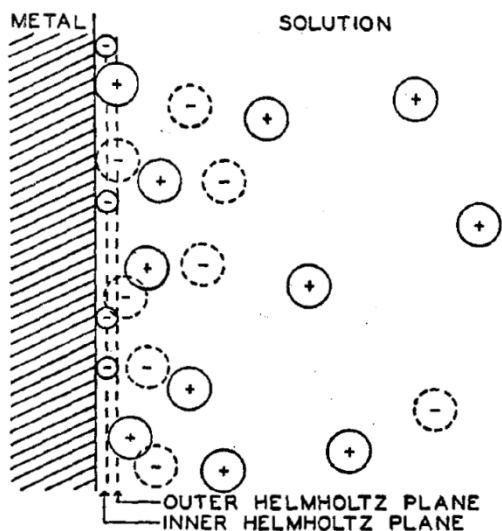


FIG. 17. Schematic representation of the electrical double layer at the potential of the electrocapillary maximum. Small circles represent adsorbed ions. Large circles represent solvated ions. Dotted circles represent "ghosts", ions which would be present if the double layer were not there.

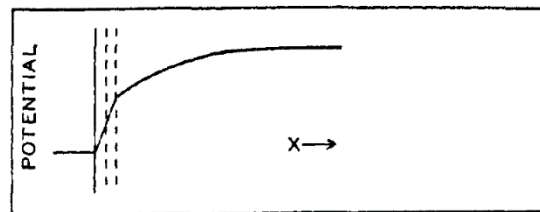
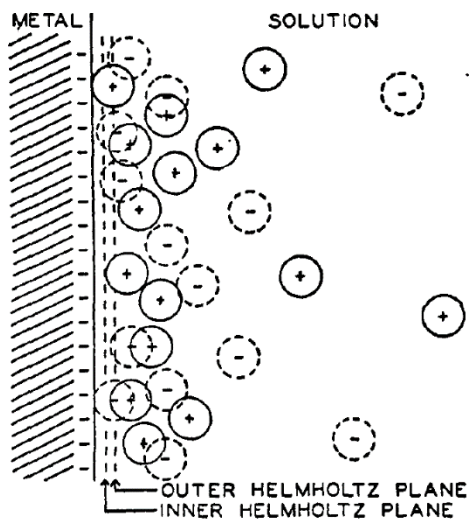


FIG. 18. Schematic representation of the electrical double layer with negative polarization. Note absence of adsorbed ions and increased concentration of positive ions as compared with figure 17. The concentration of "ghosts" is also increased.

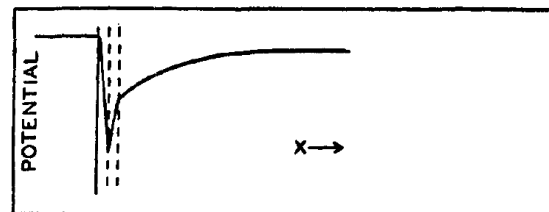
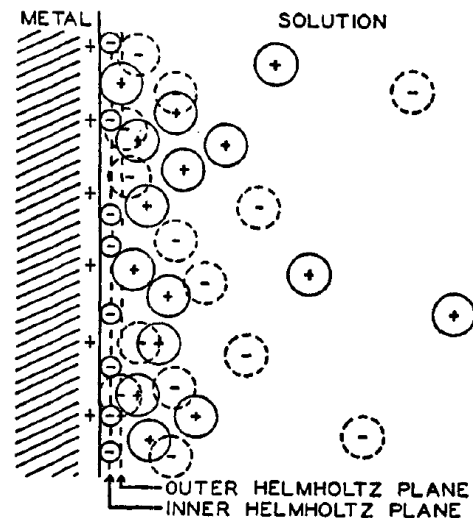
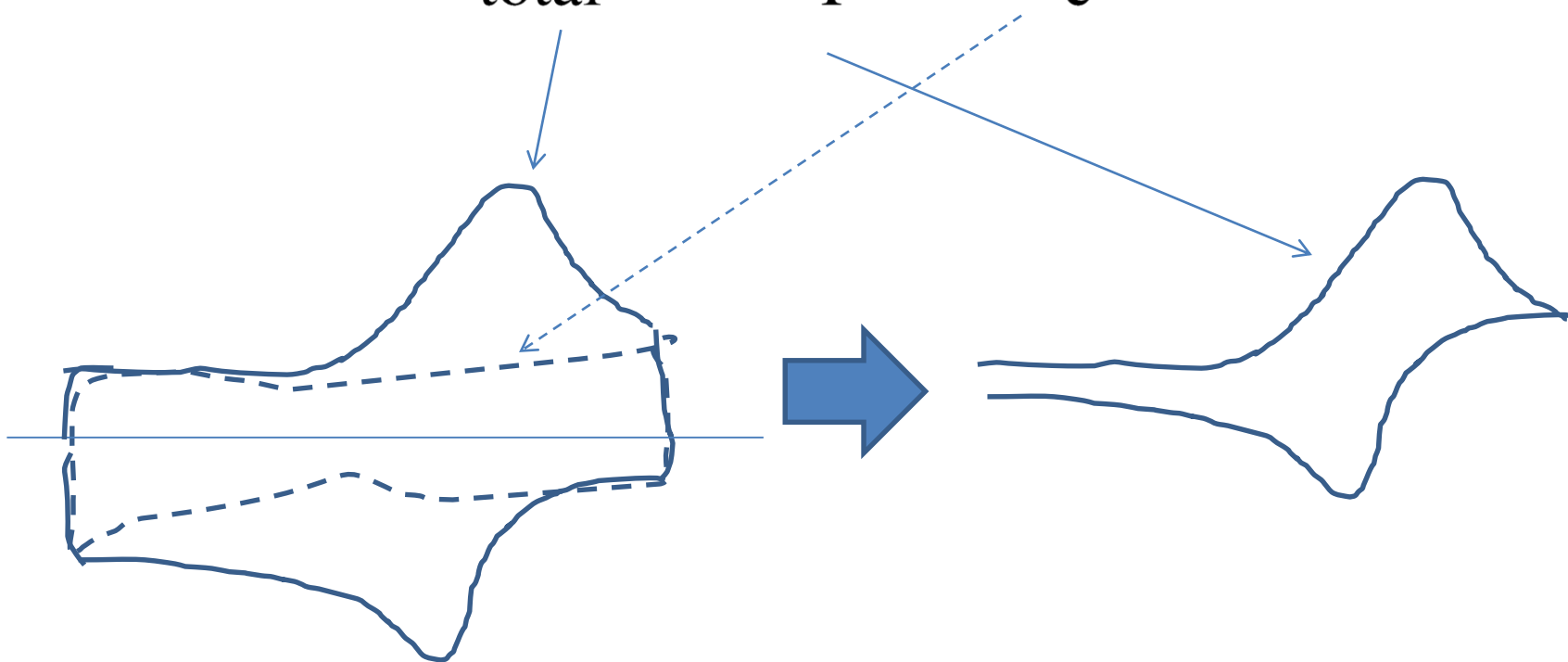


FIG. 19. Schematic representation of the electrical double layer with positive polarization. Note presence of adsorbed anions. Diffuse double layer is identical with that depicted in figure 18.

ファラデー電流と充電電流は、互いに独立(と近似できる場合がある)

$$\dot{i}_{\text{total}} \simeq \dot{i}_{\text{F}} + \dot{i}_{\text{c}}$$



i_{F} だけを取り出して考える

ファラデー電流をはかる

アンペロメトリー (Amperometry)

測定量である電流は、濃度に比例

敏感 (cf. ポテンシヨメトリー)

濃度（活量）の対数に比例

電流－ 電位（電圧） 曲線を

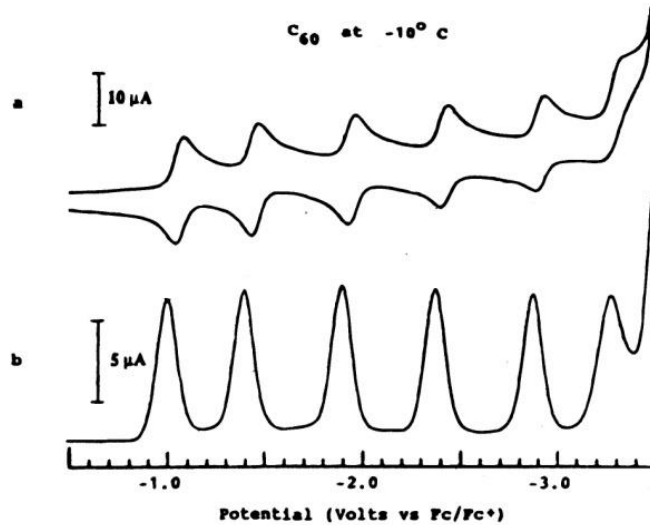
ボルタモグラム Voltammogram

電流－電位曲線を測定する^{method}方法(論)を
methodology

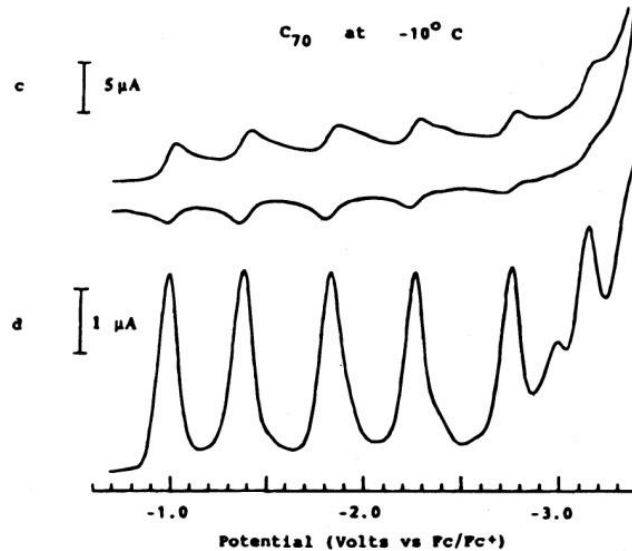
ボルタンメトリー Voltammetry

Volt + Ampere

ボルタモグラムの例



信号の場所(電位)と大きさ(電流)から何がわかるか



Q. Xie, E. Perez-Cordero, and L. Echegoyan, J. Am. Chem. Soc., 114, 3978-3980 (1992). Reduction of C_{60} and C_{70} in CH_3CN /toluene at $-10^{\circ}C$ using (a and c) cyclic voltammetry at a 100 mV/s scan rate and (b and d) differential pulse voltammetry (50-mV pulse, 50-ms pulse width, 300 ms period, 25 mV/s scan rate).

片方だけを測るにはどうするか

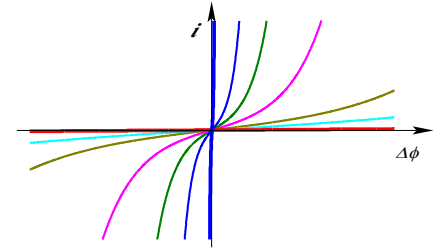
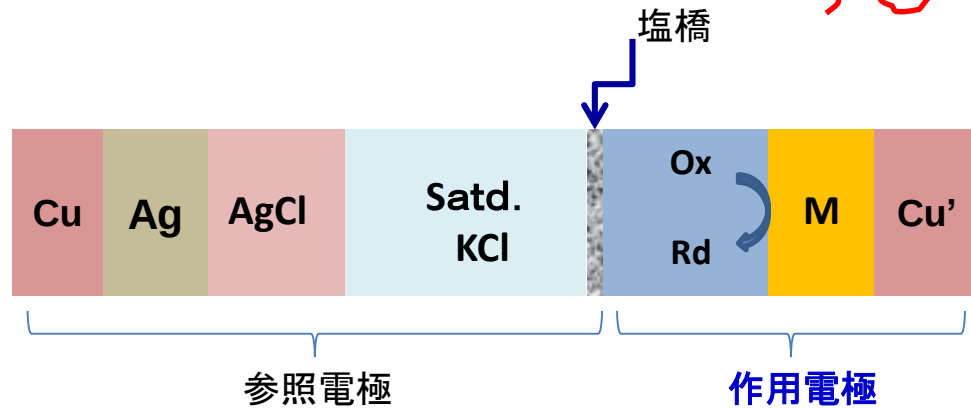
参照電極 + 作用電極 に役割分担

