

## 解説

# 電気化学反応における熱挙動

前田康久

(受取日：2001年9月27日，受理日：2001年10月30日)

## Thermal Behavior in the Electrochemical Reaction Process

Yasuhisa Maeda

(Received September 27, 2001; Accepted October 30, 2001)

Thermal measurement on the electrode by use of thermistors was carried out in some electrochemical reaction processes. The thermal response reflecting the entropy change for deintercalation of various ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ), doping of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}^+$  elimination, and doping/dedoping of  $\text{ClO}_4^-$  was clearly obtained on the graphite, polyaniline and polypyrrole electrodes, respectively. The combination of electrochemical and thermal methods can provide useful information for understanding of reaction process.

### 1. はじめに

電気化学系では，二つの電極 / 電解液界面の一方で化学種の酸化が起こり放出された電子を電極に与え，他方で電極からの電子を化学種が受け取り還元が起こる。二つの電極は導線で結ばれており，反応の進行に伴い，電極間を電子が移行する，すなわち電流が流れることになる。電子は，自発的には酸化還元電位がより負の電極からより正の電極へ移行するから，この場合負電位の電極 / 電解液界面で酸化反応が，正電位の電極 / 電解液界面で還元反応が進行する。この過程が電池反応に相当する。これに対し，電子を正電位の電極から負電位の電極に移行させるためには，外からのエネルギーが必要となる。電気エネルギー（電源）を用いることにより，正電位の電極 / 電解液界面で酸化反応，負電位の電極 / 電解液界面で還元反応を起こさせる過程が電気分解（電解）反応である。エネルギー変換の観点から，電気化学プロセスは化学反応のギブス自由エネルギーと電気エネルギーとの変換プロセスとみなすことができる。現在活発に研究されている燃料電池，リチウム電池など各種電池，光エネルギーを利用して環境浄化を行う光触

媒，腐食・防食，表面処理，バイオケミストリ，化学センサー等，様々な領域で電気化学反応が関与している。

電気化学は熱力学と深く関わっている。化学反応のギブス自由エネルギー変化は電池の起電力から求めることができ，また起電力の温度依存性（温度係数）から化学反応のエントロピー変化が得られることはよく知られている。ところで，電気化学反応に伴う熱変化の研究では，Mills によってなされた金属イオンの電気化学還元による金属析出過程での温度変化について<sup>1)</sup>がその始まりとされる。その後，電池の放電過程における熱測定<sup>2)</sup> 電気化学ペルチエ熱応答<sup>3)</sup> 電解生成過程における熱測定<sup>4)</sup> 半電池反応のエントロピー変化の熱的検出<sup>5)</sup> 電気化学反応の示差熱測定<sup>6,7)</sup>などが行われ，我が国では，玉虫が銅イオンおよび鉄イオンのペルチエ熱挙動を明らかにしている。<sup>8,9)</sup> また，熱測定による電気化学活性種の検出<sup>10)</sup>や電極への化学種の吸着<sup>11)</sup>についての研究もなされている。電気化学測定と熱測定を組み合わせることで，様々な反応系に対して有用な知見が得られることが期待される。ここでは筆者らが行ってきた研究を中心に解説する。

## 2. 電気化学過程での熱変化

温度と圧力が一定の下で、化学反応が進行する場合、反応系で吸収される熱量  $Q$  は、第一法則から

$$\Delta U = Q - P\Delta V \quad (1)$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad (2)$$

これは、温度と圧力が一定下で不可逆な化学反応が起こる場合の吸収される熱量は、化学反応のエントロピー変化に等しいという基本的関係である。ところで、化学反応が可逆的に進行する場合を考えると、第一法則および第二法則より、

$$\Delta U = T\Delta S - (P\Delta V + W) \quad (3)$$

ここで、 $W$  は膨張・圧縮以外の仕事である。 $W$  が電気の仕事である場合、これを  $W_{\text{elec}}^0$  と表わせば、

$$\Delta U = T\Delta S - (P\Delta V + W_{\text{elec}}^0) \quad (4)$$

(4)式は電気化学系が平衡である場合に成立する。これより、

$$\Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta G = -W_{\text{elec}}^0 \quad (5)$$

