



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2）

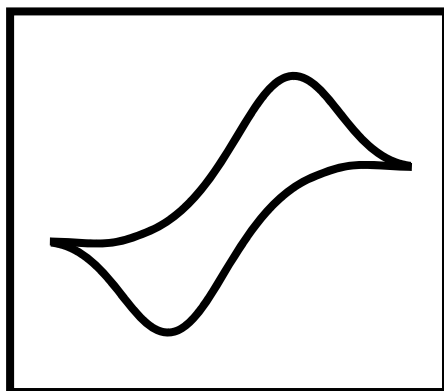
（奈良工業高等専門学校） 山田裕久

（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)**, 102006 (2022) <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66084> entitled,

Cyclic Voltammetry Part 2: Surface Adsorption, Electric Double Layer, and Diffusion Layer

Hirohisa YAMADA,^{a,*} Kazuki YOSHII,^b Masafumi ASAHI,^b Masanobu CHIKU,^c and Yuki KITAZUMI^d

^a Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College, 22 Yata-cho, Yamatokoriyama, Nara 639-1080, Japan

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

^c Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

^d 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

© 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.21226994](https://doi.org/10.50892/data.electrochemistry.21226994)].

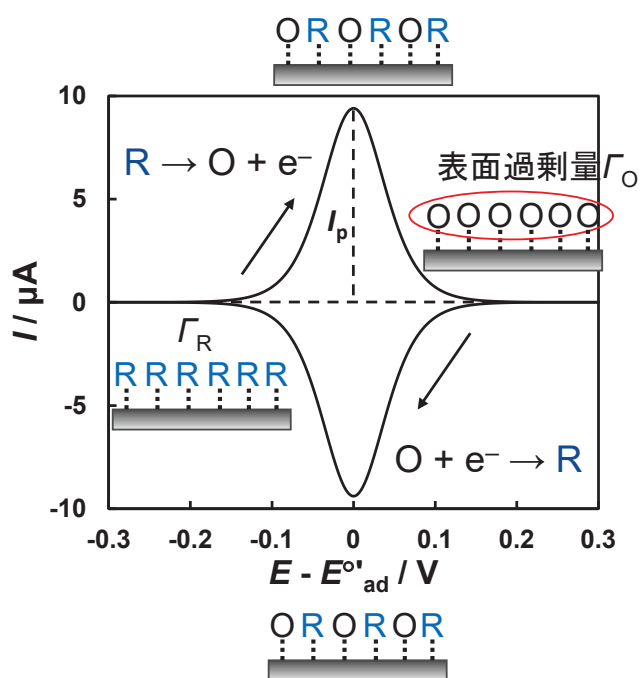


[3-2]表面吸着と電極触媒

山田裕久(奈良高等専門学校)
朝日将史(産業技術総合研究所)

復習：吸着系のボルタモグラムとは？

可逆系(=Nernst応答する系)の吸着系CVの形状



Nernst式

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right)$$

↓ CをΓに読み替えて変形すると・・・

$$\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{\circ'}_{ad}) \right] = f(t)$$

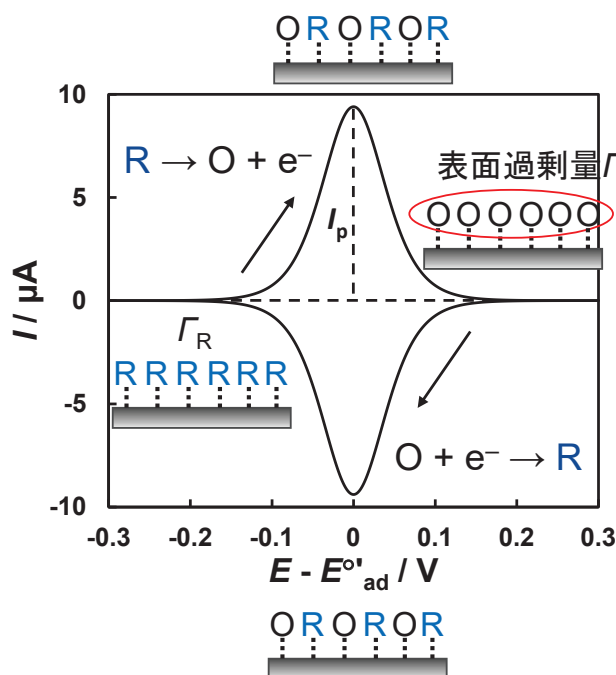
※ $E^{\circ'}_{ad}$ は溶液の式量電位 $E^{\circ'}$ と関連付けられる量

↓

$$I = - \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_O f(t)}{RT (1 + f(t))^2} \quad I \propto v$$

復習：吸着系のボルタモグラムとは？？

可逆系(=Nernst応答する系)の吸着系CVの形状



吸着系のCVの特徴

・上下左右対称の釣鐘形となる。

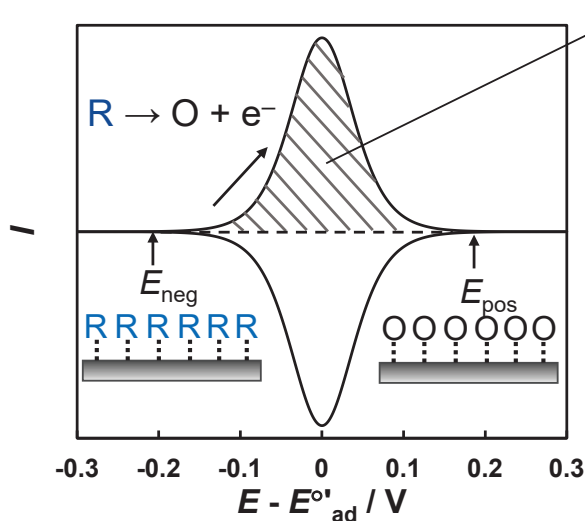
$E_{p,a} = E_{p,c}$: 酸化・還元のパーク電位が同じ
(吸着種同士の相互作用がない場合)

$I_{p,a} = -I_{p,c}$: 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。

$$\int I dt$$

電気量を利用した吸着量の評価



Rの酸化総電気量(斜線面積)はどう求める？

$$I = FA \frac{\partial \Gamma_O}{\partial t} = FAv \frac{\partial \Gamma_O}{\partial E}$$

※ 酸化電流をプラスの電流とする

※ 掃引速度 $v = \partial E / \partial t$ として変形

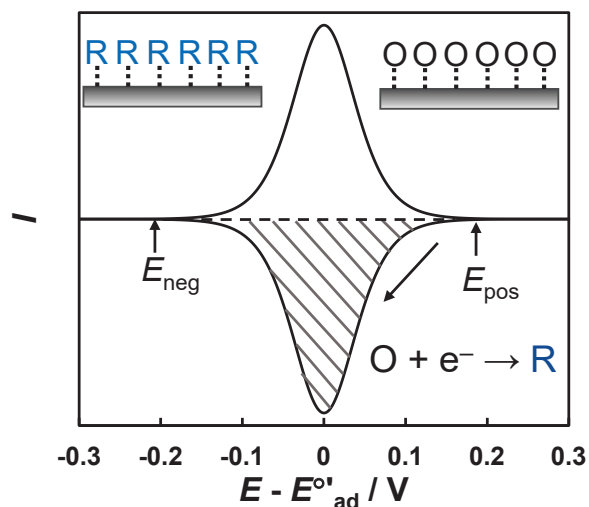
↓ 積分して整理すると

$$\Gamma_O(E) = \frac{1}{FAv} \int I dE$$

↓ Rの総量 $\Gamma_{R,total}$ は

$$\Gamma_{R,total} = \Gamma_O(E_{pos}) - \Gamma_O(E_{neg}) = \frac{1}{FAv} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} I dE$$

