

電気化学測定法(下)

藤嶋 昭・相澤益男・井上 徹 著

<著 者 紹 介>

藤 嶋 昭 (ふじしま あきら)

1966年 横浜国立大学工学部卒

1972年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 工学博士

現 在 東京大学工学部合成化学科 助教授

相 澤 益 男 (あいざわ ますお)

1966年 横浜国立大学工学部卒

1972年 東京工業大学大学院工学系研究科博士課程終了, 工学博士

現 在 筑波大学物質工学系 助教授

井 上 徹 (いのうえ とおる)

1975年 横浜国立大学工学部卒

1980年 東京大学大学院工学系研究科博士課程終了, 工学博士

現 在 東京工業大学資源化学研究所 助手

電気化学測定法 (下)

定 価 3,900円

1984 年 11 月 15 日 1版1刷発行

ISBN4-7655-0357-7 C3043

検 印 廃 止

藤 嶋 昭
 ©著 者 相 澤 益 男
 井 上 徹
 発行者 長 祥 隆
 発行所 技報堂出版株式会社



日本書籍出版協会会員
 自然科学書協会会員
 工学書協会会員
 土木・建築書協会会員

〒 107 東京都港区赤坂 1-11-41
 (第1奥和ビル)
 電 話 販売 (03) (585) 0 1 6 6
 編集 (03) (584) 4784~6
 振 替 口 座 東 京 4-10 番

落丁・乱丁はお取替えいたします

印刷 秀英社 製本 鈴木製本

本書の内容を無断で複写複製 (コピー) すると法律で罰せられることがあります

序

電気化学は物理化学の一分野ではあるが、その関連する分野は無機化学、分析化学、有機化学などの化学あるいはその関連工業だけにとどまらず、金属工学、環境科学、エネルギー科学、画像工学、電子工学、生物学、医学をはじめ、非常に広い分野とも関わっている。なぜならば、電気化学反応とは、結局のところ、酸化還元反応に関わるものすべてが含まれてしまうからである。特に最近、電気化学手法のルネッサンスと言われ、その測定法が注目されるようになってきている気運が強く感じられる。

水の電気分解、乾電池や鉛電池などについては、中学校以来どの人も電気化学の基礎的事項とともに学んできている。しかし、いざその反応の詳しい内容を説明したり、自分で実験しようとする段階になると、固-液界面の反応であることや、電流や電位の測定が必要であることから、考えこんでしまうことが多いのが現実であろう。

本書は、電気化学の基礎から現在の研究の最先端までを、実際に実験を行なう人の立場にたって、測定法を中心にまとめてみたものである。電気化学に関する著書は、下巻の巻末にまとめておいたように、国内においても秀れた10数冊が世に出ている。しかし、残念ながら測定法に関しては、外国においては2、3冊出版されているものの、国内においては武井武らの古典的名著や電気化学協会の講座合冊本などがあるにすぎない。そこで著者らは、自分たちの勉強も兼ねて、測定法を中心とする本書を書いてみることを思いつき、約3年間にわたり討論し、自ら実験を行なったり、また報文などを精読したりして、本書をまとめる努力を重ねてきた。本書が現時点での我々の一応の成果であるが、まだまだ満足できるものとは思っていない。いろいろ間違いや思い違いもあるうかと思うので、御叱正、御教示いただければ幸いである。

本書は18章から成っている。当初1冊にまとめるつもりであったが、敵稿が進むにつれて追加したりした事柄が多くなり、やむを得ず上・下巻の2冊とした。第1～5章が電流-電位曲線を測定するための基礎であり、特に第1章では対話形式により水の電気分解を説明した。第6～11章では電位測定やインピーダンス法、センサーなどの基本的測定をまとめた。第12～15章では電極表面のいろいろな分析法やその場測定など最近注目を集めている分野を扱い、第16～18章では光電気化学、生物電気化学、有機電気化学の3つの電気化学の代表的新分野について測定法を中心にまとめた。なお下巻の巻末には、電気化学測定に関連した測定器や試料を扱っている企業名等をまとめておいた。

