

2020 年度 化学・バイオ工学実験 B

実験課題

テーマ S

1.3 モル導電率の測定

1.4 酸化還元反応の測定(サイクリックボルタンメトリ)

1.5 白金の電気化学特性の測定

視聴日 2021 年 1 月 20 日・21 日・26 日

提出日 2021 年 2 月 2 日

B8TB3040 齊藤依緒

1.3 モル導電率の測定

1. 目的

種々の電解質水溶液の導電率を測定し、濃度との関係を考察することで Debye-Huckel-Onsager の式について理解する。

2. 原理

■モル電気伝導率

電気伝導率とは、溶液の導電率を濃度で割ったものであり、通常 κ で表され単位は $[(\cdot \text{cm})^{-1}]$ である。これは、 $1[\text{cm}^2]$ の断面積を持つ抵抗の長さあたりの抵抗値の逆数である。また、抵抗の逆数を $[\text{S}]$ という単位で表すことがある。モル電気伝導率は、電解質濃度 $1[\text{g}/\text{cm}^3]$ あたりの電気伝導率であり、記号 Λ で表される。これをモル濃度 $C[\text{mol}/\text{L}]$ に換算し、イオンの価数 z を加味すると、

$$\Lambda = 1000\kappa/zC$$

となる。

■電解質水溶液の電気伝導度

モル電気伝導率は電解質の性質、濃度と関係がある。これは、Debye-Huckel の理論から導かれるものであり、強電解質では $\Lambda \propto \sqrt{C}$ である。これは、コールラウシュの平方根則といい、より詳しくは以下の Debye-Huckel-Onsager の式で表される。

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C}$$

Λ_0 は極限モル電気伝導度といい、 $C \rightarrow 0$ での電気伝導度である。弱電解質では、 $C \rightarrow 0$ で急激に伝導度が上昇する。これについては後に考察する。

完全電離している電解質水溶液中では、陽イオンと陰イオンが別々に存在しており、それぞれが電荷移動の媒体となっていると考えることができる。つまり、イオン同士の相互作用がない無限希釈では、各イオンの電気伝導度の線形和が溶液全体の電気伝導度となる。つまり、溶液の極限モル電気伝導率は定数 τ_0^+, τ_0^- を用いて以下の式で表すことができる。

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^- + \Lambda_0^+ = \Lambda_0\tau_0^- + \Lambda_0\tau_0^+$$

この定数 τ_0^+ , τ_0^- をイオンの輸率といい、イオン種ごとに固有の値である。

3. 実験方法

■試薬

- NaCl 溶液
- HCl 溶液
- CH₃COOH 溶液

NaCl, HCl については濃度を 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.05, 0.1 [mol/L] の 7 通り、CH₃COOH については 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 [mol/L] の 7 通りの条件に設定し、それぞれ導電率を測定した。また、先に蒸留水の導電率を測定し、各溶液の電気伝導度を算出する際はこの値で補正した。

4. 結果

NaCl, HCl, 酢酸について、濃度と電気伝導率 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$] の関係を以下のグラフに示す。

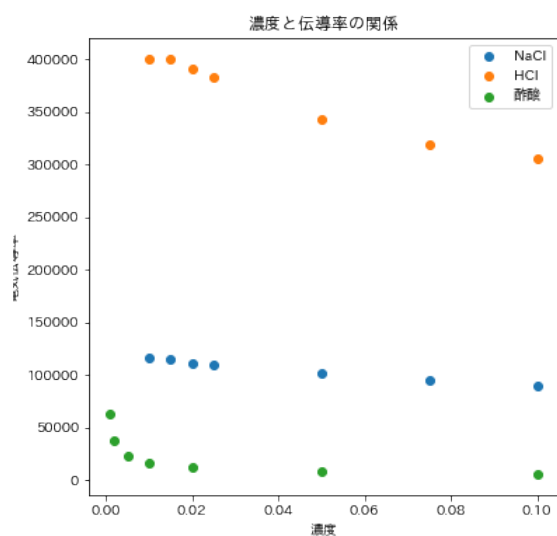


図1 濃度-電気伝導率

課題 1

4 節参照

課題 2

課題 1 同様、NaCl, HCl, 酢酸について、濃度の平方根と電気伝導率 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$] を以下のグラフに示す。また、最小二乗法を用いて回帰分析を行った。それぞれの物質について、回帰直線の切片・傾き・ r^2 値を以下の表に示す。

