

[平成10年度個人研究報告]

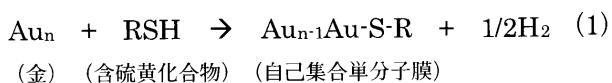
## 電極上に固定された酸化還元活性種が描く電流-電位曲線

大谷正幸

## 1. 緒言

金工芸の世界では、箔押しの工程で金箔と漆の固着をよくするために押し漆と呼ばれる生漆に硫黄(元素記号:S)を添加するが<sup>1</sup>、金(元素記号:Au)および硫黄(S)は、R.G.Pearsonが提唱したH S A B (Hard and Soft Acids and Bases)概念によると<sup>2</sup>、それぞれ軟らかい酸および軟らかい塩基に分類されており、このことからAuとSの間に強固な結合が形成されることが推測されることから理に適った先人の知恵であると言える。

近年、このようなAuなどの金属とSの強固な化学結合形成によって生じる自己集合膜の研究が化学や物理の分野において活発に行われている。Sを有する化学物質(チオールおよびジスルフィド)を含んだ溶液中にAuなどの金属を浸すと、含硫黄化合物が金属表面に自発的に化学吸着し、高密度に分子が規則正しく並んだ自己集合単分子膜が形成されるのである。<sup>3</sup>



電気化学の分野においても、電極表面の改質・機能性の付与といった観点から自己集合単分子膜に関連した研究が精力的に進められている。とりわけ機能性分子の単分子膜を修飾した電極は極微小なエレクトロニクス素子の開発への期待(センサー等への応用)や電子移動理解といった学術的関心から多くの研究者が活発に研究に取り組んでいる。

機能性を付与した電極の電気化学特性を調べるもっともポピュラーな手法はボルタンメトリーと呼ばれ、電極に電位を印加して電流変化が調べられる。

自己集合膜を利用して酸化還元活性種を高密度に固定した電極が示す電気化学応答すなわち電流-電位曲線(ボルタモグラム)の形状は既存のボルタモグラム理論によって予測されるものと比べて、しばしばブロードな波形であったり、希にスパイク電流と呼ばれる鋭利な波形が得られ、合理的な説明が待たれていた。

1992年、ユタ大学のホワイト教授らは溶液/自己集合膜/電極界面における電位分布を考慮したボルタモグラム理論を提出し<sup>4</sup>、既存のボルタモグラム理論の盲点を指摘した。電極表面に固定された酸化還元活性種が電荷を有する場合には、その電荷に由来する電場が酸化還元平衡に影響を与える筈であるが、既存のボルタモグラム理論ではこの点が考慮されていなかったのである。著者らは、White教授らによって提出された理論の補完として、電荷を有する酸化還元活性種と溶液中のイオン種がイオン対を形成することで正味の電荷が打ち消される場合および電極上の酸化還元活性種と溶液中のイオンが三重イオンを形成して電気的な極性の反転が起こる場合の理論を構築し、電流-電位曲線の形状変化を説明している。<sup>5</sup>

しかしながら、これまでに提出された理論は酸化還元活性種と電極間の電子移動が極めて速い系(可逆系)について扱われてきた。酸化還元活性種と電極間の電子移動速度が問題となるような系(準可逆系)についての界面電位分布とイオン対生成を考慮した理論は導出されていない。機能性分子を固定した電極をセンサー等へ応用する場合、応答特性などを比較検討する際には速度論的考察が有用なデータを提供すると考えられ、準可逆系の理論構築が望まれる。そこで、本研究では電極上に固定された酸化還元活性種の準可逆系ボルタモグラム理論を構築し、

その計算機用アルゴリズムを導出した。<sup>6</sup> また、インターネット回線の普及とその理科教育的観点からの有用性を鑑み、導出された理論について、インターネットを経由して汎用ブラウザ上で利用可能なシミュレーションプログラム (JAVA™ applet) を作成・公開した。