電気量を利用した吸着量の評価



Oの還元総電気量(斜線面積)はどう求める？

$$-I = FA \frac{\partial \Gamma_R}{\partial t} = FAv \left(-\frac{\partial \Gamma_R}{\partial E} \right)$$

※ 掃引速度 $v = (-\partial E / \partial t)$ として変形

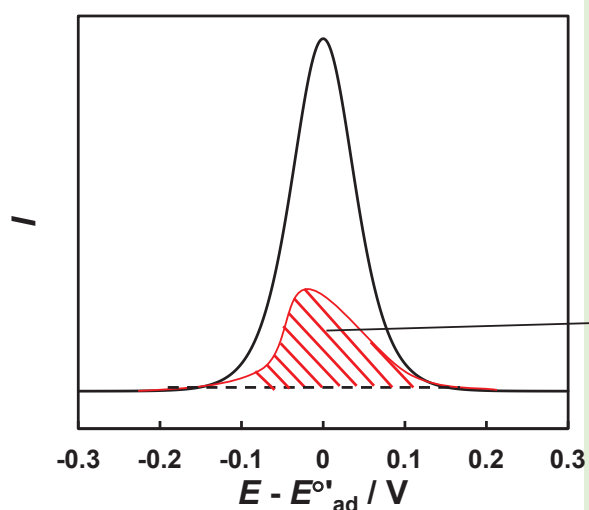
↓ 積分して整理すると

$$\Gamma_R(E) = \frac{1}{FAv} \int -I (-dE)$$

↓ Oの総量 $\Gamma_{O, total}$ は

$$\begin{aligned} \Gamma_{O, total} &= \Gamma_R(E_{neg}) - \Gamma_R(E_{pos}) = \frac{1}{FAv} \int_{E_{pos}}^{E_{neg}} -I (-dE) \\ &= \frac{1}{FAv} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} -I dE \end{aligned}$$

電気量を利用した吸着量の評価



一般化すると...

$$\text{着目している吸着種の吸着量} = \frac{1}{FAv} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} |I| dE$$

$$\frac{1}{v} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} |I| dE \quad \text{は電気量の次元をもち、}$$

データセットから求めることができる。

釣鐘形のボルタモグラムでなくても、
ピークの電気学反応がわかっているならば評価できる。

多電子反応でも評価可能。

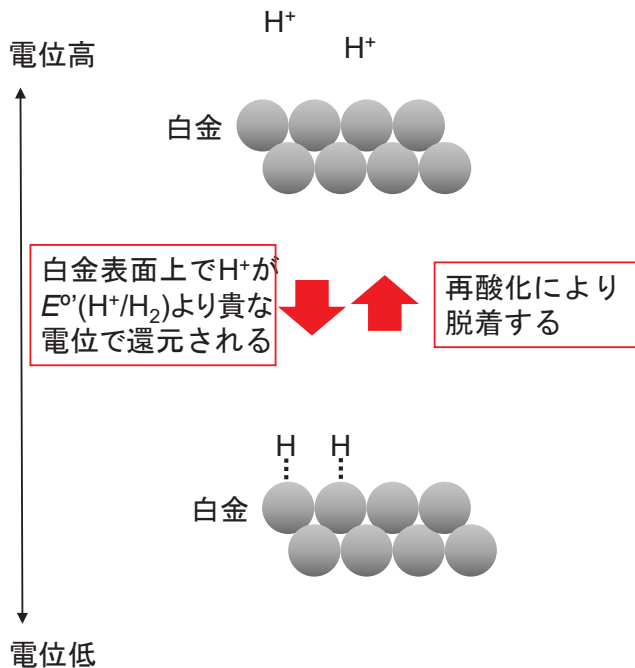
$$\text{着目している吸着種の吸着量} = \frac{1}{nFAv} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} |I| dE$$



様々な応用分野で利用される方法。

表面吸着の応用例①

白金上の水素のunderpotential deposition (UPD)



H_{UPD}

$E^0(H^+/H_2)$ の電位は0 Vだが、白金などの金属表面では、0 Vより貴な電位で単原子層の水素の還元吸着が起こる。

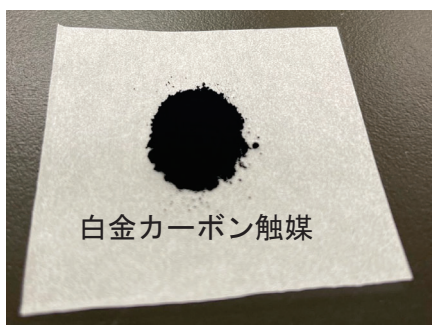
この性質は、燃料電池用白金カーボン触媒などの多孔質複合材料の白金の電気化学的表面积(electrochemical surface area; ECSA)を求める際に利用されている。



※白金カーボン触媒上
における H_{UPD} のイメージ

実際の例：白金カーボン触媒の面積の評価

触媒の評価方法の一例



水/アルコール混合溶媒で懸濁液を作成
(必要に応じてNafion等のアイオノマ・
結着材を添加)



電極に塗布



作用極

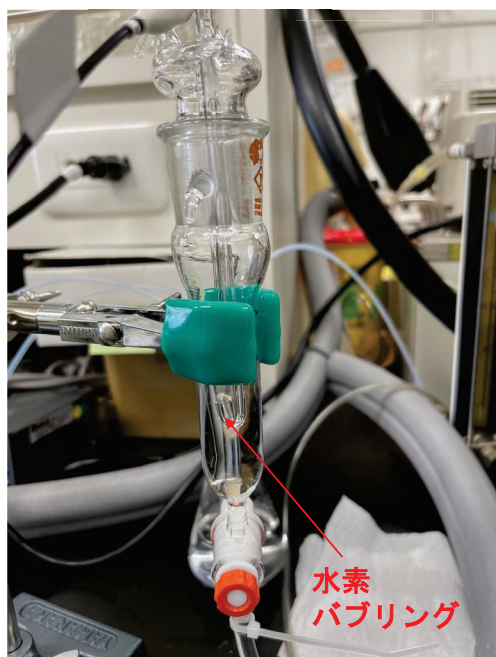
乾燥させた後、
電解液に浸けて測定



実際の例：白金カーボン触媒の面積の評価

電気化学測定系の一例

可逆水素電極 (RHE)



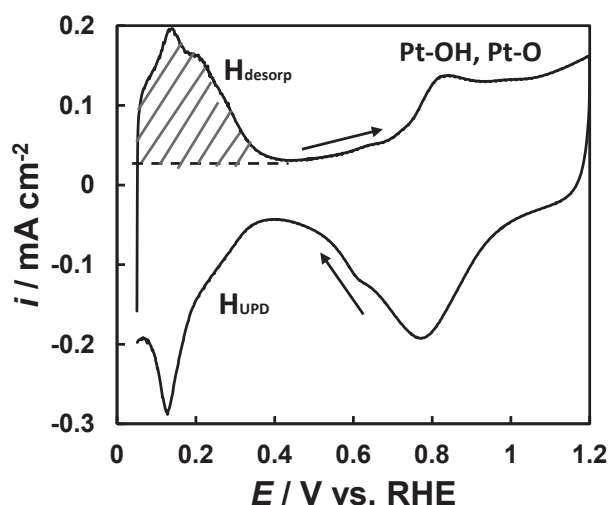
測定セル



アルゴンなどの不活性ガスで溶存酸素を十分除いたのちに、サイクリックボルタンメトリを測定。

実際の例：白金カーボン触媒の面積の評価

不活性雰囲気でのサイクリックボルタモグラム



¹F. C. Nart and W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells* (Eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm), **Vol. 2**, p.302, John Wiley, New York (2003) Chapter 21.

