



# 電気化学会関西支部 第 51 回電気化学講習会 電気化学の基礎と新しいアプローチ

## 3. CV測定からわかること～表面吸着

### ・電気二重層キャパシタ・微小電極～（その1）

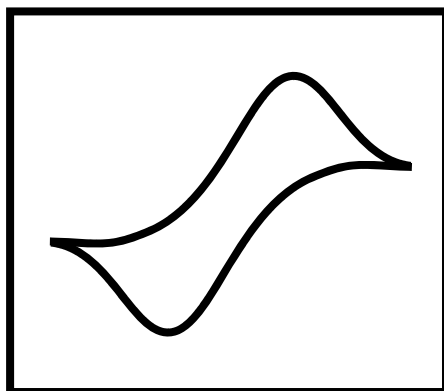
（奈良工業高等専門学校） 山田裕久

（産業技術総合研究所） 吉井一記

朝日将史

（大阪公立大学） 知久昌信

（京都大学） 北隅優希



This supplementary material is the presentation file provided at the 51st Electrochemistry Workshop held by Kansai in response to the comprehensive paper in *Electrochemistry*, **90(10)**, 102005 (2022) <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66082> entitled,

### Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals

Hirohisa YAMADA,<sup>a,\*</sup> Kazuki YOSHII,<sup>b</sup> Masafumi ASAHI,<sup>b</sup> Masanobu CHIKU,<sup>c</sup> and Yuki KITAZUMI<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College, 22 Yata-cho, Yamatokoriyama, Nara 639-1080, Japan

<sup>b</sup> Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

<sup>c</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

<sup>d</sup> Division of Applied Life Sciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

\* Corresponding author: [yamada@nara.kosen-ac.jp](mailto:yamada@nara.kosen-ac.jp)

© The Author(s) 2022. Published by ECSJ. This is an open access material distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: [10.50892/data.electrochemistry.21118096](https://doi.org/10.50892/data.electrochemistry.21118096)].



### [3] CV測定からわかること ～表面吸着・電気二重層キャパシタ・微小電極～

#### [3-1] 基礎編 (Part 1)

(奈良高専)山田裕久・(産総研)吉井一記

#### [3-2] 表面吸着と電極触媒 (Part 2)

(奈良高専)山田裕久・(産総研)朝日将史

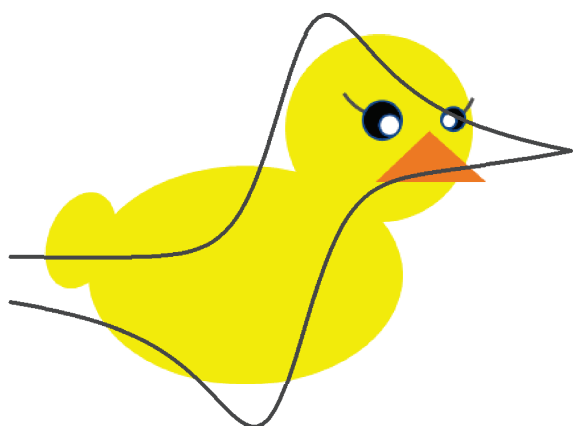
#### [3-3] 電気二重層キャパシタ (Part 2)

(大阪公大)知久昌信

#### [3-4] 微小電極 (Part 2)

(京大)北隅優希

## [3-1] 基礎編

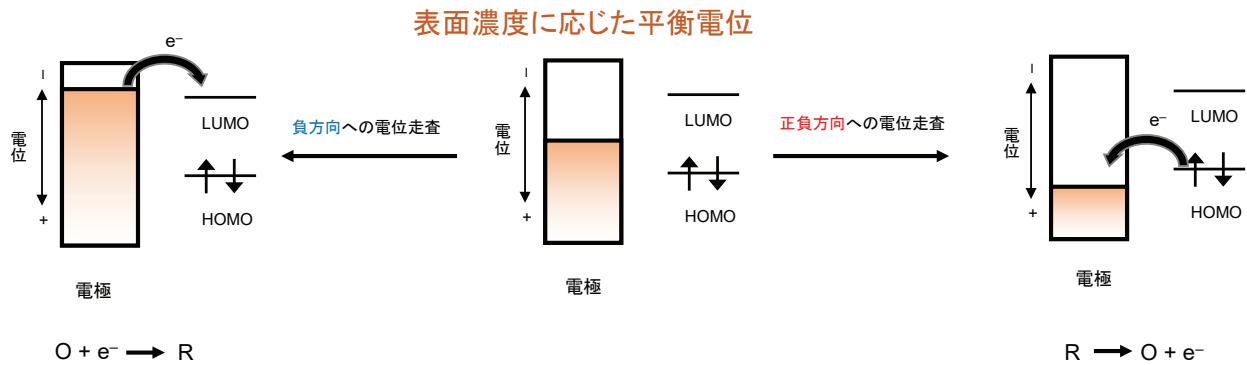


山田裕久(奈良高等専門学校)  
吉井一記(産業技術総合研究所)

## 電気化学反応式について



O: 酸化体、R: 還元体、 $e^-$ : 電子

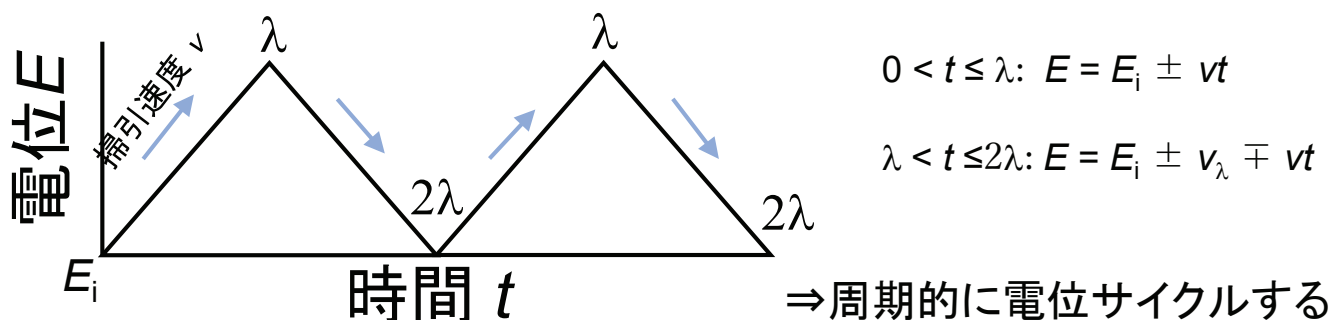


本講習では**1段階, 1 電子反応**について説明します。

⇔  $n$ 電子系への拡張やその取扱いについては他のテキストをご参照ください。

## ○Cyclic Voltammetry (CV) とは？

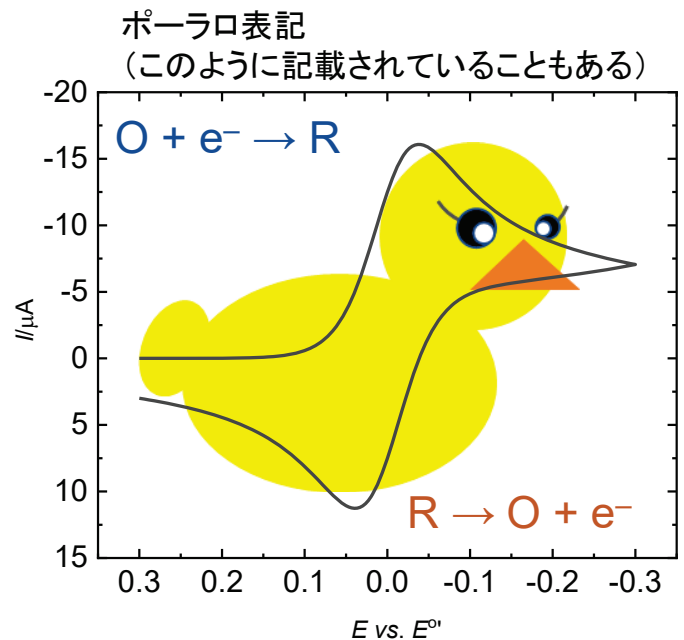
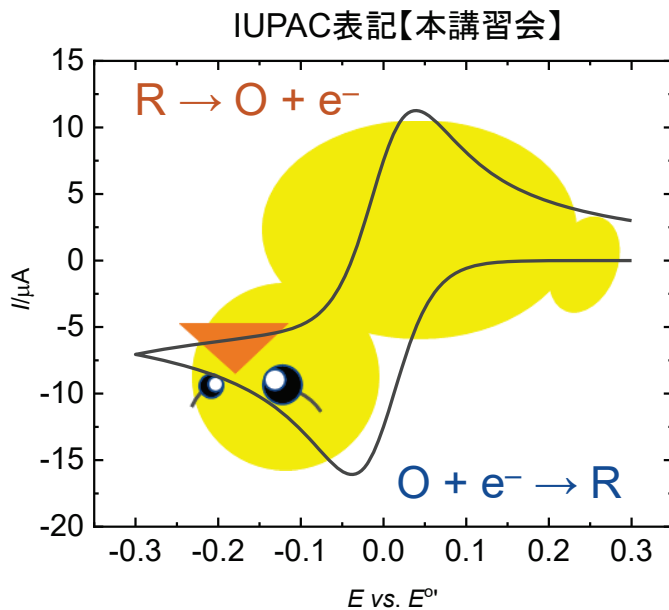
電位を循環的に制御しながら電流を測定する手法



