

Version e

エンジニアのための電気化学

第4日

第1日： 電気化学を概観する

第2日： 電気化学系を構成するもの＋前回のフォロー

第3日： 電気化学の方法＋前回のフォロー

第4日： 電気化学の測定＋前回のフォロー

林 茂雄

サイクリックボルタンメトリー (1) (2)

動電気

目にとまった公開特許公報

その他

話題1: サイクリック・ボルタンメトリー

Part 1 Non-Faraday

Part 2 Faraday

その前に

輸送係数(移動係数)

一般則 ○○の flux (**/m²s) は ●●の勾配(**/m)に比例する
比例係数が輸送係数 Transport coefficient

- (1) 熱伝導 エネルギーフラックス (J/ m²s) は温度勾配(K/m)に比例する
 - 比例係数=熱伝導率 J/K m s
- (2) 物質移動 物質質量フラックス (mol/ m²s)は濃度勾配(mol m⁻³/m)に比例する
 - 比例係数=拡散係数 m²/s
 - 一定電場の中をイオンが定常速度で移動 ⇒移動度(速度/電場) m²/Vs
- (3) 運動量移動 運動量フラックス (kg m s⁻¹ / m²s)は速度勾配(ms⁻¹/m)に比例する
 - 比例係数=粘度 kg m⁻¹ s⁻¹=kg ms⁻² s /m² =N s /m² =Pa s
 - 注)運動量フラックスは、ずり応力sheer stress τ_{yx} に等しい

電気化学の計測方式

独立変数と従属変数(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 $I_0 + B \cos(\omega t - \phi)$

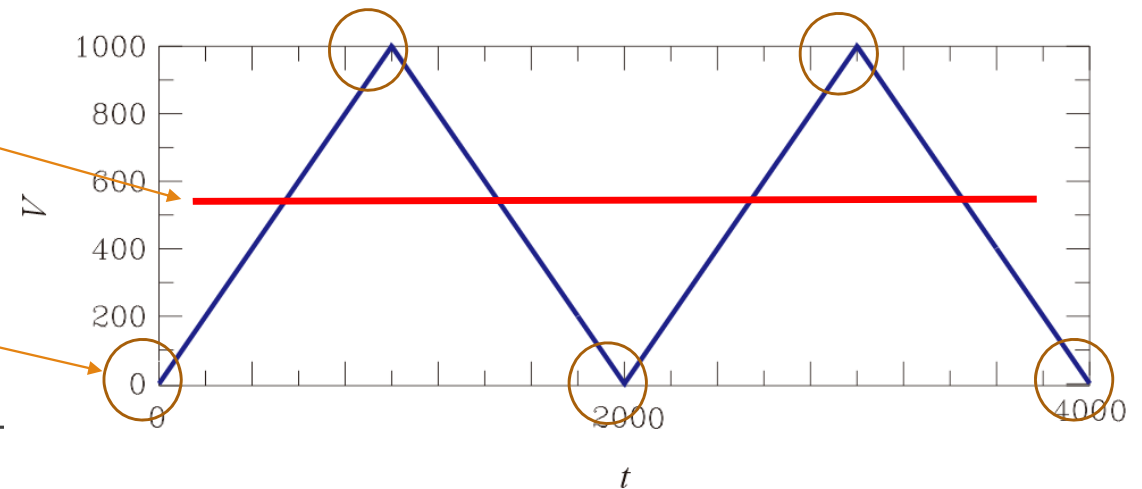
- $Z = \frac{B}{A} e^{i\phi}$

Cyclic Voltammetry (CV) Part 1

電位を掃引する

- 平衡電位を横切る
- Faraday 電流が流れる
- 共鳴的には進行しない⇒分光学と違う
- 突然電位の増減が変わると過渡電流
- Non-Faraday 電流が流れる

Cyclic voltammogram は Faraday電流とnon-Faraday電流の重畳

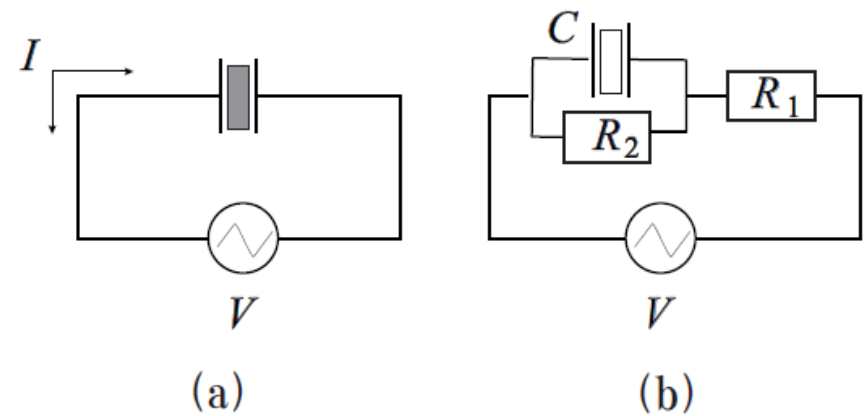
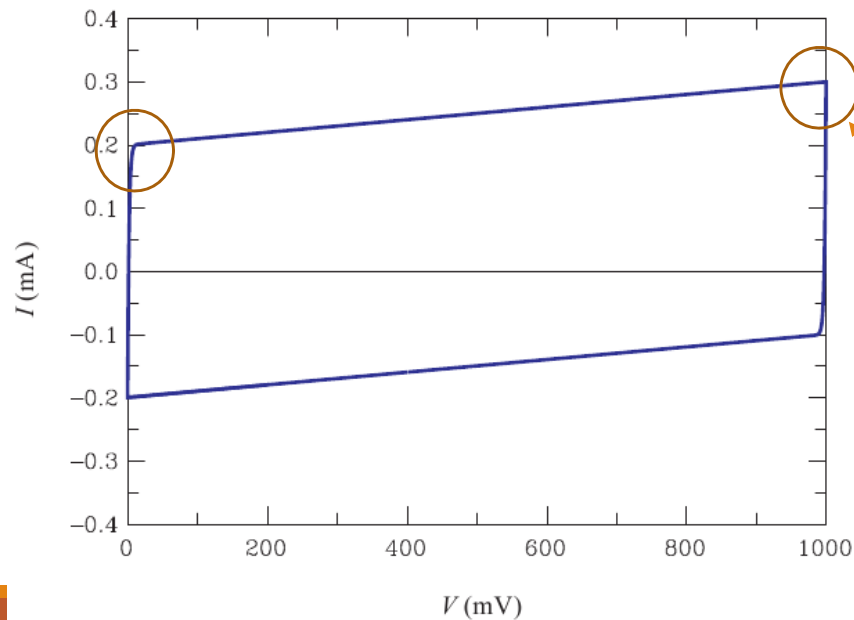


Non-Faraday 電流 (1) RC 等価回路モデル

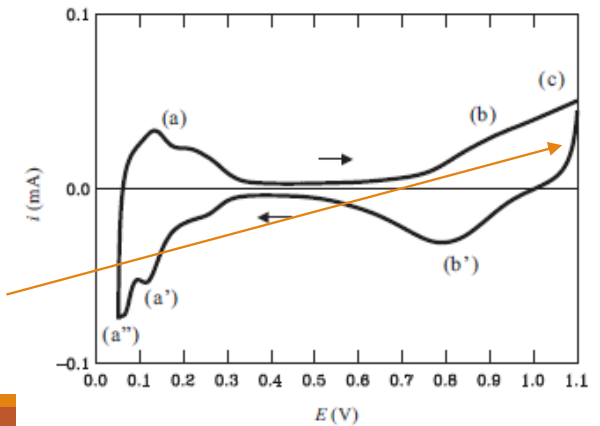
R_1 と C による充放電が過渡現象として現れる

R_1 はイオン伝導、 C は電気二重層に由来

$R_2 = \infty$ であれば水平(標準的状况)