0 Vより貴な電位で H_{UPD} とその脱着波である H_{desorp} が観測される。



H_{UPD} あるいは H_{desorp} の電気量を、触媒の充電電流を除いた斜線の面積として求める。

$$\text{白金表面積 (m}^2\text{)} = \frac{1}{2.1v} \int_{E_{neg}}^{E_{pos}} |I| dE$$

※ 白金多結晶電極では、 $210 \mu\text{Ccm}^{-2}$ が用いられることが多い¹。

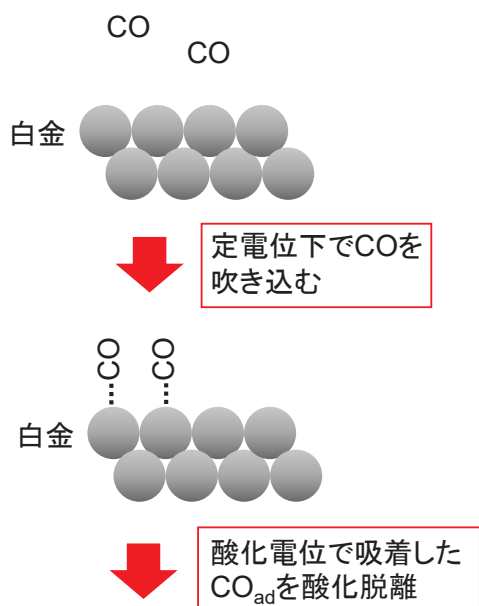
※ (例) $E_{neg} = 0.05 \text{ V}$
 $E_{pos} = 0.4 \text{ V}$



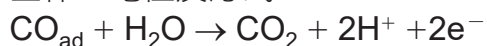
$$\text{ECSA (m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt)} = \text{白金表面積 (m}^2\text{)} / \text{白金の重さ (g)}$$

表面吸着の応用例②

COストリッピングボルタンメトリ



全体の電極反応式：

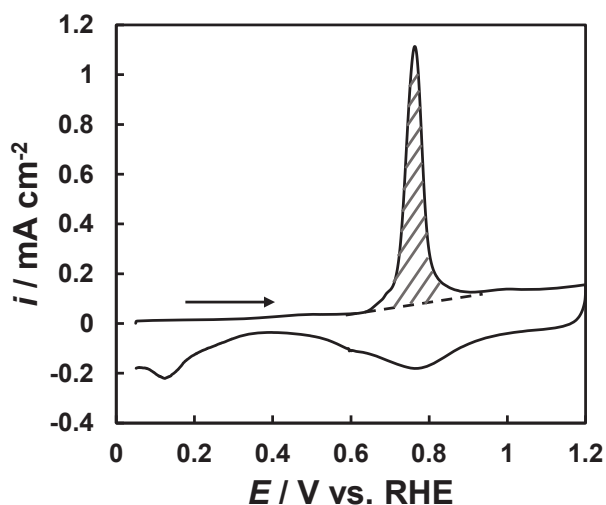


H_{UPD}による白金の面積評価は、合金やコアシェルなどの白金以外の元素を含む触媒では正確な値を求めることは難しい。特にPdは水素を吸蔵するのでH_{UPD}による面積評価には十分注意が必要。

COストリッピングボルタンメトリは、白金に強く吸着するCOを単原子層吸着させ、その酸化脱離に要した電気量からECSAを求める手法で、白金単味触媒のみならず、合金系などに広く用いられている。

実際の例：白金カーボン触媒の面積の評価

CO吸着後のサイクリックボルタモグラム



約0.8 V付近にCO_{ad}の脱離波が観測される。

触媒の充電電流を除いた斜線の面積を求める。

$$\text{白金表面積 (m}^2\text{)} = \frac{1}{4.2v} \int_{E_{\text{neg}}}^{E_{\text{pos}}} |I| dE$$

※ COの二電子酸化反応に要する電気量を420 μCcm⁻²とする。

※ (例) E_{neg} = 0.6 V
E_{pos} = 0.9 V

$$\text{ECSA (m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt)} = \text{白金表面積 (m}^2\text{)} / \text{白金の重さ (g)}$$

まとめ

1. 吸着系のボルタモグラムは、その電気量が酸化(還元)される吸着種の物質量和関連付けられる。
2. 吸着系のボルタモグラムの応用例として、白金上で起こる水素のunderpotential deposition(H_{UPD})を利用して、白金カーボン触媒の白金の表面積が求められる。
3. COストリッピングボルタンメトリは、白金単味だけでなく、 H_{UPD} が利用しにくい合金触媒でも面積を求める手法として利用されている。

電気化学キャパシタの基礎：CV測定

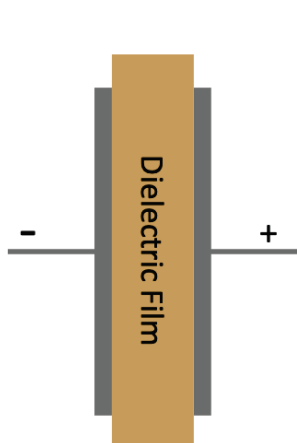
知久 昌信

電気化学キャパシタの基礎：分極

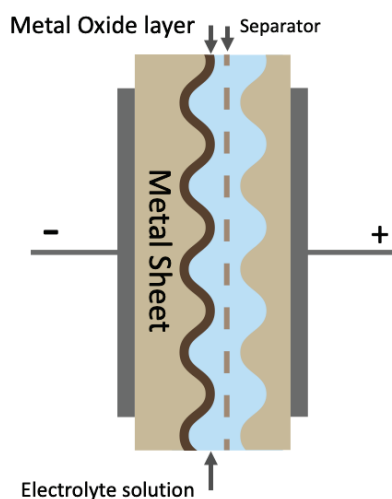
電気化学キャパシタとは？

従来のセラミックコンデンサや電解コンデンサは誘電体の薄膜を介して電荷を蓄積していたが、電気化学キャパシタは電気二重層などの電解液と電極界面に生じる電荷を利用した蓄電デバイスである。

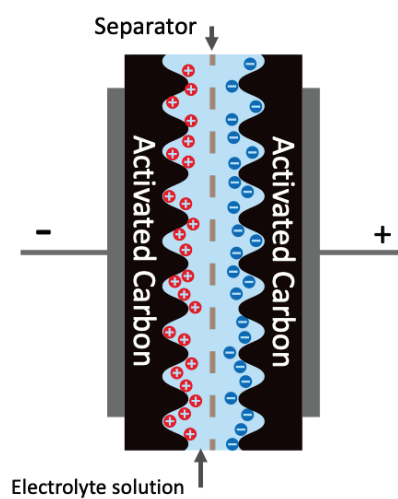
Conventional capacitor
(ex. Ceramic capacitor)