## 2. 理論

### 2.1 溶液/電極界面のモデル化と界面電位分布

自己集合単分子膜形成を利用して酸化還元活性種を電極上に固定した場合、酸化還元活性種の電極面からの距離、方向性、ならびに存在密度は均一であり、溶液/電極界面構造としてFig.1のようなモデル化が可能である。二つの誘電層 (それぞれ誘電率  $\epsilon_1, \epsilon_2$  厚み  $d_1, d_2$ ) に覆われた金属電極 (面積  $A$ ) が溶液中に浸されているモデルであり、酸化還元活性種は二つの誘電層の間に位置している。溶液相は濃度  $C$ 、誘電率  $\epsilon_3$  の  $z:z$  型の支持電解質溶液を想定した。

電極上の電荷密度を  $\sigma_M$ 、酸化還元活性種を含む面の電荷密度を  $\sigma_{PET}$  とし、拡散層の電位分布はGouy-Chapmanモデルに従うとした。電極面からの距離を  $x$  として、 $d_1 > x > 0$  および  $d_1 + d_2 > x > d_1$  の領域には正味の電荷はないとすると、電磁気学におけるGaussの法則に従って電極面からの距離  $x$  での電位  $\phi(x)$  は、以下のように表わすことができる。<sup>5</sup>

$$\phi(x) = \frac{(d_1 - x)\sigma_M}{\epsilon_1 \epsilon_0} + \frac{d_2(\sigma_M + \sigma_{PET})}{\epsilon_2 \epsilon_0} + \phi_F \quad \text{at } d_1 \geq x \geq 0 \quad (2)$$

$$\phi(x) = \frac{(d_1 + d_2 - x)(\sigma_M + \sigma_{PET})}{\epsilon_2 \epsilon_0} + \phi_F \quad \text{at } d_1 + d_2 \geq x \geq d_1 \quad (3)$$

$$\tanh\left[\frac{zF\{\phi(x) - \phi_S\}}{4RT}\right] = \tanh\left[\frac{zF\{\phi_F - \phi_S\}}{4RT}\right] \exp[\kappa(d_1 + d_2 - x)] \quad \text{at } x \geq d_1 + d_2 \quad (4)$$

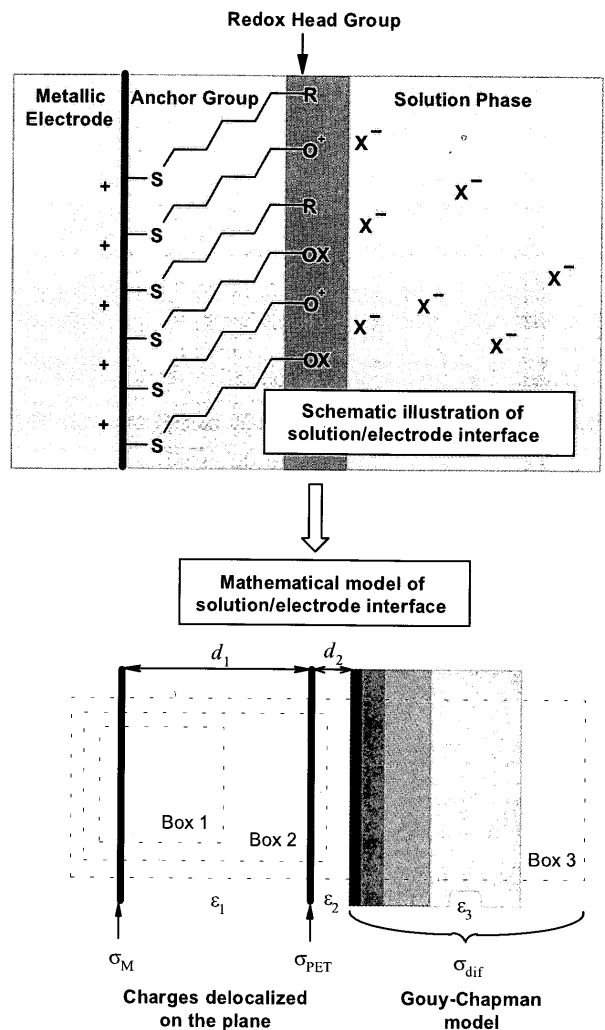


Figure 1 溶液/単分子膜/電極界面の模式図(上)およびその数学モデル(下) 下図の三つのBoxにGaussの法則を適用することで(2)~(4)式が得られる。