掃引の端で傾きが変化

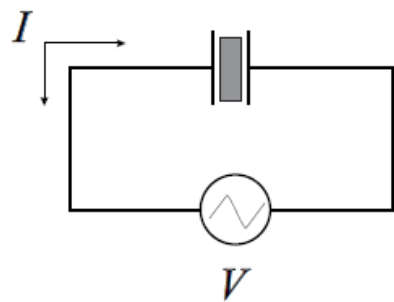


Non-Faraday 電流 (2) 液晶素子

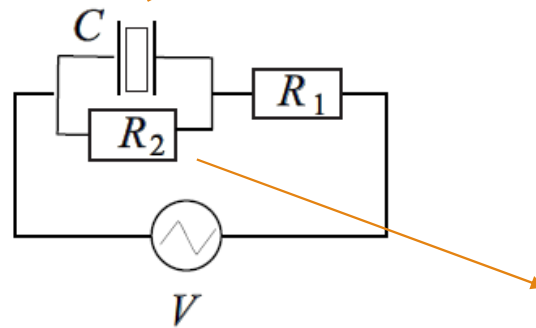
分子軸の向きが変わることによって C が定数でなくなる

(一種の相転移)

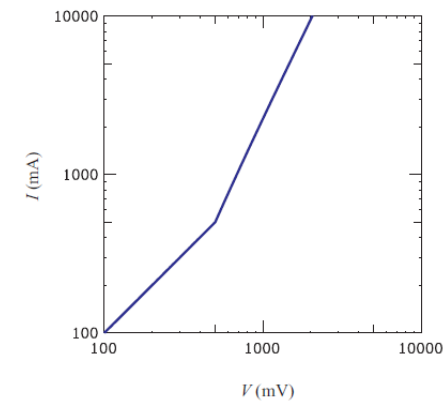
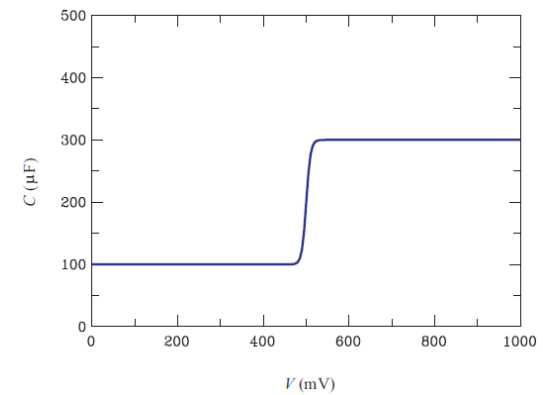
電気伝導性もありうる



(a)

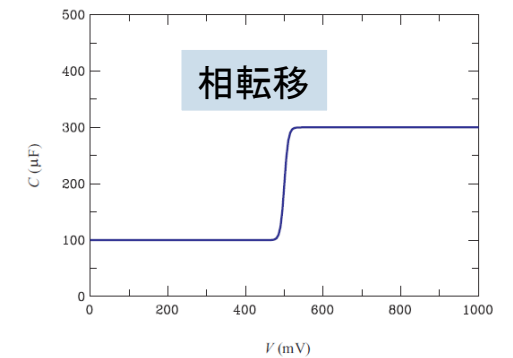
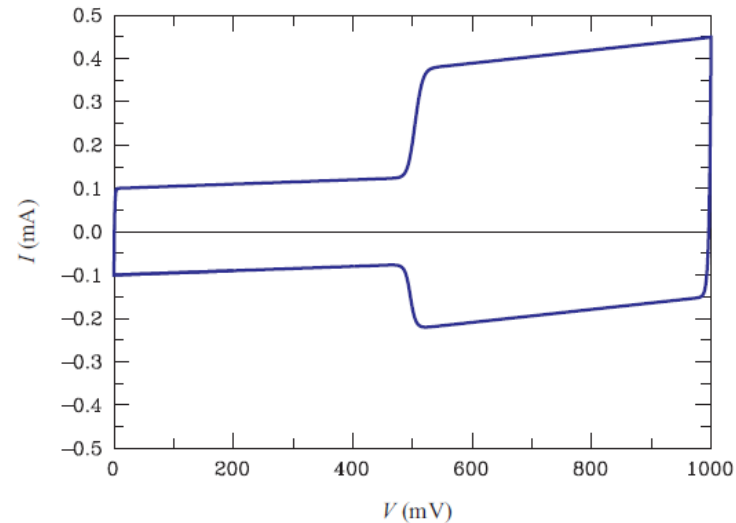
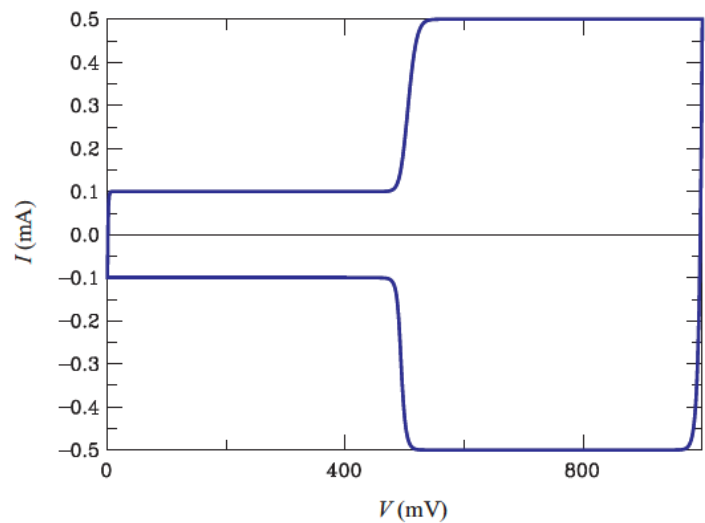


(b)



Non-Faraday 電流 (3) 非線形な C

$R_2 = \infty$ であれば水平、有限であれば漸増

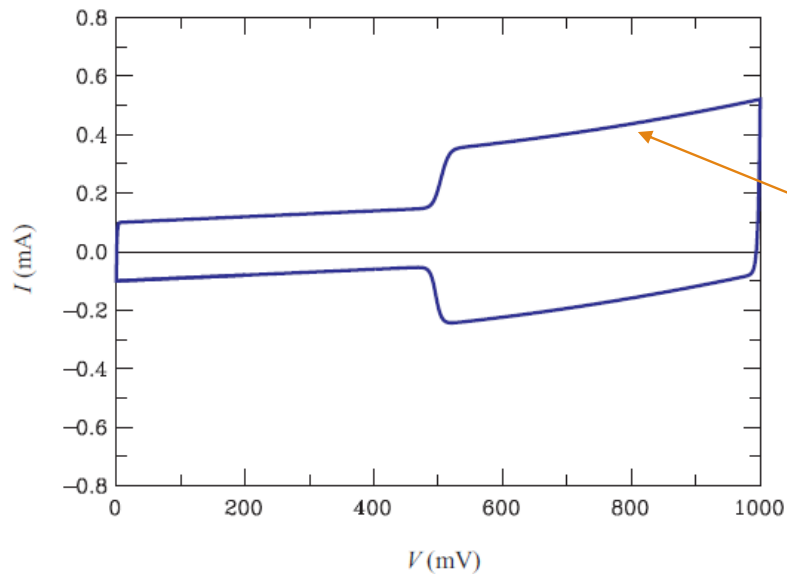


Non-Faraday 電流 (4) R_2 も非線形

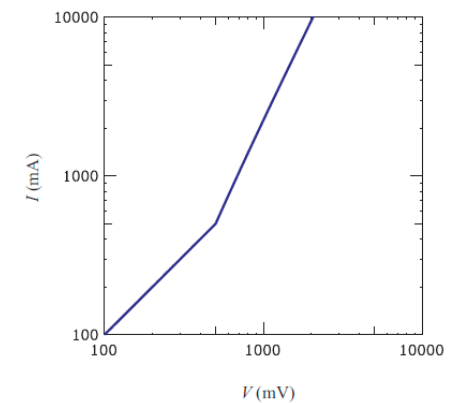
一般に1階非線型常微分方程式

- 線形素子であれば $\xi = 1, \eta = 1$

$$\dot{I} = -\frac{R_1\eta(V - R_1I) + R_2}{R_1R_2C_0\xi(V - R_1I)}I + \frac{1}{R_1} \left(\dot{V} + \frac{V\eta(V - R_1I)}{R_2C_0\xi(V - R_1I)} \right)$$



