

## 電気化学とは \*このドキュメントは、ピー・イー・エス(株)主催による抄録です。

電気化学は、簡単に言うと分子(または原子)に電子を加える(還元)または取り去る(酸化)ことである。その基礎概念は非常に簡単であるが、実に多くのことに応用できる。以下で簡単に説明し、後の章でより詳しく述べる。理論的には、いかなる原子、分子または原子の集合も、十分なエネルギーが与えられれば、酸化または還元され得る。しかし実験条件により使えるエネルギーの範囲は限られており、使用可能なエネルギー範囲で酸化還元される分子のみを考える。そのような分子は電気化学的に活性であるという。電気化学的に活性な3つの重要な系がある。

### a) 金属 / 金属イオン

これらの酸化還元反応は、経済的観点からは最も重要な電気化学的反応であり、腐食、電池、電気メッキ、電解精錬や関連技術の基礎となっている。金属イオンの多くはまた主な汚染物質でもある。

### b) 有機分子

一般的に、孤立電子対や多重結合を持つ有機分子は、電気化学的に活性である。従って薬剤、生化学物質、除草剤、殺虫剤、食品添加物、染料、火薬のように重要な分子類を含む電気化学的に活性な有機化合物は非常に多岐に渡っている。

### c) 遷移金属錯体

遷移金属錯体の最も魅力的な性質の一つに、工業的プロセスと、二酸化炭素や酸素の還元のような基礎的反応の両方で触媒として働く能力をあげられる。さらに、電子移行反応に関与する多くの酵素の活性部位は、種々のアミノ酸に配位した遷移金属から成り立っている。

いくつかの電気化学の応用例を以下で述べ、また図を用いて示す。具体的な例については後の章で述べる。

#### 1) 酸化還元電位

酸化または還元に必要なエネルギーは、調べる系に特有のものであり、酸化還元電位と言う。調べようとする系の酸化還元電位は、以下で述べる方法に適用する前に普通は知っておかなければならない。酸化還元電位が熱力学的観測量であり、酸化還元の反応速度については何の情報も与えないということを認識しておくことは重要である。

#### 2) 分析

酸化または還元は電流(ファラデー電流)を誘起し、電流電位図が実験結果としてよく用いられる。このグラフの形は、対称的か、非対称に尾をひくピーク形状か、またはシグモイド曲線になり、それは用いた電気化学分析法による。しかし、どの場合もファラデー電流は酸化/還元される分子の濃度に比例する。電気化学的分析は合成化学工業プロセスの重要な部分であるだけでなく、環境分析(すなわち汚染物質の検出)法としても用いられている。環境および生物媒体中(例えば血液)両方での痕跡量の金属イオン(例えば鉛やカドミウム)も電気化学的に検出できる。<sup>(1, 2)</sup>

#### 3) 合成 / 触媒

分子中の電子数を変えることは、分子の安定性(つまり反応性)に大きな影響を与える。例えば、結合性電子を取り去るか、または反結合性電子を付け加えることにより、分子を不安定化させることができる。ある場合には、分子を多くの異なる部分に分解させることになる。しかし場合によっては、分子は、安定な電子的配置を持った新しい分子を形成するために再配列する。すなわち、その分子は活性化されたのである。従って電気化学によって、代替の合成経路ができ、また電気化学的活性化によって触媒的性質を誘起することができる。電気化学合成法は、有機分子と遷移金属錯体に広く用いられ<sup>(3)</sup>、いくつかの遷移金属錯体は高い触媒能力をもつことが示されている。<sup>(4)</sup>