## ○ CVで何がわかるのか？ (静止系、拡散制御系)

- 反応物の酸化還元電位
- 反応物の拡散定数
- 反応速度
- 反応物の吸着量 (吸着系)

# 電流—電位軸表記について

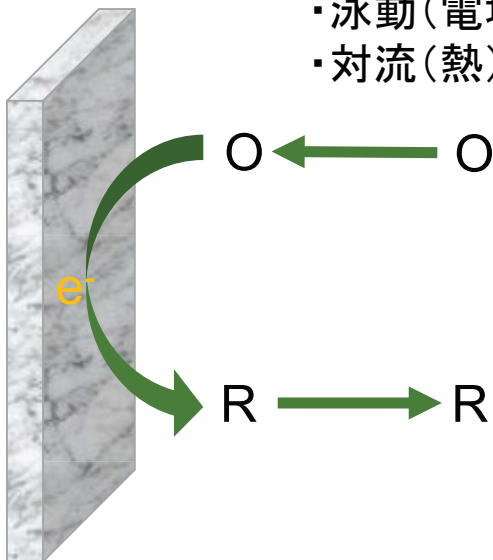


還元反応に注目してCVを表現

⇒ IUPAC表記を用います。教科書等と電位軸と電流軸の方向が反転していることもありますのでご注意ください。

## CVでの可逆性とは？

### 電極反応



物質移動過程

- ・拡散(濃度)
- ・泳動(電場)
- ・対流(熱)

### ① 可逆系

物質移動過程の速度  
 $\wedge$   
 電荷移動過程の速度

### ② 非可逆系

物質移動過程の速度  
 $\vee$   
 電荷移動過程の速度

### ③ 準可逆系

①と②の中間的な挙動

ただし、CVの走査速度に依存してこれらのパラメーターは変化するので注意が必要

# CVの可逆性とは？

- ・ 可逆系 = Nernst応答する系  
物質移動過程が律速の系

Nernst式:  $E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_O(t)}{C_R(t)} \right)$

$E$ : 電極電位、 $E^{\circ'}$ : 式量電位 (濃度)  
 $C_O$ 、 $C_R$ : OxidantとReductantの表面濃度

## ① 可逆系

物質移動過程の速度  
 $\hat{=}$   
 電荷移動過程の速度

## ② 非可逆系

物質移動過程の速度  
 $\gg$   
 電荷移動過程の速度

- ・ 非可逆系 = Butler-Volmer式に従う  
電荷移動過程が律速の系

Butler-Volmer式:

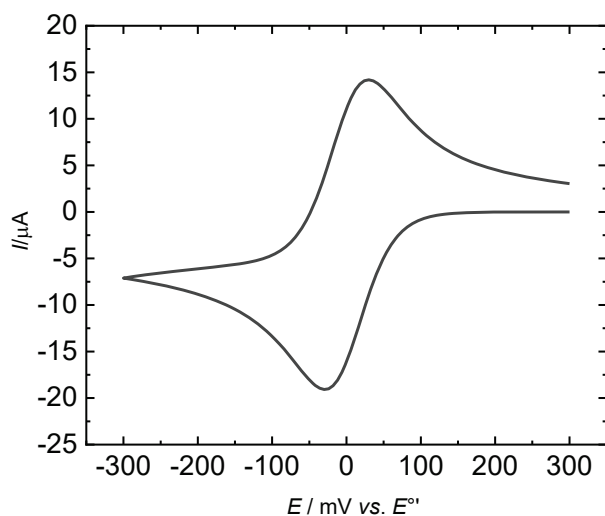
$$I = -FA\{k_c C_O(t) - k_a C_R(t)\}$$

$$\left( \begin{array}{l} k_c = k^{\circ} \exp \left\{ \frac{-\alpha F (E - E^{\circ'})}{RT} \right\} \\ k_a = k^{\circ} \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha) F (E - E^{\circ'})}{RT} \right\} \end{array} \right)$$

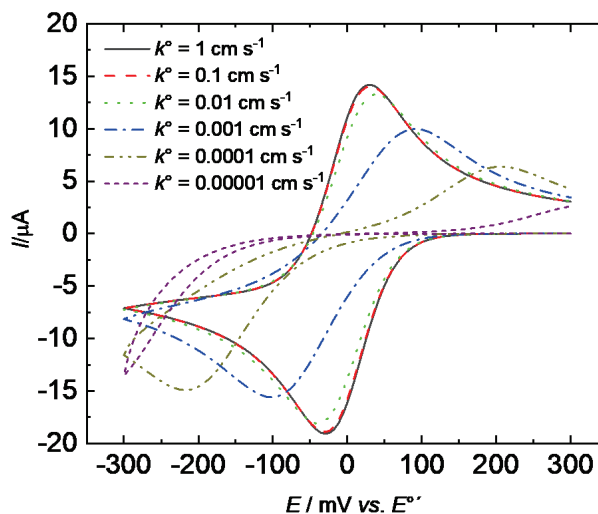
$k_c, k_a$ : カソード、アノードの速度定数  
 $A$ : 電極面積、 $F$ : Faraday定数、 $\alpha$ : 移動係数

# 可逆性の違いによるCV波形の変化

- ・ 可逆系のCV波形



- ・ 電荷移動速度が遅くなると波形が変わっていく  $\Rightarrow$  非可逆になっていく



どうしてこのように形が変わっていくのか??

以後、Electrochemistry誌のSIにあるExcelもご活用ください。

# CVの可逆とは？

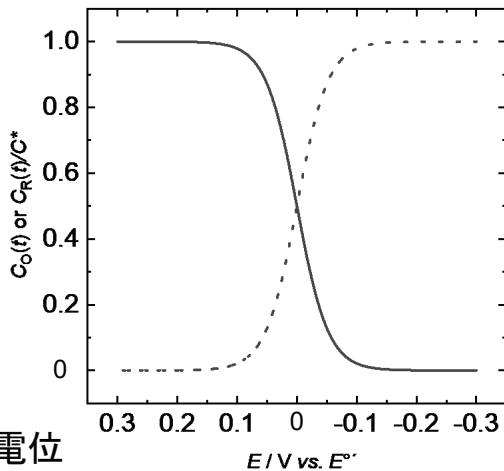
・電流(物質輸送がない系: ex. 吸着系、薄層電解)

Nernst応答する系 = 可逆系

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_O(t)}{C_R(t)} \right)$$

濃度 vs. 電位

$$\exp \left[ \frac{F}{RT} (E - E^{\circ'}) \right] = \frac{C_O(t)}{C_R(t)} = f(t)$$