非直線



Cyclic Voltammetry (CV) Part 2

(a) 電極界面における電子移動 \Rightarrow 速度定数 $k(E - E_0)$

(b) 化学種の界面濃度 $C(0)$

- 拡散・対流・電場によるドリフトで $C(x)$

両者の積が界面濃度の変化速度
 \Rightarrow Flux で考える

(a) + (b) 拡散 を統一的に扱う手法の一つが電気化学的セルオートマトン法 (Electrochemical Cellular Automaton, ECA)

フラックス・バランスと電流 (1)

図の変化は

- Ox + e → Red が 2個
- Red → Ox + e が 1個

正味の変化は

- Ox が1個減少
- Red が1個増加
- 電子が1個流入

Flux の sink/sourceに対応

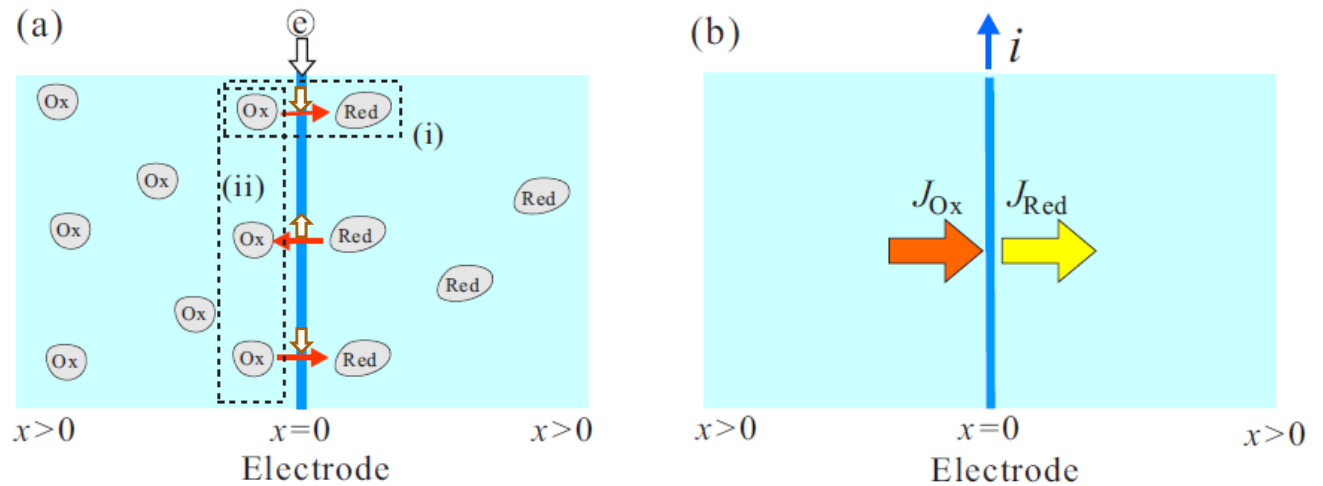


図 9.3 酸化還元反応の速度とフラックス・バランス。(a) Ox と Red の相互変換は同じ速度で進む。(b) ファラデー電流 i の大きさは電極面上における Red または Ox のフラックスと数値的に等しい。

フラックス・バランスと電流 (2)

一般化して

$$J_{\text{Ox}}(t, 0) = -J_{\text{Red}}(t, 0) \quad (9.11)$$

$$\frac{j}{n\mathcal{F}} = \frac{i}{n\mathcal{F}A} = -J_{\text{Ox}}(t, 0) = J_{\text{Red}}(t, 0) \quad (9.12)$$

拡散のみでフラックスが決まれば

$$\frac{i}{n\mathcal{F}A} = -D_{\text{O}} \left. \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial x} \right|_{x=0} = D_{\text{R}} \left. \frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (9.13)$$

フラックスの一般式

$$-J_i = D_i \frac{\partial P_i}{\partial x} - v P_i + \frac{z_i \mathcal{F}}{RT} D_i P_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (9.10)$$

移動度 μ

電場 E

解析解の例 (1): ステップ電圧の印加

輸送方程式

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2} \quad (9.31)$$

初期条件・境界条件

$$C_O(x, 0) = C_O^* \quad (9.32)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^* \quad (9.33)$$

$$C_O(0, t) = 0 \quad (t > 0) \quad (9.34)$$

解析解

$$C_O(x, t) = C_O^* \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}} \right) \quad (9.42)$$

Cottrel の式

$$-\frac{i}{\nu F A} = D_O \left. \frac{\partial C_O}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\sqrt{D_O} C_O^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (9.44)$$

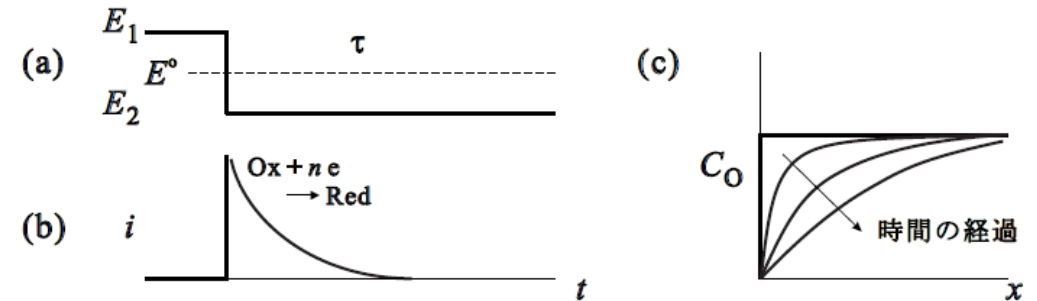


図 9.7 (a) ステップ電圧を印加。(b) 還元電流が流れる。(c) 酸化体 Ox がカソードに向かって拡散。

解析解の例 (2): CV掃引電圧の印加

可逆反応系 Nernst の式が成立

$$E - E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} \quad (10.4)$$

C_O と C_R についての拡散方程式と初期条件・境界条件を用いて

$$f = \frac{i_F(t)}{nFA}$$
$$\int_0^t \frac{f(u)}{\sqrt{t-u}} du = \frac{C_O^* \sqrt{\pi D_O}}{1 + \sqrt{\frac{D_O}{D_R}} \exp\left[n \frac{E(t) - E^0}{V_T}\right]} \quad (10.16)$$

$E = E_{\text{start}} + at$ とする。このあとは Bard and Faulkner, p.229 を参照されたい

ECA法

考え方

- 溶液をセルに分割
 - 端のセルが電子移動反応を担当
 - δt 内の確率が速さに対応
 - 残りのセルが物質輸送を担当
-
- 時間間隔 δt とセルサイズ δx は表に出てこない