#### 4) 反応速度論

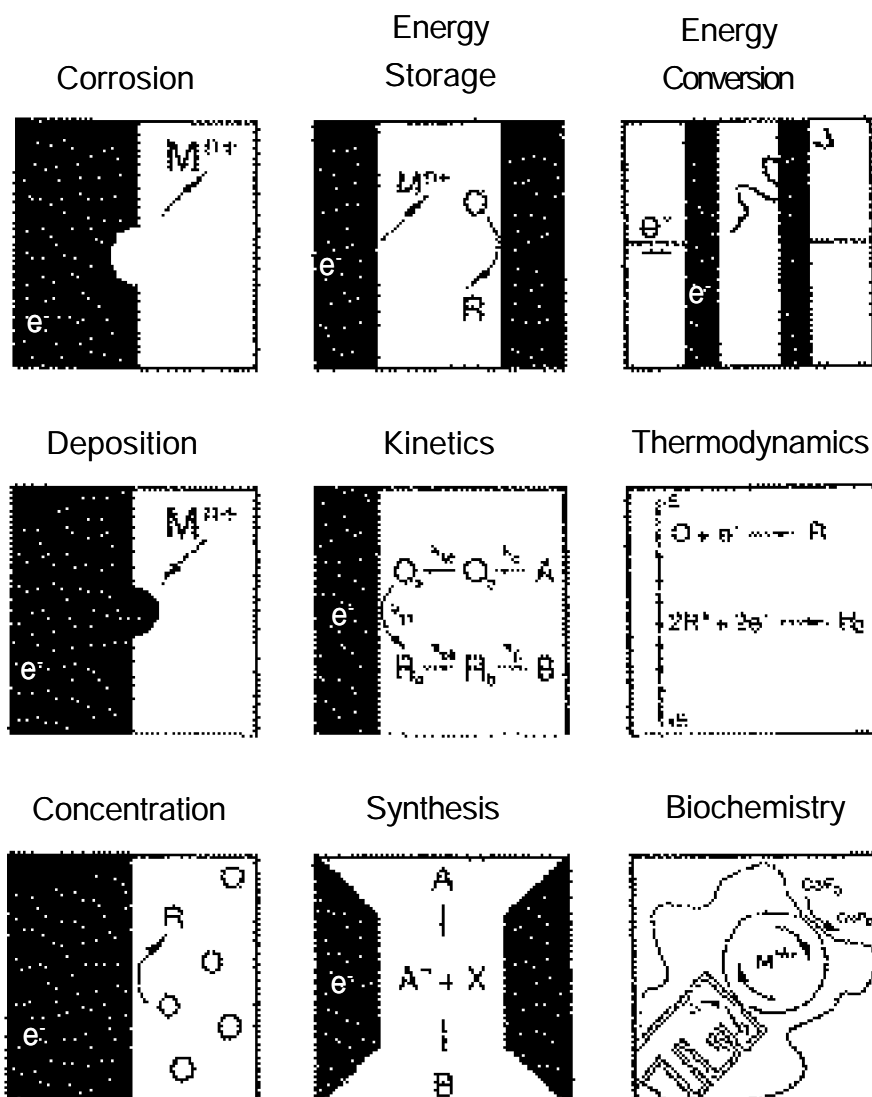
有機分子と有機金属錯体で主たる関心事は、酸化/還元によって増加する反応性であり、電子の移動速度は

しばしば二次的な関心でみられる。しかし金属/金属イオン反応の電子移動速度は、それが腐食速度<sup>(5)</sup>、電池の効率<sup>(6)</sup>、電気メッキ/電解精錬プロセスの効率を決定するので非常に重要である。そのため、多くの時間と金がそれらの応用における電子移動速度を最適化するのに使われる。

参考文献

- 1) S. Chouchoiy and R.C. Briner, *Curr. Sep.* 4 (1982) 20.
- 2) E. Hissong, *ibid.* 11 (1992) 43.
- 3) A.W. Bott, *ibid.* 11 (1992) 47.
- 4) J. Wu and C.P. Kubiak, *ibid.* 6 (1984) 11.
- 5) K. Kuo, *ibid.* 6 (1984) 21.
- 6) K. Kuo, *ibid.* 5 (1983) 45.

## 電気化学の応用範囲



# 1 直流回路

重要な電気化学実験法は2つあり、電位規制法と電流規制法である。電位規制法では、電位が電気化学系に加えられ、電流の応答が電位または時間の関数として表示される。逆に電流規制法では、電流が系に加えられ電位の応答が表示される。本書では電位規制実験のみ考えることにする。

どの電気化学系においても、多くのパラメータがあり、その各々は印加電位に対する電流の応答に影響を与える。これらのパラメータによる影響を理解する方法の一つは、それらを電気回路の簡単な成分（例えば、抵抗やコンデンサ）として扱うことである。そのため電気化学的パラメータを論じる前にこれらの簡単な回路素子の振る舞いを理解しよう。

## 電気抵抗

電荷の移動（すなわち電流）は電位規制法では重要である。電流の大きさ（ $i$ ）を決める重要な要素の一つは、電荷の移動に対する回路内の電気抵抗である。この関係式が、オームの法則で与えられる。

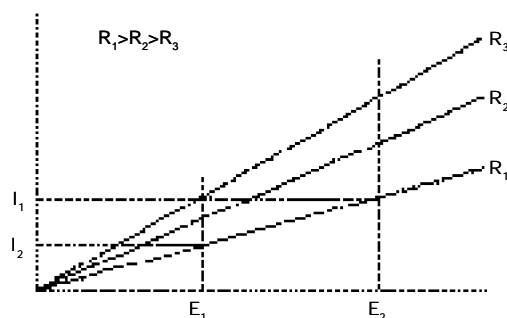
$$i = E/R \text{ または } E = iR$$

$E$  は電気抵抗  $R$  における電圧降下（単位はボルト）であり、 $i$  は電気抵抗を流れる電流である。この関係式は下の表と電流電圧図に表わされている。

注意すべき重要な点が2つある。

- 1) 電気抵抗を固定して、電流を上げるとそれに比例して電圧降下も大きくなる。
- 2) 電流を固定して、電気抵抗を上げるとそれに比例して電圧降下も大きくなる。