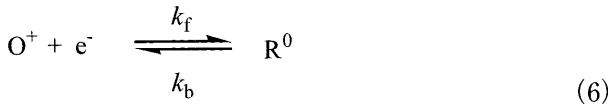
ここで、 $\kappa$  は Debye-Hückel 半径の逆数であり ( $\kappa = zF(2C/\epsilon_3 \epsilon_0 RT)^{1/2}$ )、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ )、 $\phi_F$  は  $x = d_1 + d_2$  の面における電位であり、次のように記される。

$$\phi_F = \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left[ \frac{zF(\sigma_M + \sigma_{PET})}{2RT \epsilon_3 \epsilon_0 \kappa} \right] \quad (5)$$

なお、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数であり、電位  $\phi(x)$  は溶液バルクの電位  $\phi_S$  を基準に選んだ。

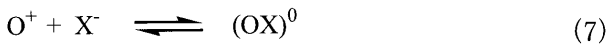
## 2.2 電極反応モデル

電極反応として電極上に固定された酸化還元対(酸化体 $O^+$ /還元体 $R^0$ )の一電子準可逆系を扱う。



ここで、 $k_f$ と $k_b$ はそれぞれ還元過程および酸化過程における反応速度定数であり、電極反応速度論におけるButler-Volmerの定式化に従う。

電極反応の過程で正電荷を帯びた酸化体 $O^+$ が生成したとき、 $O^+$ は負電荷を帯びた溶液中の支持電解質アニオン $X^-$ と平衡定数 $K_{eq}$ のイオン対を生成すると想定した。



溶液中の支持電解質アニオン $X^-$ の電極近傍での濃度は電位分布に依存した濃度分布を生じると考えられ、Frumkin補正した。<sup>7</sup>

このとき、 $k_f$ および $k_b$ は以下のように表わされる。

$$k_f = k^0 e^{-\alpha(F/RT)\eta} \quad (8)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)(F/RT)\eta} \quad (9)$$

ここで、 $k^0$ は標準反応速度定数、 $\alpha$ は電子移動係数、 $\eta$ は過電圧である。過電圧 $\eta$ は電極反応の起動力となる電位差 $\phi_M - \phi_{PET}$ と酸化還元平衡時に期待される

$$\text{式量電位 } E^0 - E_{pzc} - \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + CK_{eq} \exp(F\phi_{PET}/RT) \right\}$$

の差として次のように記述できる。

$$\eta = \phi_M - \phi_{PET} - E^0 + E_{pzc} + \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + CK_{eq} \exp \left( \frac{F\phi_{PET}}{RT} \right) \right\} \quad (10)$$

ここで、 $\phi_M (= \phi(0))$ は金属電極の内部電位、 $\phi_{PET} (= \phi(d_1))$ は酸化還元活性種を含む面の電位、 $E^0$ は酸化還元対 $O^+/R^0$ の標準酸化還元電位、 $E_{pzc}$ は電極基体のゼロ電荷電位である。

## 2.3 アルゴリズム

電極表面に固定された全酸化還元活性種のうち、酸化体のフラクシオンを $f$ とすると、反応速度式と電流 $I(t)$ を結びつける関係は次のように記述される。

$$\frac{df}{dt} = k_b(1-f) - k_f f = \frac{I(t)}{F\Gamma_T} \quad (11)$$

ここで、 $\Gamma_T$ は電極上に固定された全酸化還元活性種濃度である。(11)式を計算機シミュレーションのために離散的記述に変換すると、

$$\frac{f(t+\Delta t) - f(t)}{\Delta t} = k_b \{ 1 - f(t+\Delta t/2) \} - k_f f(t+\Delta t/2) \quad (12)$$

