

サイクリックボルタンメトリー

千葉大学 大学院 自然科学研究科
大川 祐輔



CV でわかること

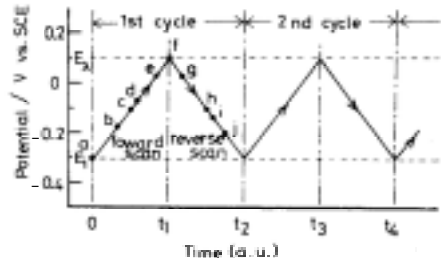
- 対象としている電気化学系の概要
 - 反応物の酸化還元電位 (どの程度の電位でどのような反応がおこるか)
 - 電解生成物の後続反応 (生成物の安定性)
 - ... etc
- 電極反応の速度
- 後続反応の有無や速度に関する情報
- 反応物の拡散定数
- ... etc

この項の目次

1. サイクリックボルタンメトリー (CV) とはどのような測定法か
2. CV でわかること
3. CV の原理
4. 測定結果の解析法
5. CV 測定の実際

CV の原理

- 電位変化を与え、電流の変化を測る
- 三角波掃引がもっともふつうに用いられる
- 重要なパラメータ
 - 開始電位, 折り返し電位, 掃引速度(走査速度)



サイクリックボルタンメトリーとは どのような測定法か?

- Cyclic Voltammetry (CV)
- voltammetry
 - 電位の関数として電流を測定する方法
 - cf.
 - amperometry ... 電流計測
 - potentiometry ... 電位計測
- 電位を循環的に (cyclic) 変化させる
- 静止溶液

電極反応速度論

- 酸化還元系 $R = O + ne^-$
- 電極反応速度の電位依存性
- Butler-Volmer 式
 - アノード反応 (R → O)

$$k_a = k_o \exp\left\{\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right\}$$
 - カソード反応 (O → R)

$$k_c = k_o \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)n F (E - E^0)}{RT}\right\}$$
- k_o 標準電極反応速度
- α 移動係数 (~0.5 程度のことが多い)

電極反応速度定数と電流

• 速度定数 $k_a = k_o \exp\left\{\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right\}$
 - 単位 cm s^{-1}

$k_c = k_o \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right\}$

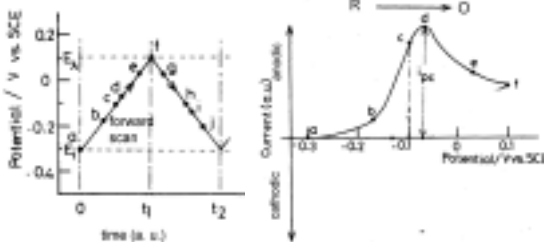
• 電流 $i = nFA(k_a c_R - k_c c_O)$

- A: 電極面積 (ある程度大きな平面)
- F: Faraday 定数 (96500 C/mol)
- c_R, c_O : 電極表面における R, O の濃度

• アノード電流を正, カソード電流を負に取る

電位掃引による電流の変化(2)

- 電位が E^0 に近づくと (b 点) k_a が大きくなる
アノード電流 (R O の反応)
- d 点で電流はピークになる
 - k_a は**大きくなる**のに電流が**減る**



電位, 電流の方向の取り方

• 現在の約束 (今の装置はこれ)

- 電位 右が正, 左が負
 - 右に行くほど**アノード**反応がおこりやすい
- 電流 上が**アノード**電流 (正に取る)

• 昔の習慣 (古い文献などで見られる)

- 電位: 右が負, 左が正
- 電流: 上がカソード方向, 下がアノード方向

電位掃引による電流の変化(3)

• ピークになる理由

- 電極表面で R の濃度が減少してしまう
- 速い電極反応に対して, 溶液バルクからの供給が追いつかない **拡散律速**
- 表面濃度は 0 であり,

• **電極反応速度=拡散による供給速度**

- 定電位電解時の Cottrell 条件と同じ
- 電流の減少のしかたは**時間の関数**であって電位の関数ではない

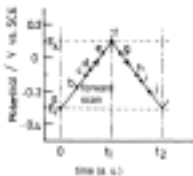
電位掃引による電流の変化(1)

- 溶液中に R のみが存在
- ある程度大きな平板電極
- **溶液は静止状態** (物質移動は**拡散**のみ)
- 掃引開始電位は十分に卑 (マイナス方向, R O の反応がおこらない)
- 掃引は**ゆっくり**と貴方向 (正電位方向) に