本書を草するにあたり、多くの方々から御教示や御助言をいただいた。特に青柿良一、小山 昇、中林誠一郎、馬場 涼の諸氏には原稿に目をとおしていただき、貴重な御意見を寄せていただいた。また多数の著書、報文、総説なども参考にさせていただいた。これらの著者の方々に感謝の意をささげる。

最後に本書を出版するにあたり、終始多大の御高配を賜った 技報堂出版 編集部の横山猛氏および宮村正四郎氏に厚く御礼を申し上げる。

1984年10月

藤嶋 昭
相澤 益男
井上 徹

◆ 特色のある電気化学測定法 ◆

基本的な電気化学測定法について上巻にその原理，操作，結果の解析などを説明した。本巻では，電気化学系をさらに進んで理解するために開発された種々の測定法を，まず第12～15章において説明する。特に，電極反応プロセスをさぐる回転リング・ディスク電極法，速い変化を追跡する過渡現象法，ありのままの電極表面現象をとらえるその場測定法，および電極の表面を観測する表面状態測定法について述べる。さらに16章以下では，電気化学と他の学問領域とが結びついた領域，すなわち，光電気化学，生物電気化学，および有機電気化学（エレクトロオーガニックケミストリー）について，その測定法を中心に述べる。

目 次—————<下 巻>

第12章 回転リング・ディスク電極法：電極反応プロセスをさぐる

12.1 RRDE の原理	248
① 電解質の輸送	248
② 捕 捉 率 N	249
③ 電流-電位曲線	252
④ 遷 移 時 間	254
12.2 測定系の構成	255
① リング・ディスク電極	255
② 電 解 セ ル	256
③ 電極回転制御装置	257
④ 電流・電位規制装置	257
⑤ 記 録 計	257
⑥ そ の 他	257
12.3 測定法の概略	258
① 捕捉率を測定する	258
② i_D-E_R , i_R-E_R 曲線の測定	259
③ i_D-E_D , i_R-E_D 曲線の測定	259
④ $i_D-\omega$, $i_R-\omega$ 特性の測定	259
12.4 測定結果の解析	260
① 競争反応の割合が簡単にわかる	260
② 電極反応の解析への適用	262
12.5 応用された実例	265
① 無機化合物の電極反応	265
② 有機物の電極反応	266
③ 金属や合金の電極反応	266
④ 半導体の電極反応	267
⑤ 定性定量分析への適用	268
⑥ 光化学反応への利用	268

ii 目 次

- ⑦ 生物学系における利用 268
- ⑧ 医・歯学系における利用 268
- ⑨ 分光分析法との併用法 269

第13章 過渡現象を追う：速い反応の測定

- 13.1 速い変化：ステップ法 272
 - ① 定電位ステップ法 272
 - ② 定電流ステップ法 277
- 13.2 非常に速い変化：パルス法 281
 - ① 定電流シングルパルス法 282
 - ② 定電流ダブルパルス法 283
 - ③ 定電流量パルス法 285

第14章 ありのままの電極表面をとらえる

- 14.1 測定法の種類と分類 289
- 14.2 電気化学吸収スペクトロスコピー：薄層セル法 292
 - ① 原理・構成と測定法 292
 - ② 実 例 293
- 14.3 鏡面反射法・内部反射法 295
 - ① 鏡面反射法 295
 - ② 内部反射法 296
- 14.4 エリプソメトリー（偏光回折法） 298
- 14.5 レーザーラマン分光法 300
 - ① 原理・構成 300
 - ② 応 用 例 301
- 14.6 光音響分光法 (PAS) 303
 - ① 原理と一般的測定法 304
 - ② PAS の電極表面観測法としての特徴 306
 - ③ 電極表面観測 306
 - ④ 得られた結果の例 307
- 14.7 光熱分光法 (PTS) 309