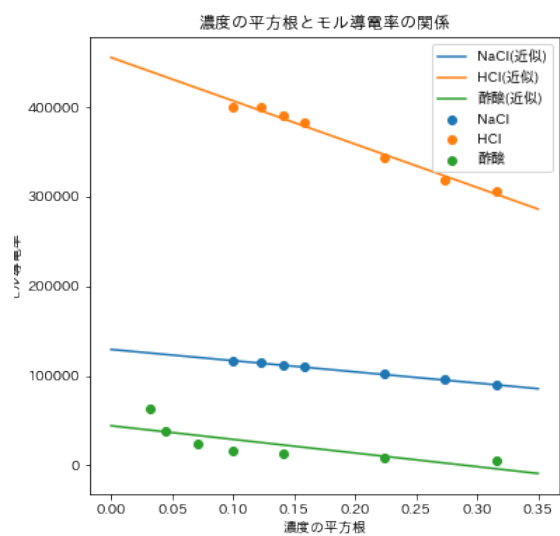


図 2 濃度の平方根-電気伝導率

物質	切片 ($\times 10^4$)	傾き ($\times 10^5$)	r^2
NaCl	12.9	1.25	0.995
HCl	45.5	4.84	0.984
酢酸	4.42	1.52	0.596

課題 3

課題 2 の表より、それぞれの物質の極限モル電気伝導率を以下に示す。

物質	極限モル電気伝導率 ($\times 10^4 [\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$)
NaCl	12.9
HCl	45.5
酢酸	4.42

課題 4, 課題 5

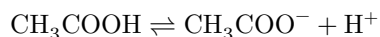
NaCl, HCl について、それぞれの陽イオン、陰イオンの極限モル電気伝導率 ($\Lambda_+^\infty, \Lambda_-^\infty$) を以下の表に示す。(単位: ($[\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$)) なお、各イオンの輸率は表に示した値を用いた。

物質	輸率 (-, +)	陰イオン	陽イオン	$\Lambda_-^\infty (\times 10^4)$	$\Lambda_+^\infty (\times 10^4)$
NaCl	(0.6038, 0.3962)	Cl^-	Na^+	7.79	5.11
HCl	(0.1790, 0.8210)	Cl^-	H^+	7.74	37.4

課題 6

(1)

課題 2 で示したグラフ・回帰係数より、強電解質・強酸では濃度の平方根とモル電気伝導率が比例していた。一方、酢酸のような弱電解質では比例関係が成り立たず、低濃度では電気伝導率が急激に上昇した。これは、以下の式に示す酢酸の解離平衡が低濃度ほど右に偏り、電荷を媒介するイオンが増えたためであると考ええる。



一方、強電解質や強酸では完全電離が仮定できるため、イオン濃度が電解質濃度に比例し、コールラウシュの平方根則が成り立つと考える。

(2)

課題 4,5 の表より、NaCl と HCl で Cl^- の極限モル電気伝導率は変わらなかったものの、 Na^+ と H^+ では異なった。このことから、極限モル電気伝導率はイオン種に固有の値であると推定できる。また、 H^+ の極限モル電気伝導率が Na^+ より極めて高いのは、プロトンジャンプという機構によると考える。プロトンジャンプは以下の 3 段階に分けられる。1. プロトンが近接する水分子と結合を形成する。2. 結合された水分子の持つ水素分子が解離し、プロトンとなる。3. 2 でできたプロトンが近接する水分子に結合する。

このように連鎖的に結合を形成・切断することで、プロトンは水分子中を素早く移動することができる。このため、プロトンは極限モル電気伝導率が大きくなると考える。

課題 7

極限当量モル電気伝導率 Λ_0 は、各イオンの極限モル電気伝導率の線形和で表されるため、 Λ_0 は以下の式で求めることができる。

$$\Lambda_0 = (3.496 + 0.409) \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}] = 3.905 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}]$$