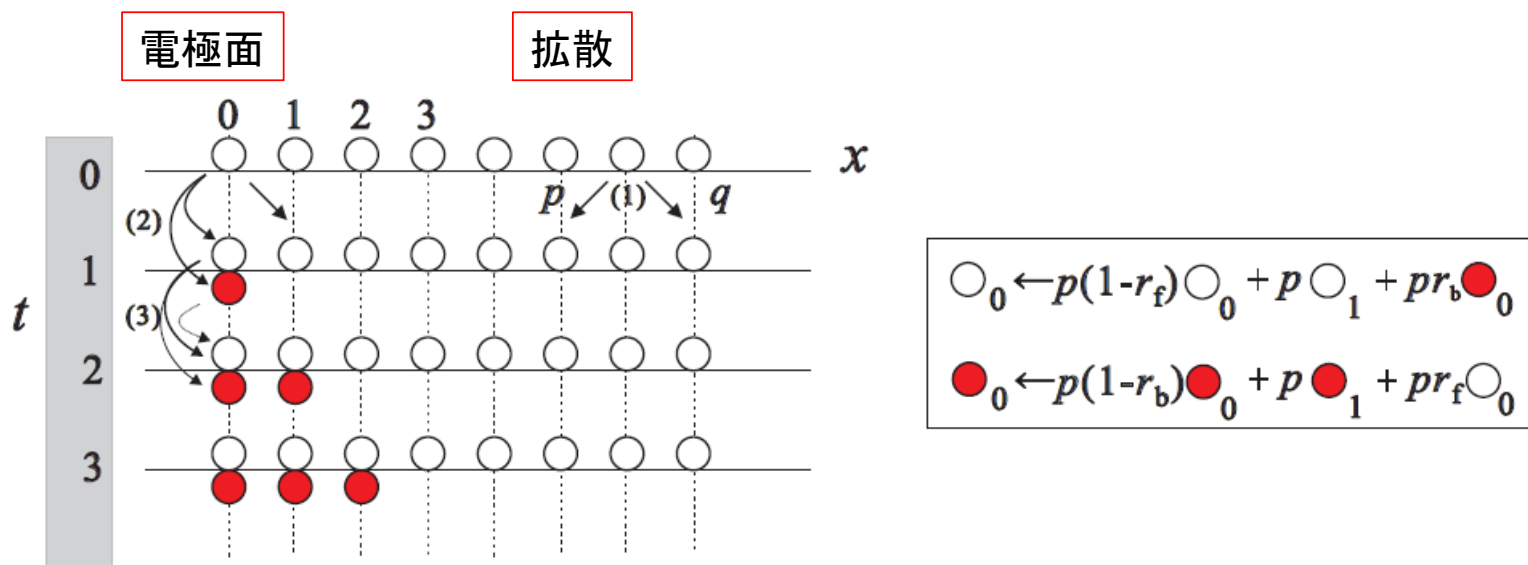


図 9.5 1次元ランダムウォークによる電極上での酸化還元反応モデル。枠の中は、端点の遷移規則。

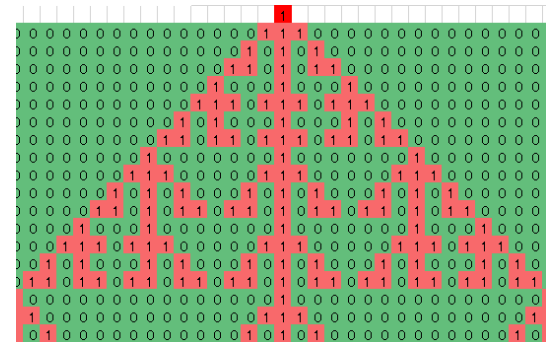
ECA法について

考えついた経緯・きっかけ

- 「エンジニアのための電気化学」のサイクリックボルタンメトリーの章を執筆している時、定量的でも定性的でもない第三のアプローチを模索
- 電気化学の授業の中でサイクリックボルタモグラムの掃引波形がリアルタイムに表示できれば喝采を受けるのでは?
- Wolfram の 1D-Cellular Automaton に感銘

限界

- δt と δx は勝手に設定できない。 $D = \frac{(\delta x)^2}{2\delta t}$ という制約条件あり。
- 2次元・3次元への拡張は困難 ⇒ COMSOL Multiphysics に道を譲る！



ECA法でできたこと

Cottrelの関係式・・・階段電圧に対して $\frac{1}{\sqrt{t}}$ で電流が落ちる。

エンジニアのための電気化学 p.149

CV波形・・・準可逆と非可逆

エンジニアのための電気化学 p.167, 168

・・・ピーク位置の分離幅

Electrochemistry **81** (4) p.269 (2013)

・・・掃引速度の影響

Electrochemistry **81** (9) p.688 (2013)

・・・触媒反応のモデル化

Electrochemistry **81** (12) p.961 (2013)

流れ・・・1次元

Electrochemistry **82** (4) p.258 (2014)

・・・2次元

Electrochemistry **85** (1) p.23 (2017)

化学インピーダンス

Electrochemistry **82** (7) p.578 (2014)

⇒バルクのRCも必要

遷移パラメータ

反応確率

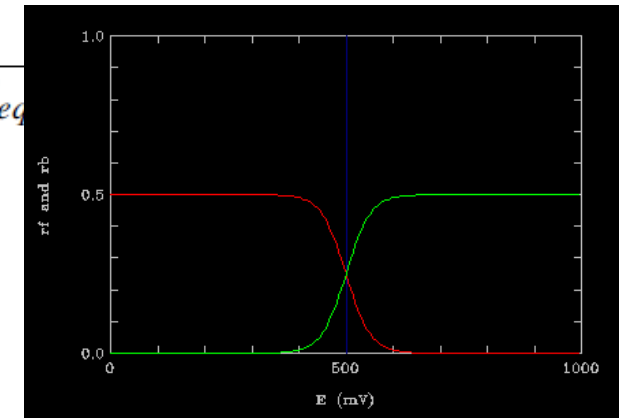
$$r_f = \frac{K_{RO}}{1 + K_{RO}} \frac{1}{1 + \exp[n(E - E_{eq})/V_T]} \quad (21)$$

$$r_b = \frac{1}{1 + K_{RO}} \frac{1}{1 + \exp[-n(E - E_{eq})/V_T]}$$

$$K_{BO} = U+1$$

拡散確率

- $p = \frac{1}{2}, q = \frac{1}{2}$



電流

$$I^k = w[r_f P_0^k(\text{Ox}) - r_b P_0^k(\text{Rd})] \quad (8)$$

ECAプログラムの実演

elechemCA.exe, CV_ECA_nonF.exe

テキスト画面＋グラフィックス画面

ソースコードの記述言語＝Modula-2

実行プログラムのサイズ＝600～700 kB

(参考)他のインプレメンテーション

- Visual Basic Windows Form Application (2013.2)
- HTML5 + JavaScript (2014.2)

