

論文

準可逆系電極の電解における電流密度・過電圧曲線の解析*

今清水雄二**

An Analysis of Current Density-Overpotential Curve for Quasi-reversible Electrode System

Yuji Imashimizu

Abstract

It has been considered that the analysis of the current density-overpotential curve for the quasi-reversible electrode system would be complicated, while that for the reversible and irreversible ones could be done approximately by using the reduced forms of the general expression which represents the steady-state current flowing at the electrode under an overpotential.

In this report, it is shown that if the anodic and cathodic diffusion-limited current densities were given for a quasi-reversible electrode system by some proper method, the activation and concentration overpotentials under a polarization of the electrode could be determined so that the current density-overpotential curve would be analyzed explicitly by the general expression, resulting in the estimation of the exchange current density and the transfer coefficient. This approach is applied to analyze the current density-overpotential curve for an anodic dissolution of the (111) surface of copper single crystal in a concentrated solution of NaCl containing NaBr and a small amount of CuCl, and proved reasonable.

1. 緒言

よく知られているように, 電極を外部的に分極させたとき電流が流れるのは, 電極面において電荷移動反応が一方向に進行するとともに電解液中において反応関与物質の移動が起こるためであり, 電流密度は次のように表される. すなわち, n 個の電子の移動をともなう 1 種類の電極反応,



のみを起こす単純電極を平衡電位より過電圧 η だけ高い電位に保つと, 反応は右方向へ進行するととも

に X および Y の移動が起こることにより電流が流れ, 定常状態における電流密度 i は,

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_x}{C_x^0} \exp\left(-\frac{\alpha n e \eta}{k T}\right) - \frac{C_y}{C_y^0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e \eta}{k T}\right) \right\} \quad (2)$$

と表される⁽¹⁾. ここで, i_0 は交換電流密度, α は電荷移動反応の移動係数, e は電気素量であり, C_x および C_y は一定の電流が流れる定常状態での電極面における X および Y の濃度, C_x^0 および C_y^0 は電解液内部の濃度である. また, この電極反応にともなう液中から電極面への X の移動およびその逆方向の Y の移動が拡散によっておき, この電極系において流れ得る最大のアノードおよびカソード電流の限界電流密度を i_{ix} および i_{iy} とすると, 式(2)における C_x/C_x^0 および C_y/C_y^0 は

$$\frac{C_x}{C_x^0} = 1 - \frac{i}{i_{ix}}, \quad \frac{C_y}{C_y^0} = 1 - \frac{i}{i_{iy}} \quad (3)$$

1998年7月31日受理

* 電気化学会, Cu 結晶(111)表面のアノード溶解における電流密度・過電圧曲線の解析, 平成9年3月28日(1997), 横浜にて一部講演

** 秋田大学工学資源学部材料工学科, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

と表される⁽¹⁾⁽²⁾

先の一般式(2)にこの式(3)を代入して整理すると、式(2)の電流密度 i と過電圧 η との関係は

$$\frac{i}{i_{1x}} = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{ne\eta}{kT}\right) \right\} \left\{ 1 - \frac{i_{1x}}{i_{1y}} \times \exp\left(-\frac{ne\eta}{kT}\right) + \frac{i_{1x}}{i_0} \exp\left(-\frac{\alpha ne\eta}{kT}\right) \right\}^{-1} \quad (4)$$

と表される。したがって、もし、 i_{1x} 、 i_{1y} 、 i_0 および α が決定されるならば、この電極の i - η 曲線は式(4)を計算することによって表されるが、実験的に得られる i - η 曲線の解析においては、通常この式は直接適用されない。