実際の伝導率はイオン濃度に比例するため、極限当量伝導率と解離度の関係は以下の式となる。

$$\Lambda = \Lambda_0 \alpha$$

酢酸濃度と解離度の関係を表すグラフを以下の図に示す。

この値から、平衡定数を求めた。平衡定数 K 、解離度 α 、濃度 C の関係は以下のオストワルトの希釈律で近似した。

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

濃度・平衡定数の関係を以下のグラフにしめす。

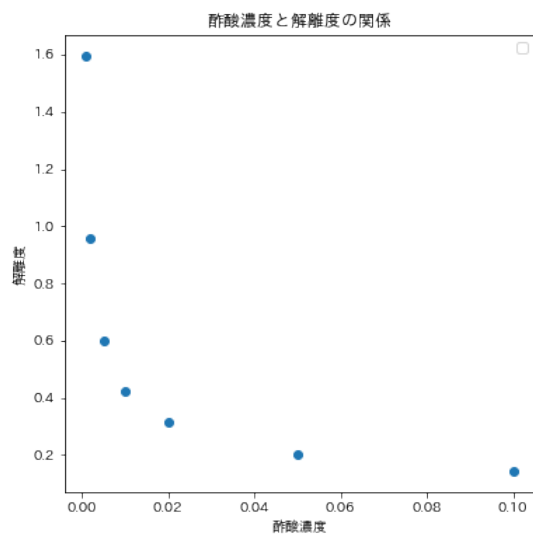


図 3 酢酸濃度-解離度

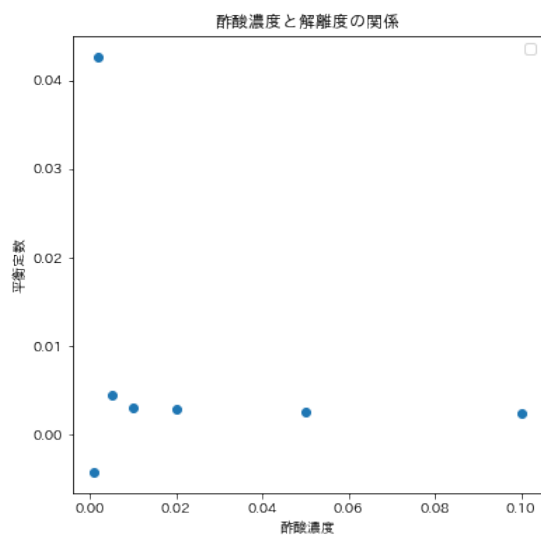


図 4 濃度-解離平衡定数

以上の結果から、弱電解質においては低濃度で解離定数が急激に上昇し、それに伴って解離度も上昇することがわかった。これは、課題 6-(1) で示した弱電解質の極限モル導電率がコールラウシュの平方根則に当てはまらないことの裏付けになる。

また、濃度 0.001[mol/L] で解離定数が負になったことについては、低濃度では微量に含まれる他の化学種の存在が無視できなくなり、通常の解離平衡で近似できなくなるためと考える。

6. 参考文献

- アトキンス 物理化学（下）第 10 版/P. W. Atkins/ 2017/09/01 /東京化学同人

1.4 RC 回路の電気特性・酸化還元反応の特性

1. 目的

本実験では、電気化学測定によく用いられる測定法であるサイクリックボルタモグラムのについて、RC 直列回路・酸化還元反応の二つの例を通じて学ぶ

2. 原理

RC 直列回路の特性

RC 直列回路は、 $R[\Omega]$ の抵抗と $C[F]$ の容量を持つコンデンサーを直列に繋ぎ、電圧 $E[V]$ を印加した回路である。

この時、抵抗における電位差を E_R 、コンデンサーにおける電圧降下を E_C とすると、オームの法則より以下が成り立つ。

$$E = E_R + E_C$$

これを、電荷 q の式に書き換えると

$$E = R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C}$$

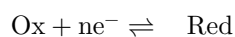
となる。傾き $v[V/s]$ の一定速度 (掃引速度) で変化する電圧を印加すると、電流は

