

電気化学計測の基礎

渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

1. はじめに. ポテンショスタットにつながれている電極は電子の供給源 (ソース; source) であるとともに、流し (シンク; sink) でもある。これは酸化還元を受ける電極活物質との相対的關係で変わる。供給源の場合、活物質は還元され、流しの場合には酸化される。相対的關係とは活物質の HOMO または LUMO 準位と電極電位との相互關係をさす。電極電位が HOMO 準位に近いときは酸化が、LUMO 準位に近いときは還元が起こる。これらの關係を図 1 に模式的に示す。

電気化学測定を行うときは最低でも 2 つの電極が要る。作用極と対極である。この場合、作用極の電位を正確にコントロール (規制) できない。このため、一定の電位を示す参照極 (基準電極とも照合電極ともいう) を追加し、ポテンショスタット (後に詳述する) を使って参照極に対する作用極の電位を規制する。通常はこのような 3 極式を採用する (図 2)。

媒体 (溶液) の電気伝導度をあげるために支持塩として電解質を溶解させる。十分量の支持塩を含むことにより、電気泳動による物質輸送を抑え、拡散が優勢になるようにする。対流による輸送は測定系を静置させて短時間で測定することにより抑える。しかし場合によっては強制対流 (回転電極や流れ系) を使うことがある。

電気化学は 2 相界面における電荷移動反応をとともなうので電極の表面状態に極めて敏感である。表面の汚れのせいで全く予期しない結果になることが往々にしてある。はじめから汚れていることは論外であるが、溶液からの不純物による吸着や時間経過にともなう表面状態の変動には充分、注意を払う必要がある。

支持塩が十分含まれていると、バルク溶液中では大きな電位降下は起こらず、電位降下は殆ど、電極界面で生ずる。電極表面の過剰電荷とこれを補償するために溶液側にできるイオン濃度勾配から構成される界面二重層容量 (C_{dl}) に受け持たれる。この二重層容量は界面電荷移動反応 (ファラデー反応、 R_{ct}) に並列になる。この並列回路は溶液抵抗 (R_s)

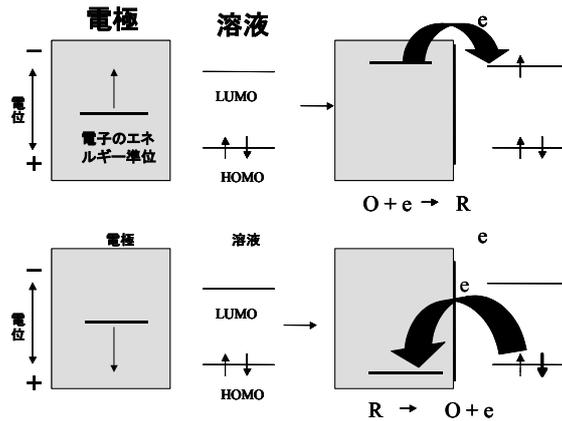


図 1. 酸化還元概念図

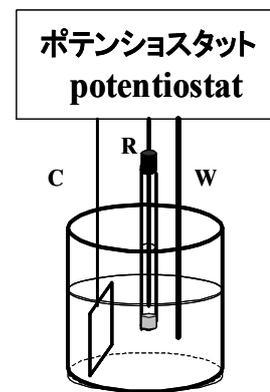


図 2. 3 極式電気化学セル

に直列になる。等価回路で表すと図3のようになる。電極表面電荷は C_{dl} に比例する ($Q=C_{dl}E$)。電極電位を時間に対して掃引する場合 (dE/dt)、 C_{dl} に比例する電流が常に流れる ($i=dQ/dt=C_{dl}dE/dt$)。これが容量電流で、大抵の電気化学計測では邪魔になる。電位掃引速度が大きくなるほど容量電流が大きくなる。

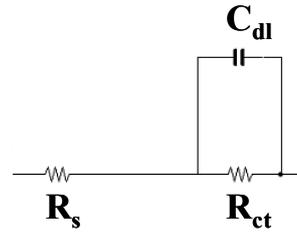


図3. 電気化学系の等価回路

2. ポテンシostat

ポテンシostatは電気化学計測で必須の計測器である。あまり、あたり前過ぎて、意外とその機能の原理的な理解がおろそかにされているような気がする。これを知っているのとそうでないのでは、大きな差がでる。ということで、ポテンシostatの機能と原理について、ここでふれる。