① 測定法の概略	310
② 半導体光電極反応の効率決定	310
電極電位と温度変化の関係	各種半導体の量子効率の決定
③ 光熱偏光分光法	313
14.8 電気化学 ESR	313
① 原 理	313
② ESR の測定	314
③ ESR シグナル	317
ESR シグナルの読み方	g 値 超微細構造 hfs
④ 応 用 例	320
 第15章 表面状態測定法：電極表面をプローブする	
15.1 いろいろなプローブ	321
① 電子プローブを用いる表面分析	322
② イオンプローブを用いる表面分析	323
③ 光子プローブを用いる表面分析	326
④ 表面測定法の特性	327
15.2 顕 微 鏡	327
① 光学顕微鏡	327
光学顕微鏡の原理と基本	金属顕微鏡 位相差顕微鏡
偏光顕微鏡	
② 電子顕微鏡	332
電子顕微鏡による情報	電子顕微鏡の構成 電子顕微鏡試
料の作成	応用例
15.3 X線表面分析法	335
① はじめに	335
② X線回折で得られる情報	336
同定 構造決定 形態の決定	
③ X線回折の原理と装置	337
原理 装置 装置の操作	
④ 試料の調製	338
準備 手順	
⑤ 測定の依頼	338
⑥ 回折データの解析	338
⑦ X線マイクロアナライザー (XMA)	339

iv 目 次

⑧ 応 用 例	339
15.4 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).....	340
① ESCA で得られる情報	340
元素分析 状態分析 定量分析 表面深さの分析	
② 装 置	341
測定例	
15.5 オージェ電子分光法 (AES).....	343
① オージェプロセス	343
② オージェ電子の検出	344
③ AES 測定系	344
④ 測 定 例	345
15.6 ラマン分光分析法	346
① ラマンスペクトル	346
② ラマン散乱現象とは	347
③ ラマンスペクトルの測定装置	348
光源部 (レーザー) 試料照射部 ラマン散乱用分光部	
検出部 記録部	
④ 測定上の注意	351
⑤ 測 定 例	352
15.7 二次イオン質量分析法 (SIMS)	352
① 二次イオン	354
二次イオンの発生 発生二次イオンの強度	
② 状 態 分 析	356
③ 深さ方向分析	356
④ 分 析 例	357
半導体表面への応用例	

第16章 光電気化学：太陽エネルギーも変換できる

16.1 光電気化学プロセス	361
① 半導体の光電極反応プロセス	361
② 半導体の光触媒反応プロセス	365
③ 光励起種の電荷移動プロセス	366
④ 分子やイオンの光触媒プロセス	368
⑤ 光ガルバニプロセス	368

⑥	電気化学発光プロセス (ECL プロセス)	369
⑦	光合成のモデル化プロセス	370
16.2	光電気化学反応の特性測定	371
①	電流-電位特性	371
②	フラットバンド電位	371
③	光電流の量子効率の測定	377
④	ケミカルアクチノメトリー (化学光量計)	378
⑤	光電流の作用スペクトルの測定	380
⑥	発光スペクトル	380
⑦	光電池の出力特性	383
16.3	光電気化学システム	385
①	水の光分解	385
	半導体光電極を利用した水の光分解	均一光触媒による水の光分解
②	太陽エネルギー変換：光電池	387
	太陽エネルギー	電気化学光電池 (光化学電池)
	による水の分解の実際	光電池の分類と太陽エネルギー変換効率
③	分光増感	395
④	半導体微粒子の不均一光触媒反応	396
⑤	金属錯体の均一光触媒反応	399