これは、ポテンシヨメトリーの場合と同様、、、だが

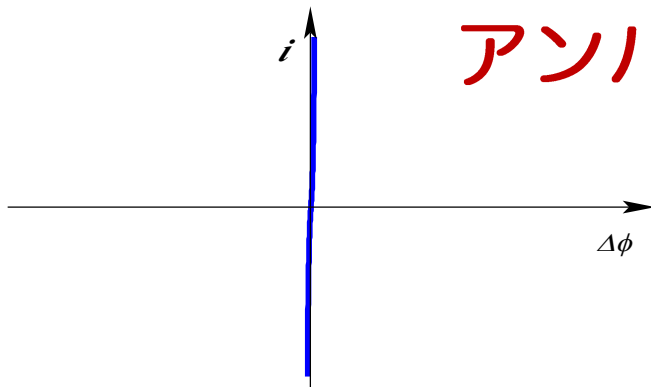
1. 作用電極の電位を外部から制御する
2. 作用電極側の半電池反応だけを測る

Voltammetry の準備

作用電極の電位を規制する

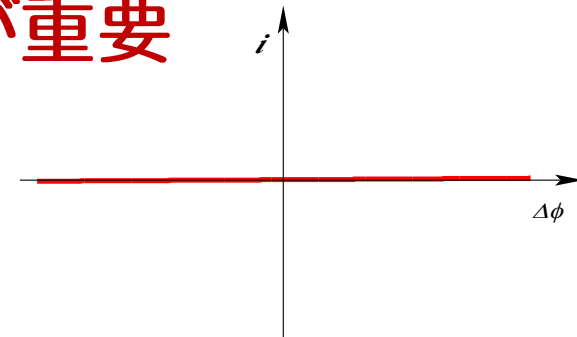


アンバランスが重要



非分極性電極

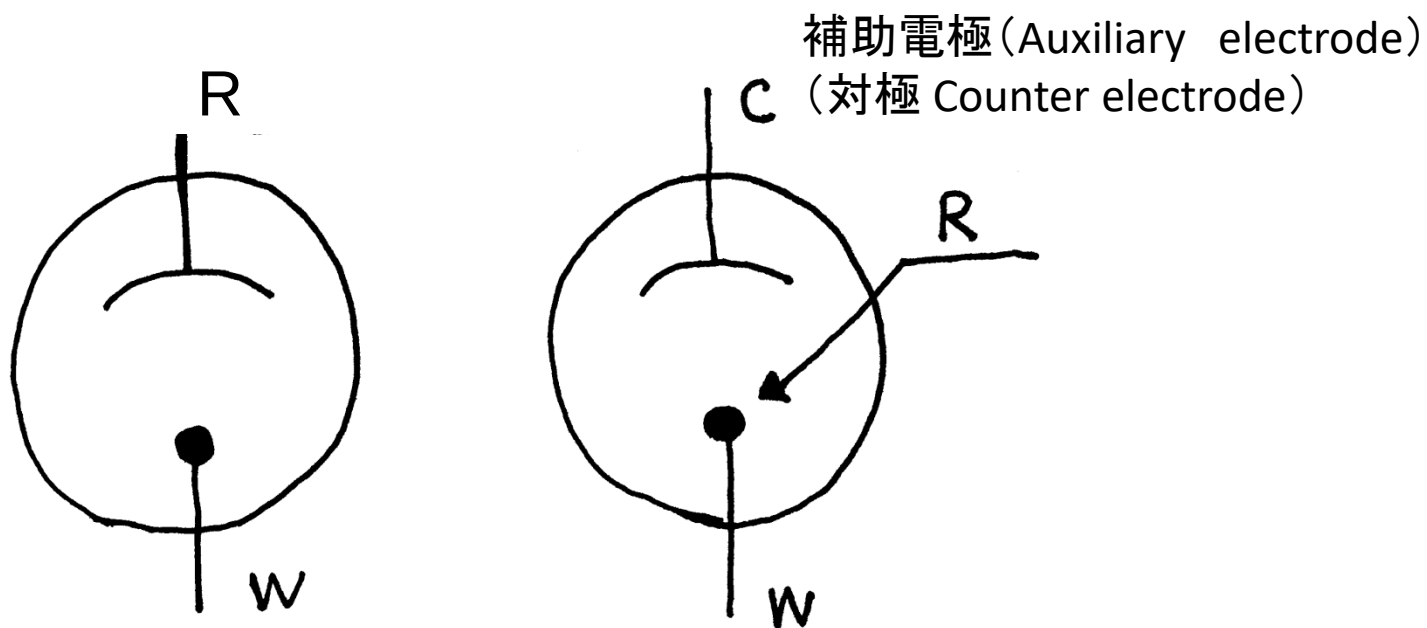
電流が流れ易い電極



分極性電極

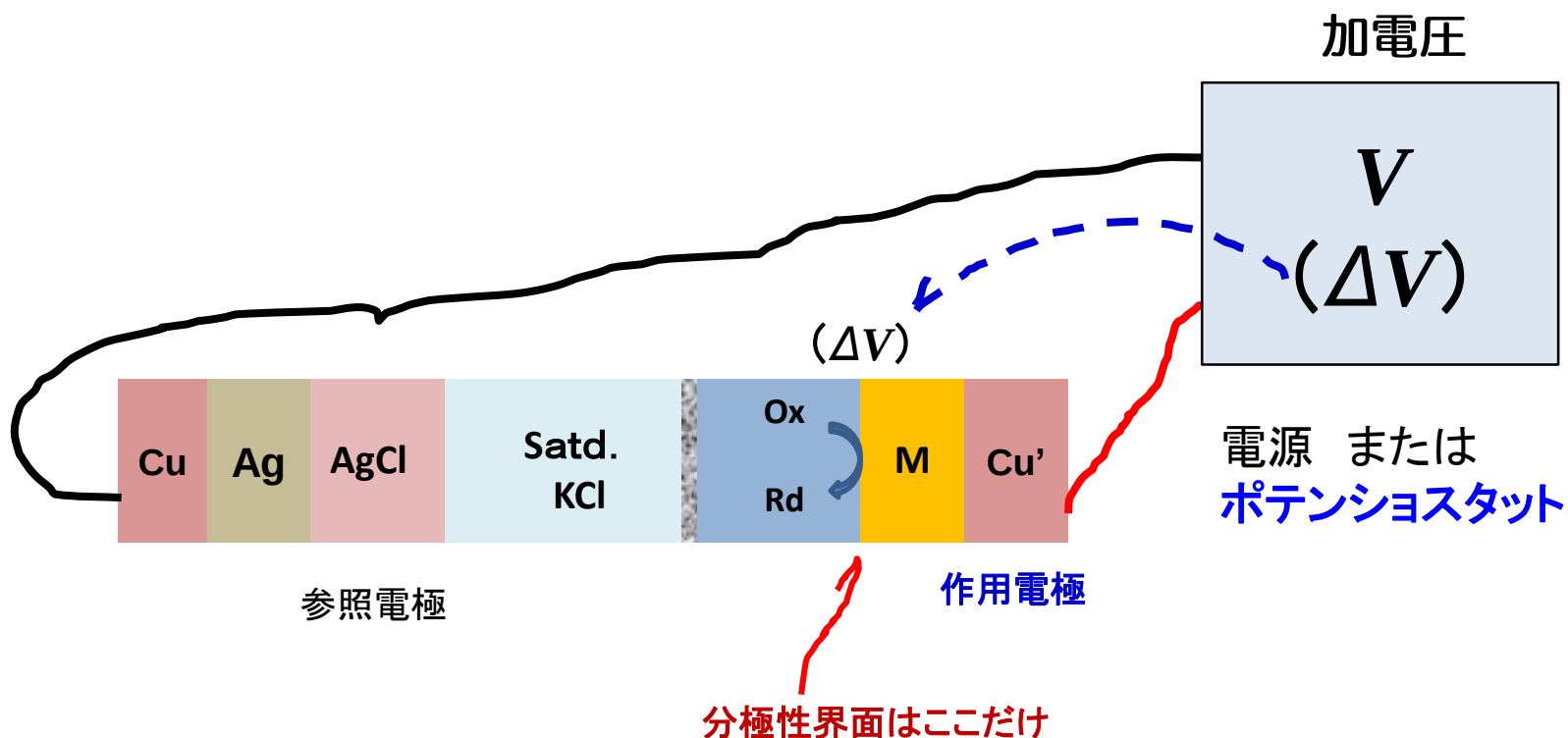
(溶媒と支持塩だけでは) 電流が流れ難い電極

1. 2電極方式 — アンバランス 面積に差をつける
2. 3電極方式 — 補助電極+ポテンシostat (装置)



こうすると、何がよいか、というと

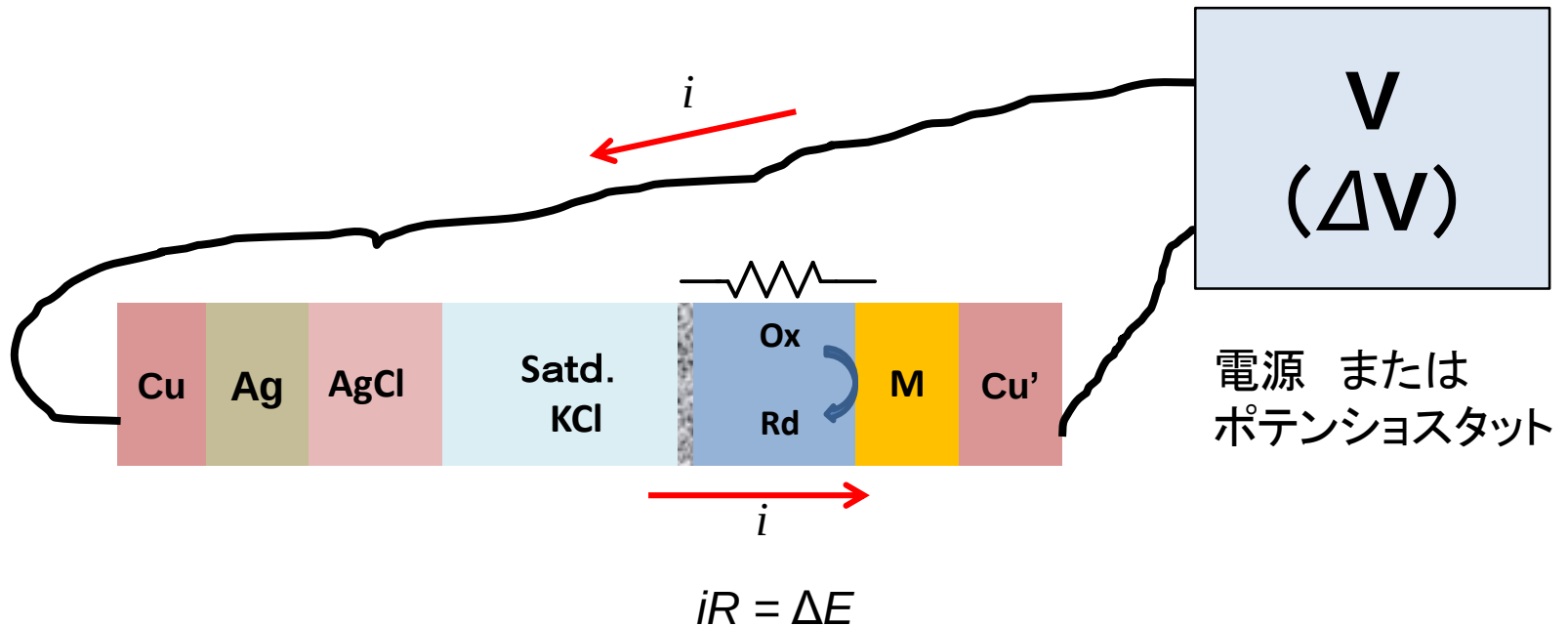
分極性界面(ボルタンメトリー用の作用電極)の自由度



熱力学的には測れない相間電位差を外部から変化させることができる

言いかえると、われわれが電位差を制御できる（われわれにとって自由度がある）

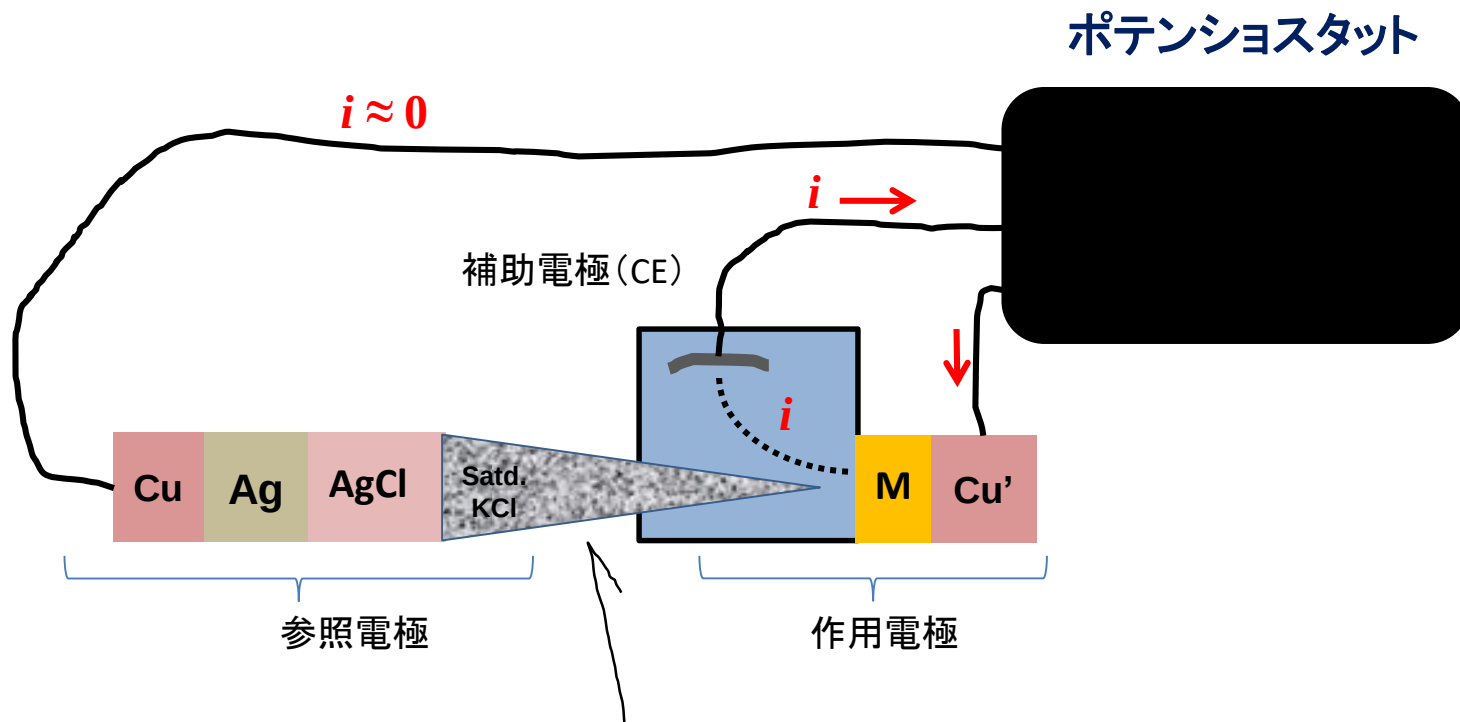
iR 電位降下



溶液抵抗による電位降下が生じる

- 対策:
1. 電流を小さくする
 2. ポテンシostatを用いる
 3. ポテンシostatを用いてさらに 未補償抵抗による iR 補償を行う

3 電極式の電池とポテンシostat (Potentiostat)



Luggin 細管 (ガラスなど)

(Hans Luggin, 1863-1899, Austria)