• 掃引開始直後 (a 点付近)

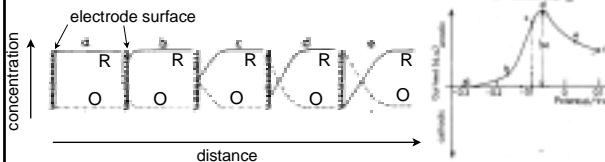
- k_a は十分小さい
- k_c は大きい, c_O が 0

• **電流は流れない**



電位掃引による電流の変化(4)

- 拡散層が**電極面積に比べて薄い** **1次元拡散**
- 濃度プロファイル (d, e では $c_R = 0$)



• 拡散速度 (Fick の法則)

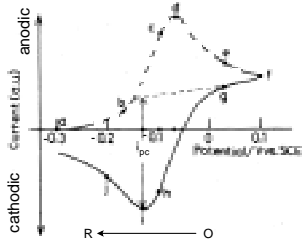
- J: 流束 ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- D: 拡散定数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x}$$

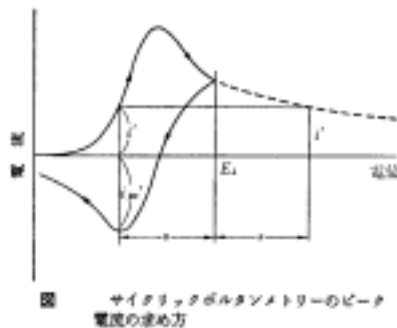
濃度勾配

電位掃引による電流の変化(5)

- f 点からの逆方向掃引時
- 電極近傍には生成物である O が蓄積
- O → R の反応
 - R → O の時と同様
 - 電流の方向が逆
 - 同時に R → O も続く

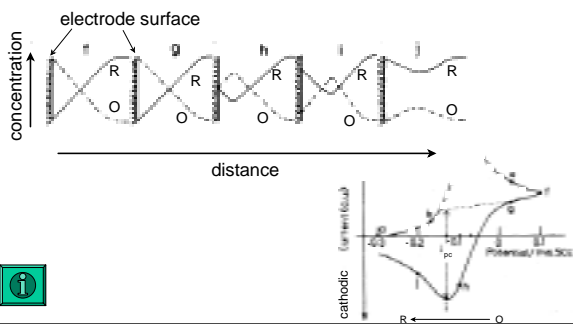


ピーク電流の読み取り方



電位掃引による電流の変化(6)

- 逆方向掃引時の濃度プロファイル変化



ピーク電流 i_p の理論式

- 可逆な電極反応の場合

$$i_p = 0.4463nFc_R D_R^{1/2} (nFv / RT)^{1/2}$$

$$= 2.69 \times 10^5 n^{2/3} c_R D_R^{1/2} v^{1/2} (25^\circ\text{C})$$

- i_p : ピーク電流密度 (A cm^{-2})
- c_R : バルク濃度 (mol cm^{-3})
- D_R : 拡散定数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- v : 掃引速度 (V s^{-1})

- 後続反応がなく, $D_R = D_O$ の場合は $i_{pa} = i_{pc}$

CV チャートから読み取るパラメータ

- 測定結果: **サイクリックボルタモグラム**
cyclic voltammogram
- ピーク電流 i_{pa} および i_{pc}
- ピーク電位 E_{pa} および E_{pc}
- それらの掃引速度依存性

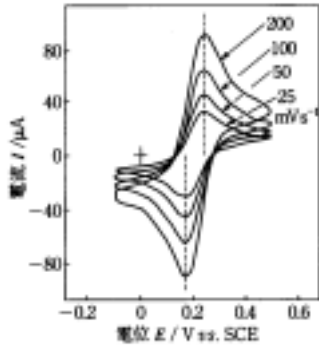
ピーク電位からわかること

- 可逆性の判定
 - $|i_p^a| = |i_p^c|$
 - $\Delta E = E_p^a - E_p^c = 2.218 RT/nF = 57/n \text{ mV} (25^\circ\text{C})$
 - E_p が v に依存しない
- 可逆かつ $D_R = D_O$ の場合

$$E^{\circ'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

CV の掃引速度による変化(可逆系)