すなわち、 i - η 曲線に関する従来の解析によれば、標準反応速度係数 k_r の小さい非可逆系電極の電解では反応速度は電極面における電荷移動過程によって支配されるとし、式(4)の i - η 関係を Tafel 式によって近似的に表すことにより、交換電流密度 i_0 ないし速度係数 k_r および移動係数 α が求められる。これに対して、 k_r の大きい可逆系電極の電解では反応速度は電極面における電荷移動過程に殆ど依存せず、電解液中の X および Y の移動過程に支配されるとして、式(4)の関係は濃度分極支配の近似式によって表されるが、この場合 i_0 および α は求められない。一方、現実の電極反応は極端に可逆的あるいは非可逆的ということは少なく、一般には電極面における電荷移動と電解液中の物質移動の両過程の寄与を含み、式(2)における過電圧 η は電荷移動反応を一方に進行させる活性化過電圧 η_a と電流の流れにともなう電極面における X および Y の濃度変化による濃度過電圧 η_c の、少なくともこの二者の寄与を含むと考えられるが、この準可逆系電極反応の i - η 曲線を η_a および η_c の評価を含めて解析する方法は示されていない。

しかし、単純電極の電極反応について、アノードおよびカソード拡散限界電流密度が与えられるならば、以下に述べるように、濃度過電圧と活性化過電圧は決定されるので、電極反応の非可逆性にかかわらず i - η 曲線を η_a と η_c の両者の寄与を含む式(2)によって解析し、 i_0 および α の値を決定することができる。本論ではその解析法を示すとともに、Cu 結晶(111)表面の電解における電流密度・過電圧曲線の解析に適用し、検討した。

2. 電流密度・過電圧曲線の解析法

2.1 電流密度・過電圧式の解釈

前述における式(3)の関係は、限界電流密度 i_{1x} および i_{1y} が与えられるならば、単純電極を分極さ

せ、ある一定電流 i を流すときの電極面における X および Y の濃度、 C_x および C_y が求められることを示している。そうすると、電流の流れにともなう電極面における X および Y の濃度変化による電位のずれ、すなわち濃度過電圧は一般的に

$$\eta_c = \frac{kT}{ne} \ln \left(\frac{C_y / C_y^0}{C_x / C_x^0} \right) \quad (5)$$

$$= \frac{kT}{ne} \ln \left\{ \frac{1 - (i / i_{1y})}{1 - (i / i_{1x})} \right\} \quad (6)$$

により表されると考えられる。また、外部的に加えられる過電圧 η が濃度過電圧 η_c と活性化過電圧 η_a とからなるとすると、 η_a は

$$\eta_a = \eta - \eta_c \quad (7)$$

により与えられる。式(5)および(7)の関係を用いると、式(2)は

$$i = i_0 \frac{C_x}{C_x^0} \exp\left(\frac{\alpha ne\eta}{kT}\right) \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{ne\eta_a}{kT}\right) \right\} \quad (8)$$

$$= i_0 \left(\frac{C_x}{C_x^0}\right)^{1-\alpha} \left(\frac{C_y}{C_y^0}\right)^\alpha \times$$

$$\left\{ \exp\left(\frac{\alpha ne\eta_a}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)ne\eta_a}{kT}\right) \right\} \quad (9)$$

と表される。式(9)は電流密度 i を電荷移動反応によって表した Butler-Volmer 式に他ならず、この式(9)の導出は、活性化過電圧が式(5)および(7)の関係によって一般的に表されることを示している。

以上の議論に基づくと、単純電極の電流密度・過電圧曲線は一般的に次のように解析される。

2.2 電流密度・過電圧曲線の解析法

式(8)において

$$\sigma_s = 1 - \exp\left(-\frac{ne\eta_a}{kT}\right) \quad (10)$$

とおき、また、式(3)により、 C_x / C_x^0 を i と i_{1x} によって表せば、

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_{1x}}\right) \exp\left(\frac{\alpha ne\eta}{kT}\right) \sigma_s \quad (11)$$

と表され、この式はさらに

$$\ln \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{1x}}\right)^{-1} i \sigma_s^{-1} \right\} = \ln i_0 + \frac{\alpha ne\eta}{kT} \quad (12)$$