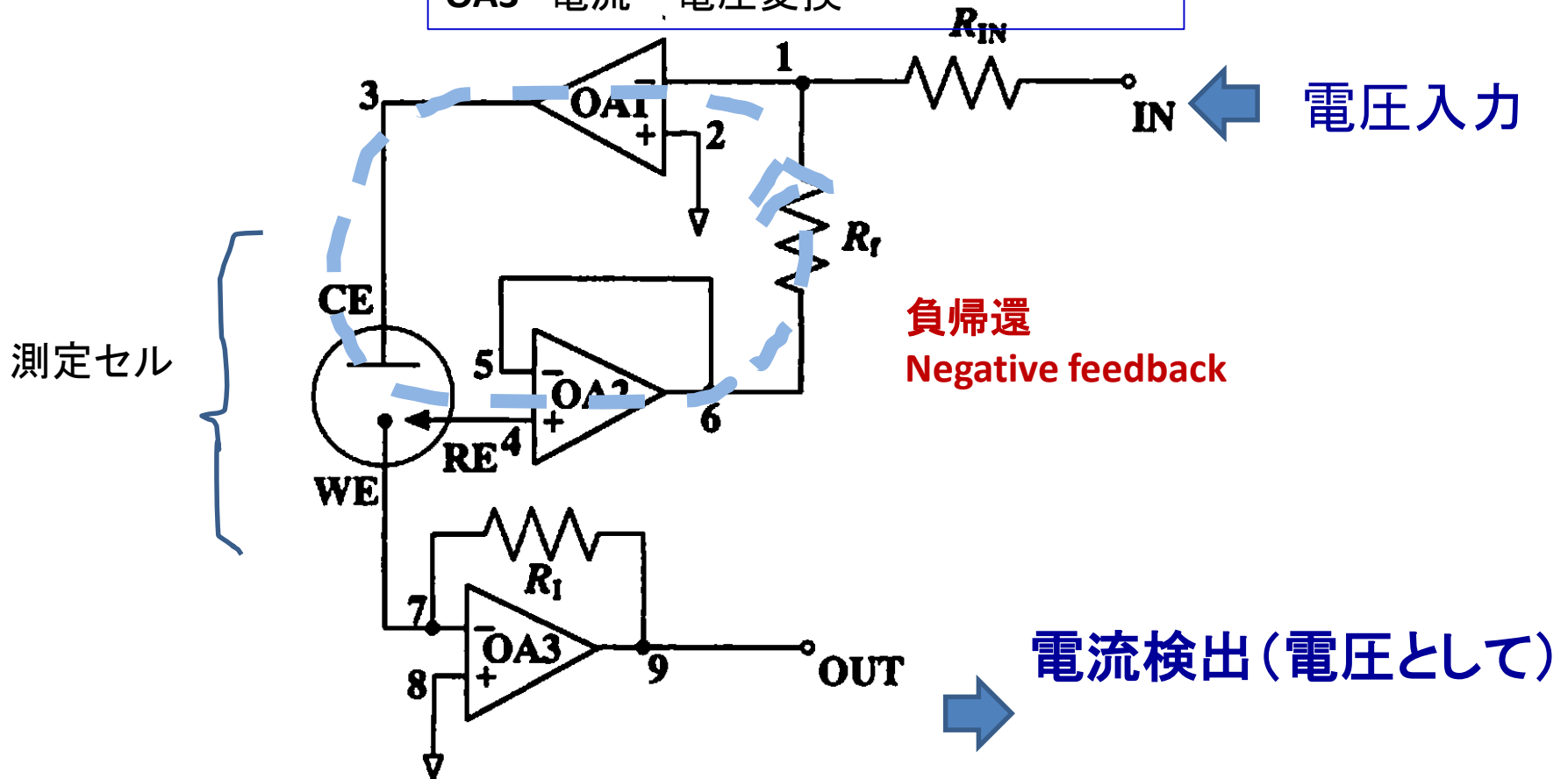
ポテンショスタットの中味

3 個の演算増幅器 (OPアンプ)

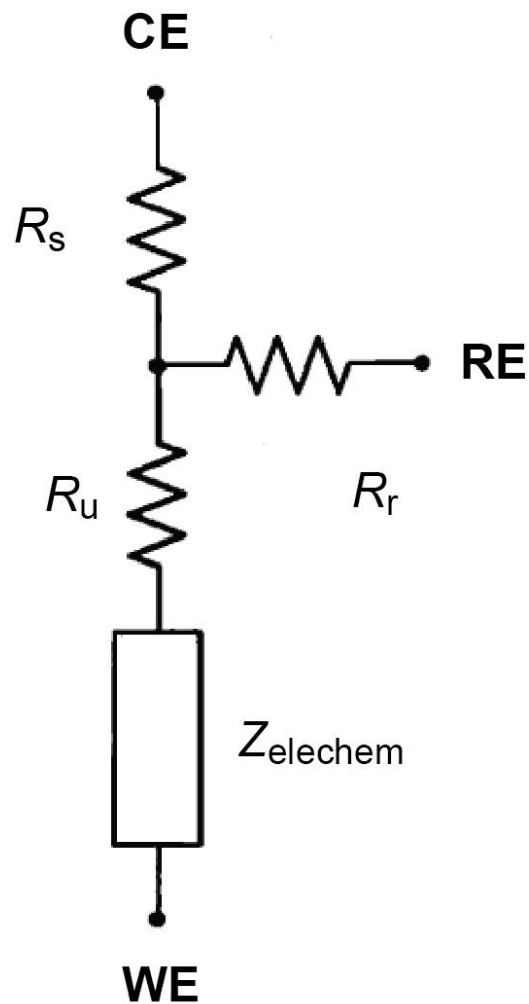
OA1 WEの電位制御 (反転増幅)

OA2 インピーダンス変換 (ボルテッジ
フォロワー)

OA3 電流-電圧変換



電池（測定セル）を電気回路として見ると



ファラデー電流の大きさは、 何によって決まるのか？

1. 電極 | 溶液界面での電子移動速度

半電池反応の性質

電極（表面）の性質

電極電位（加電圧）

2. 電極への Ox または Rd の供給速度

拡散、泳動、対流

濃度、拡散係数

電圧と電流

どちらかを決めて(規制して)、もう片方を測定する

1. 作用電極の電位を外部から規制して電流を測る

potentiostatic amperometry

linear-sweep voltammetry

cyclic voltammetry

potential-step chronoamperometry

2. 電流を規制して作用電極の電位を測る

galvanostatic potentiometry

chronopotentiometry

基本的には 二つの測定モードがある

1. 電位規制法

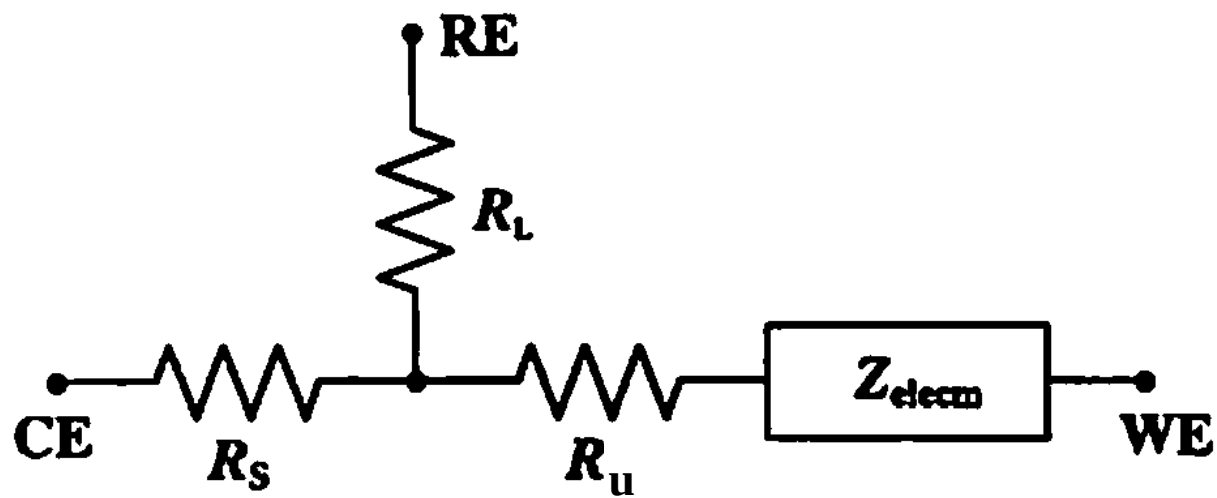
WE での電位差を任意に変化させ(規制し)、WEを流れる電流を測定する

2. 電流規制法

WE での電流を変化させ、WEがREに対して持つ電位を測定する

電位規制法が普通である

未補償抵抗の存在



溶液抵抗が大きい場合（非水溶媒、イオン液体）に問題になることがある

電流の律速段階

作用電極に注目すると

1. 酸化体と還元体の物質輸送
2. 電極での電子移動反応



R_{trpt}

ワールグルブインピーダンス

R_{ET}

電荷移動抵抗
(電極 | 溶液界面における)

$$i = \frac{E}{R_{\text{trpt}} + R_{\text{ET}}}$$



R_{trpt}

ワールグルブインピーダンス

R_{ET}

電荷移動抵抗
(電極 | 溶液界面における)

物質輸送 << 電子移動 $R_{\text{trpt}} >> R_{\text{ET}}$

物質輸送律速(ふつう拡散律速)
電気化学的に「可逆」(reversible)
酸化体と還元体の電極表面濃度に対してNernst 式が成立

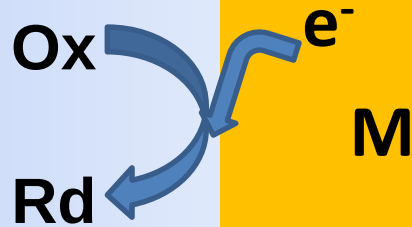
物質輸送 >> 電子移動 $R_{\text{trpt}} << R_{\text{ET}}$

界面電子移動律速
電気化学的に「非可逆」(irreversible)
電子移動速度の電位依存性を考える必要

物質輸送 $\approx$ 電子移動 「準可逆」(quasi-reversible)

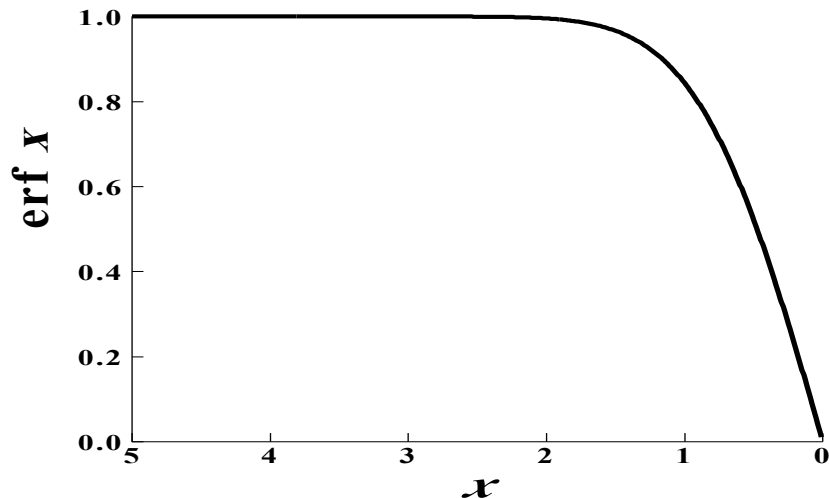
相対的なもの

供給速度 一次元半無限拡散の場合



1. 大きな電極
例： 直径 1 mm の円板
2. 十分量の支持電解質
例： 100倍の濃度
3. そっとしておく

電極表面に到達した Ox はただちに還元される時、Ox 濃度プロファイルは



拡散方程式 (Fick の第二法則) を解いて



電流 と 濃度の関係？

電流 i C s^{-1}

電流密度 $j = i/A$ $\text{C s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

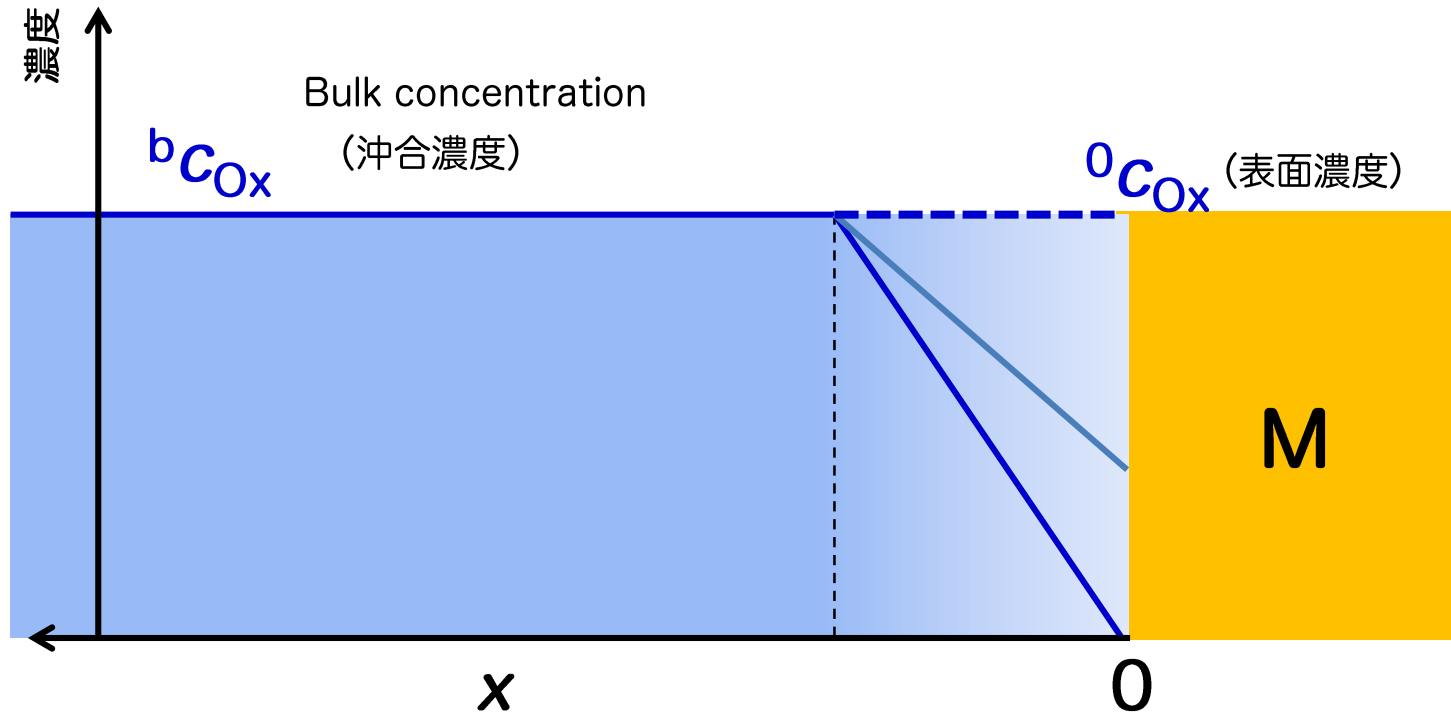
流束 (flux) $f = j/F$ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Fick の第一法則

$$f = \frac{i}{FA} = -D \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

電極表面への酸化還元物質の供給と搬出

多くの場合、電流 (flux) は、沖合濃度と表面濃度の差に比例



$$-\frac{i(t)}{nFA} = m_{Ox} [^b c_{Ox} - c_{Ox}(t, x=0)]$$

m_{Ox} m_{Rd} は、さしあたり、正の定数
(物質輸送のモードによって異なる)

$$\frac{i(t)}{nFA} = m_{Rd} [^b c_{Rd} - c_{Rd}(t, x=0)]$$

Ox が還元される電流を負とした

これら二つの式の i は等しい
(連続の条件)