ポテンシostatの基本的な機能はつまるどころ3つあると言える。それは **1) 作用電極の電位を参照電極に対して規制する。2) 作用電極に流れる電流を測る。3) 参照電極には電流は流さない。** この3つです。このことを是非とも覚えていて欲しい。

ポテンシostatを理解する前に、**オペアンプ (演算増幅器)** の話を少しします。オペアンプとは**直流からメガヘルツの高周波まで大きな増幅度をもつ、入力インピーダンスの非常に大きなアンプ**です。オペアンプは図4のように表記される。+と-で記する2つの入力端と1つの出力端があります。図5のように出力端からどちらかの入力端へ、あるインピーダンス (抵抗素子やコンデンサーなど) でつなぐ。これを出力端からへフィードバック (帰還) をかけるといいます。信号源からにつなぐインピーダンス (Z_i) と帰還インピーダンス (Z_f) の組み合わせで種々の演算ができます。

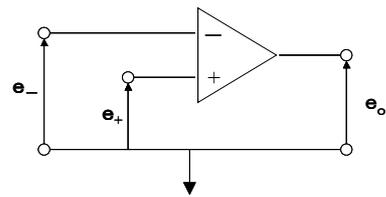


図4. オペアンプの表記

アンプのゲインが大きいことと、入力インピーダンスが大きいこと、出力側からへ帰還をかけた結果、どのようなことが起こるかという、1) マイナスとプラスの電圧差がゼロになります (**ポイント①**)。

両は常に等しい電位を示すのです。これを忘れないでください。また、2) 信号源からにつなぐインピーダンスに流れる電流は、そのまま過不足なく帰還インピーダンスに流れます。これはアンプのインピーダンスが大きいこと、**アンプに電流は出入り**

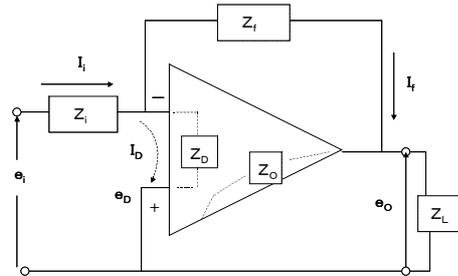


図5. オペアンプの結線

できません。これも重要なポイント②です。

オペアンプの代表的な使い方は図6のインバータです。信号源からマイナス入力端に抵抗をつなぎ、帰還インピーダンスとして抵抗を同じくマイナス入力端につなぎます。マイナス入力端は信号の位相が出力端で反転するもの、プラス入力

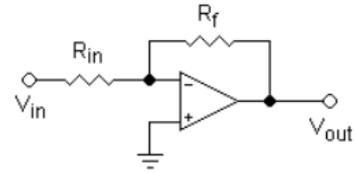


図6. インバータ

端は位相が反転しない入力端です。インバータの入出力関係は $V_{out} = -\frac{R_f}{R_{in}} V_{in}$ で与えられます。マイナス入力端はアース電圧になります。+端子が接地（グラウンド）ですから、先のオペアンプに関する1)により-端子もグラウンドになるわけです。このような場合を**バーチャル（仮想）グラウンド**といいます。

信号源が電流源の場合は入力抵抗を省いて $V_{out} = -R_f i_{in}$ とし、電流量を正確に測定できることとなります。アース電圧に電流を流し込んでも電流が測れるのです。バーチャルグラウンドの旨味です（ポテンシostatの作用極ではこれが利用されている）。

インバータと対をなすのが図7の**ノンインバータ**です。これは信号源の出力インピーダンスが大きなき（電流が取り出しにくいとき、例えばpH測定用のガラス電極の場合）

にインピーダンス変換に重宝に用いられる。入出力関係は $V_{out} = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) \times V_{in}$ です。

R_1 を無限大、 R_2 をゼロにすると図8の、特に**ボルテージホロワ**と呼ばれる、ゲイン1の単純なインピーダンス変換になる ($V_{out}=V_{in}$)。これも、頻繁に使われる回路である。