のように変形される。

このように単純電極反応の i - η 関係は一般的に式(12)によって表されるが、これは次のことを意味する。すなわち、もし、拡散限界電流密度 i_{1x} および i_{1y} が与えられるならば、電極反応の非可逆性にかかわらず、 i - η 関係における η_c および η_a はそれぞれ式(6)および(7)によって求められ、さらに σ_s が式(10)によって求められるので、実験的に得られ

る $i-\eta$ 曲線は式(12)によって $\ln\{(1-(i/i_{ix}))^{-1} \times i\sigma_s^{-1}\}$ と $ne\eta/kT$ との関係としてプロットされる。したがって、この直線関係を求めれば、その傾きより移動係数 α が、また、縦軸切片の大きさより交換電流密度 i_0 が推定される。そうすると、この電極系の $i-\eta$ 関係を表す理論曲線が式(4)によって求められる。

3. 実験方法

純度99.996%の再電解銅を初材料として、(111)面に約 0.5° 以内でほぼ一致する平滑表面を有するCu結晶試料を調製した⁽³⁾。このCu結晶試料の(111)表面を電解研磨した後、Fig. 1のように恒温槽によって一定温度に保持されスターラーによりゆるやかに攪拌される $5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$, $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaBr}$ および $10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ CuCl}$ から成る電解液⁽⁴⁾に下向きに浸けた⁽³⁾⁽⁴⁾。

Cu結晶のこの電解液中における浸漬電位は、Cu原子が 2 Cl^- イオンと反応して塩化第一銅錯イオンを生成する電極反応、



の平衡電位に近い (NaBrを含むためやや低い) 電位⁽⁴⁾。本実験によれば298Kにおいては $E_{eq} \sim -150 \text{ mV vs. SHE}$ を示す。

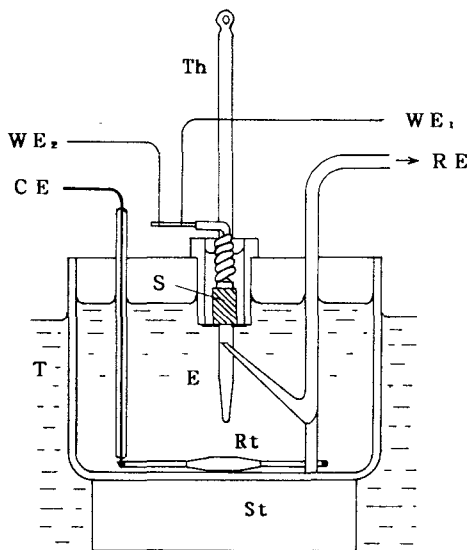


Fig. 1 Electrolytic cell. S : copper crystal, E : electrolyte which consists of $5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$, $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaBr}$ and $10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ CuCl}$ ⁽²⁾, RE : reference electrode, WE₁ and WE₂ : lead wires for the detection of potential and current, CE : counter electrode, Rt : rotator, St : stirrer, T : thermostatic bath and Th : thermometer.

Cu結晶の浸漬電位が一定になったことを確認した後、ポテンショスタットによって浸漬(平衡)電位より過電圧 η だけ高いあるいは低い電位に保持して定電位電解を行い、電解槽底部に置かれたリング状の白金線対極との間に流れる電流の時間変化をレコーダーに記録した。

4. 実験結果

Cu結晶(111)表面を298 Kにおいて一定電位に保って電解したときの電流密度・時間曲線の例を Fig. 2に示す。過電圧 η を印加した直後に瞬時的に大きい電流が流れるが、電流密度 i は急激に減少し、 $\eta < \sim 100 \text{ mV}$ のときは(a)のようにほぼ一定の値 i_s になる。これに対し η が比較的大きく $\eta > \sim 100 \text{ mV}$ のときは(b)のように電流は電解初期にある極小値 i_s に達した後、増大する傾向を示す⁽³⁾⁽⁵⁾。