第17章 生物電気化学：生体機能をさぐる

17.1 生体酸化還元	403
① 生体内のエネルギーフロー	403
② 生体物質の酸化還元電位測定	404
光合成電子伝達系	呼吸鎖電子伝達系
③ 生体物質のボルタンメトリー	408
NAD ⁺ , NADH の電極反応	cyt. c cyt. c ₁
17.2 生体電気	410
① 脳波, 心電, 筋電	410
② 神経細胞電位の測定	411
17.3 生物電気化学計測	414
① 電気泳動	414

vi 目 次

電気泳動法の種類	電気泳動法の原理	ディスク電気泳動	
等電点電気泳動法	等速電気泳動		
② 細胞の電気化学的キャラクタリゼーション	420		
細胞の表面電荷	細胞のポピュレーション		
③ 電気化学検出高速液体クロマトグラフィー	423		
④ 生体内ボルタンメトリー	423		
ボルタンメトリー用微小電極	生体計測用マイクロセンサー		
⑤ 電気化学的酵素活性測定法	427		
⑥ 電気化学的臨床化学測定	430		
17.4 生物電気化学的エネルギー変換	431		
① 酵素電池	432		
② 微生物電池	432		
 第18章 エレクトロオーガニックケミストリー：新しい有機合成			
18.1 ファインケミカルズ合成	435		
① アジボニトリルの電解合成	435		
② 電解合成	436		
③ 電荷移動型反応例	437		
18.2 電解重合	440		
18.3 修飾電極	441		
① 電極表面の修飾	441		
② 修飾電極の表面解析法	442		
③ 修飾電極のエレクトロオーガニックケミストリーへの応用	444		
不斉電極還元	不斉電解酸化		
18.4 エレクトロクロミズム	446		
付 録	449		
I 付 表	450		
II 参 考 書	463		
III 電気化学調査に関連する会社一覧	468		
索 引	475		

12

● 回転リング・ディスク電極法：

電極反応プロセスをさぐる

電気化学反応は、溶液中の化学種の輸送過程と電極上における電荷移動過程を伴う不均一反応である。それ故、これを厳密に検討するためには、輸送と電荷移動の両過程を正確に知る必要がある。

1959年に、Frumkin らによって回転リング・ディスク電極 (RRDE) が開発され、理論式も解かれて現在では実験的に広く、いろいろの電気化学反応の研究に利用されている。

第5章で述べたように、回転電極法は、電極を回転させることにより溶液の強制対流を起こさせ、電極表面の境界層の厚みを変化させる。拡散層の厚みは制御され、水銀ポラログラフイーと同様な理論的取扱いができる。回転リング・ディスク電極 (RRDE) ではディスク電極の周囲にリング電極を備えており、回転によりディスクからリング方

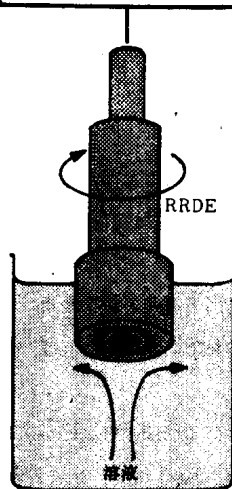
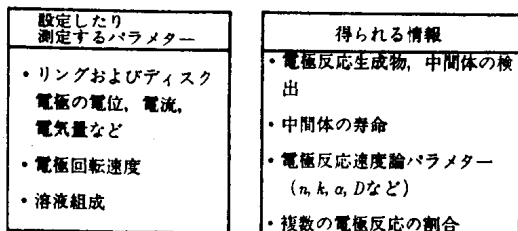


図-12.1 RRDE 法の特徴

向に溶液を対流させることができる。リングとディスクの電位をそれぞれ独立に設定することによって、ディスク電極上での生成物をリング電極上で検出することができる。

RRDE の特徴と、これを利用することによって得られる知見を図-12.1 に示す。

12.1 RRDE の原理

Ⅰ 電解質の輸送

リング・ディスク電極を回転させると、回転ディスク電極の場合と同様な溶液の流れが発生し、溶液バルク→ディスク電極→リング電極の方向に電解質が輸送される。ディスク電極とリング電極は、この電解質の輸送によって関連づけられる。例えば、ディスク電極上で生成した化学種をリング電極上で検出することができる。図-12.2 に一例を示す。溶液中に還元体 Red が存在していると、電極の回転によって Red はバルクからディスク表面に輸送される。ディスク電極上で、