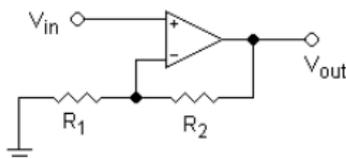


図7. ノンインバータ

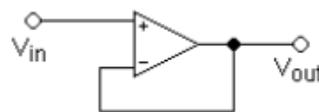
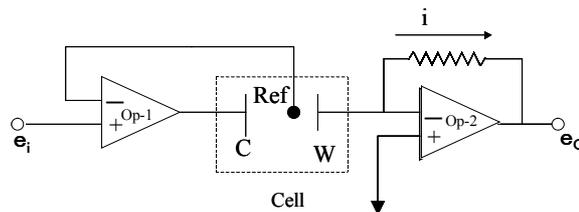


図8. ボルテージホロワ

これでポテンシostatの基本的機能を理解する準備が整いました。図9は電気化学セルとつないだ、2個のオペアンプから構成するポテンシostatです。

図9. ポテンシostatの基本図



先ず機能の 1)。外部からかける電圧 e_i はそのまま参照電極にかかる電圧です（何故なら Op-1 の両入力端の電圧は等しいはずだから）。一方、作用電極の電圧はアース電圧です。すなわち、参照電極に対して作用電極は $-e_i$ の電位にあることになります。これで機能の **1) 作用電極の電位を参照電極に対して規制する。** が成立することが理解されたことでしょうか。機能 2) は Op-2 が、信号源が電流源のときのインバータ回路であることから作用電極に流れる電流測定回路であることがおわかりいただけるでしょう。すなわち、**2) 作用電極に流れる電流を測る、** の機能 2) です。参照電極は Op-1 のマイナス入力端に単独でつながっています。入力端のインピーダンスは極めて大きいため電流は流ることができません。すなわち、**3) 参照電極には電流は流さない。** 以上でポテンシostat 3 つの基本機能がご理解いただけたでしょうか。実際のポテンシostat では周辺に付加的な回路が加わってもう少し複雑ですが、基本はこんなに簡単なのです。

作用電極が 1 個だけのときは、以上のシングルポテンシostat で十分ですが、回転リングディスク電極や液液界面イオン移動ボルタンメトリやデュアルの作用電極をもつ HPLC フローセルなどのように 2 個の作用電極、またはそれに相当するものを独立に電位規制をするときには 2 台のシングルポテンシostat ではできません。図 10 のようなデュアルポテンシostat が必要になります。オペアンプの引き算回路構成が、余分に加わってきますが基本的には同じように理解できます。