電気化学反応における可逆性

$$\left. \begin{array}{c} c_{\text{Ox}}(t, x = 0) \\ \text{と} \\ c_{\text{Rd}}(t, x = 0) \end{array} \right\} \text{の関係}$$

電極表面濃度に対して Nernst 式が使えるなら

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}(t, x = 0)}{c_{\text{Rd}}(t, x = 0)}$$

(電気化学的に) 可逆 (reversible)である、という。

これは、電極における電子移動反応速度が

(測定操作に比べて) 速い場合である

電気化学的に可逆な場合

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}(t, x=0)}{c_{\text{Rd}}(t, x=0)}$$

E を十分に負の値に持って行くと（還元反応が進行する）

$$\frac{c_{\text{Ox}}(t, x=0)}{c_{\text{Rd}}(t, x=0)} \rightarrow 0 \quad \text{つまり} \quad c_{\text{Ox}}(t, x=0) \rightarrow 0$$

この時、流れる電流は

$$-\frac{i(t)}{nFA} = m_{\text{Ox}} [{}^b c_{\text{Ox}} - c_{\text{Ox}}(t, x=0)] \quad \Rightarrow \quad \frac{i(t)}{nFA} = -m_{\text{Ox}} {}^b c_{\text{Ox}}$$

$$i_{\text{c}}^{\text{lim}}(t) = -nFA m_{\text{Ox}} {}^b c_{\text{Ox}} \quad \text{を還元方向の(cathodic)限界電流という}$$

Limiting current

E を十分に正の値に持って行くと

$$\frac{c_{\text{Ox}}(t, x=0)}{c_{\text{Rd}}(t, x=0)} \rightarrow \infty \quad \text{つまり} \quad c_{\text{Rd}}(t, x=0) \rightarrow 0$$

この時

$$\frac{i(t)}{nFA} = m_{\text{Rd}} [{}^b c_{\text{Rd}} - c_{\text{Rd}}(t, x=0)] \quad \Rightarrow \quad \frac{i(t)}{nFA} = m_{\text{Rd}} {}^b c_{\text{Rd}}$$

$$i_{\text{a}}^{\text{lim}}(t) = nFA m_{\text{Rd}} {}^b c_{\text{Rd}} \quad \text{を酸化方向の (anodic) 限界電流という}$$

Limiting current

$$-\frac{i(t)}{nFA} = m_{\text{Ox}} [{}^b c_{\text{Ox}} - c_{\text{Ox}}(t, x = 0)]$$



$$\frac{i}{i_c^{\text{lim}}} = 1 - \frac{c_{\text{Ox}}(t, x = 0)}{{}^b c_{\text{Ox}}}$$

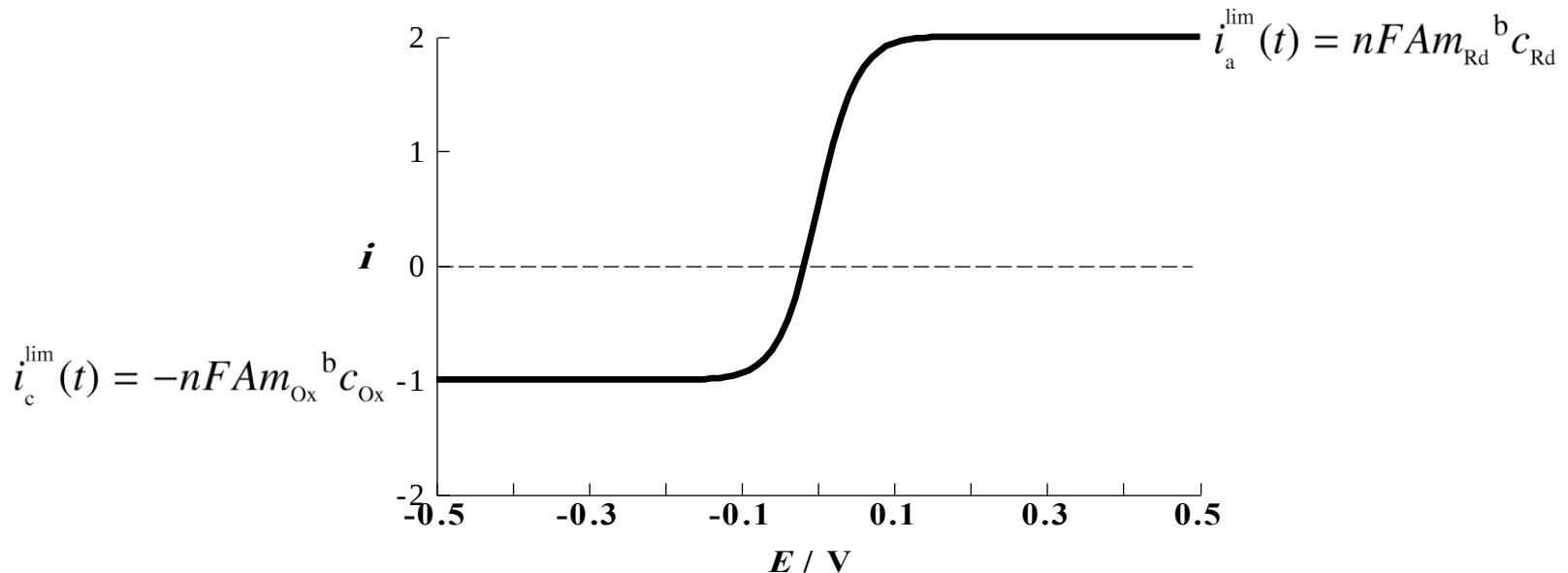
$$\frac{i(t)}{nFA} = m_{\text{Rd}} [{}^b c_{\text{Rd}} - c_{\text{Rd}}(t, x = 0)]$$



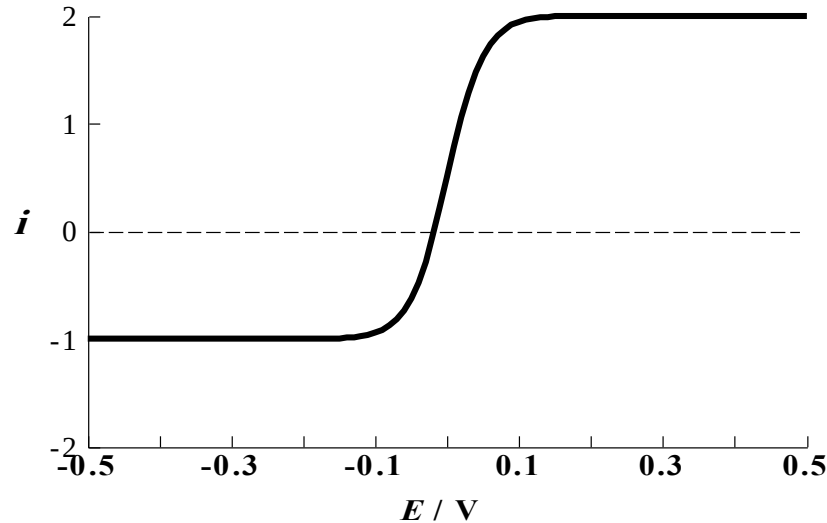
$$\frac{i}{i_a^{\text{lim}}} = 1 - \frac{c_{\text{Rd}}(t, x = 0)}{{}^b c_{\text{Rd}}}$$

これらを表面濃度についてのNernst式に代入すると

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{\text{Rd}}}{m_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_c^{\text{lim}} - i}{i - i_a^{\text{lim}}}$$



$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{\text{Rd}}}{m_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_c^{\text{lim}} - i}{i - i_a^{\text{lim}}}$$



$i = 0$ の時の E は上式より、

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

したがって、差し引きの電流がゼロであれば、平衡状態と同じNernst 式で与えられる。

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{\text{Rd}}}{m_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_c^{\text{lim}} - i}{i - i_a^{\text{lim}}}$$

を書き換えると

$$i = \frac{i_c^{\text{lim}} + i_a^{\text{lim}} e}{1 + e}$$

ここで、

$$e = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) + \ln \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Rd}}} \right]$$

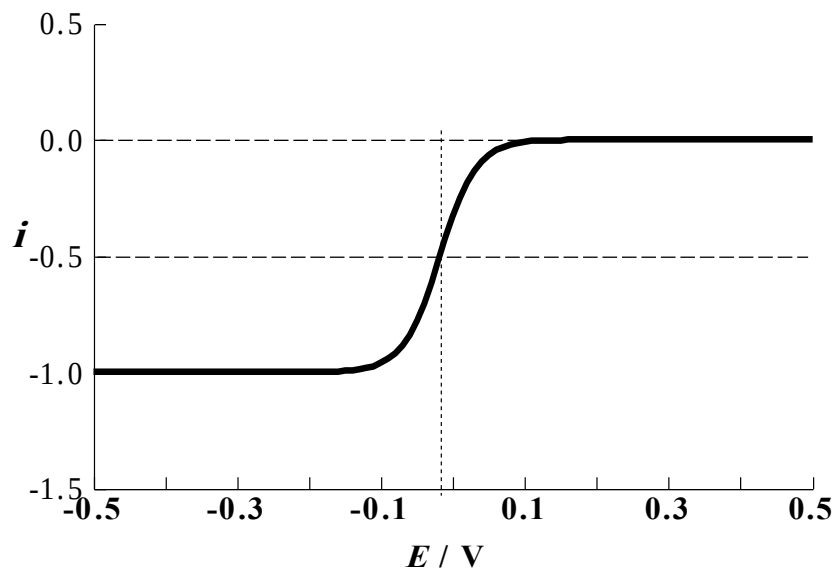
初めに溶液中には Ox のみが存在する場合

$$i = i_c^{\text{lim}} \frac{1}{1 + e}$$

初めに溶液中には Rd のみが存在する場合

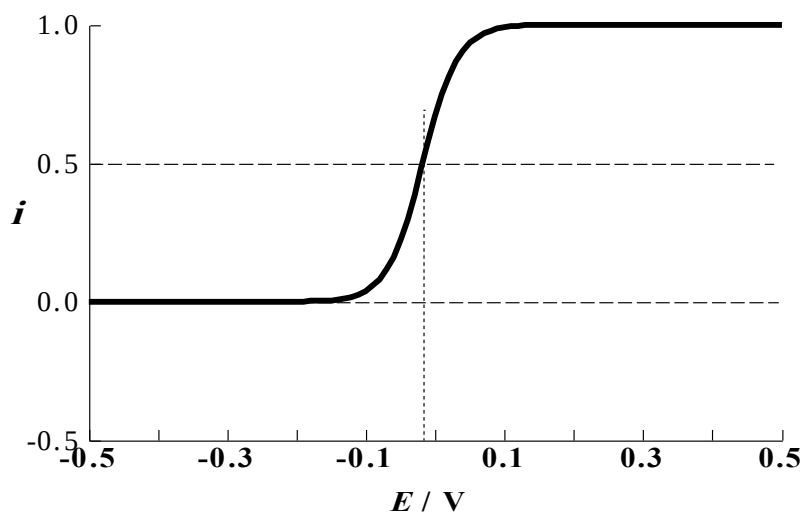
$$i = i_a^{\text{lim}} \frac{e}{1 + e}$$

初めに溶液中には Ox のみが存在する場合



$$\frac{i}{i_c^{\lim}} = \frac{1}{1 + e}$$

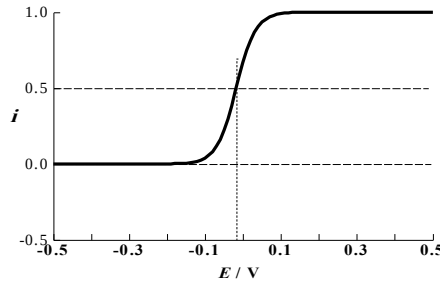
初めに溶液中には Rd のみが存在する場合



$$\frac{i}{i_a^{\lim}} = \frac{e}{1 + e}$$

シグモイド関数

電流－電位曲線の特性値



1. 限界電流 沖合の R_d 濃度に比例する。
 m_{Rd} に比例する（その中味は後で）

2. $i = i_a^{\text{lim}}/2$ における E

$$\frac{i}{i_a^{\text{lim}}} = \frac{e}{1+e} = \frac{1}{2} \quad \text{なので} \quad e = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) + \ln \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Rd}}} \right] = 1$$

したがって

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

半波電位(half-wave potential)

つまり、これらの情報を得ることができる

輸送の比例係数 m_i の中味は？

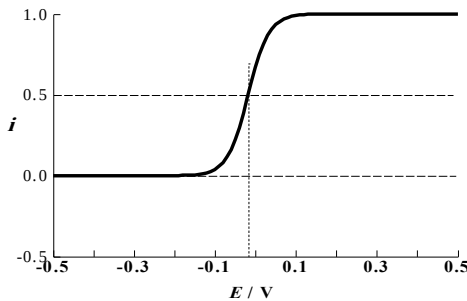
Electrode	Transp. mode	m_i	A	Current	Remarks
Rotating disk	conv. + diff.	$\nu_L D^{2/3} \omega^{1/2} (d/\eta)^{1/6}$			
Micro hemisph.	diff.	D/r	$2\pi r^2$		$3184r^2/D^*$
Micro disk	diff.	$4D/(\pi r)$	πr^2	$i = 4FcDr$	Saito eqn.** $1290r^2/D^*$
Nernst tranp. layer	conv. + diff.	D/δ			
Macro electrode	diff.	$\sqrt{D/(\pi t)}$			
Dropp. Hg	conv.+ diff	$\sqrt{7D/(3\pi t)}$			

$\nu_L = 0.62046$ (Levich number)

* Time to reach within 1 % of the ss (K. B. Oldham, J. C. Myland, A. M. Bond, "Electrochemical Science and Technology" Wiley, (2012).)

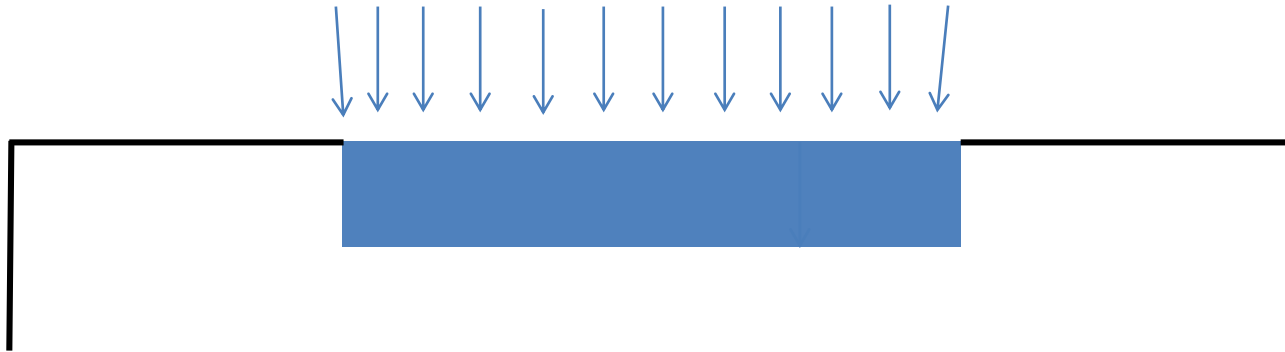
** Y. Saito, *Rev. Polarogr.*, **15**, 177 (1968).