ここで、酸化体のフラクシオン $f$ は電位走査開始からの時間 $t$ の関数として記している。(12)式中の $f(t+\Delta t/2)$ をTaylor展開し、 $f(t+\Delta t)$ について解くと、

$$f(t+\Delta t) = \frac{(2 - k_f \Delta t - k_b \Delta t)f(t) + 2k_b \Delta t}{2 + k_f \Delta t + k_b \Delta t} \quad (13)$$

また、電流 $I(t)$ は次のように表わされる。

$$I(t) = F\Gamma_T \frac{2\{k_b - (k_f + k_b)f(t)\}}{2 + k_f \Delta t + k_b \Delta t} \quad (14)$$

(13),(14)式中の $k_f$ および $k_b$ は(8),(9),(10)式によって与えられるが、(10)式に含まれる $\phi_{PET}$ は外部から制御不可能な電位であり、電荷密度 $\sigma_M$ および $\sigma_{PET}$ によって変化する。したがって、電位走査開始後時間 $t$ における特定の印加電位 $E(t)$ および酸化体のフラクシオン $f(t)$ での電荷密度 $\sigma_M$ および $\sigma_{PET}$ の収束した値をはじめに見積もる必要がある。このために、次の関係が用いられる。

酸化還元活性種を含む面の電荷密度 $\sigma_{PET}$ は次式によって表わすことができる。

$$\sigma_{PET} = F\Gamma_T z_0 f(t) \quad (15)$$

ここで、 $z_0$ は、酸化体( $O^+$ および $(OX)^0$ )の存在比によって平均化されたイオン電荷であり、次式のように記述される。

$$z_0 = \frac{1}{1 + CK_{eq} \exp \left( \frac{F\phi_{PET}}{RT} \right)} \quad (16)$$

(15)式に(1), (4), (16)式を代入すると、

$$\sigma_{PET} - \frac{F\Gamma_T f(t)}{1 + CK_{eq} \exp \left[ \frac{F}{RT} \left( \frac{d_2 \sigma_M + \sigma_{PET}}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} + \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left[ \frac{zF \sigma_M + \sigma_{PET}}{2RT \varepsilon_3 \varepsilon_0 \kappa} \right] \right) \right]} = 0 \quad (17)$$

また、外部から制御可能な印加電位  $E(t)$  は次のような関係を有する。

$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_{ref}) - (\phi_S - \phi_{ref}) = E(t) - E_{pzc} \quad (18)$$

ここで、 $\phi_{ref}$  は基準極の電位である。(18)式に(1), (4)式を代入すると、

$$\frac{d_1 \sigma_M}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} + \frac{d_2 (\sigma_M + \sigma_{PET})}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} + \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left[ \frac{zF (\sigma_M + \sigma_{PET})}{2RT \varepsilon_3 \varepsilon_0 \kappa} \right] - E(t) + E_{pzc} = 0 \quad (19)$$

(17)式の左辺を $\sigma_M$ および $\sigma_{PET}$ の関数 $F_1$ 、(19)式の左辺を $\sigma_M$ および $\sigma_{PET}$ の関数 $F_2$ とすると、次の行列式を数値計算することによって(Newton-Raphson法)、電位走査開始後時間  $t$  における電荷密度 $\sigma_M$ および $\sigma_{PET}$ を見積もることができる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_M^{(j+1)} \\ \sigma_{PET}^{(j+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_M^{(j)} \\ \sigma_{PET}^{(j)} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \sigma_M} & \frac{\partial F_1}{\partial \sigma_{PET}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \sigma_M} & \frac{\partial F_2}{\partial \sigma_{PET}} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} \quad (20)$$

酸化還元に伴う電流  $I(t)$  (ファラデー電流) だけでなく、電極面の電荷量変化に伴う充放電電流  $I_c(t)$  も見積もることが可能である。 $I_c(t)$  は次のように記される。

$$I_c(t) = A \left( \frac{d\sigma_M}{dt} \right) \quad (21)$$

(21)式は次式のように離散的に記述でき、(20)式の計算で得られた $\sigma_M$ を用いることで、充電電流  $I_c(t)$  が得られる。

$$I_c(t) = A \left( \frac{\sigma_M(t) - \sigma_M(t - \Delta t)}{\Delta t} \right) \quad (22)$$