$$I = vC \left[1 - \exp \left(\frac{-E}{vRC} \right) \right]$$

のように掃引速度に比例して変化することがわかる。本実験では、掃引速度を変えて測定を行い、電流値と比較することでこの性質を確かめた。

サイクリックボルタモグラムの原理

サイクリックボルタモグラム (CV) は、電圧を一定速度で掃引し、その電圧で変化する電流の値を測定するものである。測定する系の反応を以下の式で表す。



CVでは、還元体が酸化される反応、つまりアノード反応を正とする。また、Oxが酸化体、Redが還元体を表す。電位を正の方向に上げていくとアノード反応が促進され、正方向の電流が観測される。これを酸化電流という。一方、電位を逆方向にあげるとカソード反応（還元反応）に伴う電流が観測される。電流は電極表面でのOx,Red濃度に依存しているが、ピーク位置と酸化還元電位には解離がある。これは電極表面にある程度Ox,Redが蓄積しないと電流が観測されないためである。酸化側のピーク電流はRedの沖合濃度 C_R^* 、ファラデー定数 F 、拡散係数 D 、電極表面積 A 、電位掃引速度 v を用いて以下の式で表される。

$$I_p = 269n^{3/2}AD_R^{1/2}C_R^*v^{1/2}$$

CVは三本の電極を持つポテンショスタットという装置を用いる。

今回の実験では、酸化還元反応が可逆系であることを仮定する。可逆系では上に示した式より、

- ピーク電流は掃引速度の平方根に比例すること
- ピーク電圧は掃引速度によらず一定であること

の二点が言える。

3. 実験方法

■試薬

1.0mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.1[M]KCl 水溶液

■装置の設定・使用した電極

使用した電極を以下の表に示す。

電極	素材
作用極	カーボンディスク電極 (直径:0.3cm, 面積 $0.07065\mathrm{[cm^2]}$)
参照極	Ag/AgCl 電極 (+0.199 V vs. SHE)
対極	白金フラッグ電極

また、初期電位、アノード限界電位・カソード限界電位をそれぞれ以下のように設定した。

初期電位 [V]	アノード限界電位 [V]	カソード限界電位 [V]
+0	+0.9	-0.3

この装置を用いて、電位掃引速度 200[mV/s],100[mV/s],50[mV/s],20[mV/s],10[mV/s],5[mV/s] の6通りの条件で測定を行った。

また、RC回路では電位掃引速度 100[mV/s],50[mV/s],20[mV/s],10[mV/s] の4通りの条件で測定を行い、ポテンショスタットに直接回路基板を配線した。