実際に、シグモイド型の電流－電圧曲線（定常状態）を得るには工夫が必要



定常状態： 状態が時間に依存しない
（ある溶液組成、温度、圧力において）
ファラデー電流が外部から電池に加えた電圧だけで決まる

大きな平面 (Planar) 電極の場合



たとえば



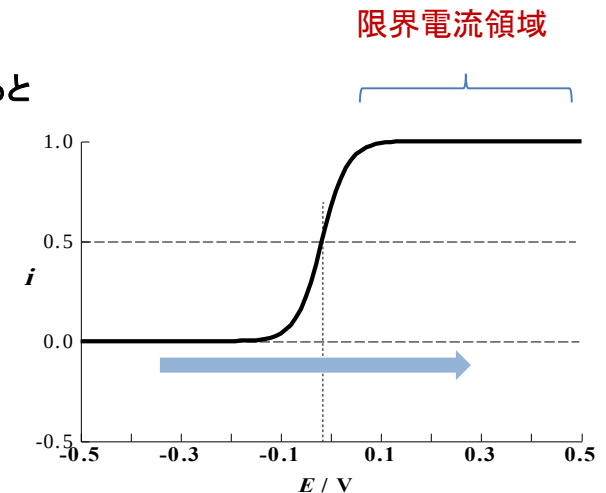
E を電流が流れない電位から限界電流領域の電位にステップさせると

Cottrell 式

$$\frac{i_{\text{lim}}}{nFA} = \sqrt{\frac{D_{\text{Rd}}}{\pi t}} \cdot {}^b c_{\text{Rd}}$$

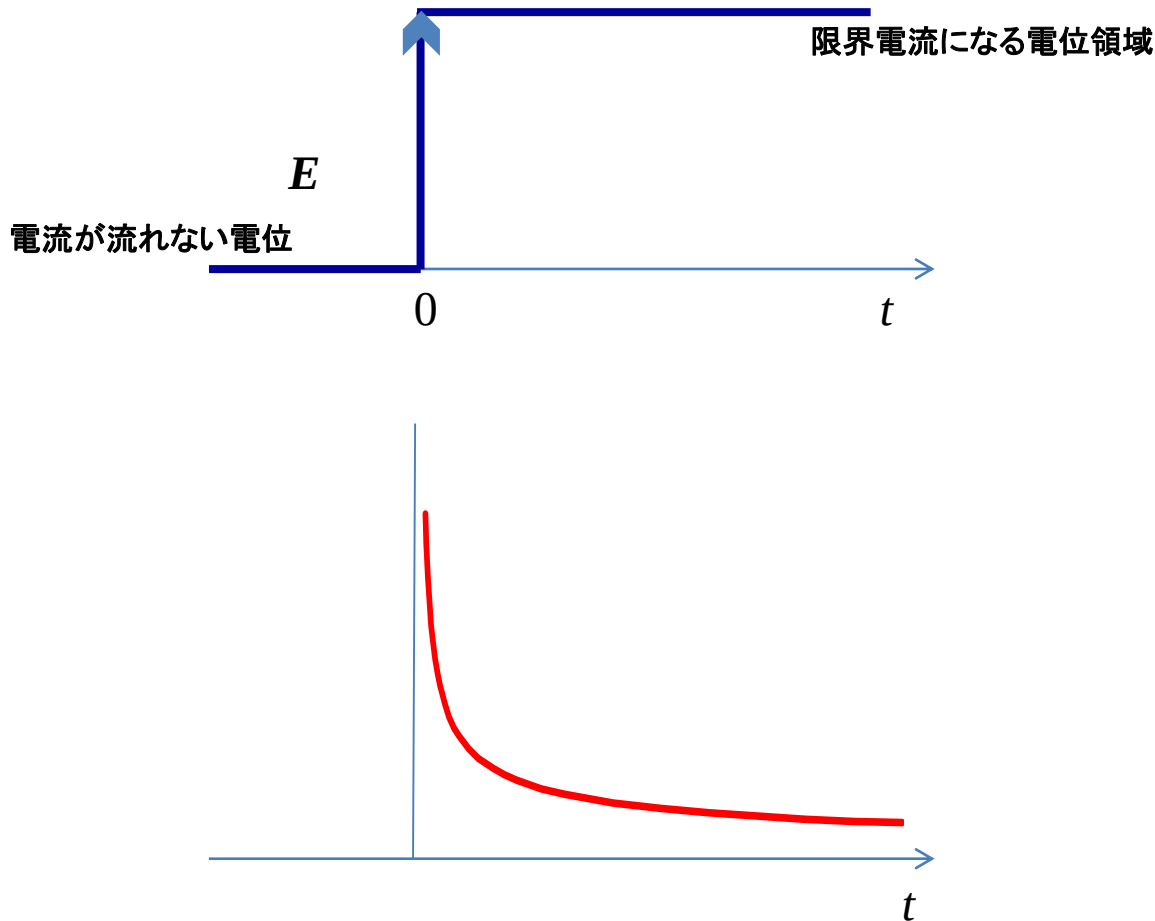
i_{lim} : 限界電流, F : ファラデー定数; A : 電極表面積;
 D_{Rd} : Rd の拡散定数; ${}^b c_{\text{Rd}}$: 還元体の仕込み濃度

電流は時間に依存



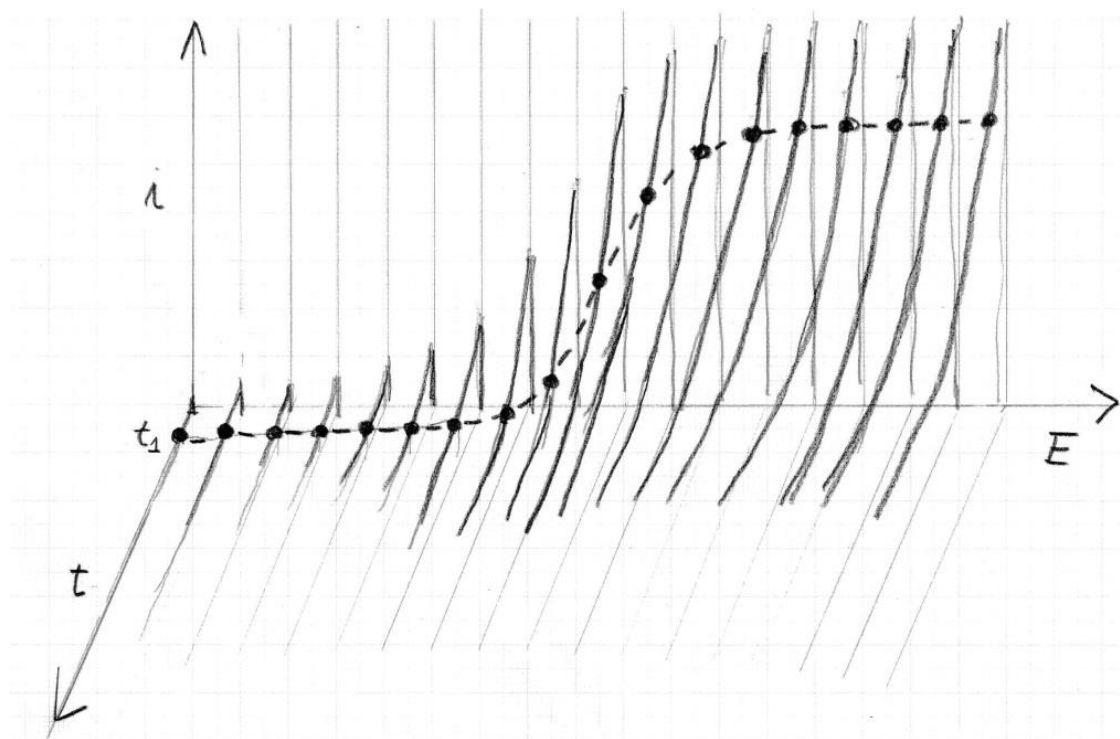
限界電流 Cottrell 式

入力電圧：ステップ電圧



$$\frac{i_{\lim}}{nFA} = \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}}{\pi t}} b c_{\text{Ox}}$$

1. $t \rightarrow \infty$ では、 $i \rightarrow 0$
定常 (steady-state) 電流にはならない。
2. $t \rightarrow 0$ では、 $i \rightarrow \infty$???



シグモイド型の電流—電圧曲線(破線)、半自動的に得る方法

1. ノーマルパルス法
2. 滴下水銀電極を用いるポーラログラフィー

シグモイド型の定常電流が得られる場合

1. 回転電極



HR-201



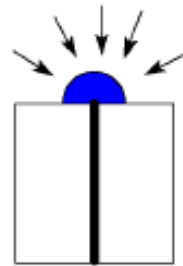
HR-202

■ 仕 様

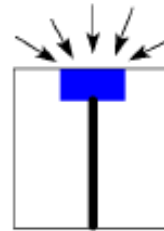
(1) 回転数設定範囲	100 ~ 8,000min ⁻¹ (無段階) 外部電圧制御の場合 (0 ~ 8V / 0 ~ 8,000min ⁻¹)		
(2) 回転電極偏心度	30 μm 以下		
(3) 絶縁抵抗	回転部本体軸	100mΩ 以上	
	回転電極	100mΩ 以上	
(4) ブラシ接触抵抗	10mΩ 以下		
(5) モーター時定数	50ms 以下		
(6) 最大電極電流	リング・ディスク電極間	10mA	
	ディスク電極-対極	100mA	
(7) 寸法(W×H×D mm)・質量	HR-201	180 × 427 × 250	13kg
	HR-202	200 × 150 × 350	3.5kg
(8) 電源電圧	AC100V+10V (50 / 60Hz)		

(HD 北斗電工)