となり、これは化学反応のギブス自由エネルギー変化が電気の仕事で表わされるというよく知られた関係式である。 $\Delta G$  が負の化学反応を、電気化学過程（電池）により行うことにより電気エネルギーを得ることができ、また  $\Delta G$  が正の化学反応を、電気エネルギーを投入して電気化学過程（電解）により進行させることができる。電気化学反応が進行している場合には、電気的工作を  $W_{\text{elec}}$  として以下のようになる。

$$\Delta U = Q - (P\Delta V + W_{\text{elec}}) \quad (6)$$

(4)式と(6)式から

$$Q = T\Delta S + W_{\text{elec}} - W_{\text{elec}}^0 \quad (7)$$

これが、電気化学反応が進行しているときに吸収される熱量を表わしている。

ここで、電気化学反応が電流  $I$  を伴って時間  $dt$  の間進行した場合に吸収される熱量  $dQ$  を考える。電気的工作は電気量と電位差の積で表わされるから、

$$\delta W_{\text{elec}}^0 = (E_{01} - E_{02}) I dt \quad (8)$$

$$\delta W_{\text{elec}} = (E_1 - E_2) I dt - I^2 R dt \quad (9)$$

ここで、 $E^0$  : 各電極の平衡電位、 $E$  : 各電極の電位、 $R$  : 電気化学系の全抵抗である。また、1 モルあたりのエントロピー変化を  $\Delta S(M)$  で表わし、(8)式および(9)式を考慮して、(7)式より次式が得られる。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{T\Delta S(M) I}{nF} - \eta_1 I - \eta_2 I - I^2 R \quad (10)$$

ここで、 $n$  : 反応に関与するモル単位の電子数、 $F$  : ファラデー定数、 $\eta$  : 各電極での電位の平衡電位からの変位を表わし（過電圧と呼ばれる）、 $\eta_1 = |E_1 - E_{01}|$  および  $\eta_2 = |E_2 - E_{02}|$  である。(10)式は、全電気化学反応における単位時間あたりの吸熱量を表わしている。

一つの電極 / 電解液界面での反応（単極反応）においては、時間  $dt$  の間に電極 / 電解液界面にて吸収される熱量を  $dQ_e$  とすれば、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{dQ_e}{dt} = \frac{\{T\Delta S_e(M) + Q^*\} I}{nF} - \eta I - I^2 R_e \quad (11)$$

ここで、 $\Delta S_e(M)$  : 単極反応のモルエントロピー変化、 $Q^*$  : イオンの輸送熱、 $R_e$  : 電極 / 電解液界面での抵抗である。 $Q^*$  は、電流に伴う電解液中でのイオンの移行のエントロピー変化によるもので、強酸や強アルカリの電解液を除けば、 $T\Delta S_e(M)$  に比べて無視できるものである。<sup>12)</sup> (11)式の右辺の第2項は過電圧に基づく熱、第3項はジュール熱であり、ともに発熱変化となる。第1項に比べて、第2、第3項の寄与が無視できるほど小さければ、電気化学反応に伴う熱変化は、電流に比例し、電流の方向を変えると（酸化還元の前向きを逆にする）吸熱・発熱応答が反転するペルチエ熱挙動が現われる。このとき、反応によりエントロピーが増大する場合に吸熱変化が、またエントロピーが減少する場合に発熱変化が起こることになる。

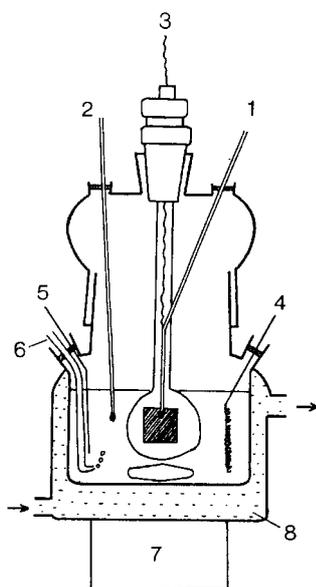
deBethune らは、非等温での電気化学系における電流とエントロピー流束についての非平衡熱力学による取り扱いから、以下の関係を導いている。<sup>12)</sup>

$$\frac{dE^0}{dT} = \frac{\{T\Delta S_e(M) + Q^*\}}{nF} \quad (12)$$

ここで、 $dE^0/dT$  は平衡電位の温度係数である。同一の二つの電極 / 電解液界面が異なる温度に置かれた場合、起電力が生じ、電気エネルギーを取り出せる。これを熱電池あるいは温度差電池と呼び、その起電力は(12)式の右辺と温度差との積に等しくなる。

## 3. 電気化学測定と熱測定

電気化学反応では、目的とする反応が進行する電極を作用極、もう一つの電極を対極と呼ぶ。両電極間に流れる電流および電位差の測定が基本となるが、一般には3電極系がよく用いられる。すなわち、適当な基準電極（参照電極）を用いて、これに対する作用極の電位を測定・制御する。



**Fig.1** Cell assembly: 1 and 2, thermistors; 3, working electrode; 4, counter electrode; 5, reference electrode; 6, N<sub>2</sub> gas bubbling; 7, magnetic stirrer; 8, thermostated water.