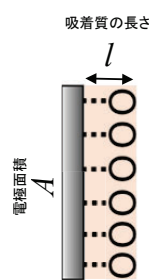


・電位

電位はNernst式に従ってそれぞれの表面濃度との関係が成り立つ

$$\text{濃度を時間で微分したもの} \quad I = FA \left[ \frac{dC_O(t)}{dt} \right]$$

⇒ 電極表面空間だけの吸着量変化を考える



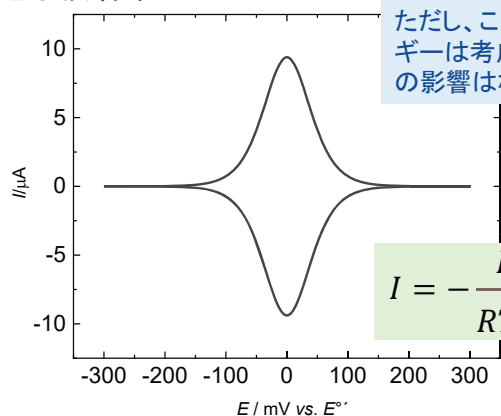
$$V = A \times l$$

V: 吸着質の体積、 $C_O^*$ : Oのバルク濃度、 $VC_O^*$ : 表面の吸着量

$$I = F \left[ \frac{d\{VC_O(t)\}}{dt} \right] = FV \left[ \frac{dC_O(t)}{dt} \right] = -FvV \left[ \frac{dC_O(t)}{dE} \right]$$

式変形  
電位で微分する形へ

可逆な吸着系のCV



ただし、ここでは吸着エネルギーは考慮せず式量電位への影響はないものとする。

$$I = - \frac{F^2 v V C_O^* f(t)}{RT(1 + f(t))^2}$$

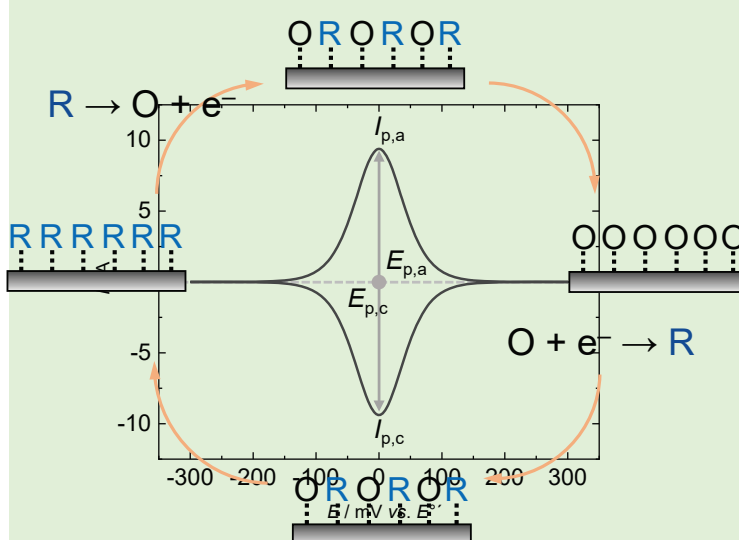
$$I \propto V$$

## 拡散がない場合のCV

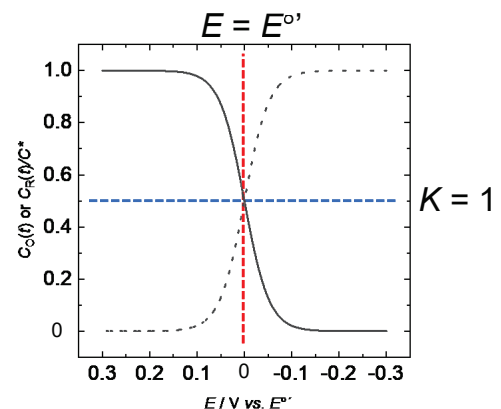
Nernst応答する系 = 可逆系

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_O(t)}{C_R(t)} \right) = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln K$$

$$K = 1, E = E^{\circ'}$$



$$K = 1, E = E^{\circ'}$$



吸着系のCVの特徴

・上下左右対称の釣鐘形となる。

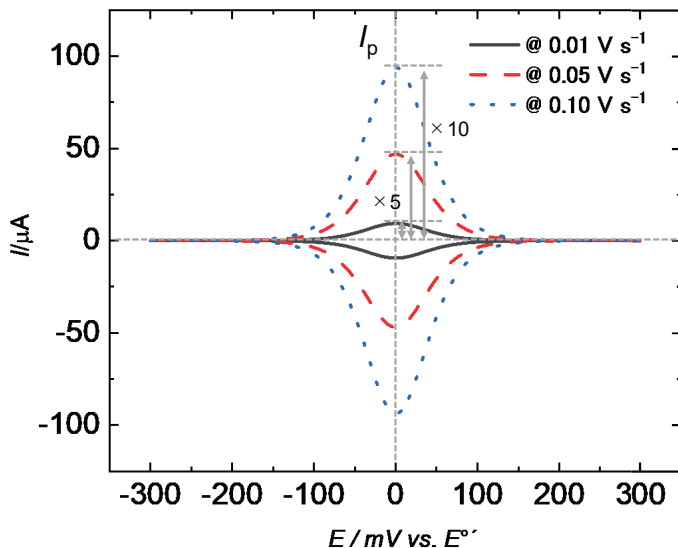
$E_{p,a} = E_{p,c}$ : 酸化・還元のパーク電位が同じ  
(吸着種同士の相互作用がない場合)