Figure 3は、Cu結晶の電位を298 Kにおいて酸化方向あるいは還元方向に 10 mV , 20 mV あるいは 50 mV ずつステップ的に増大したときの、Fig. 2(a)に示すような各電位における電流密度の定常値 i_s あるいは(b)に示すような極小値 i_s を過電圧 η に対してプロットした電流密度・過電圧曲線である。この図のアノード側の最大過電圧より大きい過電圧下では、これより小さい過電圧下における電流・時間曲線と

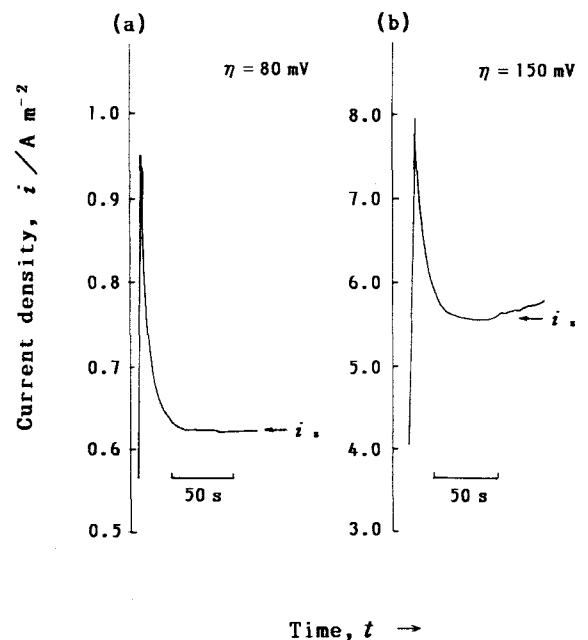


Fig. 2 Current density - time curves under potentiostatic electrolysis of the (111) surface of copper crystal at 298 K. (a) and (b) show the curves measured at overpotentials of 80 mV and 150 mV , respectively.

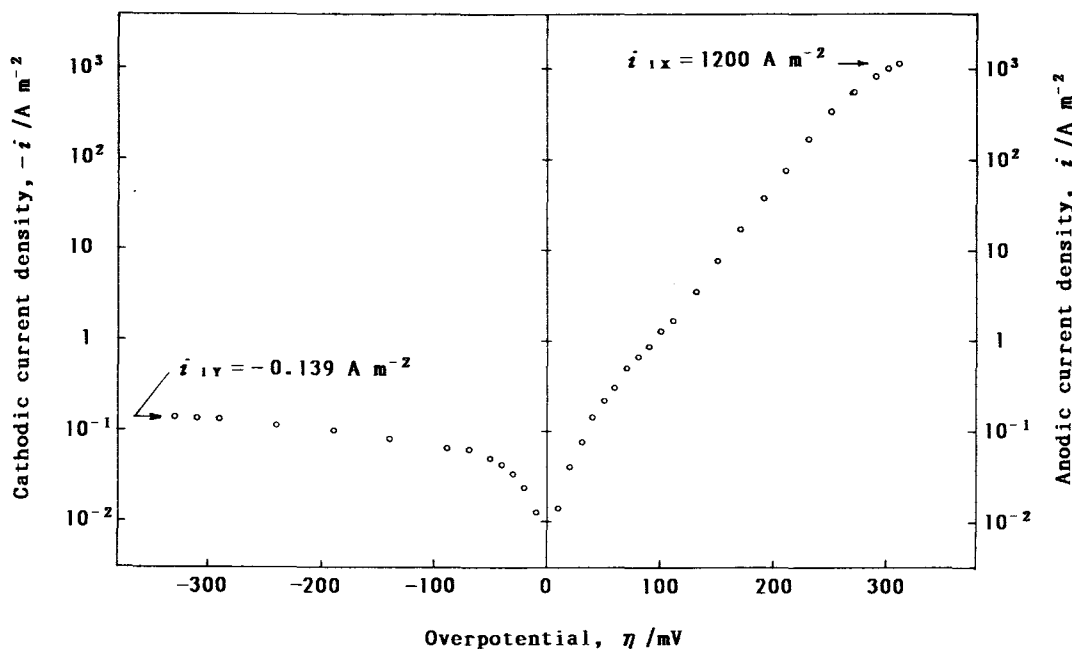


Fig. 3 Plot of the current density i versus overpotential for the anodic and cathodic polarization of the (111) surface of copper crystal in the electrolyte at 298 K. i_{1x} and i_{1y} are the anodic and cathodic limiting current densities, respectively.