4. 結果

■A. RC 直列回路の電気特性

RC 直列回路の特性について、以下の図に示す。

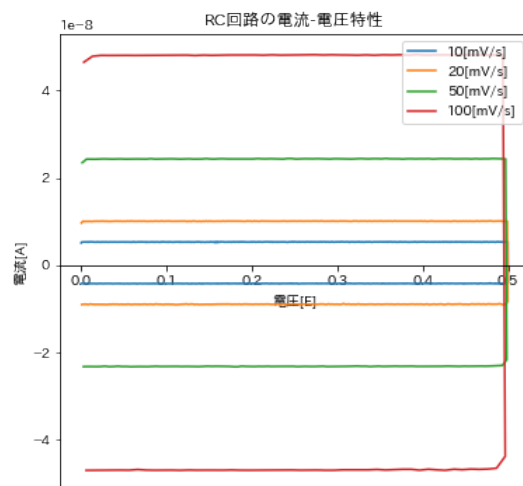


図 1 RC 回路の電流-電圧特性

■B. 酸化還元反応の CV

実験から測定した電流・電圧特性のグラフを以下の図に示す。

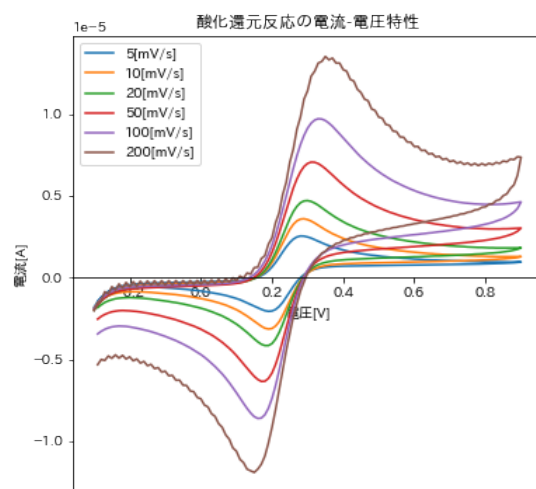


図 2 フェロシアン化物イオンの酸化還元反応における電流-電圧特性

5A. 課題

(1)

4 節参照

(2)

各掃引速度ごとに電流の平均値を求め、これを Cv とした。また、電流と掃引速度が比例するという関係から、各掃引速度でコンデンサーの静電容量 C を求めた。結果を以下の表に示す。

掃引速度	電流の平均値 ($\times 10^{-8}$)	コンデンサー容量 $\times 10^{-10}$
10	5.31	5.31
20	1.01	5.03
50	2.43	4.87
100	4.80	4.80

この値から、コンデンサー容量は概ね $5.0[\text{F}]$ であると推定できる。

5B. 課題

(1)

4 節参照

(2)

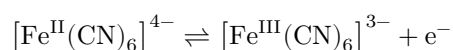
(i)

I_p vs \sqrt{v} グラフを以下に示す。また、最小二乗法を用いた一次近似も同グラフに示す。

一次近似の R^2 値が 0.999 だったことから、ピーク電流と掃引速度は比例していると言える。また、回帰直線について傾き、切片を以下の表に示す。

傾き	切片
9.117e-07	6.039e-07

今回用いたフェロシアン化物イオンの酸化還元反応を以下に示す。



ここで、拡散係数 D を求めるにあたり、還元体 (Red) の沖合濃度 C_R^* を一定とし、酸化還元反応は電極付近でしか起こらないと仮定する。つまり、 C_R^* は試薬のフェロシアン化物濃度と一定と考える。よって、

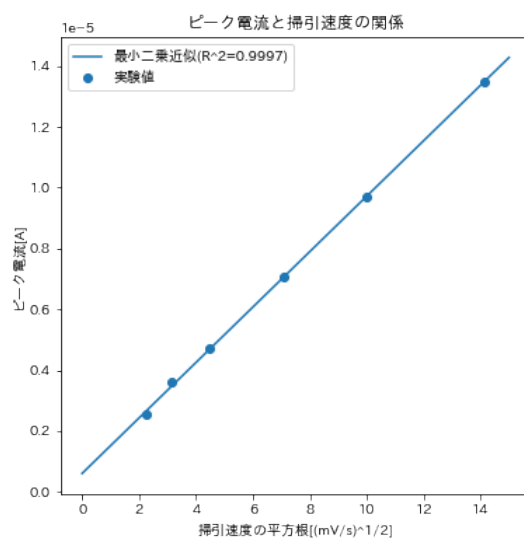


図3 ピーク電流と掃引速度の関係

$$C_R^* = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

また、電極は直径 0.3[cm] の円形であると考えると電極面積 A は

$$A = 0.07065 [\text{cm}^2]$$

式 3 は

$$I_p = 269n^{3/2}AD_R^{1/2}C_R^*v^{1/2}$$

であるため、回帰直線の傾きが $269n^{3/2}AD_R^{1/2}C_R^*$ に当たるが、左辺の単位が $[\text{mV/s}]^{1/2}$ である。よって、右辺を $10^{-3/2}$ 倍し、 $n=1$ としてこれに A, n, C_R^* を代入すると、

$$9.117 \times 10^{-10.5} = 269 \times 0.07065 \times 10^{-3} \times D_R^{1/2}$$

よって、 $D_R = 2.30 \times 10^{-16}$

(ii)

可逆反応においては、ピーク電位は熱力学的に決定される酸化還元電位のみによって決まり、掃引速度にかかわらず一定となる。

(iii)