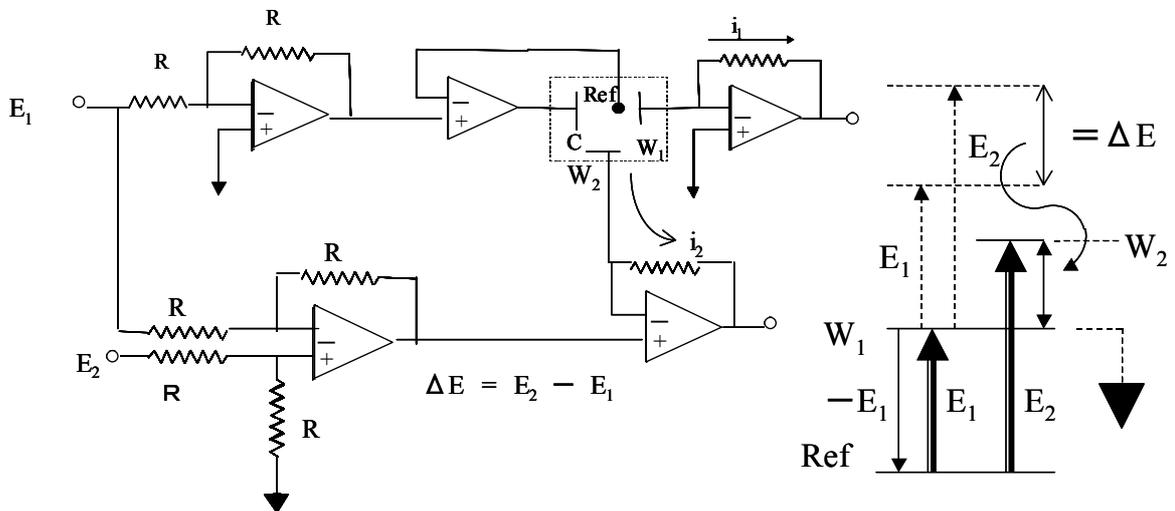


図 10. デュアルポテンシostat の基本構成

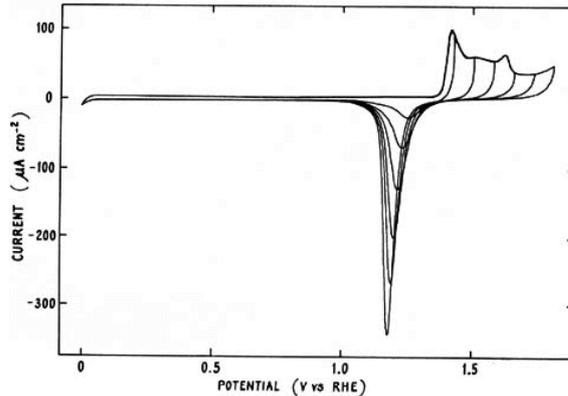
3. 電極について

電極には**分極性電極**と**非分極性電極**がある。分極性電極とは電流を流さずに電位を変えることのできる電極である。作用極または対極として使用するのがこの電極である。非分極性電極は電位を変えようとすると電流が流れてしまう電極で、通常、参照極として使っ

ているものです。

対極として使われる分極性電極は白金、金、カーボン、水銀、が代表的です。白金は物理的、化学的安定性が大きいので最もよく使われている。水溶液系で使うときは還元方向で水素分子の発生があるので注意が必要です。酸化領域では電極表面の酸化とこれに対応する還元電流が流れる。大抵の固体金属電極で同様の表面の酸化還元対が見られる。

図 11. 金電極 / 1M H₂SO₄
40mV / s、酸化方向の
折り返し電位を 6 回変えて、
重ね書きしている。

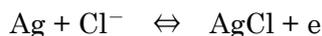


塩化物イオンが高濃度で含まれる系では、酸化電位を深くする場合は塩化白金酸イオンとして溶出する可能性を考えておく必要がある。金は白金とならんでよく使われる。水素分子の発生に対する過電圧は白金より大きいので還元領域での電位窓は広い。塩化物イオンが多量に含まれ酸化電位を深くするときの注意は金電極でもあてはまる。

カーボン電極は種類が多い。最もよく使われるのはグラッシーカーボンです。マイクロにはグラファイトであるが、マクロには名称から想像されるように不定形構造をしている。グラファイトはベンゼンの亀の子が縮合した 2 次元平面が積層したものである。面の方位による異方性（ベーサル面とエッジ面）がある。

参照電極は非分極性である。電位を変えようとするとき電極自身の表面反応が起こって急激に電流が増大する。参照電極は一定電位を保つために電流を流さないように使うのが望ましい。標準は水素電極である。白金表面上で標準状態の水素分子と水素イオンが平衡状態にあるとき ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$) 白金極が示す電位をゼロと約束する。

銀 - 塩化銀電極は次式の反応である。



これは銀線を KCl 水溶液中または塩酸水溶液中で陽分極することにより得られる

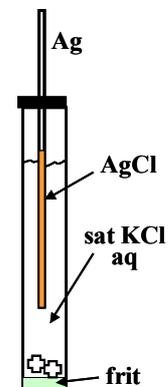


図 12. 銀 - 塩化銀電極

電極電位は塩化物イオンの活量 a_{Cl^-} を用いて次式で与えられる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \dots\dots (1)$$

この式から言えることは内部液中の塩化物イオン濃度が電位に影響するということである。内部液を飽和 KCl 水溶液としたものの電位は水素電極に対して +0.197V である (0.197V vs NHE)。

甘汞電極は Ag を水銀 (Hg) に置き換えたものである。飽和甘汞電極 (SCE) は内部液が飽和 KCl 水溶液で水素電極に対して +0.242V である (0.242V vs NHE)。これらが代表的な参照極で、水溶液系において汎用的に用いられている。

非水溶液系では硝酸銀や過塩素酸銀 (これらは銀イオンを与える) を非水溶媒に、支持電解質と一緒に溶かした中に銀線を入れたものが用いられる (銀イオン電極)。

試料液との電氣的導通をとるために参照極は内部液が少しずつ浸出するようになっている。試料液で薄まることもある。出入りするわけである。これを嫌う場合は塩橋を使う。塩橋内部液は試料液と共通イオンを使うのが望ましい。塩橋には寒天橋と溶液による遣り方がある。作用極との距離を短く保つために、作用極側はルギン管型にするのが望ましい。