は異なり、電流は時間とともに減少し続け、Fig. 2 (b)のような極小の電流値は決定されなくなる。そこでこの最大過電圧における初期の電流密度より、アノード限界電流密度として $1.20 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ を推定した。また、カソード側の飽和電流値より、カソード限界電流密度として $-1.39 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ を推定した。

5. 解析および考察

従来の研究^{(6)~(8)}によれば、本実験のような塩化物溶液におけるCuのアノード溶解は、電解液内部から電極面に向かう Cl^- イオンの拡散移動、電極面における式(13)の電荷移動反応、および電極面から電解液内部に向かう CuCl_2^- イオンの拡散移動によって進行すると考えられる。したがって、本実験のCu結晶の電極反応を式(1)の単純電極の電極反応とみなし、 2Cl^- をXに、 CuCl_2^- をYに対応させると、電流密度と過電圧の関係は式(12)により表すことができると考えられる。ただし、アノード限界電流はCuCl膜の析出によると推察される^{(6)~(8)}ので、本実験で推定したアノード限界電流密度はCuCl膜の析出による限界電流密度 i_{1x}' とし、これは Cl^- イオンの拡散限界電流密度 i_{1x} より小さいとする。そうすると、本実験結果について次のように解析される。

Cu結晶(111)表面の定電位電解における $\eta > \sim 100 \text{ mV}$ の電流密度の時間変化は、Fig. 2(b)に示すように、電流密度は極小値に達した後は時間とともに増大する傾向を示すが、これはエッチピットの形成と成長によることが顕微鏡的に確かめられている^{(3) (5)}。すなわち、 $\eta > \sim 100 \text{ mV}$ では表面ステップの核形成が著しくなり、ステップ密度とともにキंक密度の増大にともなう電流密度の増大の寄与が大きくなる。一方、式(13)によるCu結晶の電極反応の交換電流密度 i_0 は、電解液の Cl^- イオンおよび CuCl_2^- イオンの濃度の他にCu結晶(111)表面のキंक密度に依存し、キंक密度が高いほど大きくなると考えられる。したがって、本実験のように、浸漬電位から過電圧をステップ的に増大させる方法による電流密度・過電圧曲線の測定においては、約100 mV以上の過電圧域に達するとエッチピット形成によりキंक密度は増大し、 i_0 は異なる値になると考えられる。このことは、Fig. 3の $i-\eta$ 関係において i_0 を一定とする式(12)の適用される範囲は $\eta < \sim 100 \text{ mV}$ の低過電圧域に限られることを意味する。

そこで、限界電流密度 i_{1x} および i_{1y} は Cl^- イオンおよび CuCl_2^- イオンの拡散移動による限界電流密度に対応すると仮定して、Fig. 3を前述の方法により解析し、 $\eta < 110 \text{ mV}$ における $i-\eta$ 関係を式(12)