2. 微小電極の場合

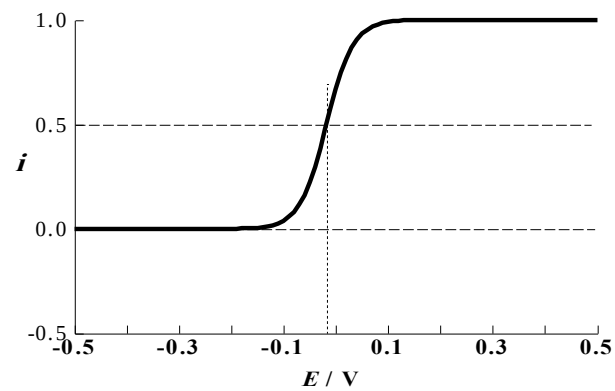


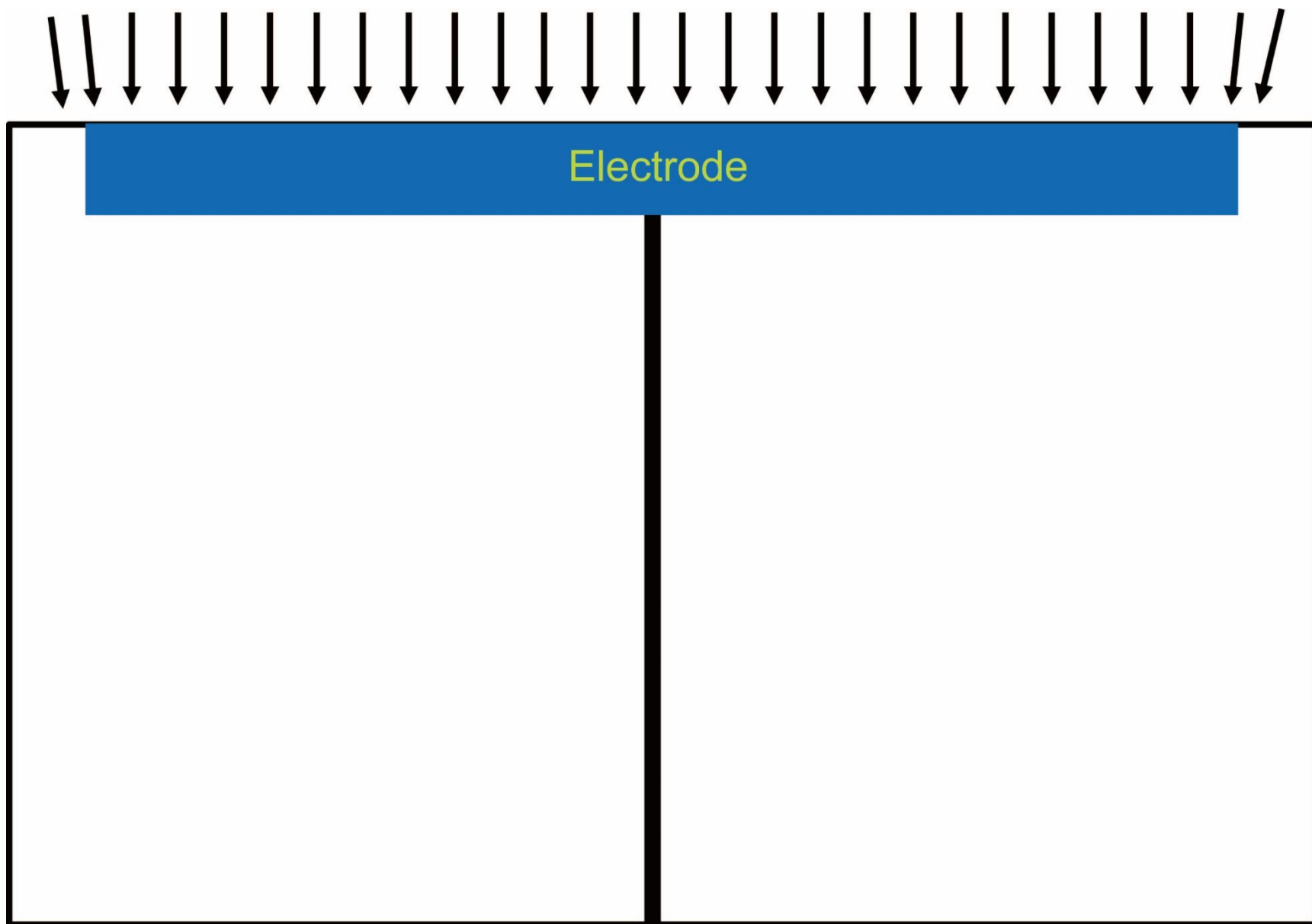
Hemispherical

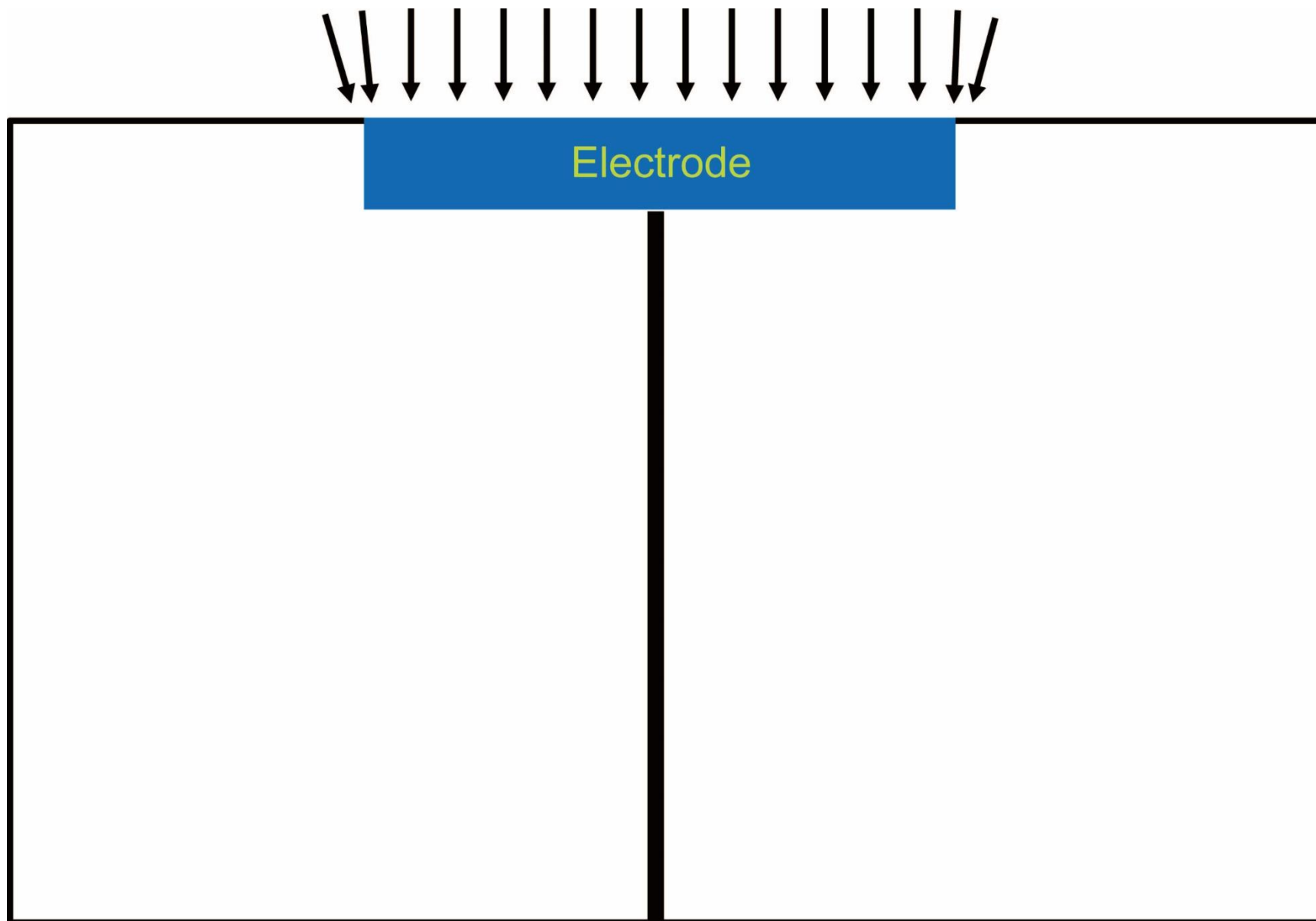


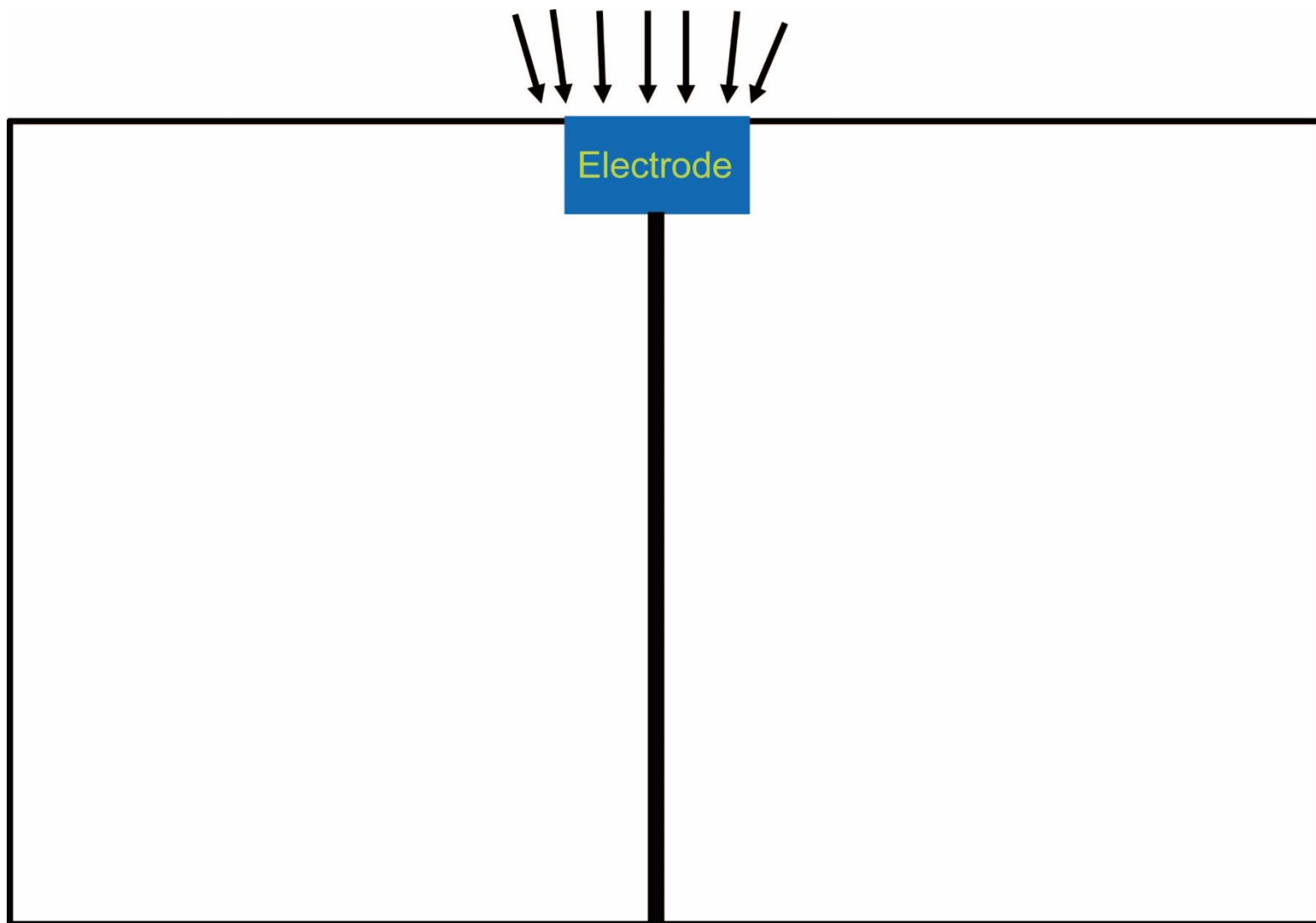
Inlaid disk

定常電流が流れる



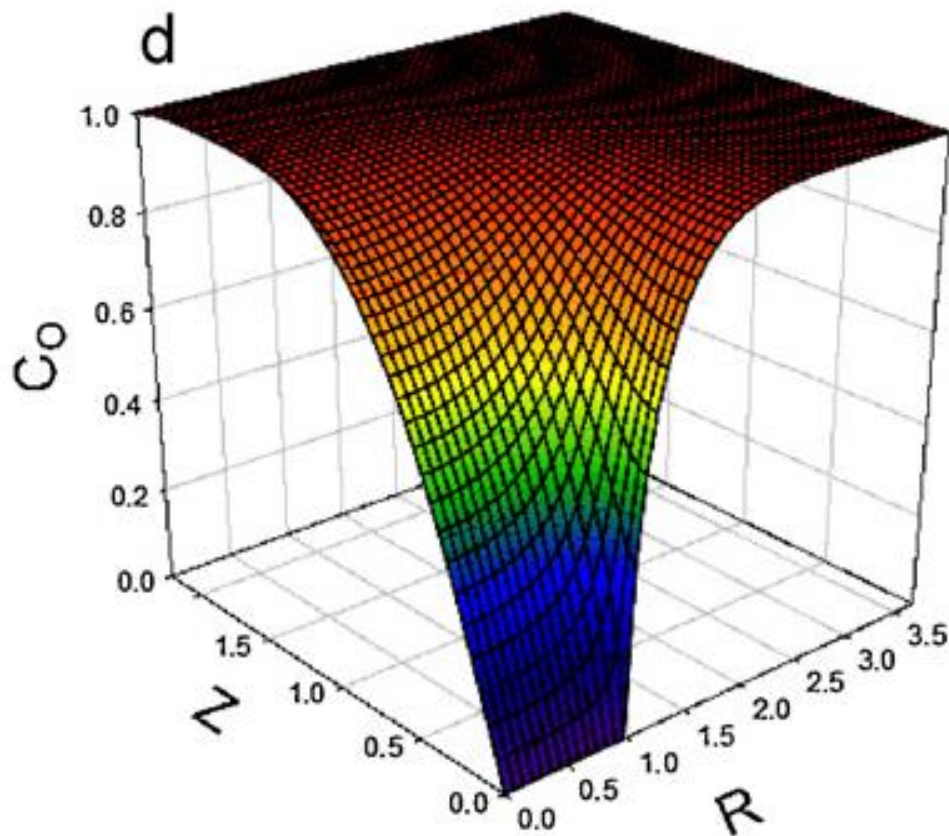




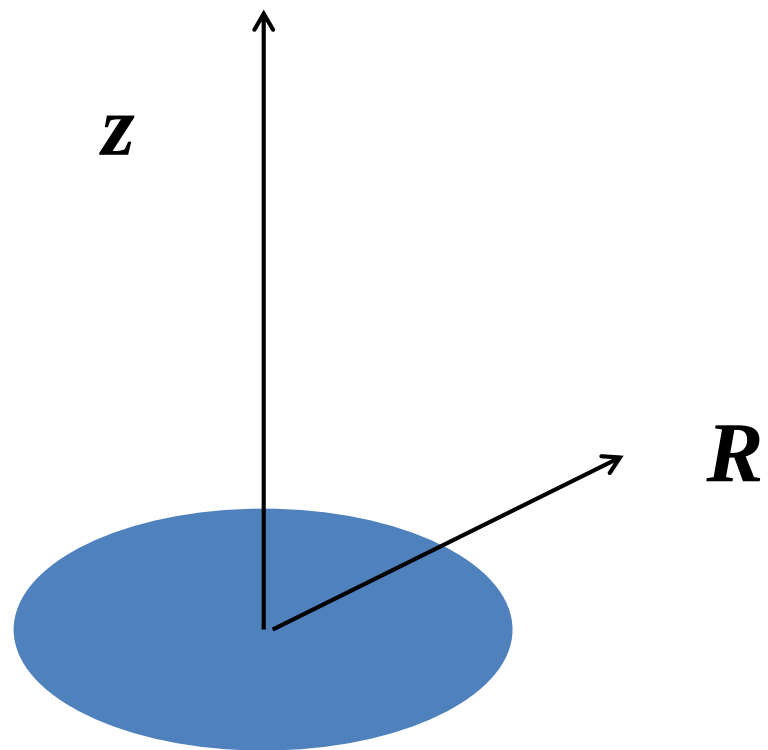


(電流密度は、一様ではない。電極の端の方が電流密度が大きい)

Disk 電極上での濃度勾配の計算例



$$r = 50 \mu\text{m}, D_{\text{Ox}} = D_{\text{Rd}} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}, E = E^0 - 0.256 \text{ V}$$