ルギン管の先端を作用極の近傍に設置する。参照極には電流を流さないでルギン管先端と参照極の間の電位降下は無視できる。従って、参照極は作用極近傍に置かれたことと等価になる。

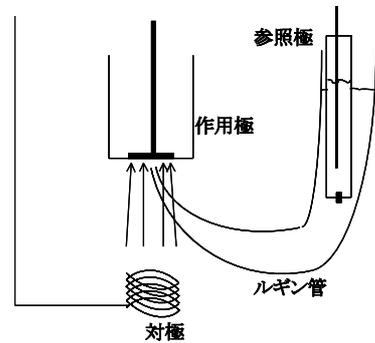


図 13. ルギン管による作用極電位の検知

4. 未補償溶液抵抗補正 (iR 補償)

ポテンシostatは自動制御系である。しかし、察知できない部分までコントロールできない。それが所謂、未補償溶液抵抗と称するものである。作用極と対極の間に電流が流れ、溶液抵抗による電位降下分のうち対極と参照極の間の抵抗による部分はポテンシ

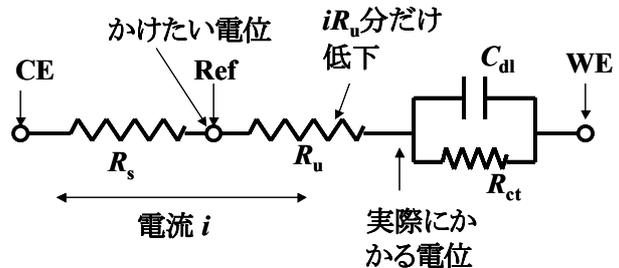


図 14. 未補償溶液抵抗発生模式図

ostatで制御はできるが、参照極と作用極の間の抵抗分は制御できない。ポテンシ

スタットは参照極と作用極の間の溶液抵抗による電位降下分込みで電位を制御しているので、この低下分だけ常に意図する値より低めになる。その結果、どのようなことが起こるかを、CV（サイクリックボルタンメトリー）シミュレーションで見てみよう。可逆な単純な1電子還元反応で未補償溶液抵抗を0Ωから100、200、500Ωと変化させた時のCV

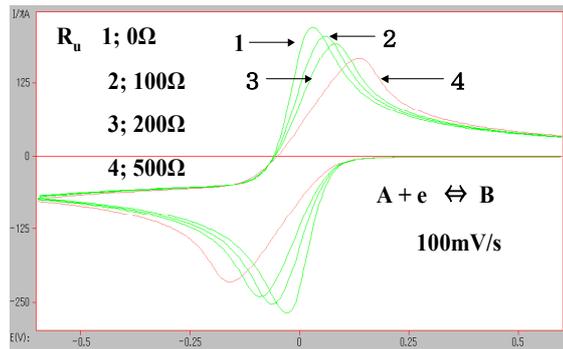


図 15. 溶液抵抗の影響

変化を図に重ね書きした。溶液抵抗の増加につれて、酸化還元ピーク電位の差が大きくなるが見て取れる。抵抗による電圧降下分を補うために、余分の電位をかけないとピーク電流がえられる電位に至らないことを示している。

このようにポテンシオスタットでは、作用極と参照極の間の溶液抵抗成分に起因する電位降下分だけ差し引いた形で電位コントロールをしていることになる。そのため、ポジティブフィードバックと呼んでいる便宜的な遣り方で、その分を追加、補償する。

参照極と作用極の間の溶液抵抗を何らかの方法で測定して、設定電位に加える方式がとられている。溶液抵抗の測定方法の最善はインピーダンス測定による直接的な方法だが、やや煩雑になるので、簡便な方法がとられている。

図 14 の等価回路において、ファラデー反応が起こらない電位に設定しておく。そのような電位では R_{et} は無限大と考えてよい。未補償溶液抵抗と二重層容量 C_{dl} の直列回路と看做される。50mV 程度のステップ電圧 (ΔE) を印加すると流れる電流は次式で与えられる。

$$i(t) = \left(\frac{\Delta E}{R_u} \right) \exp\left(- \frac{t}{R_u C_{dl}} \right) \dots\dots (2)$$