掃引速度とピーク電位の関係を表すグラフを以下に示す。

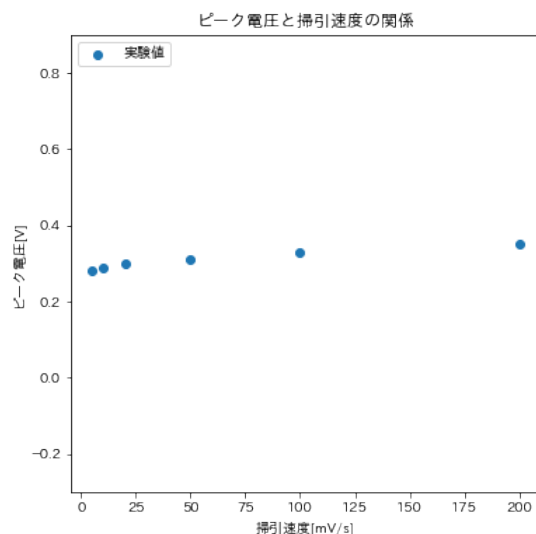


図4 掃引速度-ピーク電位

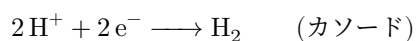
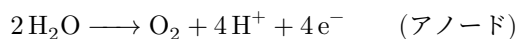
グラフからわかる通り、掃引速度にかかわらずピーク電圧はほぼ一定である。よって、今回のフェロシアン化物イオンの酸化還元反応は可逆系であると言える。

(3)

ピーク電流は沖合濃度に比例するため、溶液の濃度を定量評価する際にはピーク電流値が指標となる。一方、ピーク電圧は熱力学的に決定される酸化還元電位に依存しており、溶液温度を固定すれば化学種に固有の値である。この二点をそれぞれ評価することで、溶液濃度を定量評価、溶質の種類を定性評価することが可能である。

(4)

KCl が支持塩として働き、水に通電することで電気分解が起こり、水素と酸素が生じると考える。水の電気分解では以下の反応が発生する。



フェロシアン化物イオンの酸化還元において、水の電気分解に起因するピークが見られなかったことから、水に関連する酸化還元反応はフェロシアン化物よりも大きい電位差が必要となると推測される。また、反応電子数も多いことからピーク電流も大きくなると考える。よってこの系の CV は以下の図のようになると考える。

(5)

アスコルビン酸は酸化還元電位が +0.32~+0.34 の強い還元剤であり容易に酸化される。一方で、酸化体であるデヒドロアスコルビン酸を還元する還元剤は系内に存在しない。つまり、このアスコルビン酸の酸化は、逆反応である還元が起こらない不可逆系である。故に還元に伴って観測される還元電流が見られないと考える。

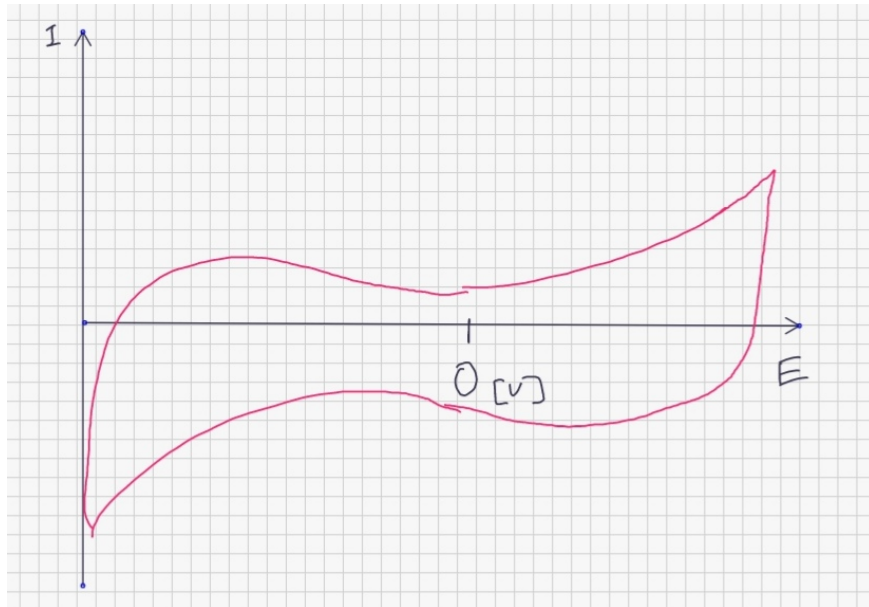


図5 水の電気分解 CV

6. 参考文献

- <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electrochem/cur/> 電流 - 電位測定に基づく化学分析法の原理と応用 | JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会 xs