$I_{p,a} = -I_{p,c}$ : 酸化・還元のパーク電流の絶対値が同じ

・電流の積分値(電気量)は吸着量をあらわす。

$$\int I dt \quad (\text{不可逆過程においても同様})$$

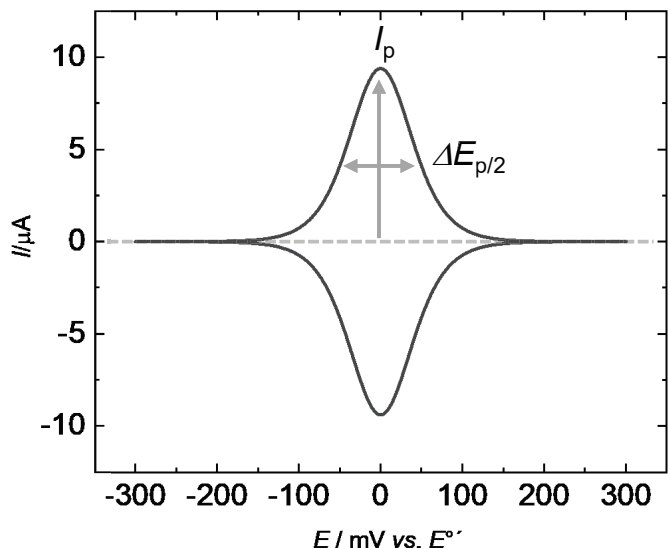
## 吸着系のCVの特徴



ピーク電流  $I_p$ :  $E_p = E^{\circ'}$  より  $f(t) = 1$  なので

$$I_p = I_{p,c} = -I_{p,a} = -\frac{F^2 v C_0^*}{4RT}$$

⇒ ピーク電流  $I_p$  は走査速度に比例する  
 $I_p \propto v$



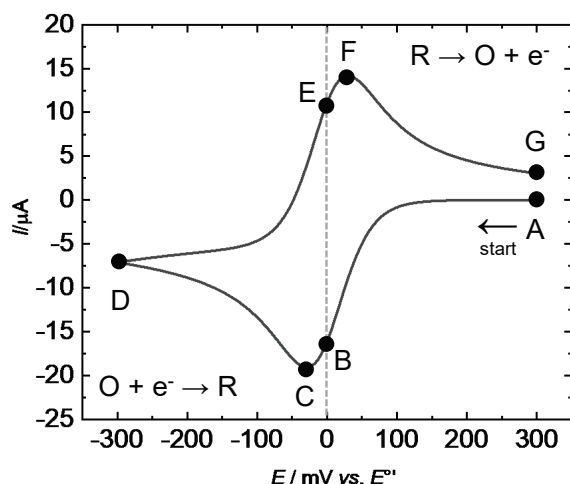
半値幅

⇨ ピーク電流の半分の高さの電位の差

$$\Delta E_{p,1/2} = 3.53(RT/F) = 90.6 \text{ (mV at } 25^\circ\text{C).}$$

掃引速度を変化させたときに電流値が比例し、半値幅も変わらないと可逆と言える。

## 活物質が溶液中に存在する場合のCV(可逆系)



電極表面濃度は吸着系同様Nernstの式に従う。

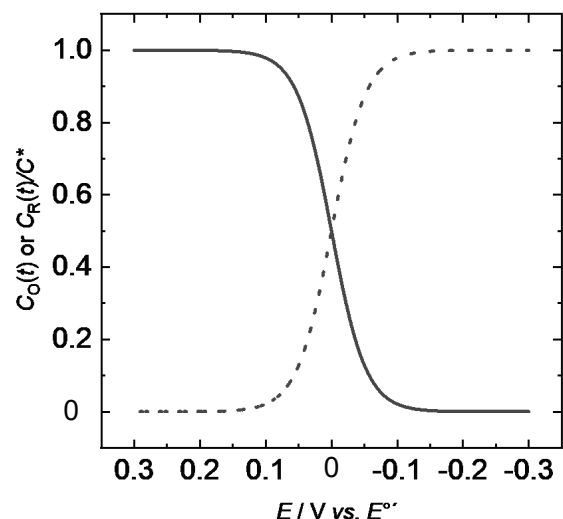
活物質が溶液に溶けているので電極表面近傍で濃度変化が生じる

Nernst応答する系 = 可逆系

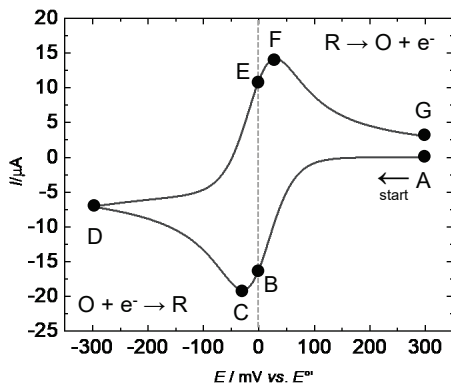
$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_O(t)}{C_R(t)} \right)$$

濃度 vs. 電位

$$\exp \left[ \frac{F}{RT} (E - E^{\circ'}) \right] = \frac{C_O(t)}{C_R(t)} = f(t)$$

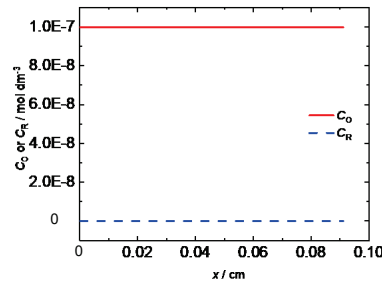


# 電極近傍の濃度変化

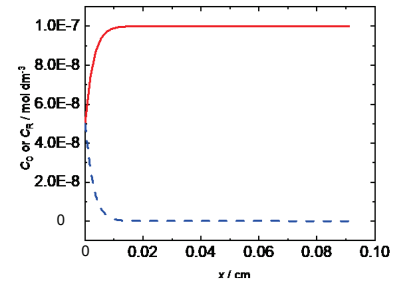


- ・表面濃度はNernst応答
- ・濃度変化する領域が時間とともに広がっている(赤矢印)
- ・ $C_O$ の減少 =  $C_R$ の増加(Dが同じ場合)

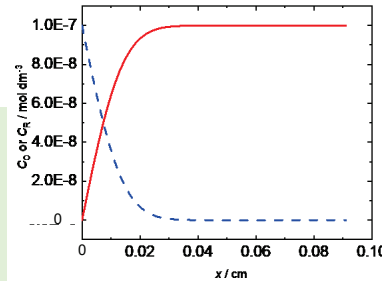
Point A



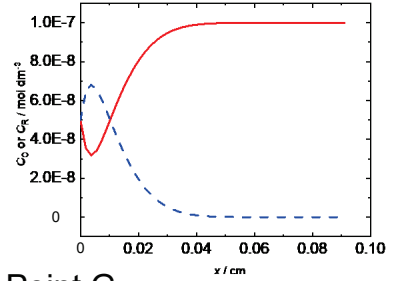
Point B



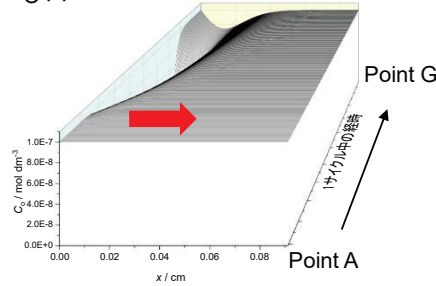
Point D



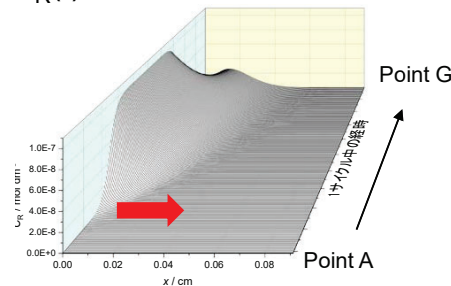
Point E



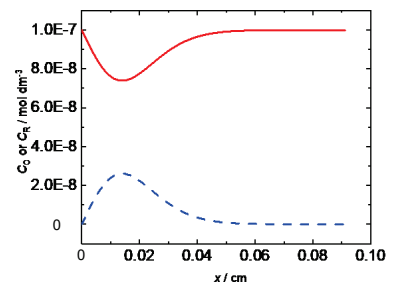
$C_O(t)$ の経時変化



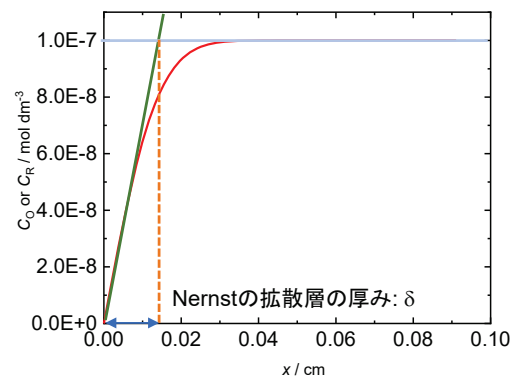
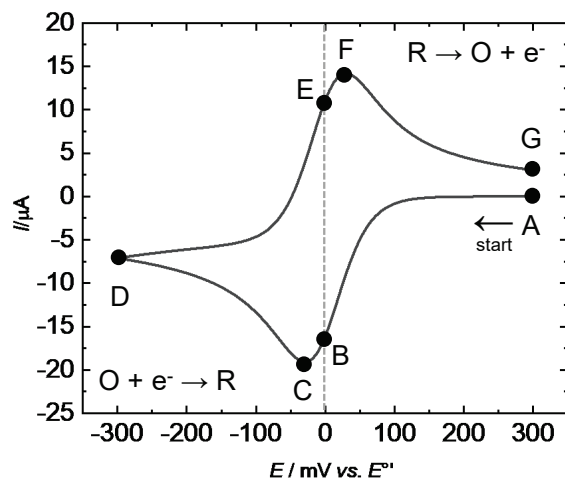
$C_R(t)$ の経時変化



Point G

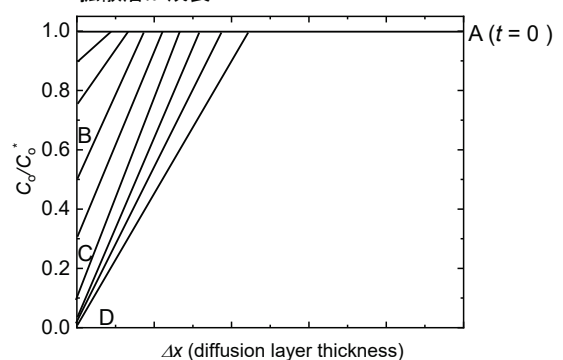


## CVと濃度勾配(負方向走査時)



濃度勾配の概念図

拡散層が成長→



Point A: 測定開始

Point B: 式量電位  
⇒ 濃度勾配が大きくなっていく

Point C: 電流値が最大(ピーク電流  $i_{pc}$ ) ⇔ 濃度勾配が最も急峻  
⇒ これ以降、表面濃度は減少するが拡散層の拡がりにより濃度勾配が緩やかに