Fig.2は実際の計算におけるフローチャートを示している。特定の印加電位  $E(t)$  および酸化体のフラ

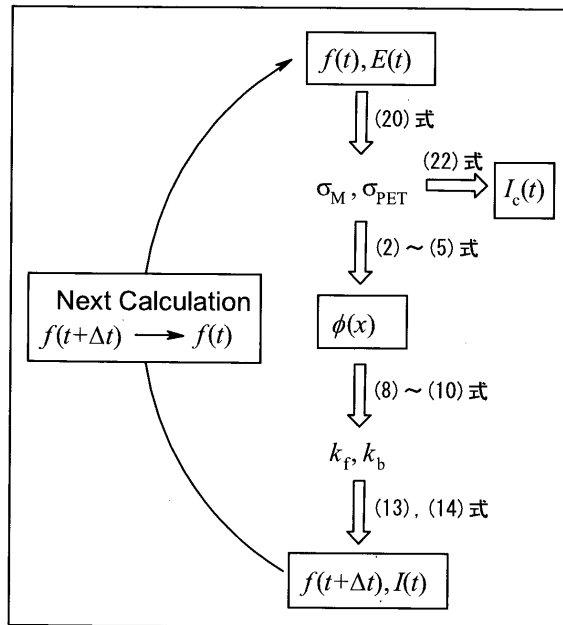


Figure 2 一連の数値計算のためのフローチャート

求められる変数と各ステップで用いられる方程式が付記されている。

クシオン  $f(t)$  における  $\sigma_M$  および  $\sigma_{PET}$  が得られたならば、(22)式を用いて充放電電流  $I_c(t)$  および(1)~(4)式を用いて電極面から任意の距離  $x$  における電位  $\phi(x)$  を見積もることができ、 $\phi(x)$  が求めれば、(8)~(10)式によって反応速度定数  $k_f$  および  $k_b$  が求められる。次いで、(13)式および(14)式を用いることで、時間  $\Delta t$  後の酸化体のフラクシオン  $f(t+\Delta t)$  と電流値  $I(t)$  が得られる。この繰り返し計算によって、電極表面に固定された準可逆系電極反応のシミュレーションは可能となる。なお、開始電位  $E(0)$  は、初期値  $f(0)=0$  または  $1$  を満足するように選ばねばならない。

### 3. 計算結果

Fig.3は計算結果の一例を示している。Finkleaによる総説に示されているように、実測のボルタモグラムの形状は既存理論では予測できないほど形状変化に富んでいるが<sup>8</sup>、界面電位分布とFrumkin補正されたイオン対生成を考慮することで、既存のボルタモ

グラム理論では再現不可能なボルタモグラムの形状変化が再現された。したがって、ボルタモグラムの形状変化は溶液/電極界面における電位分布の影響として説明され、その要因は以下のように要約される。

(i) 外部から制御可能な電位差 ( $E(t) - E_{pzc} = \phi_M - \phi_S$ ) と実際に電極反応の起動力となる電位差 ( $\phi_M - \phi_{PET}$ ) は界面電位分布のために異なる。

(ii) 溶液中の電解質イオンの濃度についてFrumkin補正を考慮する場合、酸化還元対の式量電位は酸化還元活性種を含む面の電位に依存する関数として定義され、期待される式量電位自体が電位分布に依存する。

$$\text{式量電位} = E^0 - E_{pzc} - \frac{RT}{F} \ln \{1 + CK_{eq} \exp(F\phi_{PET} / RT)\}$$

(iii) 外部から一定速度で印加電位 ( $E(t)$ ) を変化させたつもりでも ( $dE(t)/dt = \text{const.}$ )、電極反応の起動力となる電位差 ( $\phi_M - \phi_{PET}$ ) は必ずしも一定速度では変化しない ( $d(\phi_M - \phi_{PET})/dt \neq \text{const.}$ )。