適用例 (1): Cottrel の関係

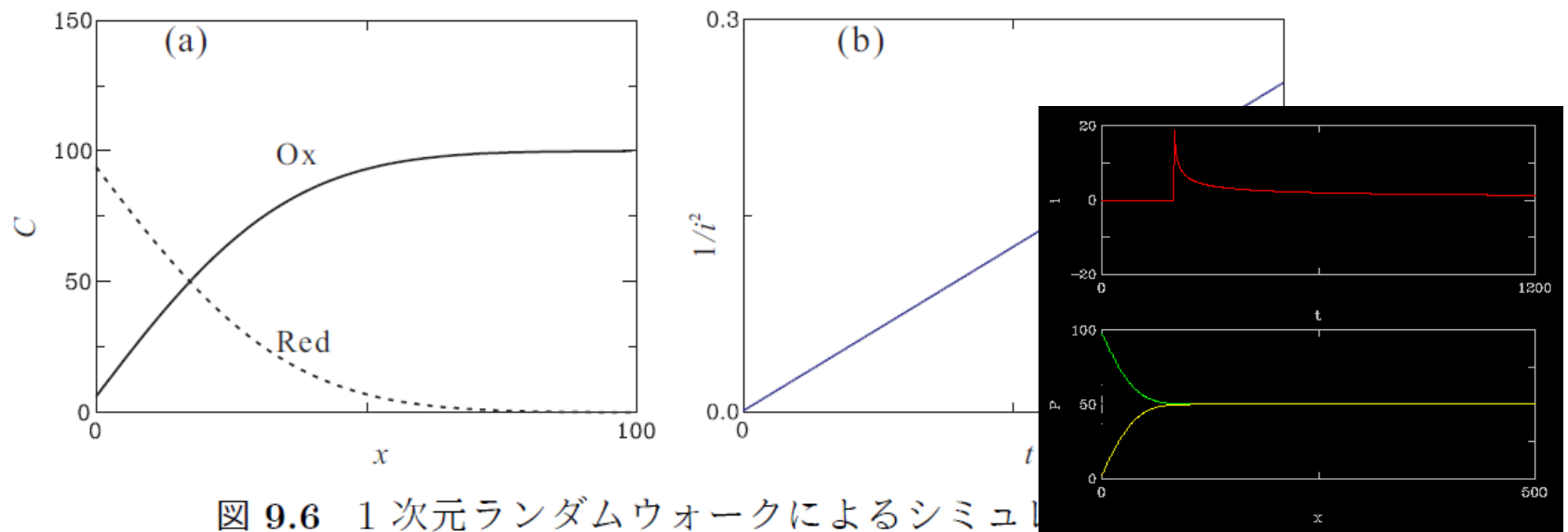


図 9.6 1次元ランダムウォークによるシミュレーション例。 $E - E_{\text{eq}} = -500$ mV (a) 濃度分布。初期値は $C_{\text{O}} = 100$, $C_{\text{R}} = 0$ 。 (b) $1/i^2$ と t の関係。

適用例 (2): (準可逆反応系の) CV

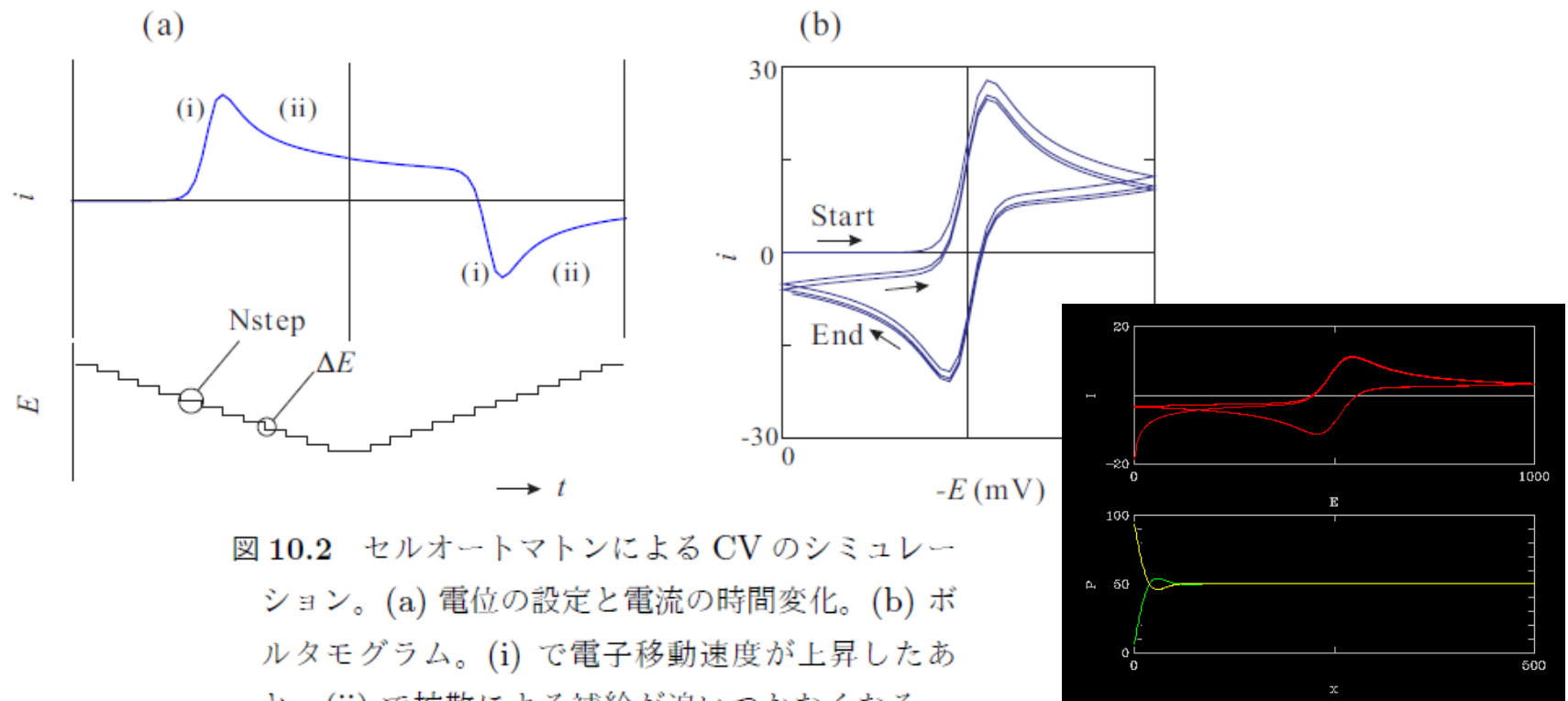
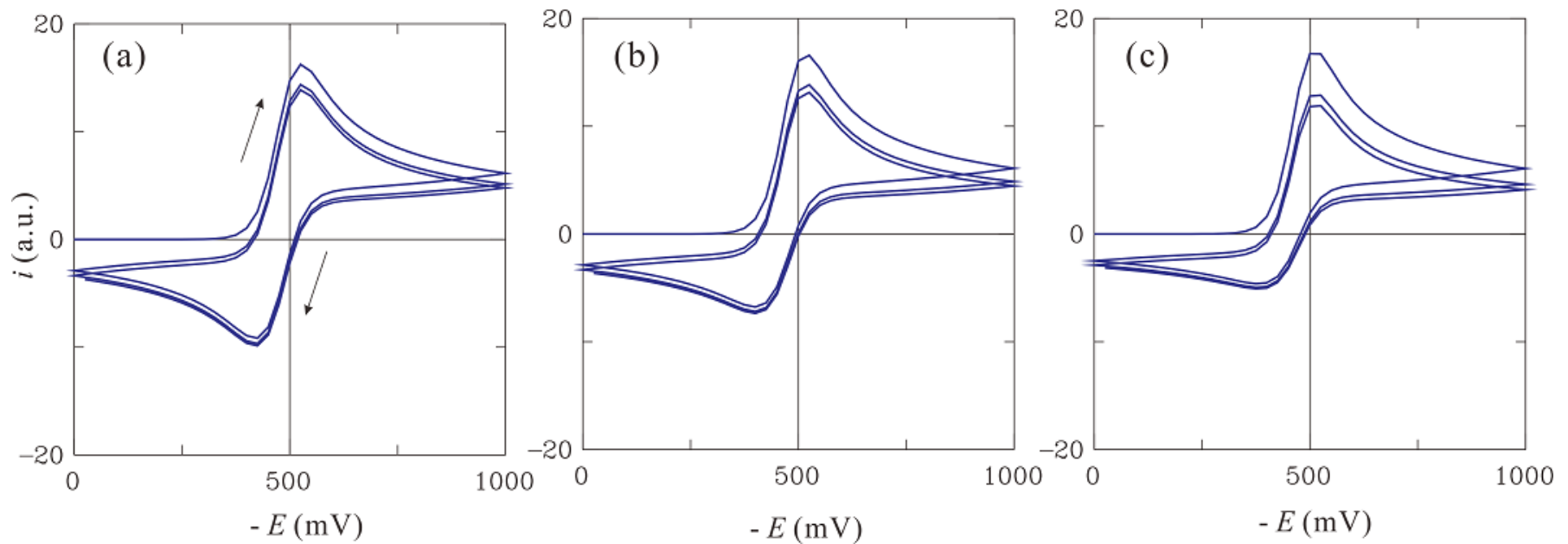