Point D: 表面濃度がほぼ0付近となり濃度変化がほとんどない(拡散限界電流)  
⇒ 折り返し電位、還元体の酸化反応が始まる。

<注意事項>

拡散層の厚みは時間の関数。電位依存性はない。

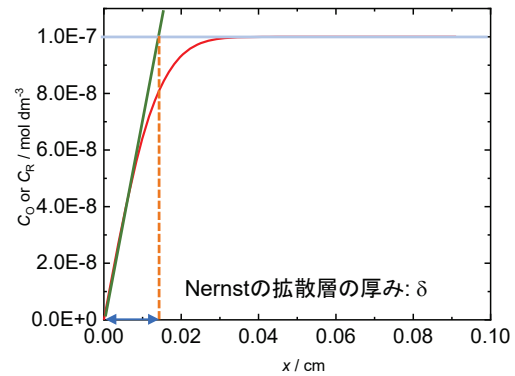


# 拡散限界電流(詳しくはPart 2【3-4 微小電極】を参照下さい)

## Fickの第一法則

$$J = \frac{|I_c|}{FA} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

右図の様に近似的に厚みを表現



$$J \cong D_0 \frac{C_0^* - C_0(x=0)}{x}$$



電極表面濃度が0 ( $C_0(t) = 0$ )  
 $\Leftrightarrow$  電流は物質のフラックスで決まる

## Cottrell式(拡散限界電流)

$$|I_{\text{limit}}| = \frac{FAD_0C_0^*}{\delta} = FAC_0^* \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}}$$

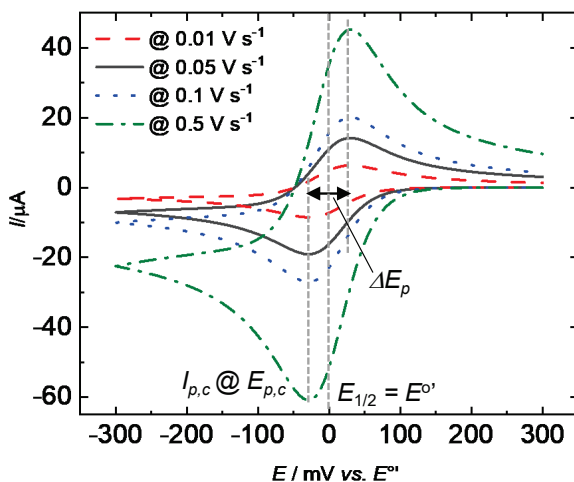
拡散層の厚み

$$\delta = \sqrt{\pi D_0 t}$$

拡散限界のフラックス

$$J = D_0 \frac{C_0^*}{\delta}$$

## 可逆系CVの特徴



ピークセパレーション  $\Delta E_p$

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} \cong \frac{2.3RT}{F}$$

25°Cで59 mVとなる。

大きく走査速度を変えてもピーク電位が一定で約60mV (25°C 1電子反応)となり、 $I_p \propto v^{1/2}$ となれば可逆。

ピーク電流

$$I_{p,c} = -0.4463FAC_0^* \sqrt{\frac{FvD_0}{RT}}$$

$$= -(2.69 \times 10^5) AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \text{ (at 25°C)}$$

$D_0$ : Oの拡散係数

**掃引速度の平方根に比例する。**

$$I_p \propto v^{1/2}$$

半波電位  $E_{1/2} \Leftrightarrow E_{p,c}$  と  $E_{p,a}$  の中間電位 ( $E_m$ )

$$E_m = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \cong E_{1/2}$$

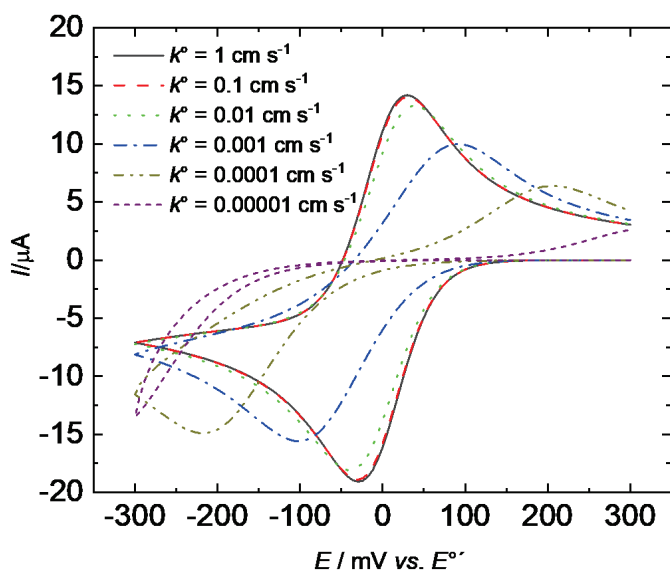
ピーク電位

$$E_{p,c} = E_{1/2} - \frac{1.109RT}{F}$$

$$= E_{1/2} - 28.5 \text{ (mV at 25°C)}$$

**掃引速度に寄らず一定となる。**

## 非可逆系のCV



<特徴>

速度定数を小さくしていく。

ピーク電位

→  $\Delta E_p$ が大きくなっていく

→ 折り返し後のピークが小さくなっていき最終的には見えなくなる。(ピークが一つに)

## ピーク電流

$$I_{p,c} = -2.99 \times 10^5 A \alpha C_0^* D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}.$$

Butler-Volmer式に従っている。

### ① 可逆系

物質移動過程の速度

⌞

電荷移動過程の速度

### ② 非可逆系

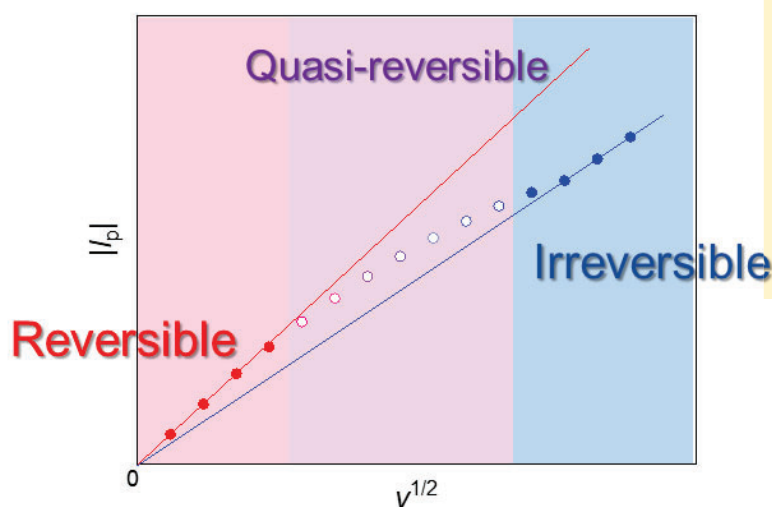
物質移動過程の速度

⌞

電荷移動過程の速度

## CVの走査速度依存性

Randles-Sevcik plot



<注意事項>

小さな走査速度変化では直線に載っているように見える。

⇒ 可逆、非可逆のピーク電流いずれについても必ず原点を通ることに留意する。

原点を通らないものは除外すること。

走査速度を上げていくと

可逆系

$$I_{p,c} = -0.4463 F A C_0^* \sqrt{\frac{F v D_0}{RT}}$$

非可逆系

$$I_{p,c} = -2.99 \times 10^5 A \alpha C_0^* D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}.$$



2つの直線領域が出てくる。

⇔ 走査速度によって可逆性は変わる



どのようなタイムスケールで測定しているのかを判断するには？

# タイムスケールを考慮した可逆性の見分け方

可逆系のCV: 物質輸送過程が律速

$$I_{p,c} = -0.4463FAC_0^* \sqrt{\frac{FvD_0}{RT}}$$

$\pi^{1/2}$ が数値に入っている

CVの物質輸送速度に従う

$$m_{\text{trans}} = \sqrt{\frac{\pi F D_0 v}{RT}} \quad (\text{平板電極})$$

非可逆系のCV: 電荷移動過程が律速

$$I_{p,c} = -2.99 \times 10^5 A \alpha C_0^* D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