$i$	$R$	$E$
$1 \mu\text{A}$	1K	1mV
$10 \mu\text{A}$	1K	10mV
1mA	1K	1V
$1 \mu\text{A}$	100	$100 \mu\text{V}$
$1 \mu\text{A}$	1K	1mV
$1 \mu\text{A}$	1K	1V



## コンデンサ

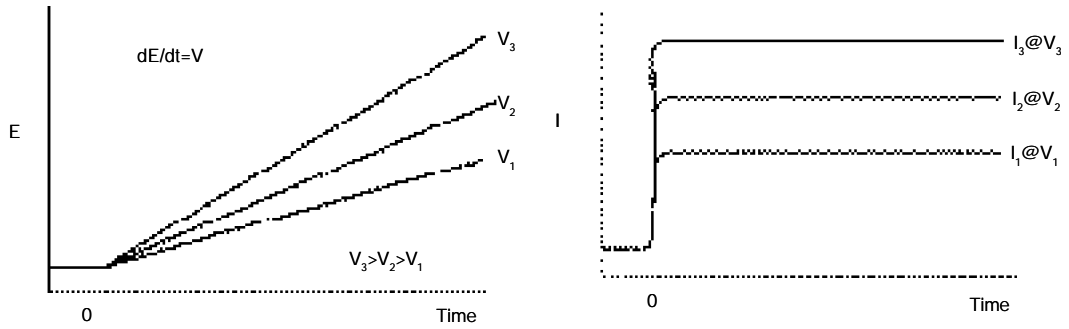
コンデンサとは、電荷を溜めておくものと見なせる。これは、2つの平行板からできており、絶縁体で仕切られている。一方の板が  $+Q$  の電荷を持つと、もう一方の板は  $-Q$  の電荷を持つ。平行板間の電圧差は下式で与えられる。

$$E = Q/C$$

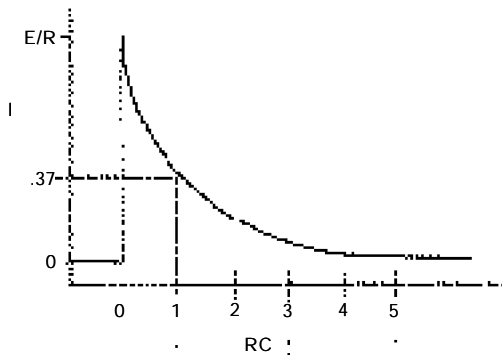
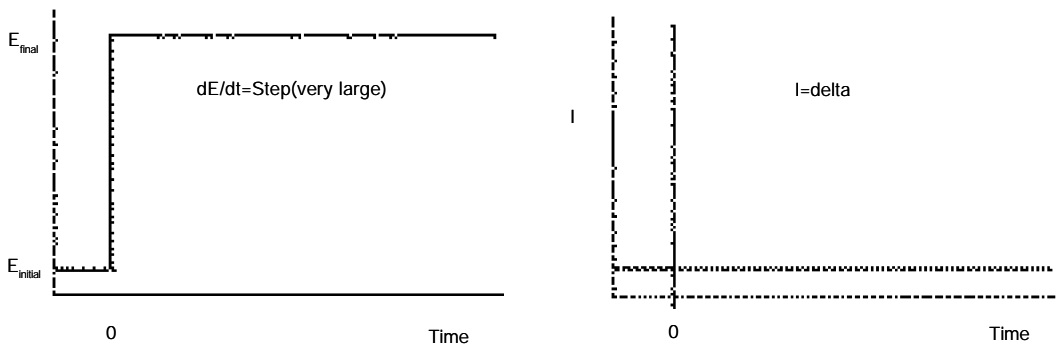
$C$  はコンデンサの容量（単位はファラッド）である。上の式は、コンデンサ間の電圧の変化は電荷  $Q$  の変化を必要とし、電荷の移動すなわち電流を必要とすることを意味する。電圧変化とこの充電電流の関係は、上式を変形し微分することによって得られる。

$$Q = CE \quad dQ/dt = i = C(dE/dt)$$

充電電流はすべての電位規制法で現われる。この電流の大きさは電位が連続または不連続に変化するか、その変化のしかたに依存する。電位が連続的に変化するとき、電位の変化率（掃引速度）は普通一定である。従って微分方程式より、充電電流は一定になる。



もし電圧が、ある電圧からある電圧へ瞬時に変化すると（電圧ステップ）、理想的コンデンサの充電電流はデルタ関数にならなければならない。



しかし実際の回路では、常に抵抗 R があり、これが充電電流に影響を与え、結果的に新しい電圧に達するまでの速度に影響を与える。これを下図に示す。充電電流は、次式にしたがって指数関数的に減衰する。

$$i = E/R e^{-t/RC}$$

RC は系の時定数と呼ばれる。充電電流と印加電圧両方の RC への依存性を、下の表に示す。充電電流は  $t = 5 RC$  後には、ほとんど無視できる。

t(RC)	I(E/R)	E_FINAL
0	1	0
1	.37	.63
3	.05	.95
5	<0.1	<.99