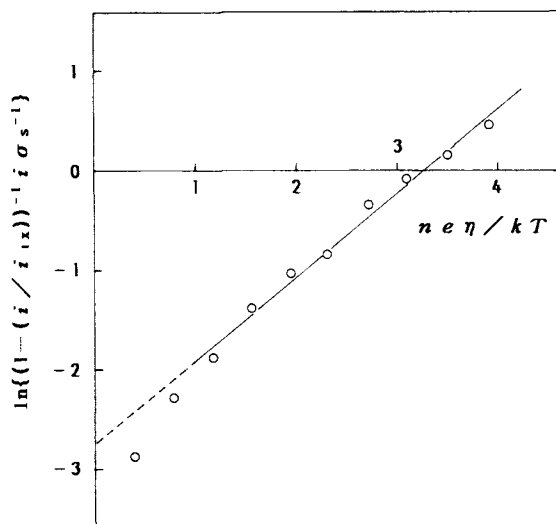


Fig. 4 Plot of $\ln((1 - (i/i_{ix})^{-1}) i \sigma_s^{-1})$ versus $n e \eta / k T$ in the region of lower overpotential than 110 mV. The straight line is drawn by the method of least squares. Its slope and intercept on the ordinate give the transfer coefficient α of 0.84 and the exchange current density i_0 of $6.4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$, respectively.

によってプロットしてFig. 4を得た。ここで $i_{ix}' < i_{ix}$ であり、 $\eta < 110 \text{ mV}$ では $i/i_{ix}' \ll 1$ であるので、式(12)の計算では $1 - (i/i_{ix}) = 1$ とした。この結果において比較的良好な直線関係を示す過電圧域、 $20 \text{ mV} < \eta < 110 \text{ mV}$ 、の最小二乗法による式(12)の直線関係は実線のようになり、この傾きから移動係数 $\alpha = 0.84$ 、また縦軸切片から交換電流密度 $i_0 = 6.4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ が推定される。Table 1 には3つの異なる結晶試料を用いて測定した $i - \eta$ 関係を、上記の方法により解析して求めた α および i_0 。

Table 1 The transfer coefficient α and the exchange current density i_0 for the electrode reaction shown by eq. (13), which were estimated from the present analysis of the anodic current density-overpotential curves for the (111) surface of copper crystals in the electrolyte at 298 K.

Sample	Transfer coefficient α	Exchange current density $i_0 / \text{A m}^{-2}$
1	0.84	0.064
2	0.85	0.050
3	0.80	0.065

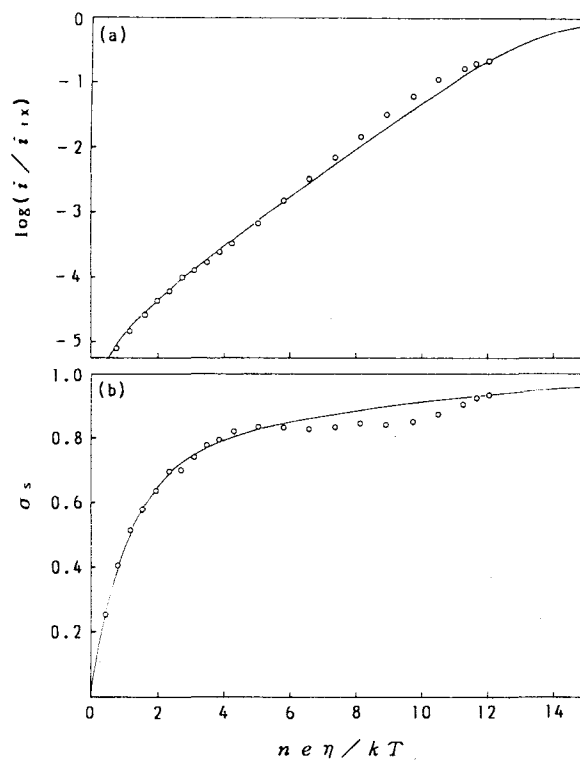


Fig. 5 (a) Normalized current density i/i_{ix} and (b) the σ_s as a function of $n e \eta / k T$. Solid line in (a) shows the curve calculated from the equation (4) and that in (b) the one from the equations (6), (7) and (10) based on the calculated current density in (a). Open circles show those values given by experimental values of current densities.