- E_p 一定
- $i_p \propto \nu^{1/2}$
- ν 依存性
 - 可逆性
 - 拡散定数



CV 測定の実際: 必要な装置, 器具

- ポテンシオスタット
- ファンクションジェネレータ (関数発生器)
- XY レコーダ
- 電解セル
 - 不活性ガス雰囲気のできるものがよい
- 電極
 - 作用極 不活性な金属 (Pt, Au), カーボン
 - 参照極 銀-塩化銀電極が多い(管理に注意)
 - 対極 白金 (大面積がよい)
- 電解液
 - 支持電解質 電導性の確保
 - 必要に応じて脱酸素 (不活性ガス吹き込みなど)

可逆と準可逆, 非可逆

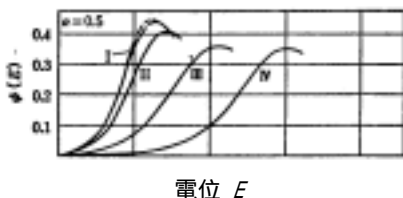
- 電極と溶質との電子交換の速さ
 - Butler-Volmer 式の k_0
- 十分に速い時は「**可逆**」
 - 電位を変化させても, 表面の R, O と電極が平衡状態を保つ
 - Nernst 式が電極表面で成立

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$$

CV 測定の実際: 測定手順

- 溶液を用意
- 電極をセット
- 開始電位, 折り返し電位, 掃引速度を設定
 - 必要であれば繰返し回数も
- 系の挙動が不明な場合
 - 自然電位を見て, その付近 $\pm 0.3V$ 程度を設定する
 - または溶媒のみの電位窓の端から走査して様子を見る
 - 掃引速度は数 10mV/s 程度で様子を見る
 - 電流レンジは試料濃度と電極面積から予想する
- 溶液の**静止**を確認して測定

可逆でない場合の CV



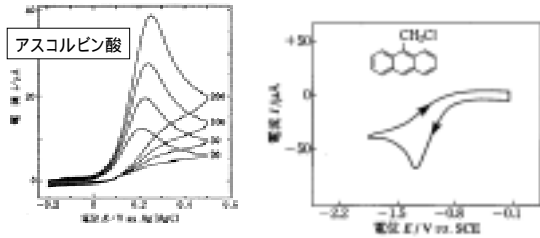
- k_0 が小さいと i_p が減り, E_p がずれる
- 速い遅いは**相対的なもの**
 - 掃引速度が遅ければ可逆に近づく



よくある落とし穴

- 電極は清浄か?
 - 目に見えない汚れ
- 電解液は清浄か?
 - 試薬純度, 水, セルの汚れ
- 電解液が反応物と反応しないか?
- 溶液は静止しているか?
 - 特に低速掃引時
 - 振動, 温度差などによる自然対流
- 測定装置の追従性
 - 特に高速掃引時
 - ノイズフィルター
- 容量電流

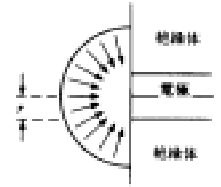
後続反応のある系の CV



- 帰りの掃引でピークが出ない
- 反応生成物が速やかに分解

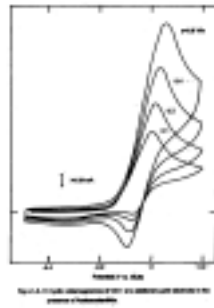
非1次元拡散系 - 超微小電極

- 1次元拡散：電極表面に垂直な方向のみの拡散
- 超微小電極：横方向からも拡散がおこる
 - 球状拡散
 - 電極が小さいか
 - 電解時間が長い場合

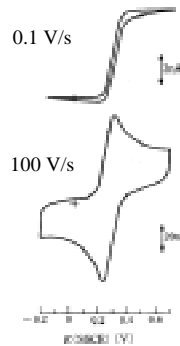


反応速度解析への応用

- R O (電極)
- O + C D (溶液)
- 掃引速度が遅い (= 反応時間が十分にある) と, O が溶液反応で消失する
- 解析はやや面倒
 - シミュレーション

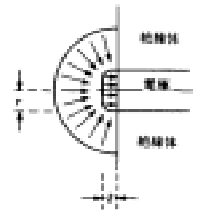


10μmφカーボンファイバー電極の測定例



$$i = 4nFcDa$$

- a: 電極半径
- 掃引速度に依存しない



表面吸着種の CV

$$E_{pa} = E_{pc}$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma}{4RT} \propto v$$

- 電流の積分値が表面濃度Γを与える (不可逆でも)

$$nFA\Gamma = \int idt = \frac{1}{v} \int idE$$