1.5 白金の電気化学測定

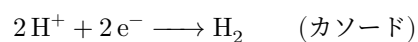
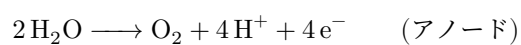
1. 目的

本実験では、白金電極を用いた水の電気分解について、サイクリックボルタンメトリを用いた電気化学測定を行った。この実験を通して、電気化学測定の手法に加え、燃料電池について電気化学的に理解を深めた。白金触媒の仕組みについても電気化学測定から考察した。

2. 原理

■電気分解

アノード・カソードそれぞれの反応式を以下に示す。

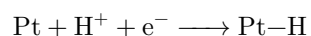
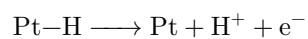


■白金の触媒作用

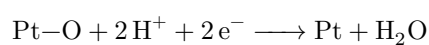
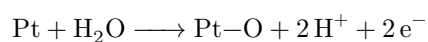
今回用いた白金電極は、水素の酸化還元反応において最もよく用いられる触媒電極である。白金は水素や酸素などの気体分子と解離吸着することが知られている。

解離吸着とは、金属の表面付近で気体分子の共有結合が一度切断され、金属-気体原子間の結合が形成される。気体が発生する時は、金属-気体原子間の結合が切断され、気体分子が生成する。この過程を反応式で表すと以下の4種類の反応となる。また、

《アノード》



《カソード》



3. 実験方法

■試薬

0.25M H_2SO_4 水溶液

■装置の設定・使用した電極

使用した電極を以下の表に示す。

電極	素材
作用極	白金
参照極	Ag/AgCl 電極 (+0.199 V vs. SHE)
対極	白金ワイヤ電極

また、初期電位、アノード限界電位・カソード限界電位をそれぞれ以下のように設定した。

初期電位 [V]	アノード限界電位 [V]	カソード限界電位 [V]
+0.2	+1.2	-0.24

この装置を用いて、電位掃引速度 200[mV/s], 100[mV/s], 50[mV/s], 20[mV/s] の 4 通りの条件で測定を行った。

4. 結果

得られた CV の結果を以下のグラフに示す。

5. 課題

(1)

図 1 中に示した 4 種類のピークについて、該当する反応を以下の表に示す。

ピーク	反応	反応式
A	水素脱離	$\text{Pt-H} \longrightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
B	酸素吸着	$\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt-O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
C	水の脱離	$\text{Pt-O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$
D	水素吸着	$\text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Pt-H}$

(2)

水素吸着波 (A,D) について、ピーク電流値を電位掃引速度ごとに以下にまとめる。

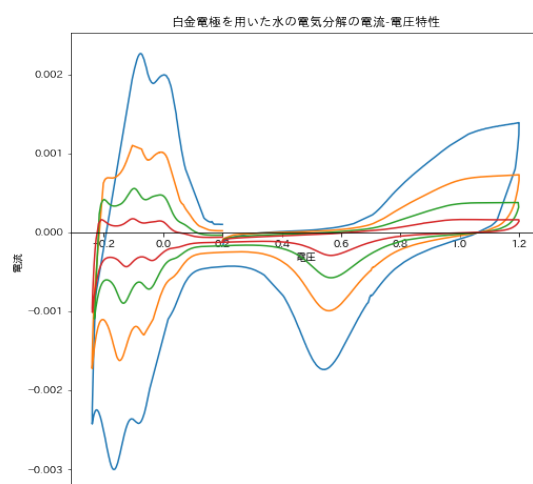


図1 白金電極を用いた水の電気分解 CV

掃引速度	水素脱離ピーク (A)	ピーク電位 (A)	水素吸着ピーク (D)	ピーク電位 (D)
200	0.0023	-0.103	-0.003	-0.165
100	0.0011	-0.098	-0.0016	-0.143
50	0.00056	-0.103	-0.00088	-0.127
20	0.00017	-0.076	-0.00043	-0.122