電極上に固定された酸化還元活性種の酸化還元反応に伴う電荷の発生または消失によって、とりわけ酸化還元活性種を含む面の電位が激的に変化し、結果的に溶液/電極界面に渡る電位分布の変化を引き起こすと考えられ、これらのことを考慮することで電位分布を考慮していない既存のボルタモグラム理論に比べてより実測に近い歪なボルタモグラムを再現することが可能になったと考えられる。

本研究で導出された理論は、大きな $k$ 値を用いることで可逆系に、 $K_{eq}=0$ と置くことでイオン対生成しない場合にも適用可能である。残念ながら、多くのパラメータの組み合わせが考えられるために、ボルタモグラムの形状変化についての一般的傾向を導くには至っていない。しかしながら、導出された理論は物理・化学的意味を持ったパラメータから成り立っているため、実験結果との比較が可能であり、電

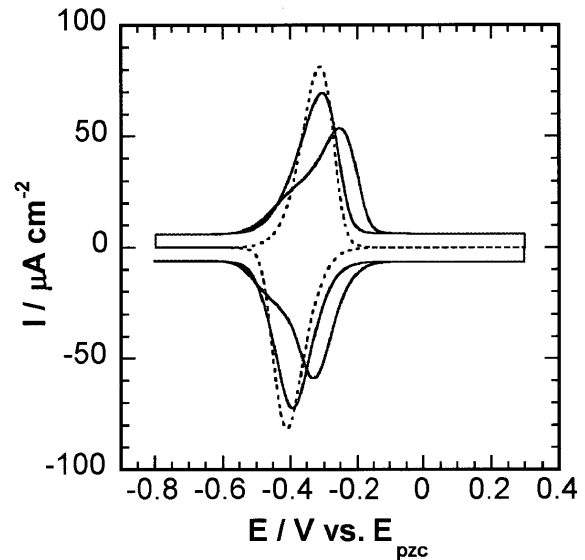


Figure 3 シミュレーション結果の例

計算に用いられたパラメータ:  $d_1=0.4$  nm,  $\epsilon_1=3$ ,  $d_2=0.1$  nm,  $\epsilon_2=12$ ,  $\epsilon_3=78.5$ ,  $E^0=-350$  mV vs.  $E_{pzc}$ ,  $k^0=10$  s $^{-1}$ ,  $\alpha=0.5$ ,  $\Gamma_T=1 \times 10^{-10}$  mol cm $^{-2}$ ,  $K_{eq}=0.5$  mol $^{-1}$  dm $^3$ ,  $v=1$  V s $^{-1}$ ,  $T=298$  K,  $C=1$  mol dm $^{-3}$  (———),  $C=0.1$  mol dm $^{-3}$  (———). 破線(- - -)は電位分布の補正がされていない理論曲線。

極上に固定された酸化還元活性種の電極反応の速度論的考察において有用なテクニックを提供するものと考えられる。

#### 4. インターネット上での公開

本研究において導出されたボルタモグラム理論は電極上に固定された酸化還元活性種の準可逆な電極反応のボルタンメトリック応答を記述したものであるが、電流-電位曲線が非線型連立方程式の解として与えられており、決して数学的に平易なものとは言えず、コンピュータ計算を必要とする。かつては大型コンピュータの利用を必要としたであろう科学技術計算の多くもCPUの性能が向上したことによりパーソナルコンピュータで十分に可能なものとなり、加えて、インターネット利用も高まっておりプログラムの配布も容易になっている。著者が注目した技術はサン・マイクロシステムズによって開発された

JAVA™テクノロジーであり、とりわけJAVA™ appletはNetScape®やInternet Explorer®といった汎用ブラウザのウィンドウ上で実行可能なプログラムを提供できることから教育・研究者がアクセスしやすいというメリットを有する。教育・研究者は通常のホームページをブラウズする要領でウェブサーバー上に用意されたウェブコンテンツにアクセスし、対象とする実際の系に即した物理・化学パラメータを入力するだけで、本研究で導出された理論から予測されるボルタモグラムのシミュレーション結果を得ることが可能となる。その際、研究者にとって有用な情報は数値計算結果を視覚的に把握できるように出力結果として与えられるべきであり、これを実現するために、理論セクションで導出されたアルゴリズムをJAVA™言語でプログラム化し、JAVA™ appletとしてHTMLファイルに組み込んだ。作成したウェブコンテンツは本学ウェブサーバー上の下記URLアドレスにて公開している。