Electrolytic capacitor



Electric double-layer capacitor



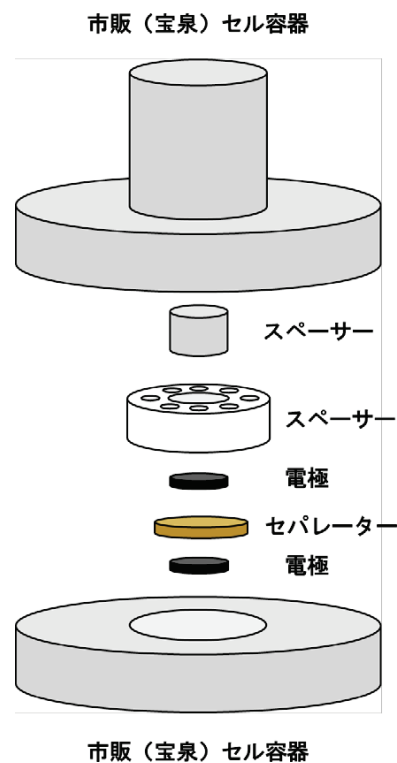
電気化学キャパシタの作製方法

電極

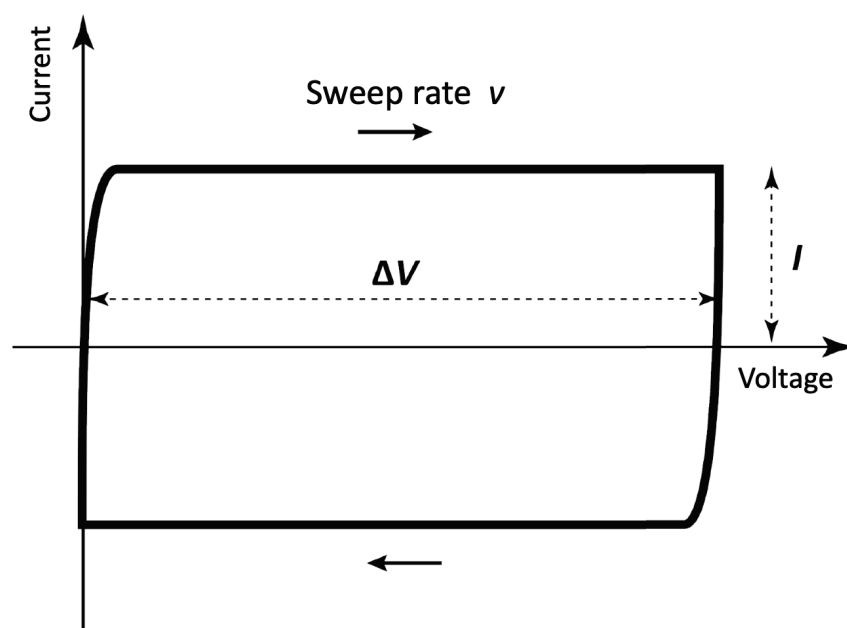
- 電気二重層キャパシタ（EDLC）では活性炭が主に用いられる。
- 擬似容量キャパシタでは様々な金属酸化物を用いることができる。
- 同じ材料でも粒子の大きさなどにより二次電池とは異なるメカニズムで充放電する

電解液

- 水溶液系、非水溶液系に大別することが可能
- 水溶液系では硫酸や水酸化カリウムなどの酸性、塩基性溶液と中性の溶液も用いられる。
- 非水系電解液ではリチウムイオン二次電池と類似した電解液が広く利用される



電気化学キャパシタのCV測定



- 理想的な電気化学キャパシタは四角形のCVを描く。

電気化学キャパシタの容量について

電気化学キャパシタの静電容量は次のように定義される

$$C = \Delta Q / \Delta E \quad (1)$$

次に、一定の走査速度で測定するCVに当てはめると

$$\Delta Q = C_{\text{dev}} \cdot \Delta E \Leftrightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = C_{\text{dev}} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t} \Leftrightarrow I = C_{\text{dev}} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t}$$

CVによる電気化学キャパシタの容量計算法

$$I = C_{\text{dev}} \cdot \nu \Leftrightarrow C_{\text{dev}} = \frac{I}{\nu} \quad (1)$$

I = 電流 (A)
 ν = 走査速度 (V s^{-1})
 C_{dev} = 静電容量 (F)

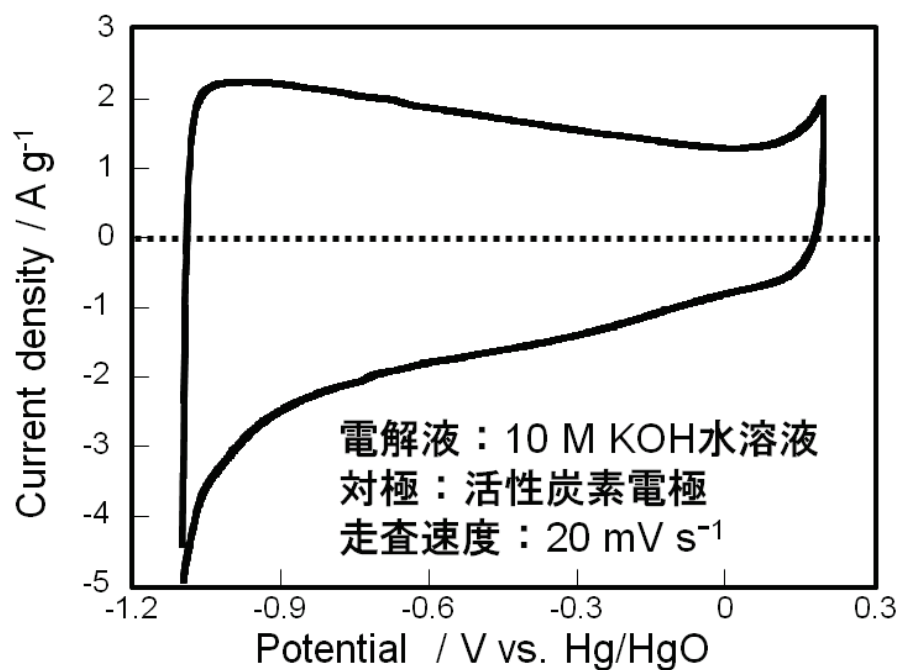
しかし、実際のCVは一定の電流を示すとは限らない。

そこで

$$\bar{I} = \frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} I(E) dE \quad (11)$$