基準電極には、水素電極、水銀/塩化第一水銀電極（電解液として塩化カリウムの飽和水溶液を用いたものを飽和カロメル電極（SCE）と呼ぶ）、銀/塩化銀電極などがある。作用極は、対象となる電気化学反応により電極材料を選ぶ。金属電極を作用極に用いる場合、金属の溶解・析出の平衡電位よりも正の電位では電気化学酸化により金属イオンの溶解が起こる。白金や金の溶解・析出電位は正の高い値であるため、これらは水溶液中にて電気化学酸化を行っても溶解・腐食を起こさない。それゆえ、水溶液中の酸化還元種、例えばFe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>イオンやFe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>イオンの電気化学反応では、白金電極や金電極が作用極として適当である。グラファイトやグラッシーカーボンのような炭素電極も使用できる。最近、ポロンをドーブした導電性のダイヤモンド薄膜電極が注目されている。これは、マイクロ波プラズマCVDにより調製されたもので、電極として化学的に安定であり、水の酸化を抑制し、かつバックグラウンド電流が小さいという特徴を有する。ダイヤモンド電極により、水の酸化電位よりも正の酸化電位を持つ化学種、例えばセリウムイオンCe<sup>3+</sup>のCe<sup>4+</sup>への酸化過程の追跡が可能となる。<sup>13)</sup>

Fig.1は、セルの構成である。電解液（容積：100 mL）中に作用極、対極および基準電極と電解液を結ぶ塩橋が挿入されている。電極電位および電流の検出・制御はファン

クションジェネレーターおよびポテンシオガルバノスタットを用いて行う。熱検出センサーにはサーミスターを用いる。作用極上に1本のサーミスターを設置し、さらにもう1本を溶液バルクに設置している。電解液は常時攪拌され、恒温水の循環によって電解液の温度は20℃一定に保たれている。電解液中に溶存する酸素は反応に関与して正確な熱測定を妨げる場合があるので、必要に応じて電解液中に窒素ガスを吹き込んで、溶存酸素を除去する。2本のサーミスターを交流ブリッジに接続することにより、電流に伴う作用極表面近傍の温度変化を示差的に検出する。溶液バルクに対する作用極表面の温度差をΔTとすれば、

$$\Delta T = -C \frac{dQ}{dt} \quad (13)$$

ここでCは正の定数であり、ΔT > 0は発熱変化、ΔT < 0は吸熱変化に対応している。なお、対極（ここでは主に白金電極またはグラファイト電極を使用した）と作用極とは充分離れており（電極間距離：25 mm）、対極での熱変化の影響は無視できる。

#### 4. 種々の電気化学反応における熱挙動

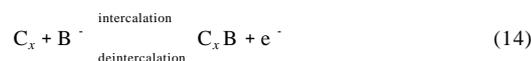
##### 4.1 黒鉛インターカレーション・デインターカレーション挙動<sup>14,15)</sup>

黒鉛を非水溶液電解液中にて電気化学還元すると、(14)式に示すようにカチオンが黒鉛層間に挿入（インターカレーション）し、ドナー型黒鉛層間化合物が生成する。層間化合物の酸化により、層間からのカチオンの放出（デインターカレーション）が起こる。