Butler-Volmer式=速度定数に従う

$$k^\circ$$

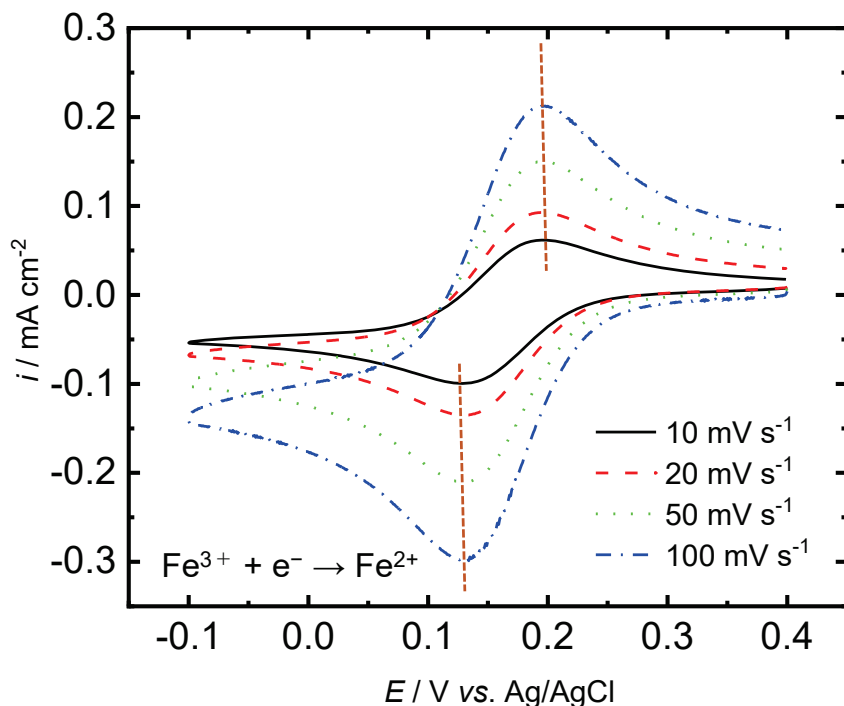
目安としてこの二つのパラメーターを比較する  
⇒ Nicholson parameter ( $\Lambda$ )

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{m_{\text{trans}}} = \frac{k^\circ}{0.035\sqrt{v}}$$

	standard rate constant / $k^\circ$	Nicholson parameter / $\Lambda$	Liner relation for $I_p$
reversible	$k^\circ > 0.35\sqrt{v}$	$\Lambda > 10$	$I_{p,c} \propto v^{1/2}$
quasi-reversible	$0.35\sqrt{v} > k^\circ > 3.5 \times 10^{-4}\sqrt{v}$	$10 > \Lambda > 10^{-2}$	×
irreversible	$k^\circ < 3.5 \times 10^{-4}\sqrt{v}$	$\Lambda < 10^{-2}$	$I_{p,c} \propto v^{1/2}$

## CV測定例の紹介

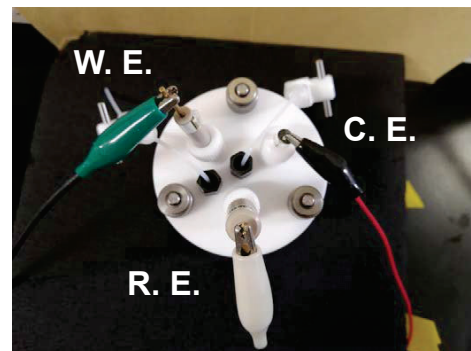
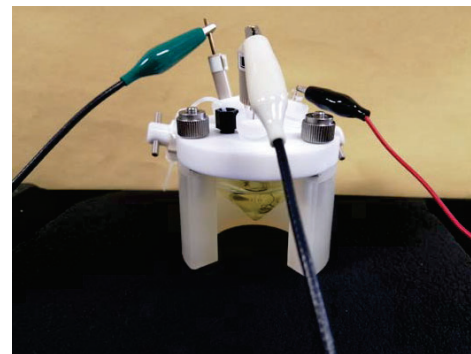
## CV測定例(フェリシアン化カリウム)



ピークセパレーション  
 $\Delta E_p = 66 \text{ mV}$

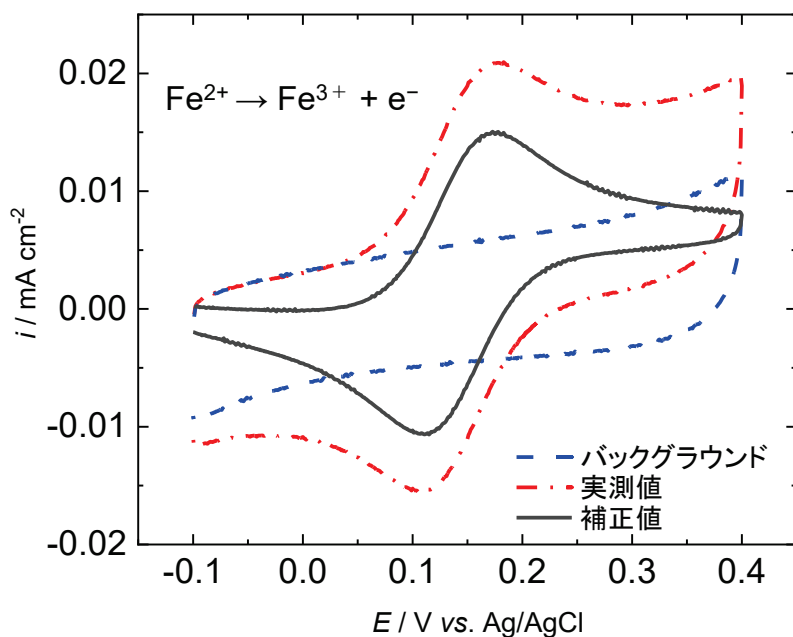
$$E_m \cong E_{1/2} = E^{\circ}$$

$$= 162 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$$

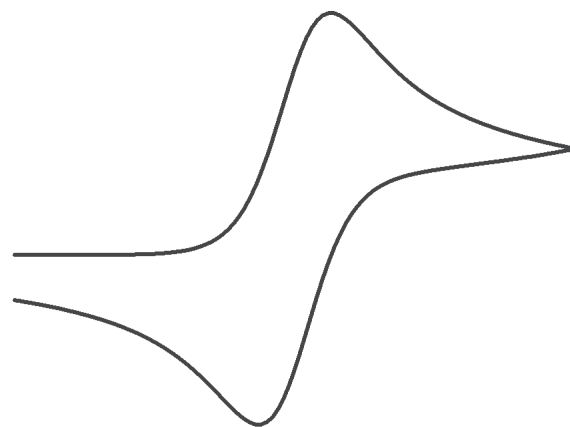


1 mM フェリシアン化カリウム  
 (1 M  $\text{KNO}_3$  水溶液)  
 作用極: GC 円盤電極 ( $\phi = 1 \text{ mm}$ )  
 対極: Pt 線  
 参照極: Ag/AgCl (1M KCl)

## CV測定例(フェロシアン化カリウム)



0.1 mMでの実測値  
 $\Rightarrow$  シュミレーションと異なる波形となった。  
 $\Leftrightarrow$  バックグラウンド電流の存在  
 ・ 電極の表面・界面      ・ 溶存酸素 etc.