電流を積分して容量を正確に求めることが可能

実際の活性炭素電極のCV例



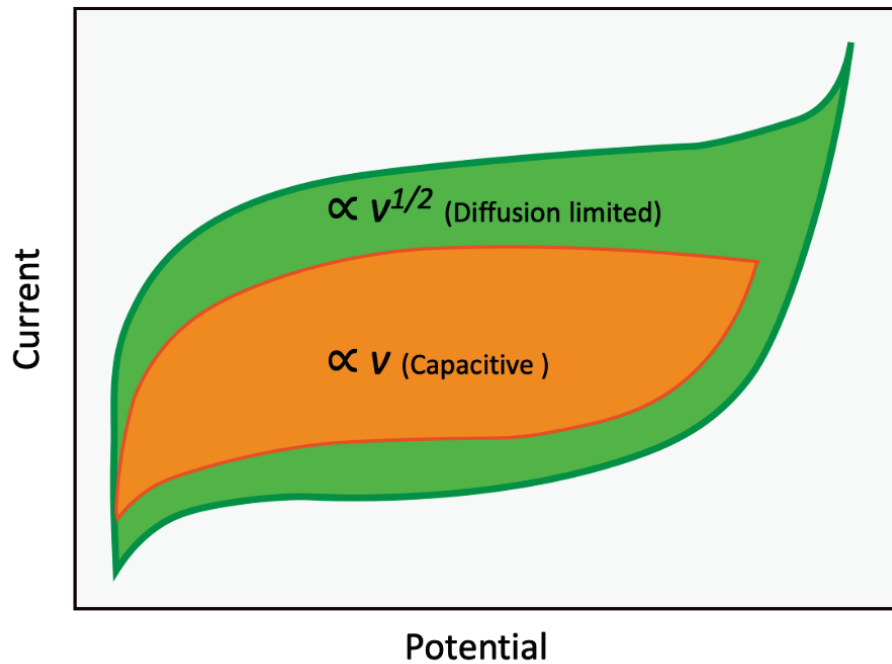
擬似容量キャパシタ

電気二重層を利用するEDLCだけでなく、金属酸化物などの酸化還元を利用した擬似容量キャパシタの研究が盛んになってきている。

擬似容量キャパシタと二次電池の違い

- 擬似容量キャパシタは数分～10分以内で充放電が可能である。
- 二次電池は固体内物質拡散が律速であるが、擬似容量キャパシタは拡散の影響を受けない。

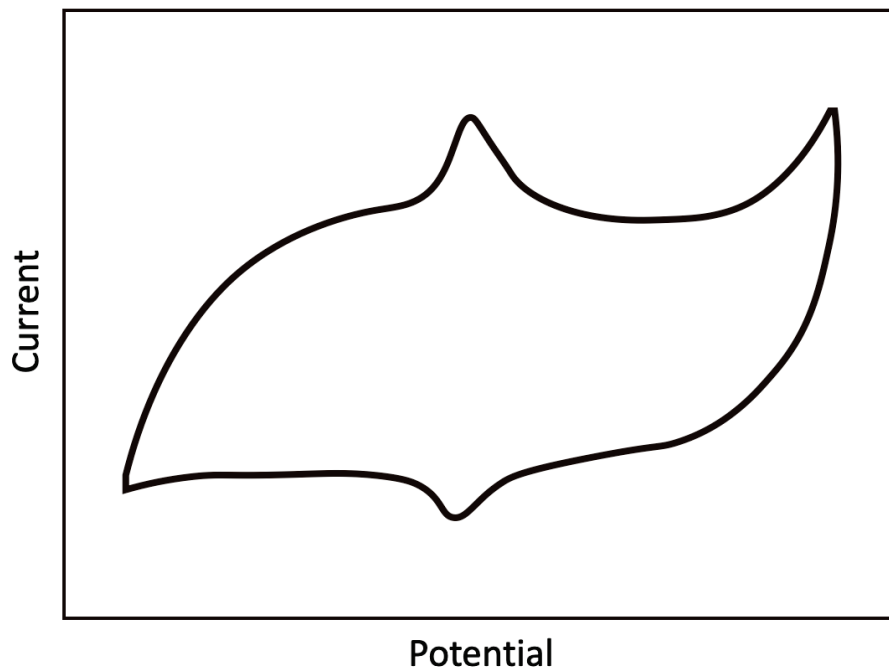
擬似容量キャパシタのCV測定



$$i = k_1 v^{1/2} + k_2 v$$

拡散限界電流は走査速度の $1/2$ 乗、キャパシタンスは走査速度の 1 乗に比例するため、それぞれの容量への寄与を分離することが可能である。

擬似容量キャパシタのCV測定



- 酸化還元のパークが見られる場合、ピーク電位がほぼ一致する

まとめ

- 電気化学キャパシタのCV測定では、ピークの無い四角形になる。
- 擬似容量キャパシタは、二次電池と同様に金属酸化物を電極として用いるが、電気化学的性質は大きく異なる。
- 拡散限界電流とキャパシタンスの寄与は電気化学的手法により分離することが可能である。
- 擬似容量キャパシタでは、酸化還元ピークが見られる場合、酸化と還元のパーク電位はほぼ一致する。

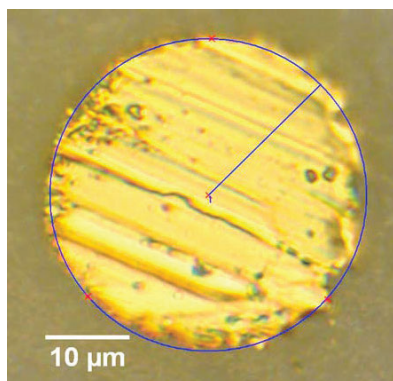
微小電極の基礎

京都大学大学院農学研究科

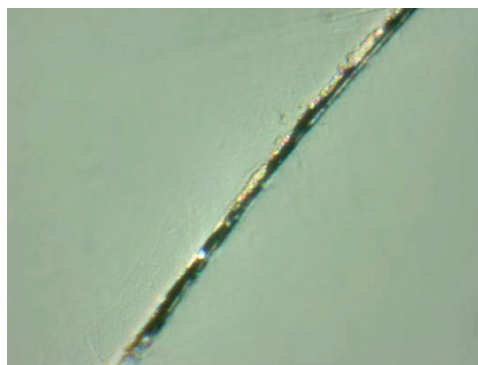
北隅優希

微小電極とは

拡散層の広がりよりも小さい電極
水溶液系ならおおよそ $100\ \mu\text{m}$ より小さければ
微小電極とみなすことができる



微小金ディスク電極



金薄層電極(厚さ100 nm)

微小電極の特徴1

小さい

局所測定・微小空間の測定が可能

物質輸送の定常性

限界電流が定常電流

(時間に依存しない)

電流が小さい

高抵抗の溶液中でも測定できる

電極反応で消費する物質量が小さい

ノイズに弱いので、

ファラデーケージ内での測定を推奨



ファラデーケージ
(接地された導体の箱)