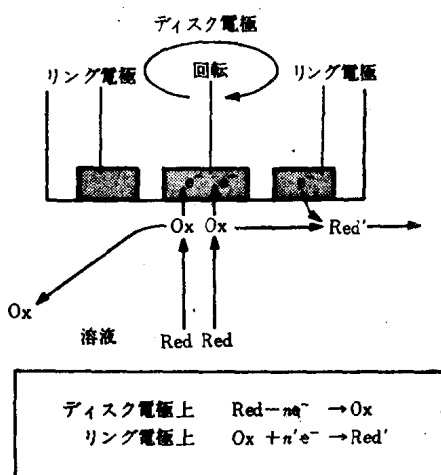


図-12.2 RRDE における電解質の移動



の反応が起こると、生成した Ox は溶液の流れに従ってリング電極の方へ運ばれる。リング電極の電位を Ox が検出できる電位に設定しておくと、



の反応によって検出することができる。

このように、RRDE を使用すれば、電極反応の生成物や中間体に関する情報を得ることができる。

式 (12.1) および (12.2) の反応がディスク電極とリング電極上で起こると、ディスク電極上ではアノード電流 (i_D)、リング電極上ではカソード電流 (i_R) が測定される。回転電極における電解電流は、Levich の式によって示される。回転ディスク電極の場合の拡

制限電流は、次式で示される。

$$i_{D,L} = 0.62 \pi r^2 n F D^{1/2} \nu^{-1/2} \omega^{1/2} C \quad (12.3)$$

ここで、 $i_{D,L}$ [mA] は限界電流、 r [cm] はディスク電極の半径、 D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] は拡散係数、 ν [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] は溶液の粘度、 ω [s^{-1}] は回転数、 C [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] は電極反応活物質の濃度である。

ディスク電極のない、あるいはディスクで電極反応させないときの回転リング電極の限界電流 $i_{R,L}$ も式 (12.3) と同様に、次式のように導出される。

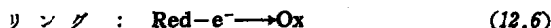
$$i_{R,L} = 0.62 \pi (r_1^2 - r_2^2) n F D^{1/2} \nu^{-1/2} \omega^{1/2} C \quad (12.4)$$

ここで、 r_1, r_2 [cm] はそれぞれリング電極の外半径、内半径である。ディスク電極とリング電極で同じ反応が起こる時、溶液中から電極表面に輸送されてくる反応種の一部は、ディスク電極で反応し消費される。よって、リング電極に輸送されてくる反応種の濃度は減少し、このときのリング電極は $i_{R,L}$ よりも小さくなる(シールド効果)。

② 捕捉率 N

RRDE を使用して定量的な測定を行なうためには、電解に関与する化学種がディスクからリングへ輸送される状況を知る必要がある。これを表わす代表的なパラメーターが捕捉率 N である。

ディスク電極およびリング電極上で、それぞれ次の反応を考える。



ディスク電極上で電流 i_D により一定量の Red が発生するとき、リング電極の電位 E_R を式 (12.6) の反応が起こる電位に設定しておくと、リング電流 i_R が測定される。ディスク電極上で生成した Red の一部は輸送の途中で溶液のバルク中へ逃げていくため、