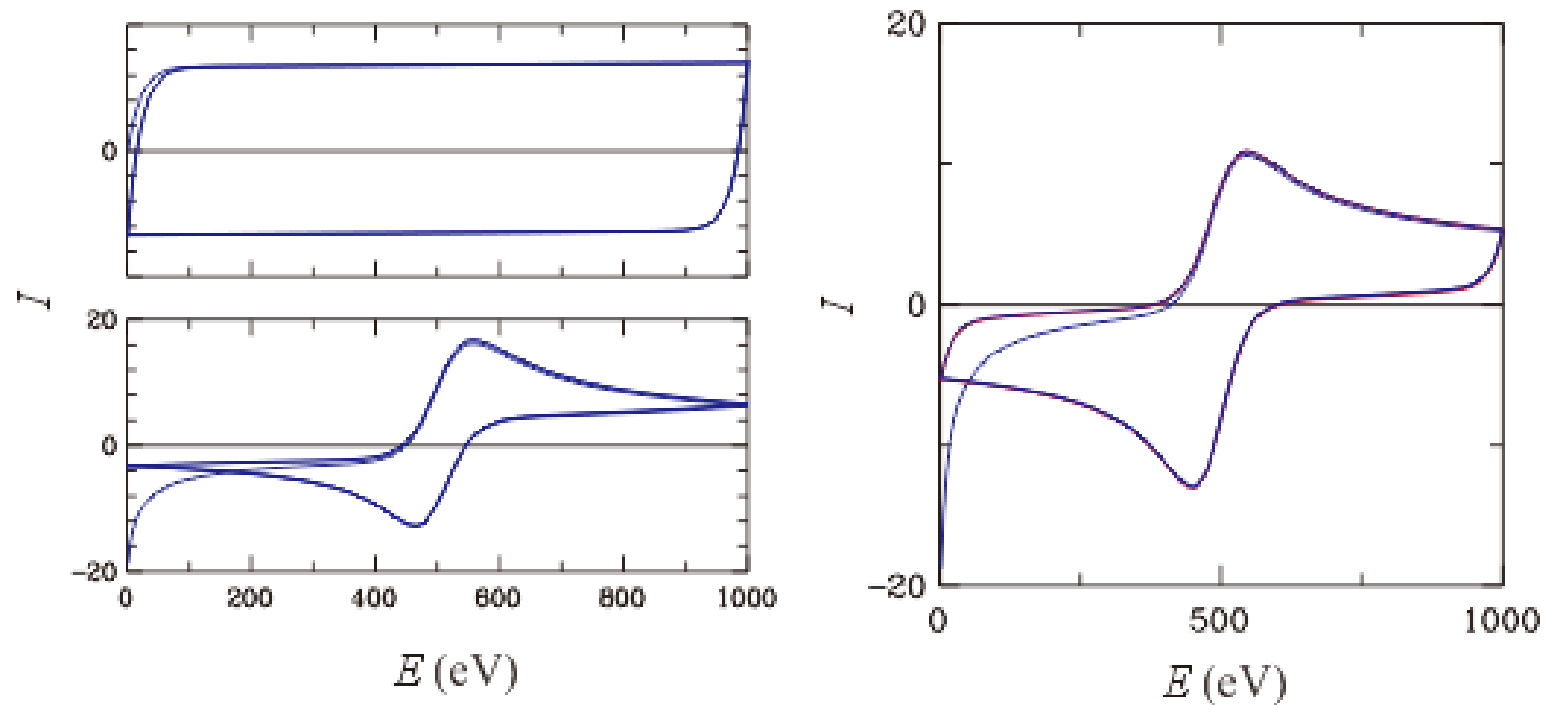
図 10.2 セルオートマトンによる CV のシミュレーション。(a) 電位の設定と電流の時間変化。(b) ボルタモグラム。(i) で電子移動速度が上昇したあと、(ii) で拡散による補給が追いつかなくなる。

適用例 (3): 非対称反応系のCV

図10.3 逆反応の遷移確率が 1/3, 1/6, 1/11 に

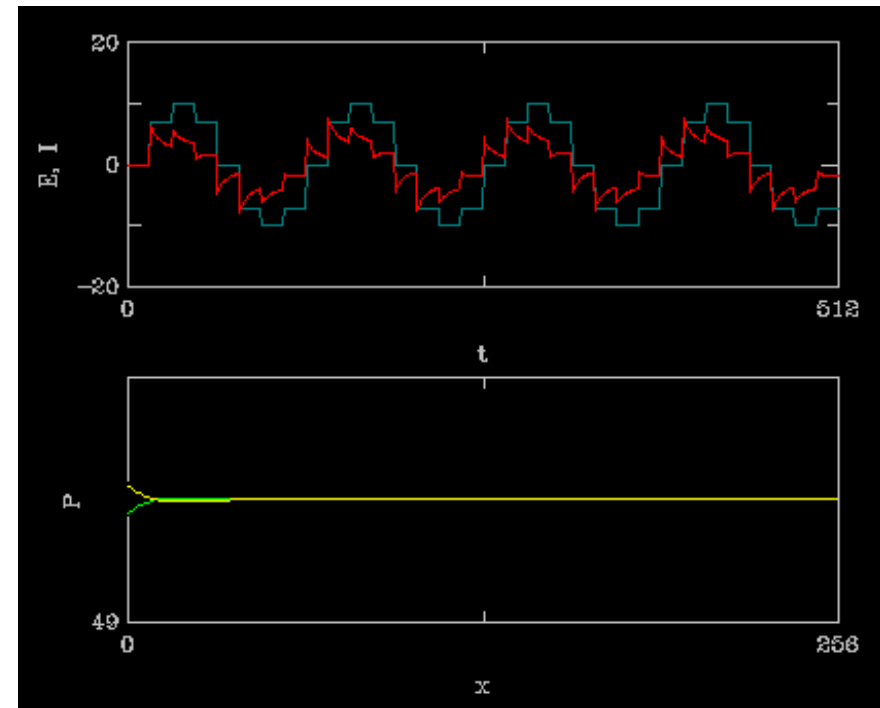
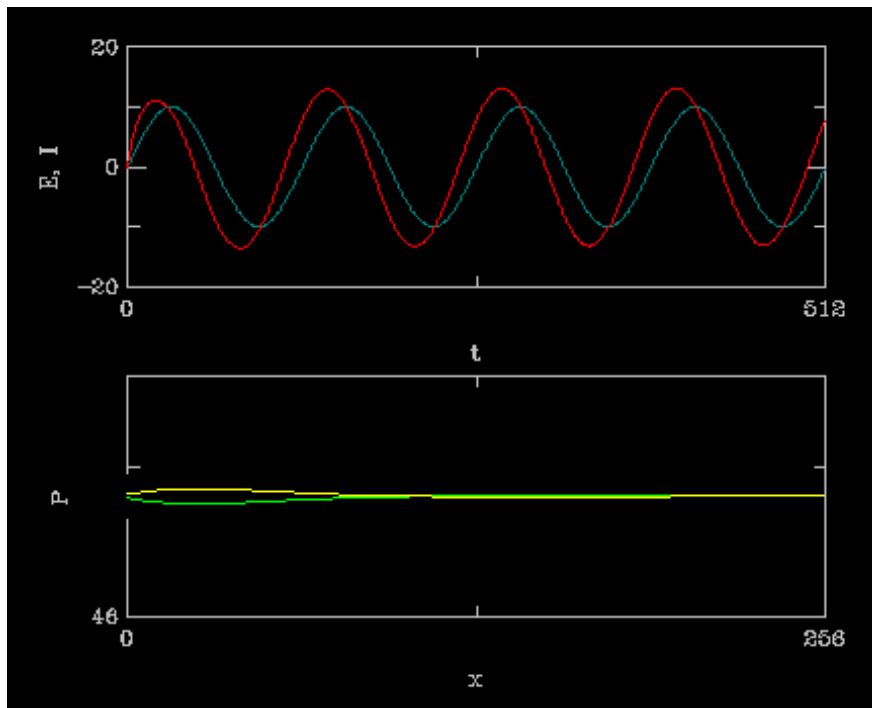