$t = 0$ における電流値 $i(0)$ がわかれば、 R_u が求まる。（ $t = 0$ では指数項は1であり、指数項にかかる係数から、既知の ΔE を使って計算できる）

R_u がわかれば、測定時の電流値との積をとって、そのうちの何%かを設定電圧に加えてやるようにフィードバックしてやればよい。これが iR 補償のポジティブフィードバックの内容である。ポテンシオスタットにはこのソフトが組み込まれており、メニューで iR 補償を選んで、画面上で抵抗測定と%を設定してやればそれで OK である。これはポジティブフィ

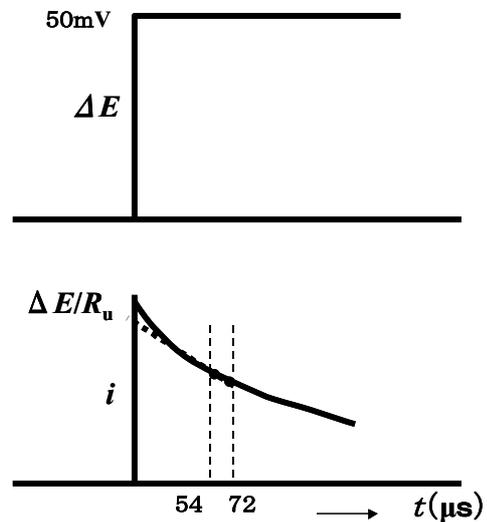


図 16. R_u を求める方法

ードバックとあるように、本来の意味での自動制御ではないので、遣りすぎると系が不安定になり発振状態に陥ることがある。従って、100%以下に設定するのが賢明である。

右図（図 16）は iR 補償の原理を示すものである。右下の可変抵抗 R_{pf} を使って、作用極に流れる電流に比例する電圧を設定電圧 E_{set} に加算する。加算する電圧は $f i R_u$ である。 R_u は測定によって求めた未補償溶液抵抗値、

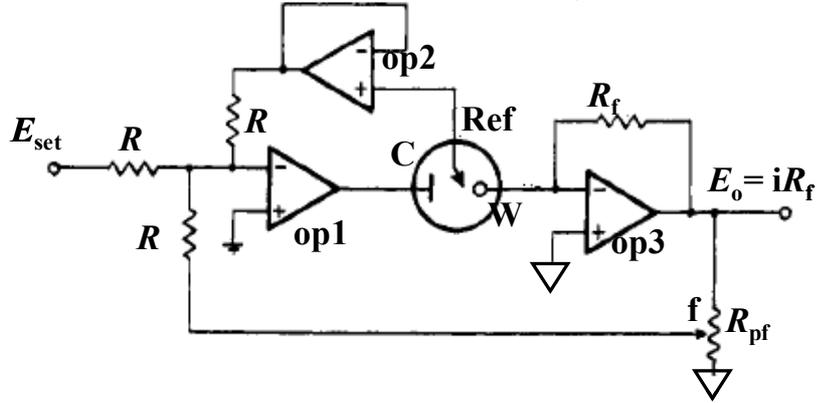


図 16. iR 補償の原理図

f は補償する割合である。op1 は加算器の構成になっている。作用極に流れる電流に比例する電圧（先に求めた R_u との積）が、入力設定電圧 (E_{set}) に上乗せする形になっている。ポテンショメータ R_{pf} や帰還割合 f の設定は PC ソフト上、ユーザーが行う。通常のポテンシostat ではこのような iR 補償法がとられている。

5. 液液ジャンクション電位

電気化学測定では液液界面がしばしば現われる。液液界面イオン移動ボルタンメトリーという、そのものずばりの研究領域もある。代表的なのは測定溶液と参照電極の間である。これに塩橋やルギン管が加わってくる。これらの境界では境界電位（ジャンクションポテンシャル；以下 JP と略す）が発生する。参照電極の電位が文献通りにならないとか、電位シフトがあるとか、しばしば尋ねられる質問の何割かは、これが原因になることが多い。JP がどうして起こるかを一言で説明すると、関与するイオンの移動速度の相違と濃度の差に起因すると言ってよい。