定常状態と濃度勾配の時間依存性

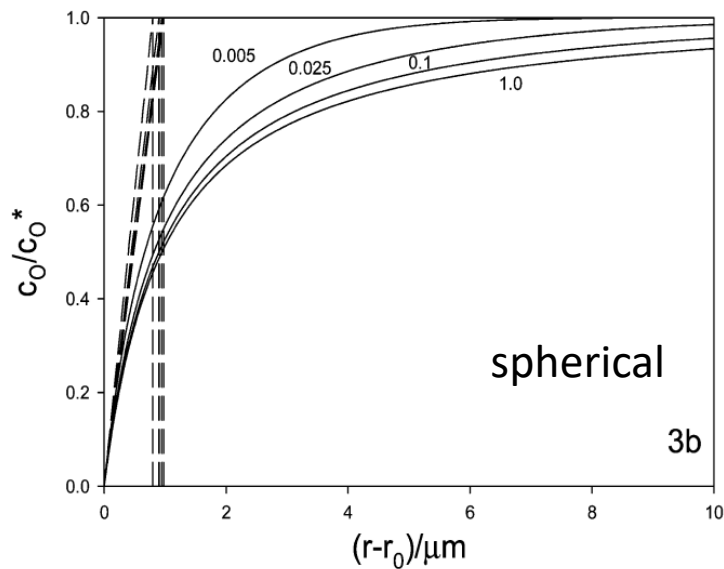
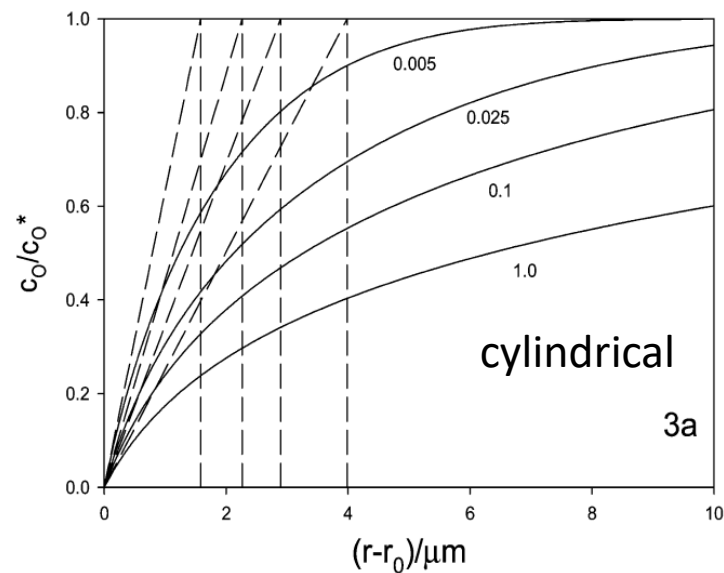
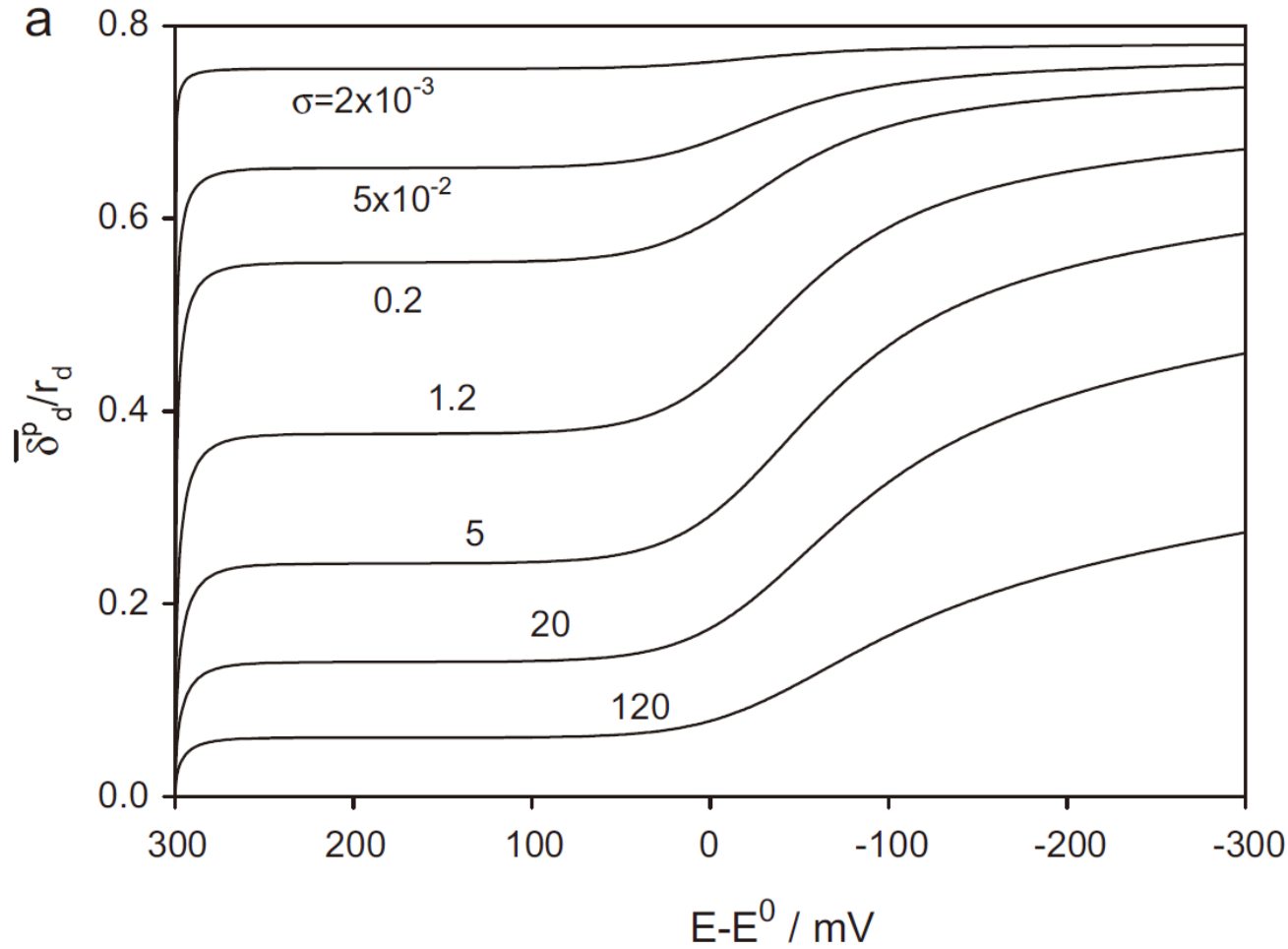


Figure 3. Concentration profiles of cylindrical (3a) and spherical (3b) electrodes for the application of a potential pulse. Dashed lines correspond to their linear concentration profiles. $(E - E^0) = -500$ mV; $r_0 = 1 \mu\text{m}$. Other conditions as in Figure 2.

拡散層の平均的な厚みの電位と掃引速度依存性 (disk)



$$\sigma = \frac{r_0^2}{D} \frac{Fv}{RT}$$

Fig. 4. Variation of the dimensionless linear diffusion layers ($\bar{\delta}_d^p / r_d$) and ($\bar{\delta}_b^p / w$) with the potential, calculated using Eqs. (18) and (19) for disks and bands, respectively, in Linear Sweep Voltammetry for different values of the σ parameter (shown in the curves). (c_R^* / c_O^*) = 0. $E_{\text{initial}} - E^0 = 0.3 \text{ V}$. $T = 298.15 \text{ K}$.

埋め込み円板電極の限界電流

$$i_{\text{lim}} = 4nFDcr$$

齊藤友紀夫

Y. Saito, *Rev. Polarogr.*, **15**, 177–187 (1968).

この論文の被引用回数 (12/23/2013 , Web Of Knowledge)

SAITO Y	REV POLAROGR	1968	15	171	1
Saito, Y.	REV POLAROGR JAPAN	1968	6	177	368
SAITO Y	REV POLAROGR	1968	15	178	30
SAITO Y	REV POLAROGR JPN	1968	15	17	2
SAITO Y	REV POLAROGR JPN	1968	15	1772	1

ポテンシャルステップクロノアンペロメトリー

$$I(t \rightarrow 0) = nFc^b R^2 \sqrt{\pi D/t} \quad (1)$$

whereas in the long time limit, the Saito equation,³

$$I(t \rightarrow \infty) = 4nFc^b DR \quad (2)$$

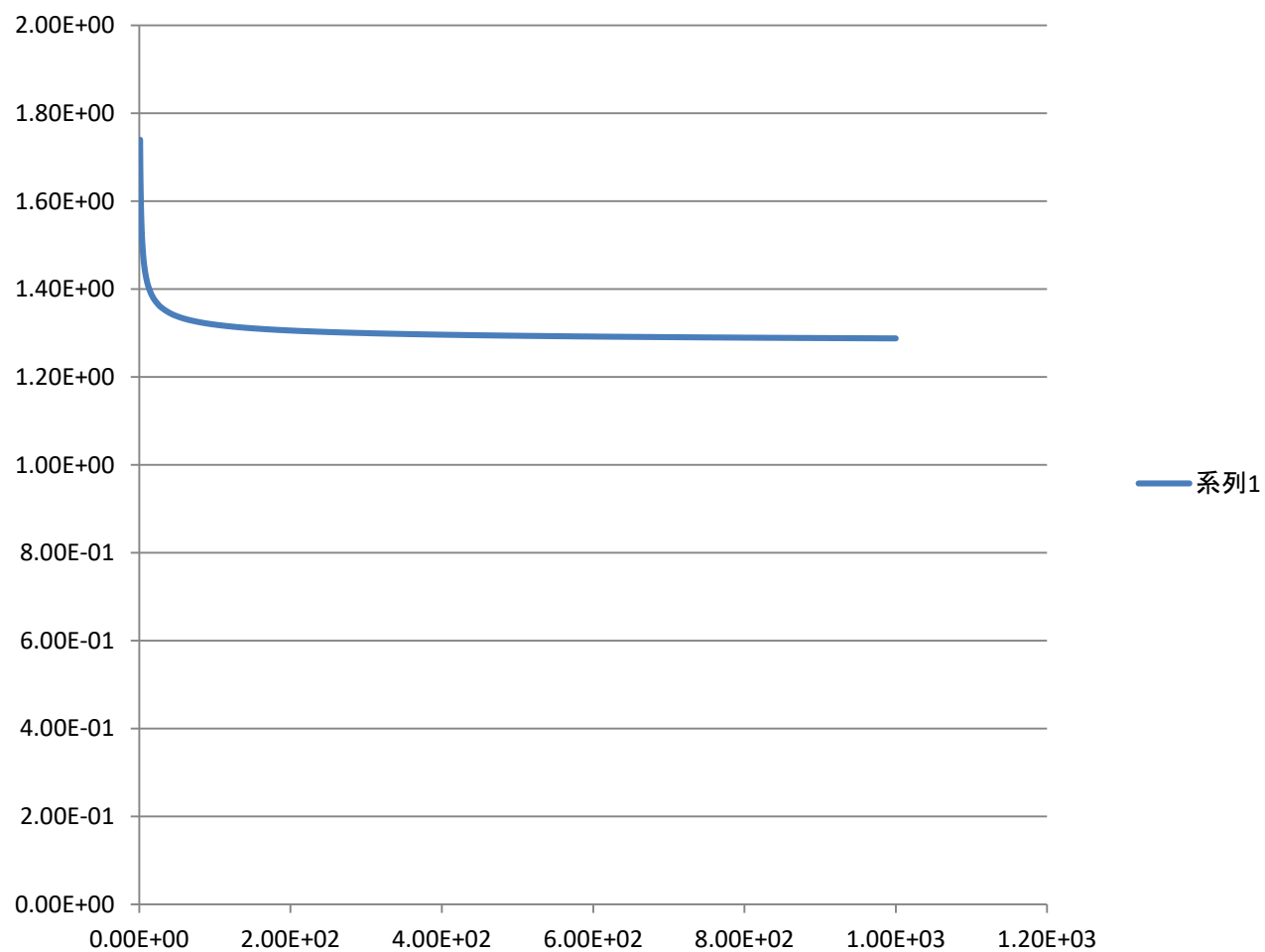
Shaup and Szabo (1982) (K. Aoki and J. Osteryoung (1981))

$$\frac{I(t)}{n\pi Fc^b DR} = 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} + \left(\frac{4}{\pi} - 1\right) \exp\left\{\frac{-0.39115R}{\sqrt{Dt}}\right\} \quad (3)$$

Mahon and Oldham(2005)

$$\frac{I(t)}{n\pi Fc^b DR} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} + 1 + \sqrt{\frac{\theta}{4\pi}} - \frac{3\theta}{25} + \frac{3\theta^{3/2}}{226} & \theta \leq 1.281 \\ \frac{4}{\pi} + \frac{8}{\sqrt{\pi^5\theta}} + \frac{25\theta^{-3/2}}{2792} - \frac{\theta^{-5/2}}{3880} - \frac{\theta^{-7/2}}{4500} & \theta \geq 1.281 \end{cases}$$

$$\theta = Dt/R^2$$



$r = 1e-5 \text{ m}, D = 1e-9 \text{ m}^2/\text{s}$

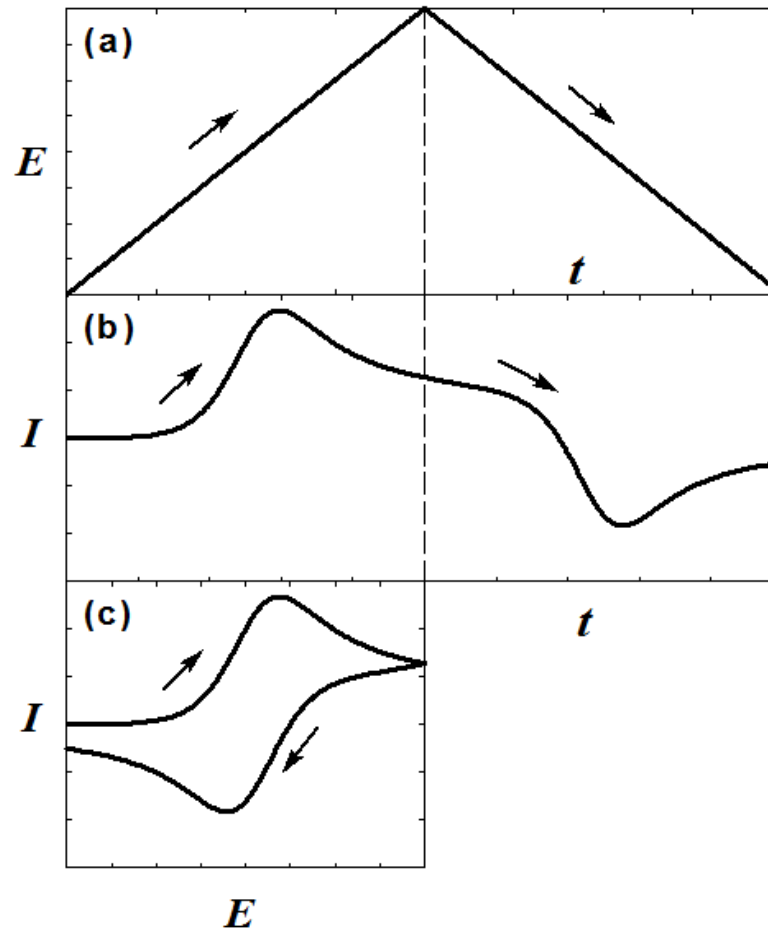
ミクロ円板電極が定常電流になるのに要する時間(OMB book, p.247)

r (m)	D (cm ² /s)	time to reach 1 % of s. s. current
1.00E-03	1.00E-05	1.29E+06
5.00E-04	1.00E-05	3.23E+05
2.00E-04	1.00E-05	5.16E+04
1.00E-04	1.00E-05	1.29E+04
5.00E-05	1.00E-05	3.23E+03
2.00E-05	1.00E-05	5.16E+02
1.00E-05	1.00E-05	1.29E+02
5.00E-05	1.00E-05	3.23E+03
2.00E-06	1.00E-05	5.16E+00
1.00E-06	1.00E-05	1.29E+00