適用例 (4): Faraday + non-Faraday



適用例 (5): 化学インピーダンス (1/2)

正弦波モジュレーション 対 階段波モジュレーション



適用例 (5): 化学インピーダンス (2/2)

正弦波モジュレーション

- 振幅比と位相差からインピーダンスが求められる

階段波モジュレーション

- 電圧信号と電流信号をFourier変換(結果は複素数)
- 基本波について比を取ればインピーダンスが求められる

プログラムの処理

- Fourier変換で統一
- 逆変換で元の波形が再現できることから信頼性が確認できる

話題2：動電気

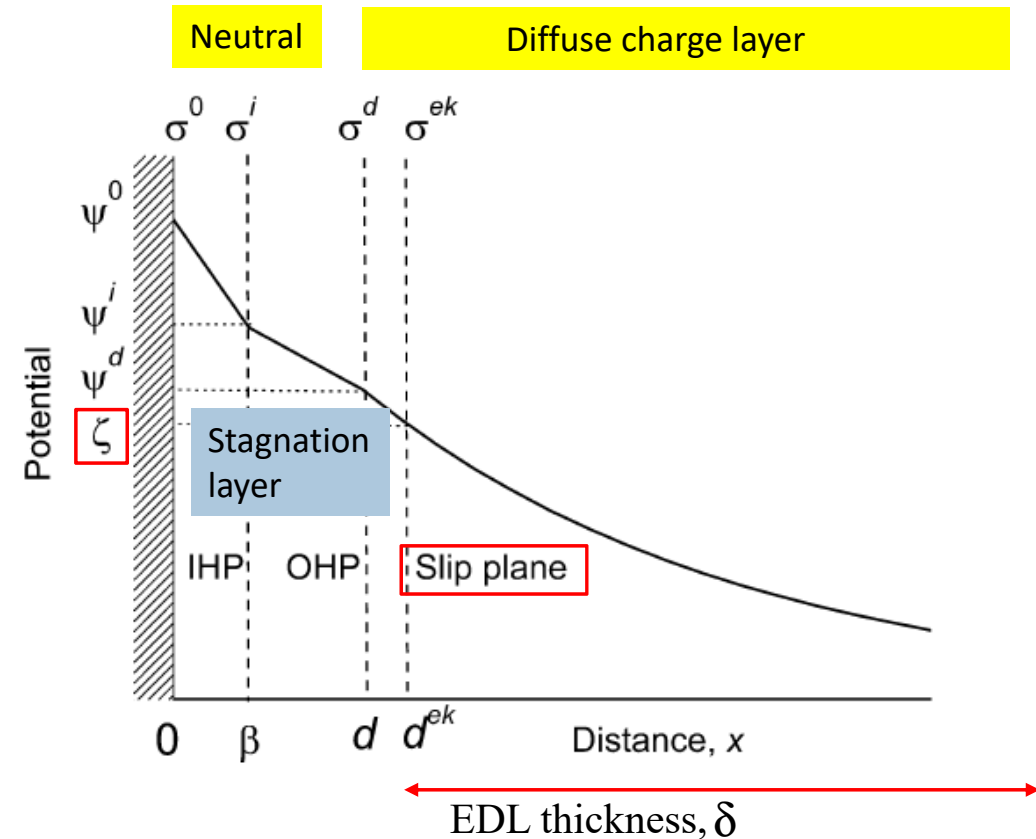
さまざまな電気二重層 (1): ζ 電位と滑り面

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

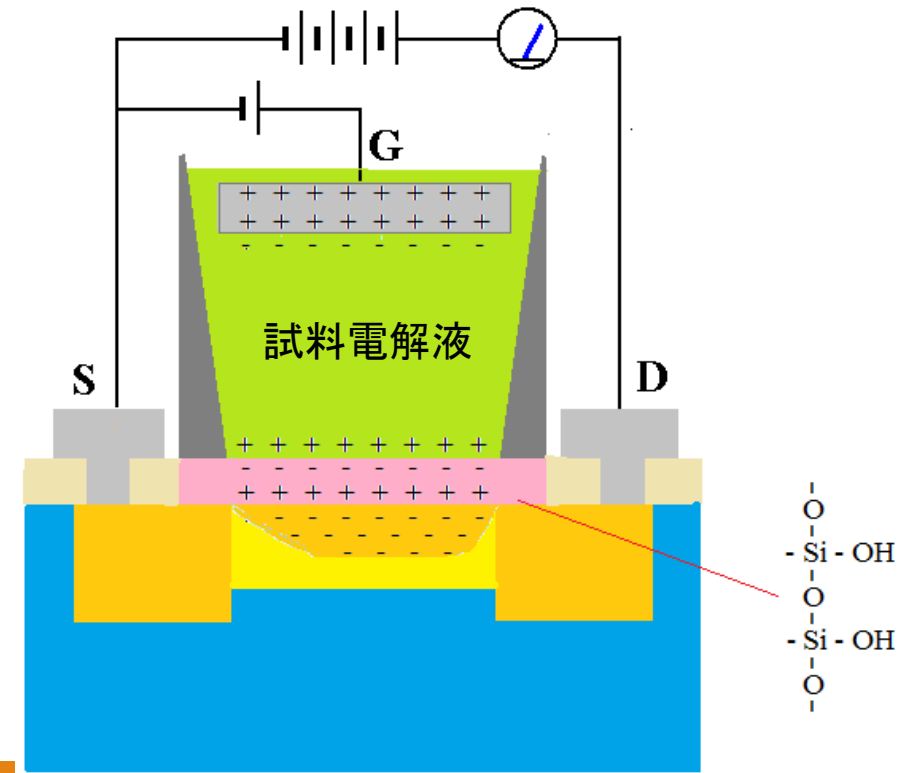
A.V. Delgado et al.,
Pure Appl. Chem. 77 (10) 1753 (2005), IUPAC Report
“Measurement and Interpretation of Electrokinetic
Phenomena”