1 M の KCl 水溶液と 1 M の HCl 水溶液が接しているとします。 K^+ と H^+ は、それぞれ濃度の低い相手側に向かって移動します。 H^+ の移動度（導電率）は K^+ のそれよりはるかに大きいので、最初は、 H^+ が多く、遠くまで侵入しますが、いつまでも続きません。 H^+ が + 電位の構築の結果、減速されるのです。対向するイオン移動がバランスするようになり、一定の電位に落ち着くのです。対向するものが同じ場合は、拡散電位が同様に生じます（濃淡電池の場合）。このように境界の両側の濃度が異なったり、複数のイオンの導電率が異なるとき JP を生じる。

H^+	349.82	OH^-	198
K^+	73.52	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	NO_3^-	71.44
Li^+	38.69	ClO_4^-	68
NH_4^+	73.4		

表 1. 水溶液中のイオンの導電率

簡単な系について JP を計算してみよう。濃度の異なる KCl 水溶液で考える (図 17)。

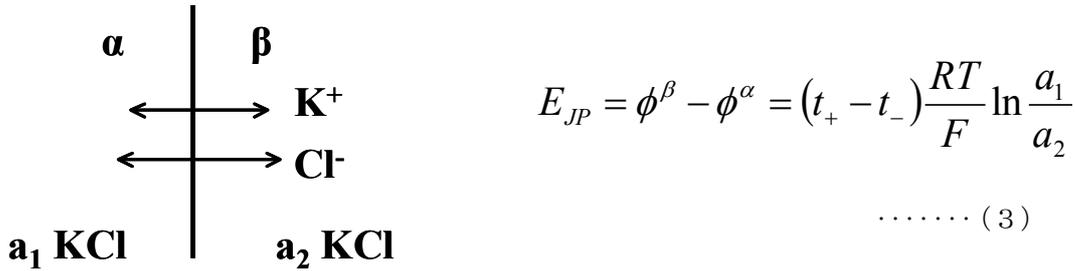


図 17. 濃度の異なる KCl 水溶液界面

JP は式 1 で与えられる。輸率 t_{\pm} は表 1 から計算できる。KCl では $t_{+}=0.49$ 、 $t_{-}=0.51$ である。25°C では $2.3RT/F=59.1\text{mV}$ 、 a_1 、 a_2 は活量だが簡単にするため濃度を使うと、1M、3M では 0.6mV、10 倍濃度が異なると 1.2mV 程度になる。KCl では各イオンの輸率の差が小さく、JP は小さい。NaCl では輸率の差が大きいため、これらの値はそれぞれ 5.8 mV、12.2mV になる。多くのイオンが関与してくる場合は、それらの濃度と導電率を考慮して、少々面倒であるが、相加的に計算すればよい。当然、濃度の大きいものの寄与が大きくなる。溶存するイオンの移動度と濃度に依存するということが基本である。

6. 非水溶液系における計測

非水溶液系の測定では、測定対象によって溶媒を選ばなければならないということがよくある。通常はアセトニトリルやジクロロメタンがよく使われる溶媒であるが、この他の溶媒でなければどうしてもいけないということもある。支持塩を何にするか、参照電極をどうするかなど、水系とは異なる問題が生じる。

測定対象や酸化、還元生成物の溶解度や反応性、系の電動度などが、考慮の要点になる。対象が元々イオンである場合は、はじめから電荷を有している。中性分子種が対象である場合でも酸化なり還元によって電荷を帯びた分子種が生成する。電荷を帯びた分子種の溶液中のイオン間相互作用に大きな影響を持つのが溶媒の誘電率である。溶媒は支持電解質の解離や会合に大いに影響を及ぼす。即ち、系の電導性 (逆には溶液抵抗) に大いに関係がある。誘電率 ϵ の溶媒中の 2 つの電荷 q_1 、 q_2 間に働く力は次式で与えられる。

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 r は 2 つの電荷間の距離である。 ϵ_0 は真空の誘電率である。異なる符号の電荷間には引力が、同じ符号の電荷間には斥力が働く。誘電率の大きな溶媒中では引力が小さくなるので支持塩の解離は促進され、異なるイオン間の会合は抑制される。支持塩の解離が促進されるほど、イオン対の形成 (イオン会合) が抑制されるほど、溶液の電動度は大きくなる。支持塩のイオン側からみると、そのサイズが大きく、イオン全体に電荷が分散したイオンほど 2 式の引力は小さくなり解離は進み易い。この様な事もあって、テトラブチルアンモニウム (Bu_4N) の ClO_4 塩や BF_4 塩や PF_6 塩などが非水溶液系の支持塩としてよ