<http://www.kanazawa-bidai.ac.jp/~momo/qrcv/QRCV.html>

Fig.4は作成したJAVA™ appletのNetScape®上での出力結果である。画面左側に並んだカラムに物理・化学パラメータの値を入力し、ボタンをクリックすることで数値計算結果が電流と電位の関係を表わす曲線として表示され、物理・化学パラメータに依存したボルタモグラムの形状変化を視覚的に把握することが可能である。このとき、界面電位分布が考慮されていない既存理論での計算結果（青線）と本研究で導出された理論での計算結果（赤線）を比較して表示している。また、実測の実験結果の解析において有用な指標となるピーク電位とピーク電流値は数値として表示している。

公開されたウェブコンテンツについて本学ウェブサーバーのアクセスlogを確認すると国内外の大学および企業等からのアクセス履歴を確認でき、また、海外の研究者と本研究内容に関する電子メールでのディスカッションに発展している。研究遂行におけるインターネット等の電子メディアの有効性を

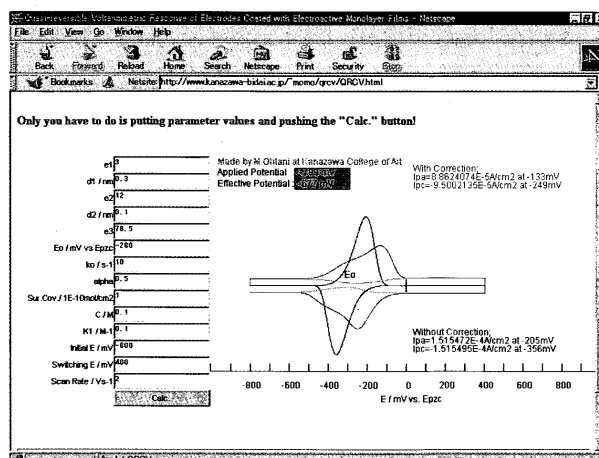


Figure 4 作成したシミュレーションプログラムのNetScape®上での出力結果

実感するとともに、理科教育法的観点からもインターネット利用の有用性が窺われた。活字メディアでは補いきれない視覚的效果および双方向性は電子メディアによって実現可能であり、今後、研究・教育活動におけるメディアリテラシーが問われるであろう。

## 謝辞

本研究は金沢市より平成10年度個人研究委託料ならびに文部省より平成10・11年度科学研究費補助金（奨励研究（A）10750601）の交付を受けて遂行された。本研究を遂行するにあたり、ユタ大学のHenry S. White教授よりアドバイスを戴いたこと、また、インターネット利用に関するアクセス履歴の確認には高橋明彦先生の作成したcgiプログラムを使用させていただきましたことに感謝致します。

## 参考文献

- 1 城崎英明、金沢美術工芸大学紀要、**43** (1999)71.
- 2 H.L. Finston, A.C. Rychtmann (藤永太一郎 監訳、橋本博、藤永 薫 共訳)、酸-塩基の理論、化学同人、1985.
- 3 A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Inc., Boston, Mass., 1991.
- 4 C.P. Smith, H.S. White, *Anal. Chem.*, **64**(1992)2398.
- 5 M. Ohtani, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Anal. Chem.*, **69**(1997)1045.
- 6 M. Ohtani, *Electrochem. Comm.*, **1**(1999)488.
- 7 A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J.Wiley,

New York, (1980)

- 8 H.O. Finklea, in: A.J. Bard, I. Rubinstein (Eds.), *Electroanalytical Chemistry*, vol.19, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 110-337.

(おおたに・まさゆき 電気化学)  
(平成11年10月29日受理)