微小電極の特徴2

高い電流密度

充電電流密度と比べファラデー電流密度が高い
バックグラウンドの相対的に小さい測定が可能

まとめると

電解質濃度の低い試料や高粘度の試料の測定
モニタリングやセンシングに適した電極

微小電極の分類

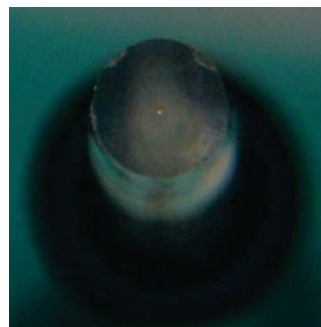
物質輸送の対称性で分類

3次元 微小ディスク電極
微小球電極

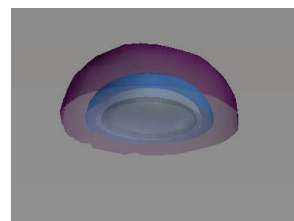
2次元 薄層電極
ファイバー電極

本講習では

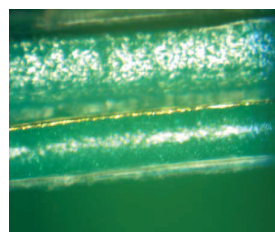
微小ディスク電極
薄層電極上での
可逆反応を取り扱う



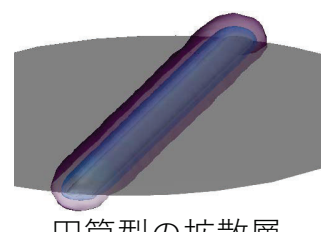
直径100 μm の
微小ディスク電極



半球状の拡散層



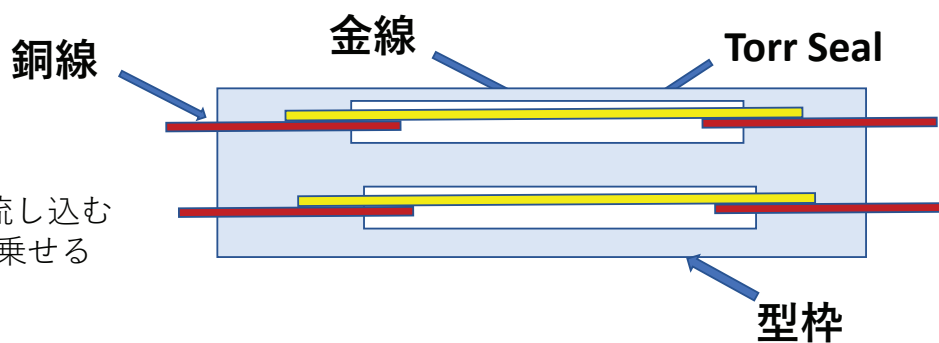
厚さ10 μm の薄層電極



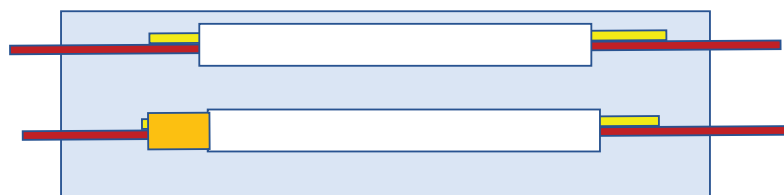
円筒型の拡散層

微小ディスク電極の作成

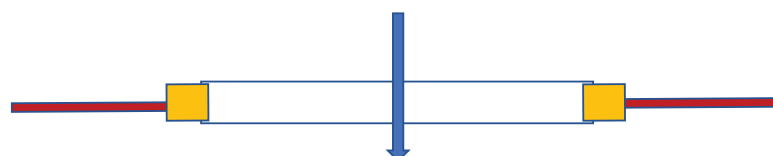
- ① 型枠にTorr Sealを流し込む
- ② 金線→銅線の順に乗せる



- ③ 上からTorr Sealで覆う
- ④ Torr Sealを硬化する
- ⑤ 導電性接着剤で接続

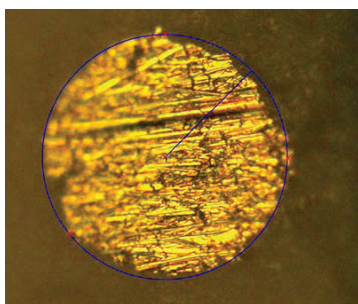


- ⑤ 切断して研磨する

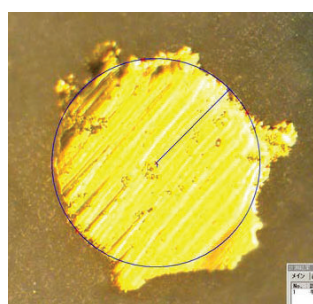


微小ディスク電極の検査

電極形状の確認



金線の断面が出た例

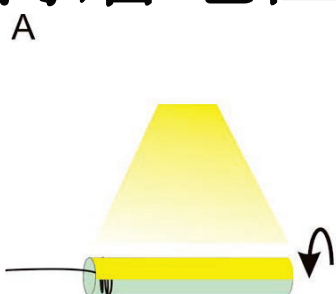


金が延びた例

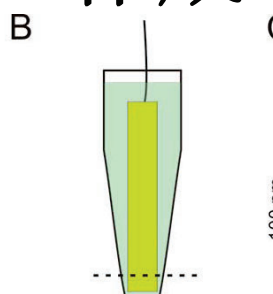
金や銀など柔らかい金属線の断面は研磨により形状が変形しやすい。

研磨後に顕微鏡を用いた形状確認を推奨する。

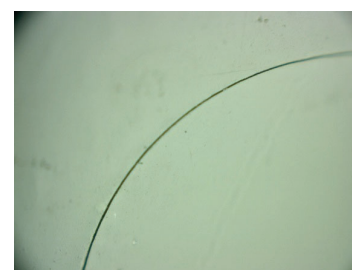
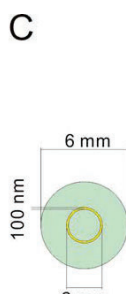
薄層電極の作成



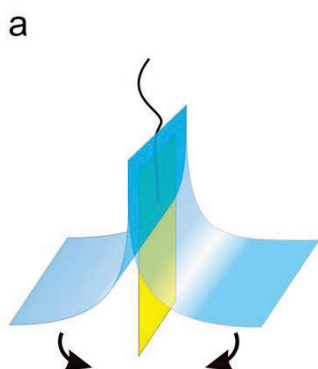
円柱表面に金をスパッタリング



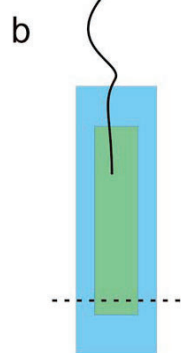
樹脂に埋め込み
切断



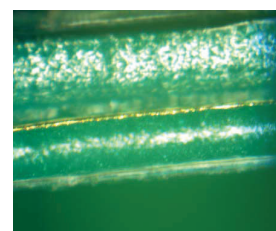
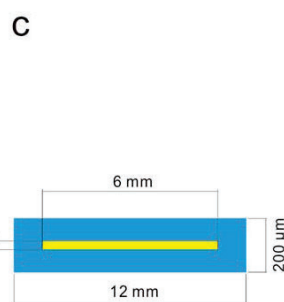
薄層リング電極



金属箔をマスキング
テープで封止



切断

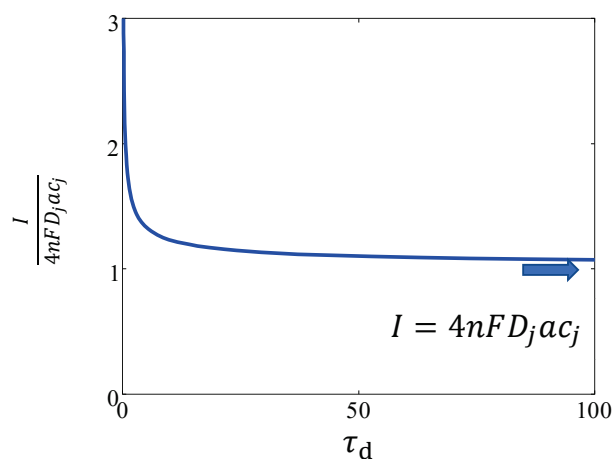


金箔電極

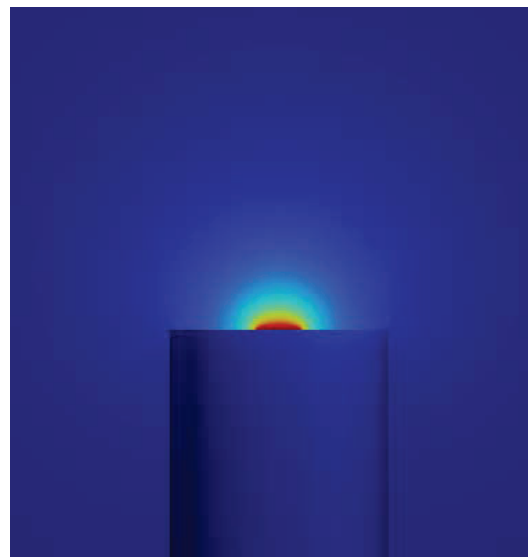
微小ディスク電極の挙動1

$$\frac{I}{4nFD_jac_j} = \left(0.7854 + \frac{0.8862}{\sqrt{\tau_d}} + 0.2146 \exp\left(-\frac{0.7823}{\sqrt{\tau_d}}\right) \right)$$