く用いられる。アセトニトリルなどの誘電率の大きな (35.9) 通常の溶媒ではあまり問題にならないが、THFのように誘電率の小さな (7.58) 溶媒では、電動度の問題が顕在化する。その1例を紹介しよう。

図 18. 1 mM フェロセンの CV、溶媒は THF 支持塩は 0.1M [Bu₄N][A]、A は上が TFAB⁻、下は PF₆⁻、TFAB=B(C₆F₅)₄、掃引速度 5V/s、電極 1.5mm 径 GC、破線は iR 補償(85%)使用

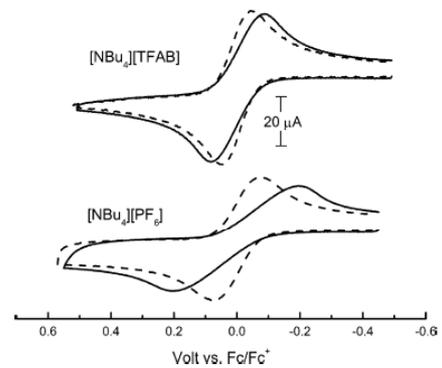


図 18 は 1 mM フェロセンの THF 溶媒中での CV である¹⁾。5 V/s の掃引速度だから、かなりの高速掃引である。下の CV では Bu₄NPF₆ が支持塩として使われた場合である。破線は iR 補償あり、実線は iR 補償なしである。通常の支持塩では THF 溶媒中では十分な電動度が得られないことを示している。これに対して上の CV では支持塩の対アニオンとしてサイズが大きく、電荷がイオン全体に分散した B(C₆F₅)₄⁻ が使われた。このアニオンのお陰で、小さな誘電率の溶媒中でもイオンの解離が進み、会合が抑えられて、充分な電導性が得られていることがわかる。

図 19 はジクロロメタン(誘電率 8.93)溶媒中のトリフェロセン化合物(図の右、2 個のジメチルシリルで連結)の場合である²⁾。ジクロロメタンはアセトニトリルとらんで非水系でよく用いられる。特に、アセトニトリルと比較して、親核性が低いので酸化領域で用いられることが多い。図の CV では支持塩に Bu₄NPF₆ と Bu₄N B(C₆F₅)₄ が使われた。前者では生成したカチオンが PF₆⁻ とイオン対会合や電極への吸着を起こしているが、後者ではそのような問題は起こしておらず、熱力学的に信頼性の高いデータを得る事ができる

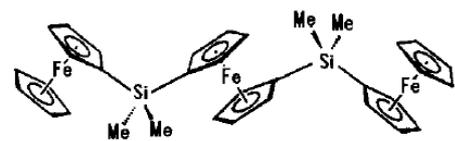
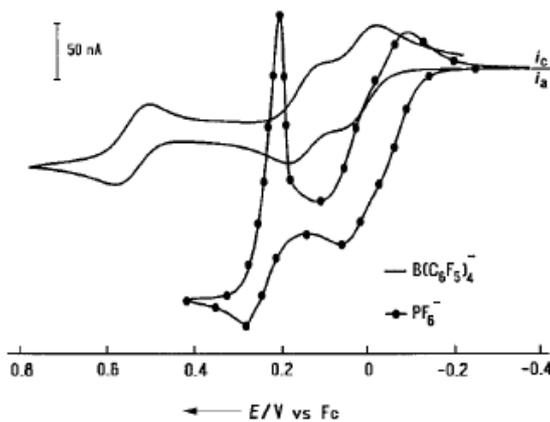


図 19. 1 mM トリフェロセン化合物(上)のジクロロメタン中の CV、支持塩は
 ●— Bu₄NPF₆、
 — Bu₄N B(C₆F₅)₄、
 0.2V/s、0.5mmΦ Pt 電極

文献

- 1) W.E. Geiger et al., Anal. Chem., 76, 6395 (2004)
- 2) W.E. Geiger et al., Angew. Chem. Int. Ed., 38, 248 (2000)