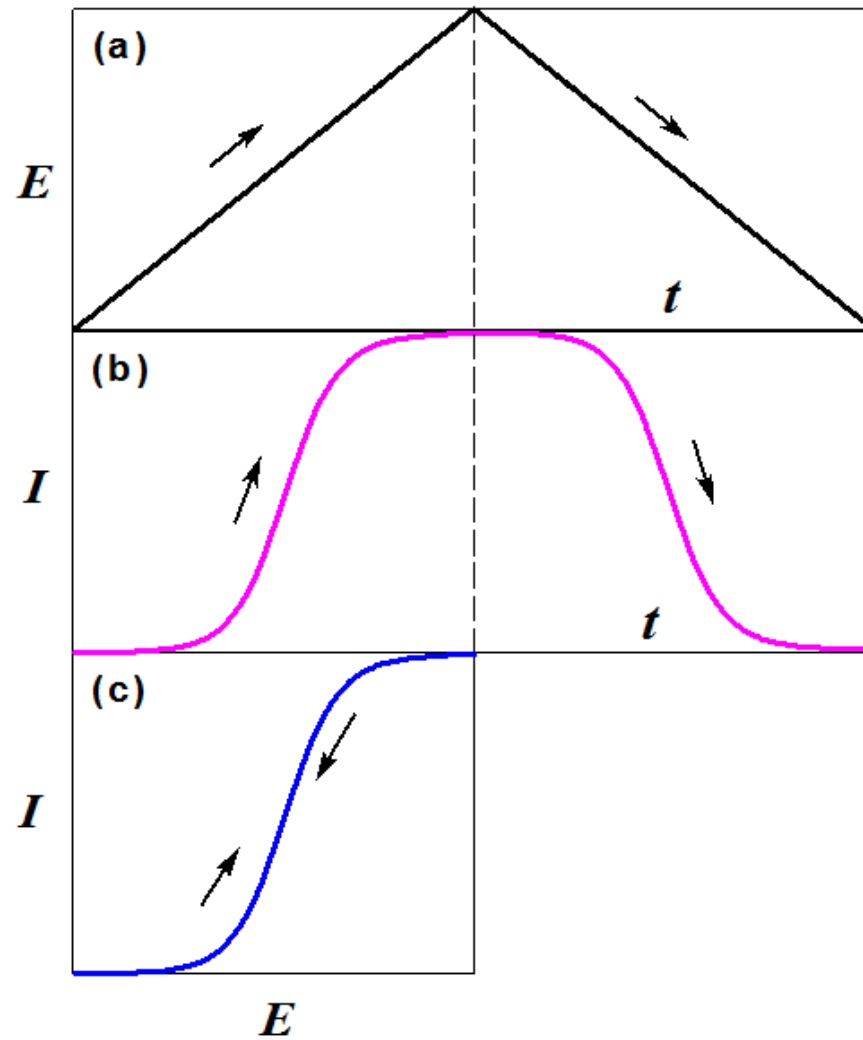
Linear-scan and cyclic voltammetry

非定常電流を測定する

$E_{1/2}$, c の他に、有用な情報が得られる (こともある)



微小半球電極での定常サイクリックボルタモグラム



Semi-integral (半積分)

拡散方程式 (Fick の第2法則) — 線形拡散の場合

$$\frac{\partial c_A}{\partial t}(x, t) = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}(x, t)$$

初期条件 ($t < 0$ では、 $c_A(x, t) = c_A^b$)、
境界条件 (Ox と Rd の電極表面での流束が等しい)
の下に解くと、

$$c_A(x, t) = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \int_0^t \frac{j_A(x, \tau)}{\sqrt{\pi} \sqrt{t - \tau}} d\tau$$

この右辺の第2項の形は、Riemann-Liouville が提案した半積分である。

$$c_A(x, t) = c_A^b + \frac{1}{\sqrt{D_A}} \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} j_A(x, t)$$

これより

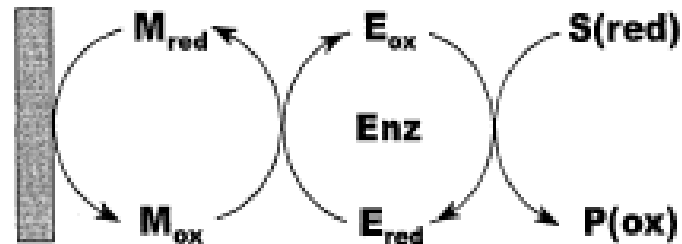
$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = nFA\sqrt{D_S} [c_S^b - c_S(0, t)]$$

電流－電圧曲線のシグモイド型（基本形）からのずれ

1. 電子移動反応が遅い（電気化学的に可逆ではない）
2. 酸化体、還元体のどちらか（または両方）が、並行化学反応や電極への吸着を起こす場合

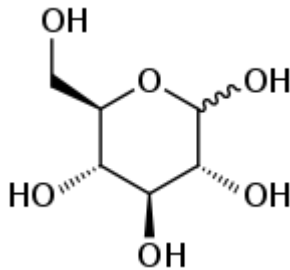
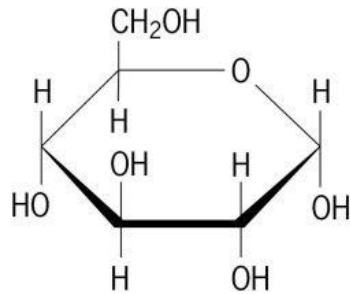
その変化具合を定量的に解析すると、化学反応の速度、平衡定数、吸着係数などがわかる（ことがある）。

血糖値センサ



3. その他
測定上の問題、

β -D-glucose



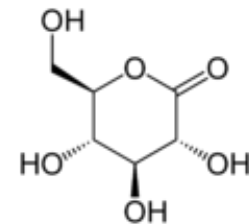
酵素



GOD

GDH

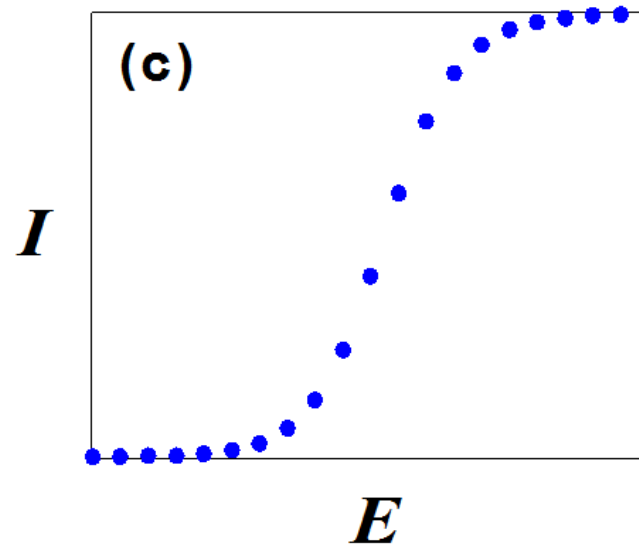
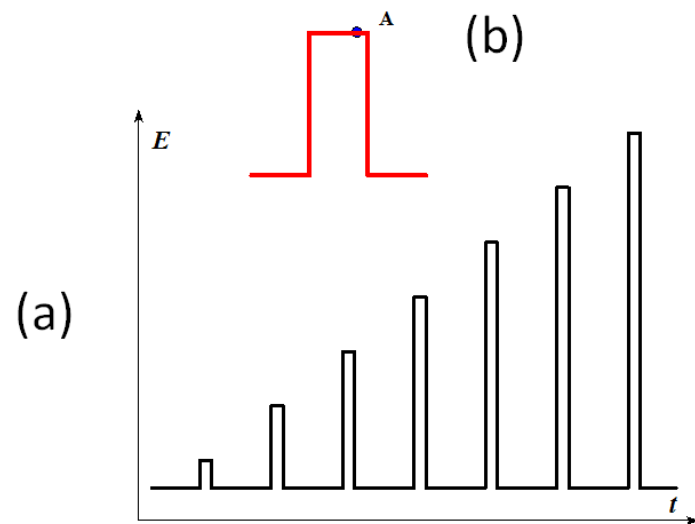
gluconolactone



ボルタンメトリー

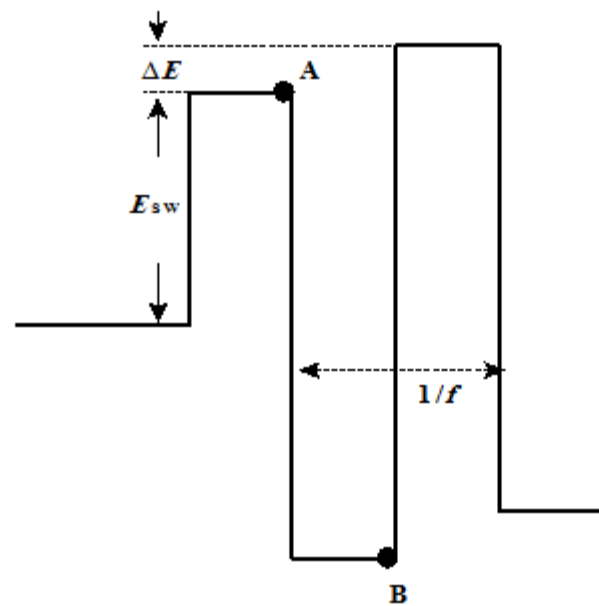
多くの変化形

大きな電極でのノーマルパルスボルタンメトリー

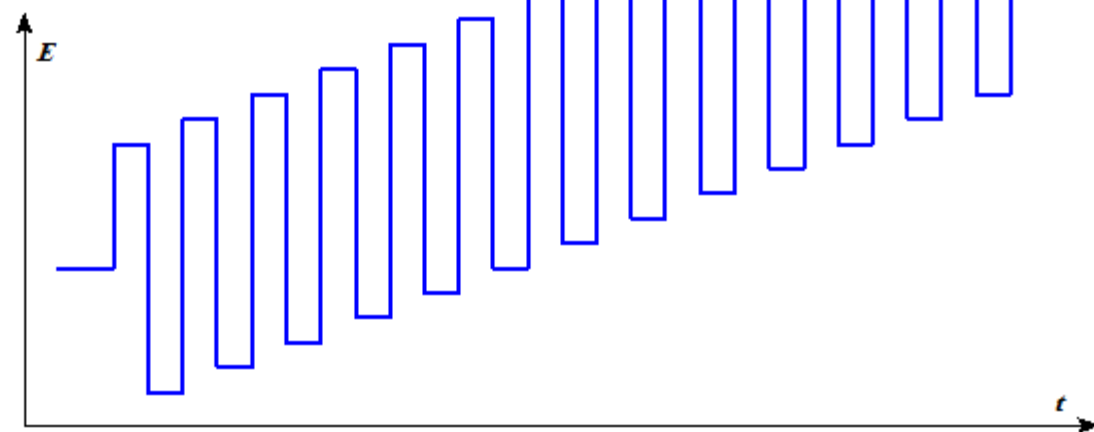


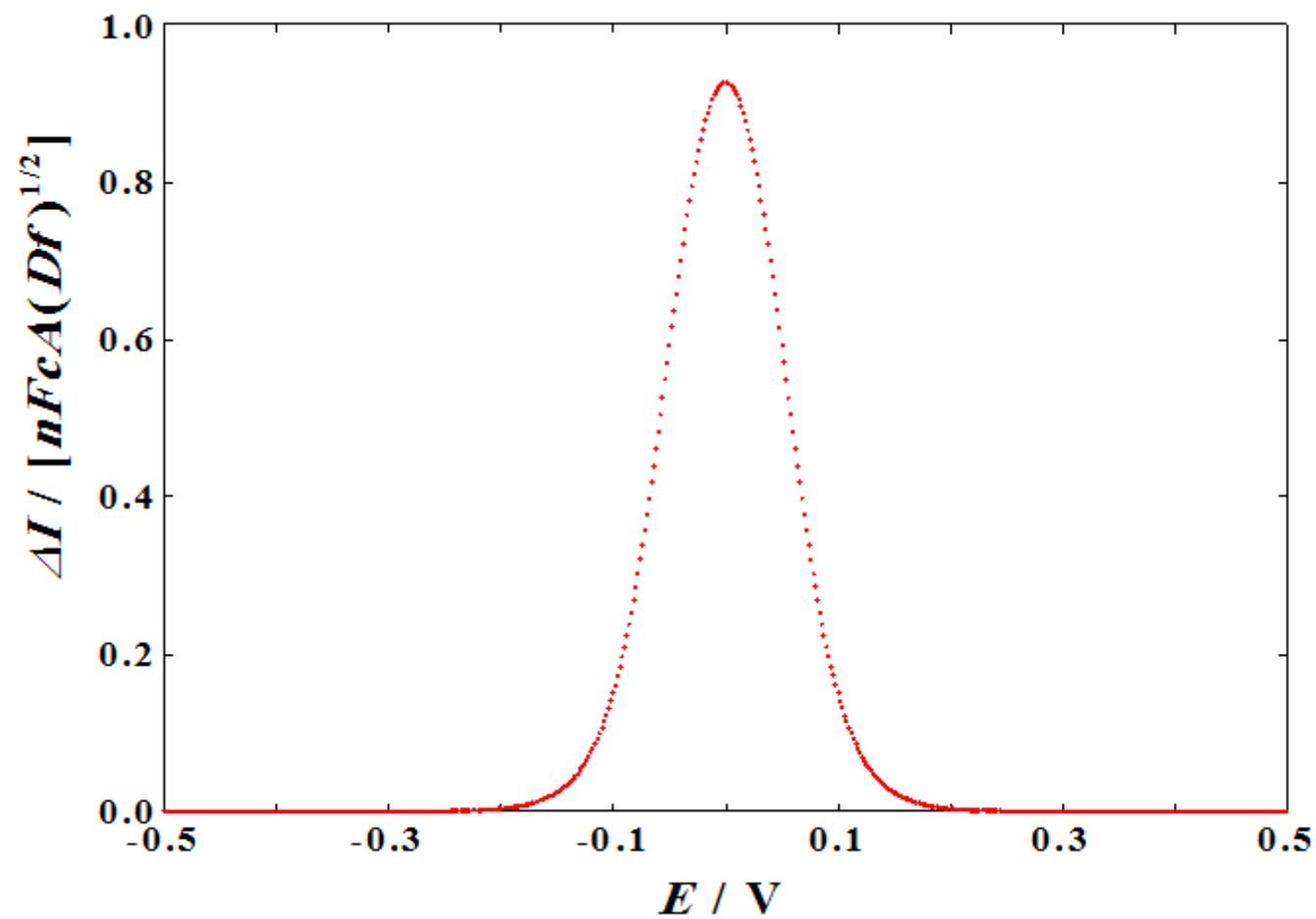
大きな電極での矩形波ボルタンメトリー

(c)



(a)





紹介できなかったこと

1. 電子移動律速になる場合
2. 他の化学平衡、化学反応が併存する場合
3. Stripping 法（高感度分析） ppb レベルの金属イオンなど
4. 電極界面構造