ここで a は電極半径
 $\tau_d = \frac{4Dt}{a^2}$

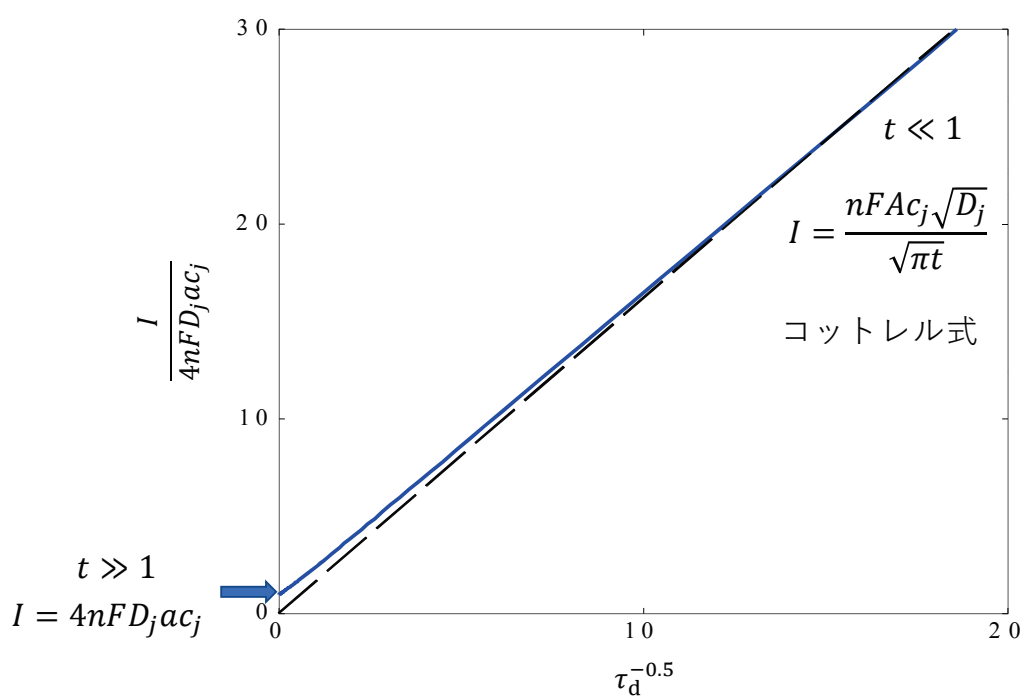


シミュレーションで得られた
微小ディスク電極の電流時間曲線



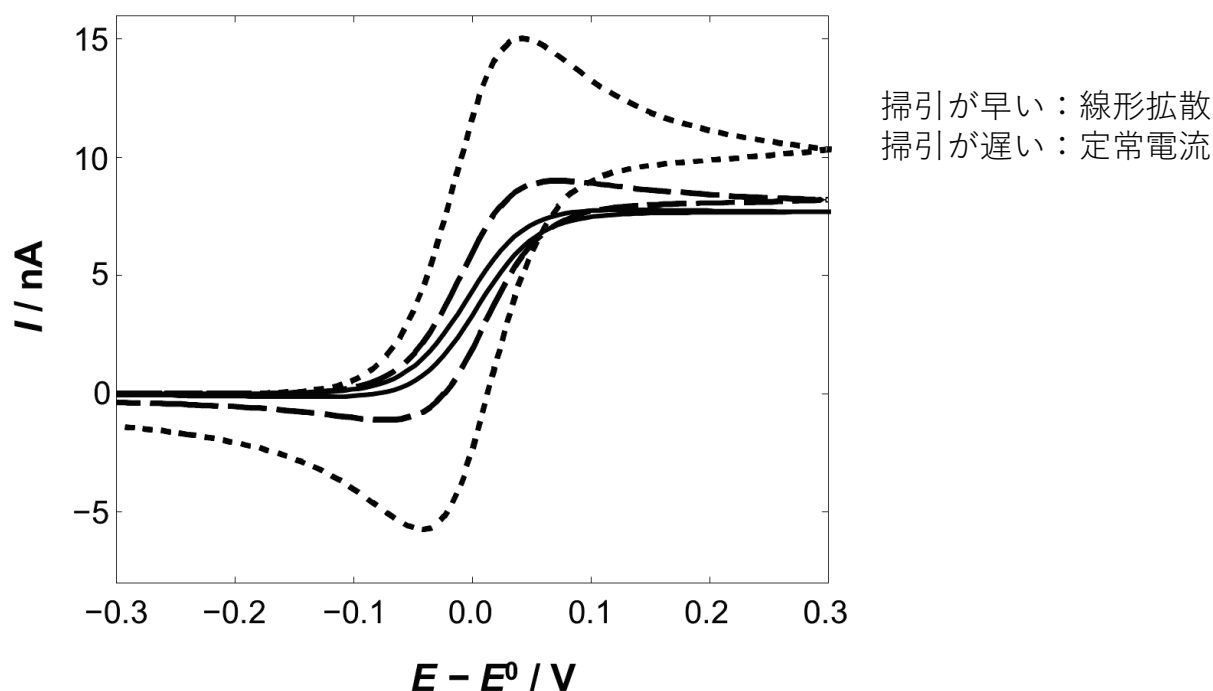
D. Shoup and A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 140, 237 (1982).

微小ディスク電極の挙動2



長時間経過後に定常電流となる

微小ディスク電極の挙動3



直径40 μm の微小ディスク電極にて計算されたボルタモグラムの掃引速度依存性、
基質濃度1 mM、 $D_{\text{O}} = D_{\text{R}} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、掃引速度は(実線) 10, (破線) 100, (点線) 1000 mV s^{-1}

微小ディスク電極の挙動4

拡散電流

$$I = 4nFD_jac_j$$

拡散電流密度

$$\frac{I}{A} = \frac{4nFD_jc_j}{\pi a}$$

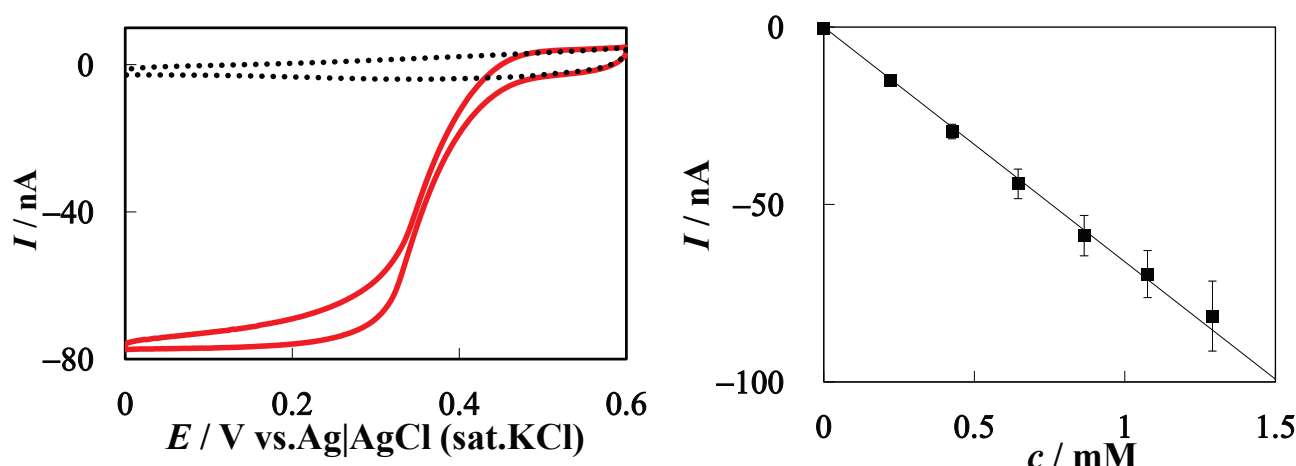
電極半径が小さいほど拡散電流密度が大きい

+

充電電流は面積に比例

バックグラウンド電流の影響が小さい

微小ディスク電極センサーの例



(左)ビリルビンオキシダーゼを修飾した直径40 μmの多孔質金微小電極における酸素還元のボルタモグラム。(右) 0 Vにおける定常電流より作成された酸素濃度の検量線、実線は拡散係数から予測される理論値。

定常電流に基づく基質の濃度決定が容易

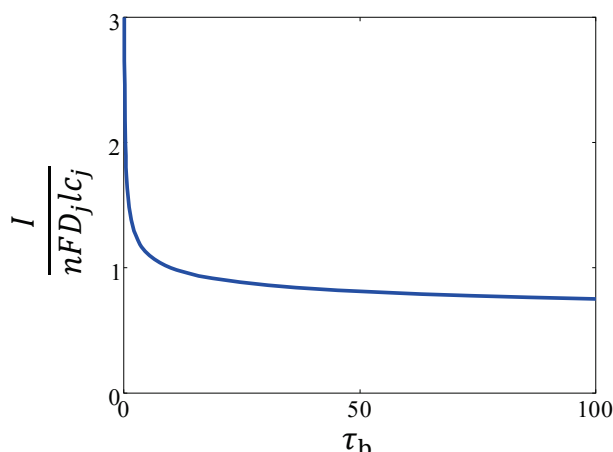
Miyata, M., Kitazumi, Y., Shirai, O., Kataoka, K., and Kano, K., J. Electroanal. Chem., 860, 113895 (2020).