$$|i_D| > |i_R| \quad (12.7)$$

の関係が成り立つ。ディスク電極上で生成した Red の量と、リング電極上で検出される B の量との比を捕捉率 N と定める。 N は次のように書ける。

$$N = -\frac{i_R}{i_D} = \left| \frac{i_R}{i_D} \right| \quad (12.8)$$

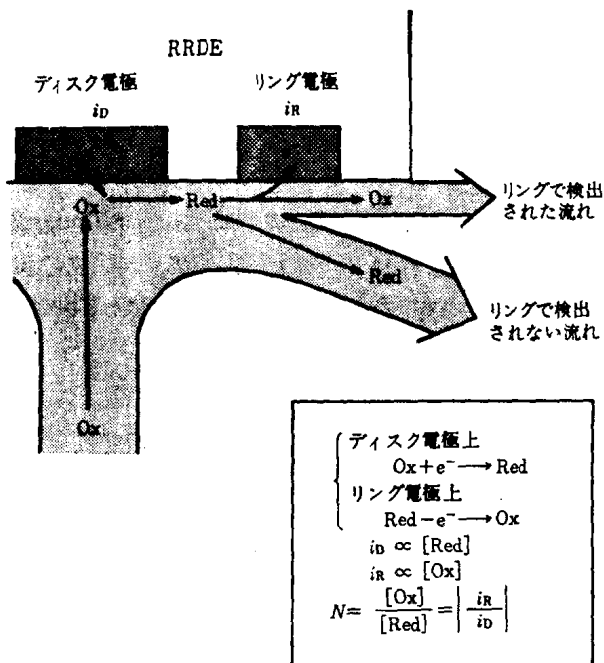


図-12.3 電解質の流れと捕捉率の関係

式(12.8)中の負の符号は、 i_R と i_D が反対符号の電流であるからである。図-12.3に電解質の流れと捕捉率 N の関係を模式的に示す。

捕捉率 N は電極の形状だけによって決まる定数である。溶液流体の理論的な計算によって、捕捉率は次式で表わされる。

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{1/2} [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{1/2} \left\{ 1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right] \right\} \quad (12.9)$$

ここで、

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 - 1 \quad (12.10)$$

$$\beta = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 - \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^2 \quad (12.11)$$

$$F(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \frac{(1 + \theta^{1/3})^2}{1 + \theta} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{1/3} - 1}{3^{1/2}} \right) + \frac{1}{4} \quad (12.12)$$

である。RRDEのディスクおよびリングの半径(r_1 , r_2 , r_3)の値によって、 N は上式から

表-12.1 捕捉率 N の理論値と実測値(a) 捕捉率 N

r_1/r_2	r_2/r_1								
	1.02	1.03	1.04	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09	1.10
1.02	.1013	.0976	.0947	.0922	.0902	.0884	.0869	.0855	.0843
1.03	.1293	.1250	.1215	.1186	.1162	.1140	.1121	.1104	.1089
1.04	.1529	.1483	.1444	.1412	.1385	.1360	.1339	.1320	.1302
1.05	.1737	.1687	.1647	.1612	.1582	.1556	.1533	.1512	.1493
1.06	.1923	.1872	.1829	.1793	.1761	.1733	.1708	.1686	.1665
1.07	.2092	.2039	.1996	.1958	.1925	.1896	.1869	.1846	.1824
1.08	.2247	.2194	.2149	.2110	.2076	.2046	.2019	.1994	.1972
1.09	.2392	.2338	.2292	.2252	.2217	.2186	.2158	.2133	.2110
1.10	.2526	.2472	.2426	.2385	.2350	.2318	.2289	.2263	.2240
1.12	.2772	.2717	.2670	.2629	.2593	.2560	.2530	.2503	.2479
1.14	.2992	.2938	.2890	.2849	.2812	.2778	.2748	.2720	.2695
1.16	.3192	.3138	.3090	.3048	.3011	.2977	.2947	.2919	.2893
1.18	.3375	.3321	.3274	.3232	.3194	.3161	.3130	.3101	.3075
1.20	.3544	.3490	.3443	.3402	.3364	.3330	.3299	.3271	.3245
1.22	.3701	.3648	.3601	.3560	.3523	.3489	.3458	.3429	.3403
1.24	.3848	.3795	.3749	.3708	.3671	.3637	.3606	.3577	.3551
1.26	.3985	.3933	.3887	.3847	.3810	.3776	.3745	.3717	.3691
1.28	.4115	.4063	.4018	.3977	.3941	.3907	.3877	.3849	.3822
1.30	.4237	.4186	.4141	.4101	.4065	.4032	.4001	.3973	.3947
1.32	.4353	.4302	.4258	.4218	.4183	.4150	.4119	.4092	.4066
1.34	.4463	.4413	.4369	.4330	.4294	.4262	.4232	.4204	.4178
1.36	.4567	.4518	.4475	.4436	.4401	.4369	.4339	.4311	.4286
1.38	.4667	.4619	.4576	.4538	.4503	.4471	.4441	.4414	.4389
1.40	.4762	.4715	.4673	.4635	.4600	.4568	.4539	.4512	.4487