の値が示されているが、いずれもほぼ同程度の値が得られている。

また、Fig. 5(a)には、Fig. 3の $i - \eta$ 関係より推定した限界電流密度 i_{ix}' 、 i_{iy} および上記の解析によって推定した i_0 および α を用い、式(4)を計算することにより求められる i/i_{ix} と $n e \eta / k T$ との関係(実線)および Fig. 3の実験値より直接与えられる同関係 (○印)をプロットした図を示す。ここで、 Cl^- イオンの拡散限界電流密度は i_{ix}' / i_{ix} の式(4)による計算値と実験値が一致するように、 $i_{ix} = 5200 \text{ A m}^{-2}$ とした。これより $n e \eta / k T < \sim 5$ 、すなわち、 $\eta < \sim 125 \text{ mV}$ においては i の計算値と実験値はほぼ一致するが、 $\eta > \sim 125 \text{ mV}$ では後者は前者より大きくなることが分かる。これは先に述べたように、 $\eta > \sim 100 \text{ mV}$ ではエッチピットの形成により電流密度は増大するが、このことの $i - \eta$ 関係におよぼす影響は $\sim 100 \text{ mV} < \eta < \sim 125 \text{ mV}$ ではまだ小さいが、 $\eta > \sim 125 \text{ mV}$ では大きくなることを示すと

考えられる。

一方, Fig. 5(b)は, (a)にプロットされた $i-\eta$ 関係の計算値と実験値に基づき, 式(6), (7)および(10)の関係により求めた $\sigma_s-\eta$ 関係の計算曲線(実線)と実験値(○印)である。(a)の $i-\eta$ 関係と同様に $\eta < 125$ mVでは両者はほぼ一致しているが, $\eta > \sim 125$ mVにおいて σ_s の実験値は計算曲線より小さくなる。これはこの過電圧域においては(a)のように i の実験値が計算値より大きくなるために, 式(6)による η_c を大きくするとともに式(7)による η_u を小さくし, その結果, 式(10)による σ_s を小さくすることを示している。前述のように, 実験により得られる $\eta > \sim 125$ mVの $i-\eta$ 関係はエッチピットの形成にともない i_0 が大きくなることの寄与を含めて説明されねばならないが, 本解析ではそのような取り扱いをしていないため, 見かけ上このような結果になったと考えられる。

本実験による濃厚NaCl水溶液中のCu結晶(111)面の電解においては, 溶液の脱気などの影響を十分に検討しておらず, また, 拡散限界電流密度の推定の仕方は厳密ではなく, とくにアノード拡散限界電流密度については明確に決定されないなどの問題点がある。しかし, 以上の電流密度・過電圧曲線に関する議論は, 準可逆系電極の電流密度と過電圧との関係を本方法によって解析し, 交換電流密度および移動係数を求め, さらに電流密度・過電圧関係の理論曲線と実験曲線とを比較検討することが可能であることを示すと考えられる。

6. 結 言

準可逆系電極の電解における電流密度と過電圧との関係を現象論的一般式によって解析し, 交換電流密度および移動係数を推定する方法を提案した。Cu結晶(111)表面の電解における電流密度・過電圧曲線の解析に本方法を適用し, 妥当性を検証した。

最後に本研究を遂行するにあたり, ご指導をいただいた秋田大学渡辺慈朗名誉教授に厚くお礼申し上げます。また, 本実験に協力された秋田大学学生水野慎一氏(現中央可鍛工業(株))に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 玉虫伶太 : 電気化学, 東京化学同人, (1967) p.228.
- (2) D. B. Hibbert and A. M. James : *Dictionary of Electrochemistry*, Macmillan Ref. Books. (1984), 72.
- (3) 今清水雄二, 渡辺慈朗 : 日本金属学会誌, **47**, (1983), 185.
- (4) L. Jasper and W. Schaarwächter : *Z. Metallkde.*, **57**, (1966), 661.
- (5) W. Schaarwächter and K. Lücke : *Z. Chem. physik Neue Folge*, **53**, (1967), 367.
- (6) H. Lal and H. R. Thirsk : *J. Chem. Soc.*, (1953), 2638
- (7) R. S. Cooper and J. H. Bartlett : *J. Electrochem. Soc.*, **105**, (1958), 109.
- (8) M. Braun and K. Nobe : *J. Electrochem. Soc.*, **126**, (1979), 1666.