薄層電極の挙動1

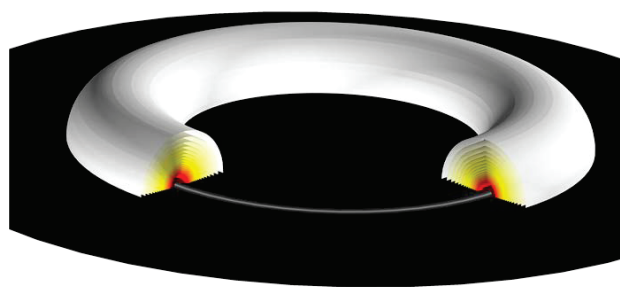
$$\frac{I}{nFD_jlc_j} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi\tau_b}} + 1 \right) \quad \tau_b = \frac{D_j t}{w^2} < \frac{2}{5}$$

$$= \frac{\pi \exp\left(-\frac{2\sqrt{\pi\tau_b}}{5}\right)}{4\sqrt{\pi\tau_b}} + \frac{\pi}{\ln\left[\sqrt{64 \exp(-0.5772156)\tau_b} + \exp\left(\frac{5}{3}\right)\right]}, \quad \tau_b > \frac{2}{5}$$

ここで、
wは電極の幅
lは電極の長さ



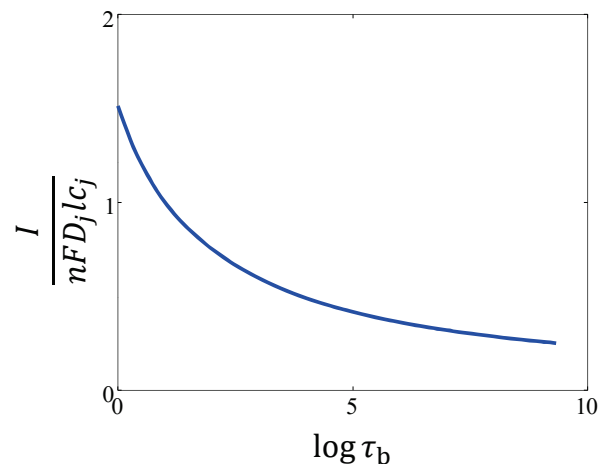
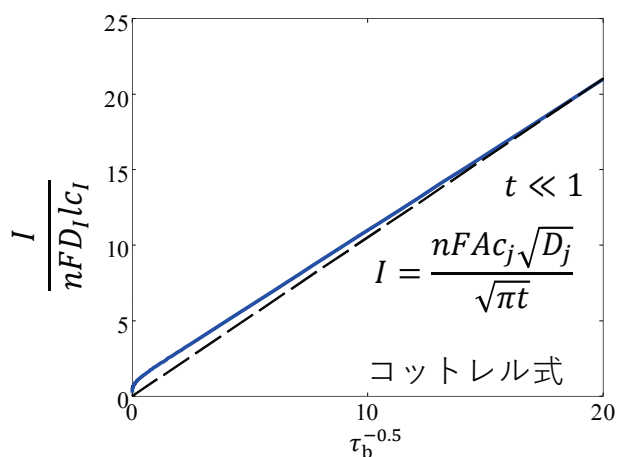
薄層電極の電流時間曲線の理論値



薄層リング電極の拡散層

A. Szabo, D. K. Cope, D. E. Tallman, P. M. Kovach, and R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem., 217, 417 (1987).

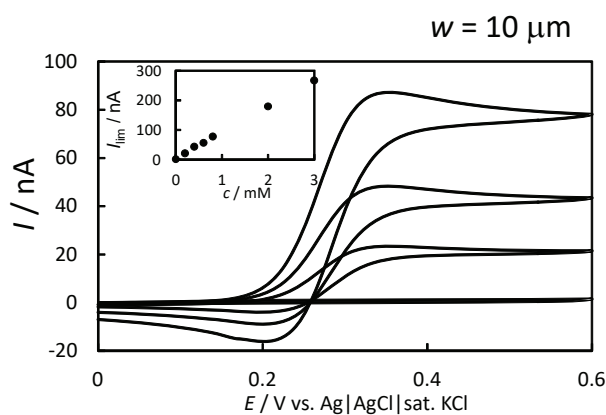
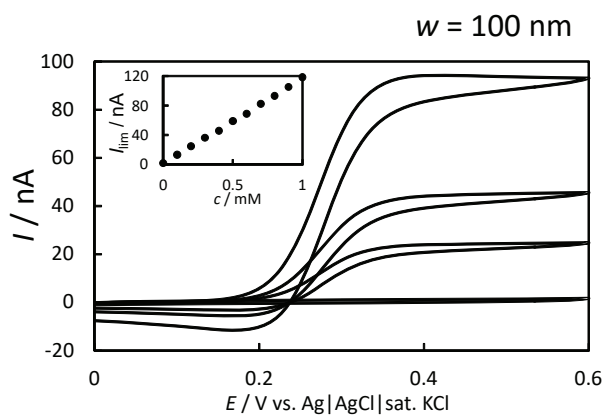
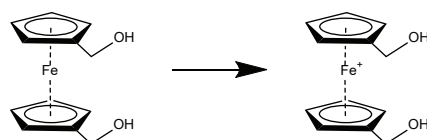
薄層電極の挙動2



理論的な薄層電極の電流時間曲線を基にした解析例

厳密な定常電流は得られず、あくまで疑似定常電流。
電流はバンドの厚みにあまり依存せず、バンドの長さに比例

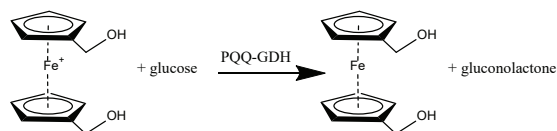
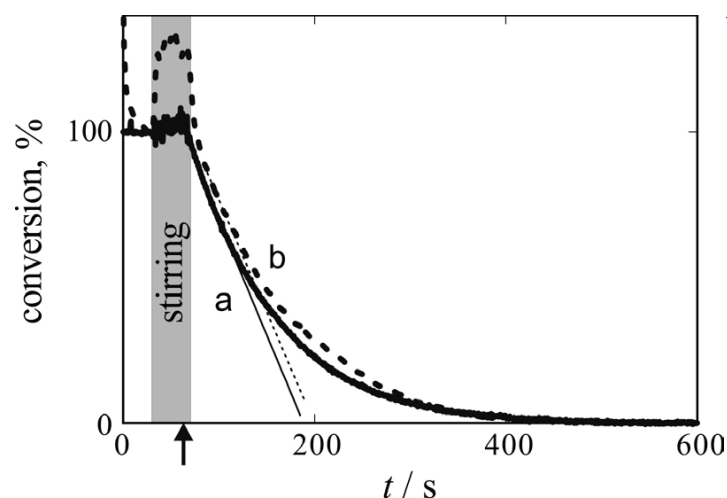
バンド電極の定常性



長さ2 mmのバンド電極で測定された、0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mMのフェロセンジメタノール酸化のボルタモグラム、掃引速度 10 mV s^{-1} 。内挿図は0.6 Vにおける電流値で作成した検量線

バンド電極が薄い場合は事実上定常とみなすことができる
疑似定常電流でも、条件を選べば定量可能

バンド電極によるモニタリング



疑似定常電流にもとづき
酸化還元活物質の濃度変化が
追跡できた。

PQQ依存型グルコース脱水素酵素(PQQ-GDH)による酸化型フェロセンジメタノール還元を追跡。実線は分光化学的、点線は厚さ100 nmの薄層電極によって追跡された転化率。

Y. Kitazumi, K. Hamamoto, T. Noda, O. Shirai, and K. Kano, Anal. Sci., 31, 603 (2015).

まとめ

微小電極のメリット

高い定常電流密度

充電電流の影響の低減

解析に有利なデータ

デメリット

微小な電流

ノイズ対策の必要性

表面処理の困難さ

壊れやすい