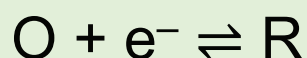
シュミレーションのCV波形

0.1 mM フェロシアン化カリウム  
 (1 M KCl 水溶液)  
 作用極: Pt 円盤電極 ( $\phi = 1.6 \text{ mm}$ )  
 対極: Pt 線  
 参照極: Ag/AgCl (1M KCl)

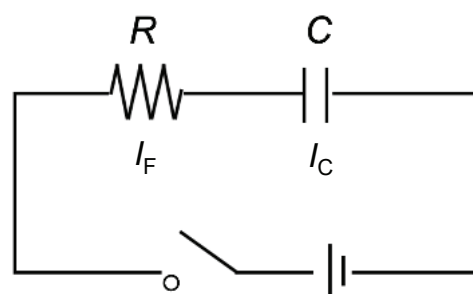
# 電気二重層と バックグラウンド

## 電流の種類

ファラデー電流( $I_F$ )



電極反応による電極での電子移動による電流



充電電流( $I_C$ )

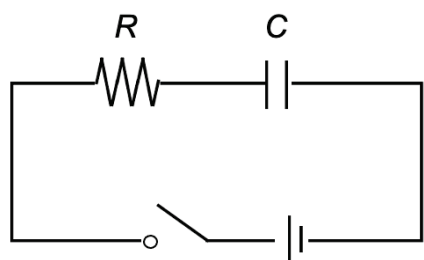
コンデンサー同様電荷をためる電流（電気二重層）

電極反応の有無に関係なく流れる

$$I_{\text{total}} = I_F + I_C$$

# バックグラウンド電流

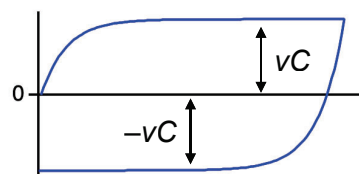
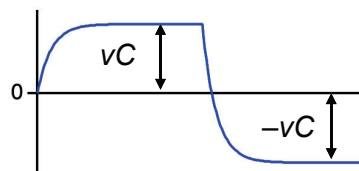
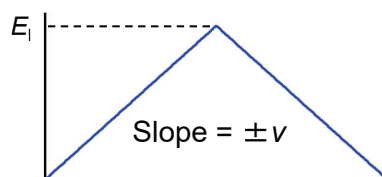
- 溶媒と電解質塩のみが存在する電解液を用いて測定する
- 用いる電極(の形状)や雰囲気によってバックグラウンド電流は異なる



RC回路

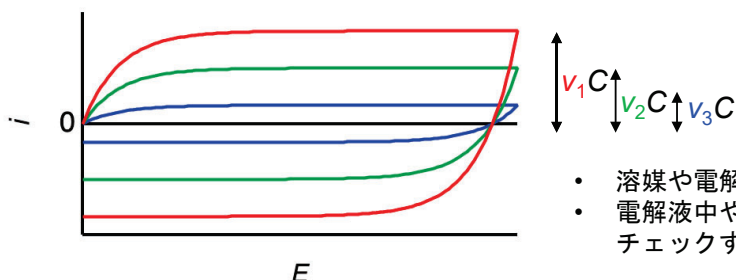
$$i = vc[1 - e^{-t/RC}]$$

十分に時間が経過すれば $VC$ に相当する電流が流れる



# バックグラウンド電流

詳しくはPart 2【3-2 表面吸着と電極触媒】【3-3 電気二重層キャパシタ】を参照ください。



バックグラウンド電流は走査速度 $v$ に依存する

$$v_1 > v_2 > v_3$$

- 溶媒や電解質塩の安定な電位範囲
- 電解液中や電極表面の不純物の混入や溶存酸素の有無などをチェックすることができる

吸着系の電流

$$I_F \propto v$$

キャパシタの電流

$$I_C = vc$$

<ex.> Pt/C上でのCV

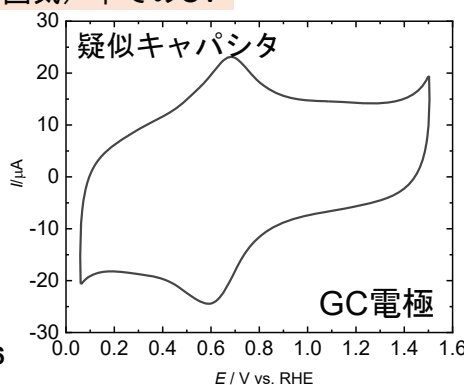
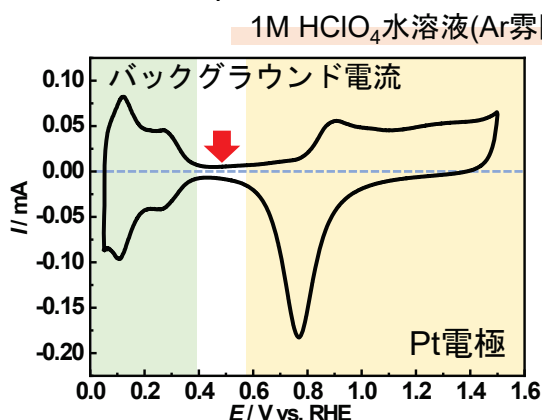
カーボンの疑似容量  
(キャパシタ)

+

Ptナノ粒子上での吸脱着

$$I_{\text{total}} = I_F + I_C$$

バックグラウンド電流が無視できない系では取り扱いに注意が必要。

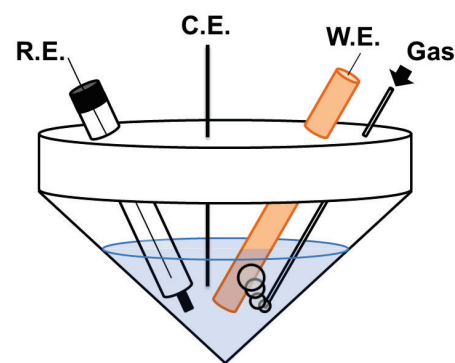




# 電気化学系の紹介

## 電気化学セル

補助資料



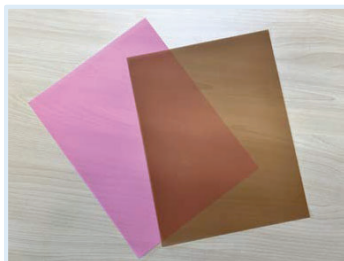
電極は研磨することで表面粗さ（ラフネス）を一定にできる。



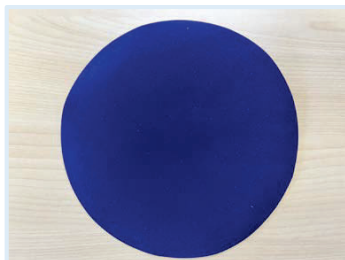
## 電極研磨



耐水研磨紙



研磨フィルム



琢磨布

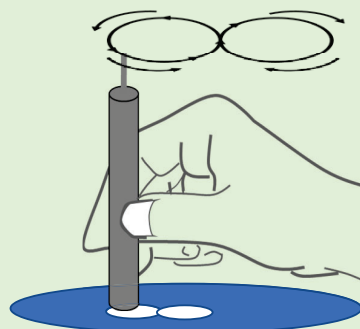
アルミナペースト  
ダイヤモンドスラリーなど

電極面の傷の大きさに合わせて番数の小さい耐水研磨紙から順に研磨していく。

(必要な仕上げに合わせて選択: ラフネスが決まる)

①耐水研磨紙 ⇒ ②研磨フィルム ⇒ ③バフ研磨

平滑な板に耐水研磨紙などを固定する。  
(固定板に凹凸があると傷がつく)



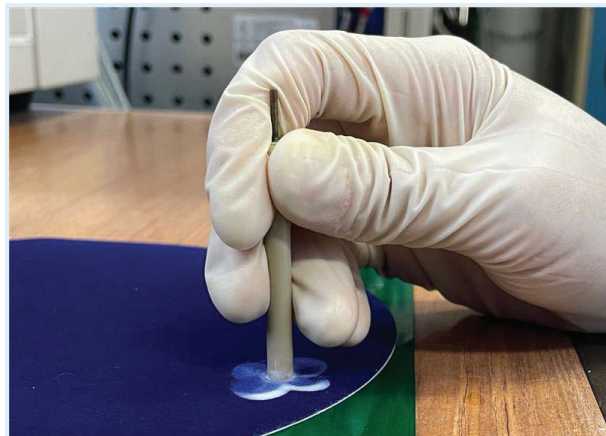
・耐水研磨紙・フィルムには水を加えながら  
・バフ研磨(鏡面仕上げ)では琢磨布を水で濡らしてから  
電極を垂直に保ちながら、力を入れずに  
**8の字**を描くように丁寧に研磨していく。