(b) N の計算値と実測値の比較

	A	B	C	D	E
r_1 (cm)	0.3869	0.4769	0.3480	0.3672	0.3635
r_2 (cm)	0.3981	0.4869	0.3860	0.3763	0.3779
r_3 (cm)	0.4051	0.5221	0.4375	0.4369	0.4839
α	0.0894	0.064	0.3647	0.0762	0.122
β	0.1507	0.249	0.6223	0.6082	1.235
計算値 N	0.0904	0.214	0.261	0.318	0.402
実測値 N	0.0974	0.215	0.263	0.328	0.404

計算される。表-12.1には、 r_2/r_1 と r_1/r_2 の関数として表現した N の値を示す。表-12.1に示されていない形状をもったRRDEでは、式(12.9)~(12.12)を用いて近似計算できる。

実際の電極は表面のわずかな凹凸などのために、必ずしも理論値と一致した N をもとはかぎらない。そこで、使用するRRDEの実際の N を求める必要がある。これは可逆的で安定な酸化還元系を用いて行なえる。このような系としては、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 I_2/I^- などがある。

③ 電流-電位曲線

RRDE法による測定では、2つの作用電極が存在することになり、2つの電流-電位曲線、 i_R-E_R 曲線、 i_D-E_D 曲線が得られる。最も単純な例として、KIのみを含む電解質水溶液中のRRDE法による電流-電位曲線を求める。電極の回転速度を1000rpmとし、リング電極の電位 E_R を任意の値に設定し、ディスク電極の電位をプラス方向にスイープする。式(12.13)に示す I^- の酸化は $E_D > 0.3\text{V vs. SCE}$ で起こり、ディスク電流として図-12.4に示すアノード電流が現われる。 I^- の酸化生成物は I_2 であるが、ここでは I_2 として反応式を書くこととなる。



リング電極の電位が $E_R = 0.5\text{V vs. SCE}$ の場合式(12.13)の反応が起こり、リング電流は $E_D < 0.3\text{V}$ では一定であるが、 $E_D > 0.3\text{V}$ では若干減少する。一方、 $E_R = 0.0\text{V}$ の場合には、リング電流は $E_D > 0.3\text{V}$ の電位範囲で大きなカソード電流が現われる。これは、式(12.13)で生成した I_2 の還元反応が、リング電極上で起こったためである。



次に、ディスクの電位を $E_D = 0.0\text{V}$ および $E_D = 0.5\text{V}$ に設定しておき、リング電極の電位をスイープしたときの電流-電位曲線を図-12.5に示す。 $E_D = 0.0\text{V}$ の場合には、ディスク電流が流れないのでリング電極の特性は図-12.4の i_D-E_D 曲線と同様である。一方、

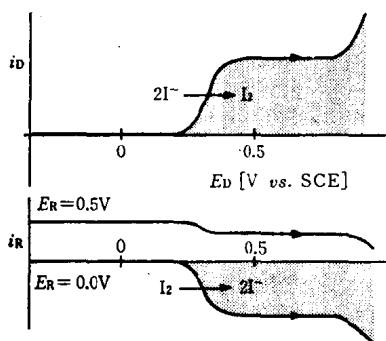


図-12.4 RRDEの電流-電位曲線
(E_R を固定、 E_D をスイープ)