また、掃引速度とピーク電流値について、以下のグラフに示す。青線は左側の軸に対応しており、水素吸着ピーク電流に当たる。また、黄線は右側の軸に対応しており、水素脱離ピークに当たる。

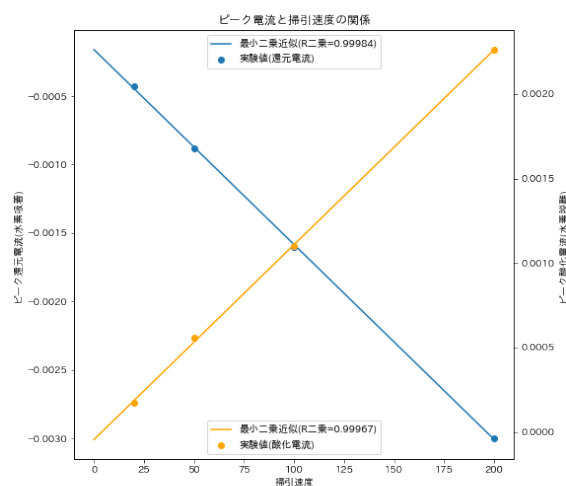


図2 掃引速度とピーク電流値の関係

どちらのプロットも回帰分析を行い、決定係数 (R^2 値) を記載した。直線とよく一致していることから、掃引速度とピーク電流値は比例していると言える。

このことから、実験 1.14 の結果より表面吸着が可逆的であると考ええる。

(3)

水素発生ピークが-0.24[V], 酸素発生と見られるピークが 1.2[V] の点に見られたことから、電気分解に必要な電位差は 1.46[V] であると言える。

理論的に水の電気分解に必要な電位差は 1.23[V] である。これは、系内で余分なエネルギーが必要となっていることを意味する。エネルギーのロスは過電圧といい、以下の 3 通りに分類される。

1. 活性化過電圧
2. 抵抗過電圧
3. 拡散過電圧

活性化過電圧は電極反応に起因する。電極では、酸化還元のみならず白金との吸着過程で電子の移動が生じる。この電子移動に余分なエネルギーが必要なため、過電圧が生ずる。

抵抗過電圧は導電抵抗に起因する。本来、水は絶縁体であり、電解質溶液も導電抵抗があるため過電圧が生じる。

拡散過電圧は、電極表面における反応物の不足・生成物の過剰に起因する。

これらの過電圧により、理論電圧よりも大きな電位差が必要となる。

(4)

燃料電池は酸化還元反応に伴う電子移動から直接起電力を取り出すことができ、最高で 83% の高い変換効率を持つ。

これは、酸化と還元がそれぞれアノード・カソードで個別に起こっており、外部回路でエネルギーを直接取り出すことができる。

一方、熱機関では燃料を一度燃焼させ、熱エネルギーを得てからこの熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。このエネルギー変換において損失が発生するため、エネルギー変換が一段階少ない燃料電池が効率の面では優位である。

例えば、燃料電池の変換効率は標準ギブスエネルギーと標準エンタルピーを用いて以下の式で表すことができる。

$$\frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-237[\text{kJ/mol}]}{-286[\text{kJ/mol}]} = 0.83$$

一方、高熱源を 2000K, 低熱源を 298K とすればカルノー効率は

$$\frac{2000 - 298}{2000} = 0.85$$

となる。そのため、一概に熱機関よりも燃料電池の方が効率が良いとは言えない。しかし、エネルギー変換に伴う損失が少ないという点が燃料電池の利点である。

6. 参考文献

- ・ アトキンス 物理化学（下）第 10 版/P. W. Atkins/ 2017/09/01 /東京化学同人

- <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electrochem/cur/> 電流－電位測定に基づく化学分析法の原理と応用 | JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会