さまざまな電気二重層 (2) 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

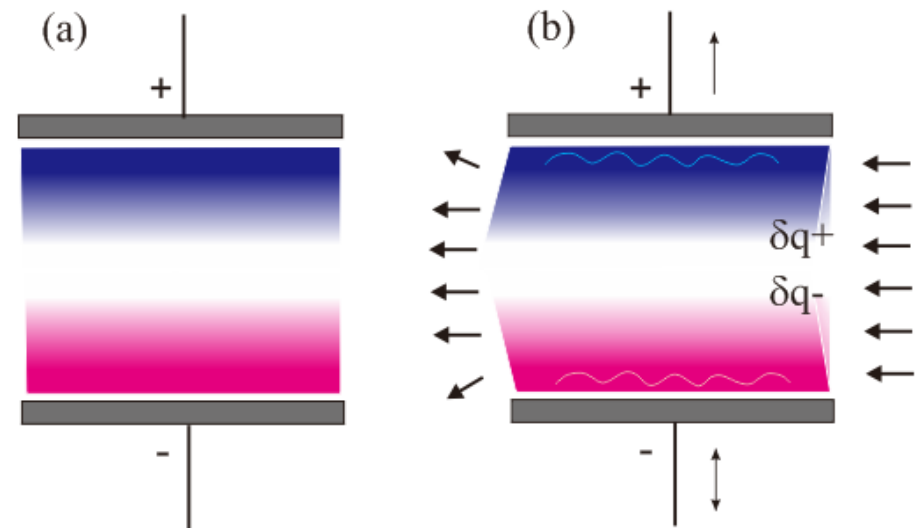
試料電解液を流すとゲート電位が変化するらしい



前回ディスカッションを受けて

信号発生メカニズム(一つの可能性)

- 電極面に平行な流れは電荷分布を乱す
 - 電場領域に入り込むまではEDLを形成していない
 - 入口と出口で電荷分布が非対称
 - 電極表面に凸凹があれば流れに垂直な方向にもイオンが移動する
- 電極に垂直な方向に過渡的に電場が発生
 - お互いに相殺する傾向にあるが完全には消えない
 - 電場はやがて定常的に
- 分極電流が過渡的に発生
- ゲート電圧源の出力抵抗の両端に起電力が発生
 - 試料が流れ始めると信号が生ずるがやがて減衰するか？



話題3：目にとまった公開特許公報

鉛蓄電池の寿命を延ばすことを目的とする特許出願が認められている。

ここでは二つを取り上げ、電気化学の視点でコメントしたい。

公開特許公報 (1) 特開2001, 出願日 2000年4月 (審査請求なし)

従来技術

鉛蓄電池は充放電の繰り返しのに伴い、負極の電極活物質が電気化学反応に伴い、活物質の再結晶化が進行する結果、これらの粒子が成長し、電氣的導通が断たれたり活物質の表面積が減少し、電池の容量が減少したり内部抵抗が増大する。従来、これらの電極活物質と集電体との導通を確保する目的で両極を容器の外側から圧縮して導通を確保する方策が採られてきたが、その効果は小さく、不十分であった。また電解液中に各種の添加物、例えば微粒のカーボンやポリビニルアルコール(PVA)等を添加する方法があるが、電解液中での沈殿や貯蔵中での腐敗等の問題があり、これに伴って効果も無くなるという欠点があった。

発明の詳細な説明【0006】

すなわち、従来、鉛電池において、充放電が繰り返し行われると、負極の表面に硫酸鉛の結晶が次第に成長し、この成長した硫酸鉛の結晶は通常の充電では負極の水素発生電位において十分に分解されずにそのまま残り、いわゆるサルフェーションを起こし、次第に容量が減少する原因となっていた。

ところが、電解液中にポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体、または可溶性リグニンが存在する場合、あるいは更にこれにポリビニルアルコールが共存すると、これらの有機高分子が負極の表面に吸着し、水素過電圧を200ないし300 mVも上昇させる結果、負極の電位が成長した硫酸鉛の結晶を分解するに十分な電位となり、充電電流が水素発生に浪費されることなく、負極の再生が短時間の充電でも効率良く行われることを見いだしたものである。

また硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛等が作用する機構は、充電の際に負極の活物質として生成する金属鉛の結晶の核として作用し、負極に付着しているSb, Feなどの不純物による水素発生点をスズや微細な金属鉛で覆って水素の発生を防止し、負極の充電効率を向上させるものと考えられる。

公開特許公報 (2) 特開2003, 出願日 2002年1月 (拒絶査定)

従来技術

従来、電池に用いられる電解質および電解液においては、その材質や化学種、使用形態や濃度等が重んじられているが、電解質および電解液自体のイオン伝導度を高める努力は、あまりなされていない。…その為、鉛バッテリーなどでは、極板電気伝導度と電解液のイオン伝導度の差が大きすぎて、サルファージョンを起こして寿命が短いなどの問題を起こしている。

発明の詳細な説明

本発明においては、電池に用いられる電解質および電解液のイオン伝導度を向上させる手段として、純水の段階あるいは電解液とした段階で、内部に溶媒和電子を生成させて、溶媒和電子を含有する電解液を作成し、これを電池の電解液として使用する。

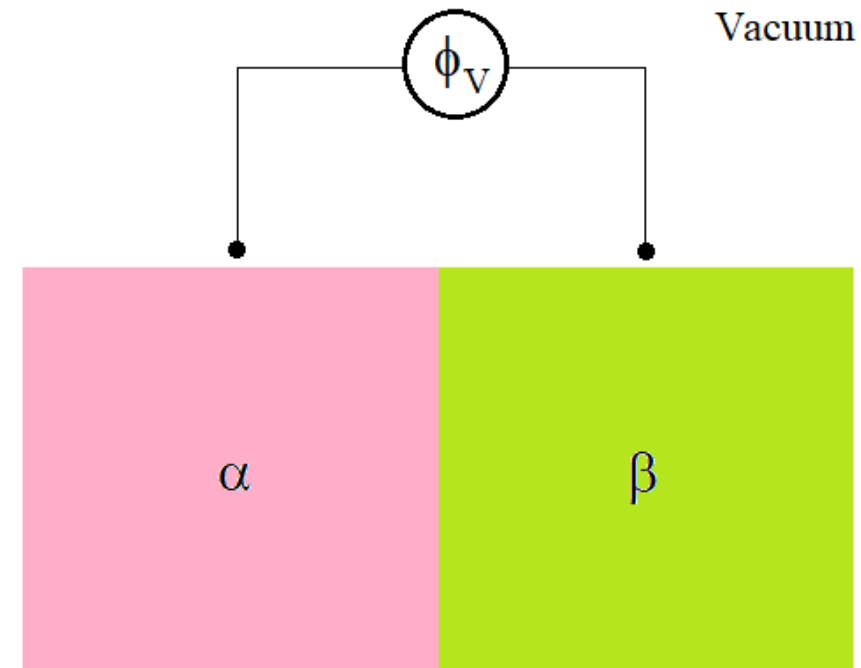
課題を解決するための手段

本発明は、電池の電解液に溶媒和電子を含ませるために、…既に特許出願を行っているところの、高分子半導体を使用して、純水の段階あるいは電解液とした段階で、内部に溶媒和電子を生成させるよう構成している。

話題4: Volta/Galvani ポテンシヤル (1/2)

異種金属間に発現するVolta ポテンシヤル (接触電位差) ϕ_V

- 単独でも金属表面(結晶格子の端面)には電子への障壁がある
 - エネルギーを与えると外に出せる(光電子効果、熱電子放出)
 - 結晶面によって異なる
- 接触させても何らかの障壁ができる
 - 原子配置の不連続(結晶格子の不整合、原子配置の不連続)、吸着分子、酸化被膜、etc
- 熱運動によって電子が障壁を行き来する
 - \Rightarrow 平衡に達する \Rightarrow 電荷のアンバランス \Rightarrow 電位差



Volta/Galvani ポテンシャル (2/2)

相 α, β の内部に発現するGalvani ポテンシャル(内部電位差)

- 測定はできない
- 相は金属 / 金属、 金属 / 電解質溶液
 - 界面に電気二重層を形成
- (金属の)表面ポテンシャル $\chi^{(\alpha)} = \psi_{\text{in}}^{(\alpha)} - \psi_{\text{ex}}^{(\alpha)}$
- 内部ポテンシャル ψ
- $\chi^{(\alpha)} + \psi_G^{(\beta, \alpha)} = \psi_V^{(\beta, \alpha)} + \chi^{(\beta)}$