**<注意点>** 研磨工程でより深く傷が生じること  
もあります。こまめに研磨面を水で濯ぎながら  
目視(荒仕上)や顕微鏡(鏡面研磨)で確認  
してください。

電極が斜めになると研磨面に当たらないの  
で磨けない・あるいは斜めに削れてしまうた  
め一定のラフネス・幾何面積とならない。

## 実際の研磨の様子

通常のディスク上電極



**<注意点>** 8の字を描きながら磨いていきます。  
研磨の軌跡が8の字の中心以外で交差しない  
ように丁寧に磨く必要があります。

回転電極



**<注意点>** 回転電極では電解液の流れを層流  
にするために同心円状に研磨することが重要  
です。

特にGC<sub>disk</sub>/Pt<sub>ring</sub> の様に異なる材料からなる  
RRDEの場合はそれぞれの研磨屑が電極面  
に入り込む恐れがあるのでこまめに研磨紙・  
シートを交換する必要があります。

バフ研磨でも細目に粒子毎に布から水で濯ぎ  
再び粒子をのせるようにしてください。



## セルの洗浄(混酸浴硝酸:硫酸 = 1 : 1)



Ptなどの貴金属を作用極とする場合、電解液に極微量の有機成分が混入するだけでも測定に影響が出る場合がある。(特に酸素還元反応を測定する場合)

このため、2～3週間に1度は混酸浴に1晩浸漬させるとよい。

燃料電池分野ではFCCJの洗浄プロトコルが公開されているので参考にしていきたい。

<参考>[https://fccj.jp/pdf/23\\_01\\_kt.pdf](https://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf)

ここでは我々のラボのプロトコルを紹介する。

①中性洗剤洗浄 ⇒ ②超音波洗浄 ⇒ ③混酸浴に浸漬 ⇒ ④ 超音波洗浄

(30分)

(1晩)

(30分)

### <注意点>

・②④の超音波洗浄ではセル内に超純水を頻繁に注ぎながら溢れさせてセル外へ不純物を追い出す。

セルが清浄なガラス容器に浸漬できるような場合は大量の超純水中で超音波洗浄する。

・①-③は我々のラボでは1週間に一度週末に実施している。

・使用したセルはコンタミしないように他の測定と分けて保管する。

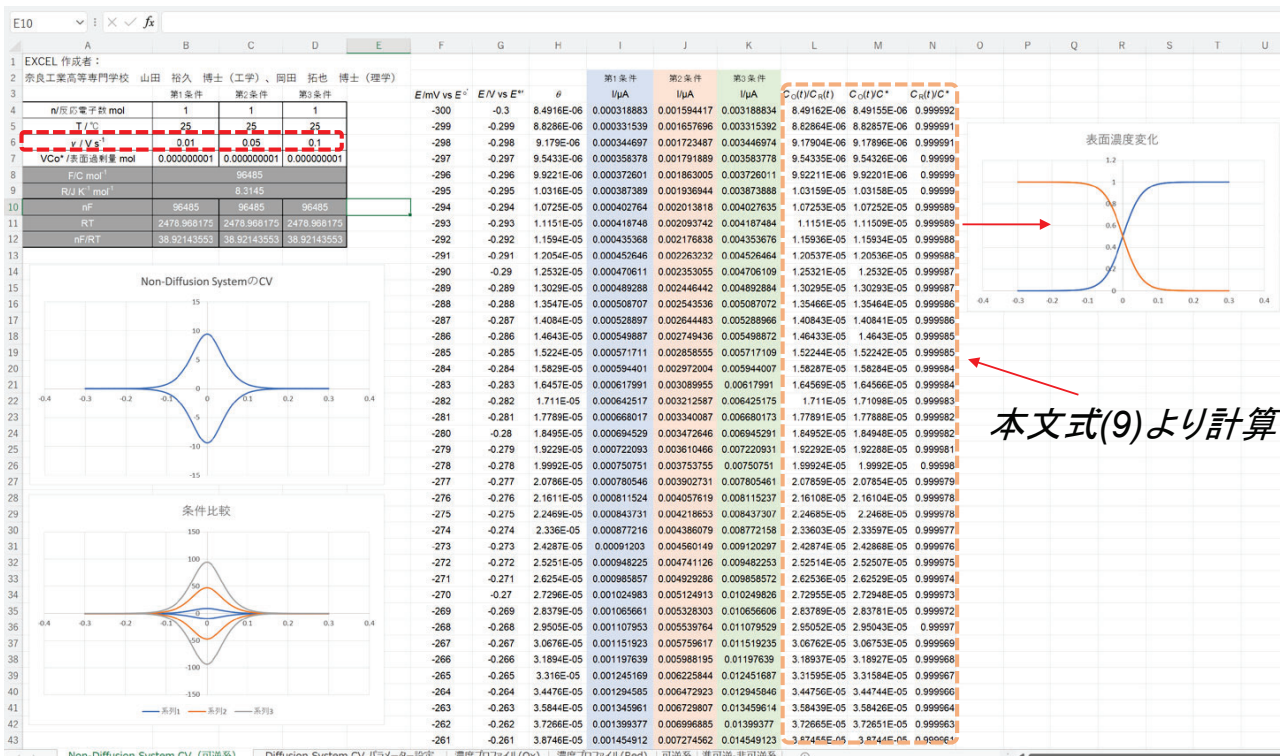
・③の行程後は煮沸や蒸気洗浄が推奨されている。

⇒ガラス細工で接合部位が少ない場合はこの行程を推奨する。

## SI(Excel)の説明

## 拡散がない系のCV

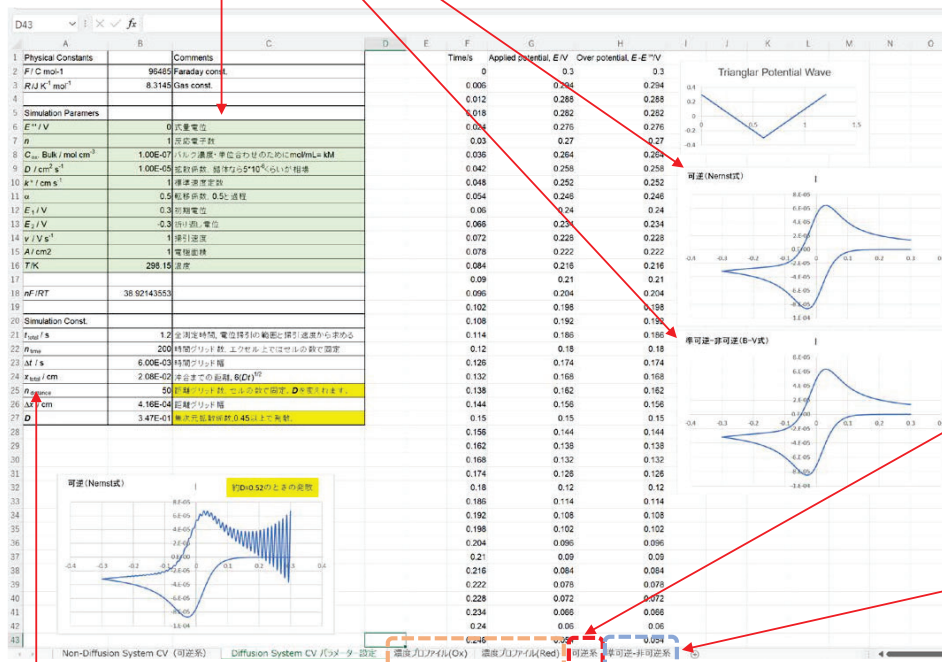
$v$ を変えると電流値が変わります。E部で3つまでエクセルに反映できます。  
( \* 表面過剰量は厳密には単位面積当たりですが、ここでは面積を規定していません。)



## 拡散がある系のCV

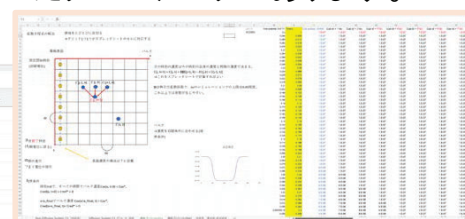
緑色の枠内のパラメータを変えるとCVが変化します。

- ①可逆系
- ②準可逆-非可逆系



$n_{\text{distance}}$ を大きくし過ぎると発散してしまいますのでご注意ください。

濃度プロファイルはそれぞれ色の枠で示したタブにデータがあります。



①本文中の可逆系については「可逆系」のタブでデータを抽出

②本文中の準可逆-非可逆系については「準可逆-非可逆系」のタブでデータを抽出