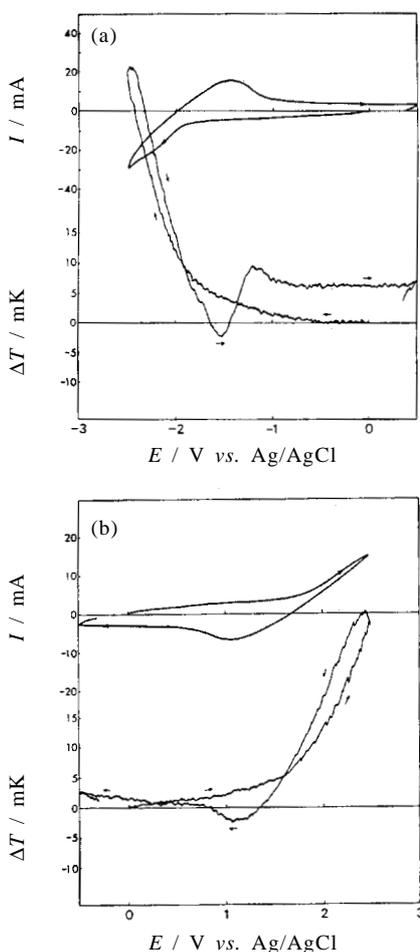


ここで、A<sup>+</sup>：1価のカチオンである。

電気化学的にインターカレーションを起こすカチオンとして、アルカリ金属イオンやテトラアルキルアンモニウムイオン、マグネシウムイオンがある。リチウムイオン二次電池炭素負極反応は、リチウムイオンの炭素電極へのインターカレーション・デインターカレーションである。黒鉛を非水溶液中で電気化学酸化すると(15)式に示すようにアニオンのインターカレーションが起こり、アクセプター型層間化合物が生成し、これを還元することにより、アニオンのデインターカレーションが起こる。

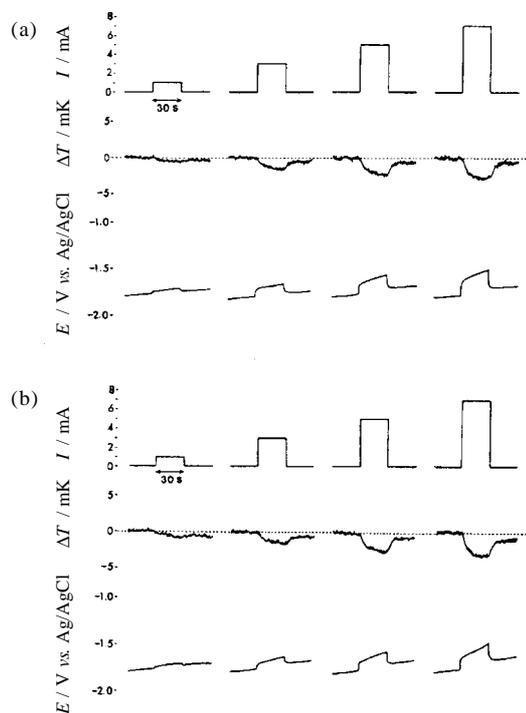


ここで、B<sup>-</sup>：1価のアニオンである。この場合のアニオンとしては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等がある。



**Fig.2**  $I$ - $E$  and  $\Delta T$ - $E$  relations of graphite in 0.2 M  $\text{LiClO}_4$ -DMSO (a) and 0.2 M  $\text{LiClO}_4$ -PC (b) solutions. Potential scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>15)</sup>

Fig.2は、非水溶液中でのグラファイト作用極（サイズ： $12 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ ）のサイクリックボルタンメトリーにより観測される電流 - 電位 ( $I$ - $E$ ) および電極表面と電解液バブル中に置かれたサーミスターによる温度変化 - 電位 ( $\Delta T$ - $E$ ) の関係を表わしている。0.2 M ( $M = \text{mol L}^{-1}$ )  $\text{LiClO}_4$  を含有したジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中での黒鉛のサイクリックボルタモグラム (CV) では、負方向への電位走査により約  $-1.9 \text{ V}$  (基準電極：銀/塩化銀) から還元電流が、また正方向への電位走査により対応する酸化電流ピークが見られた。還元電流は  $\text{Li}^+$  イオンのインターカレーションによるもので、これに伴い電極上では大きな発熱変化が起こった。酸化電流は  $\text{Li}^+$  イオンのデインターカレーションによるもので、吸熱変化を伴った (Fig.2(a))。0.2 M  $\text{LiClO}_4$  を含有したプロピオンカーボネート (PC) 溶液



**Fig.3** Response of  $\Delta T$  and  $E$  to constant currents in the deintercalation of  $\text{Li}^+$  (a) and  $\text{K}^+$  (b) ions.<sup>15)</sup>

中でのCVでは、正方向への電位走査により  $\text{ClO}_4^-$  イオンのインターカレーションに由来する酸化電流が約  $1.8 \text{ V}$  から流れ、負方向への電位走査によりそのデインターカレーションを示す還元電流のピークが見られた。そして、 $\text{ClO}_4^-$  イオンのインターカレーションに伴い電極での発熱変化およびデインターカレーションに伴い吸熱変化が観測された (Fig.2(b))。インターカレーション過程での大きな発熱変化には、電荷移行によるインターカレーション反応の発熱とともに物理的な電極の膨張・変形に伴う発熱が寄与しているものと考えられる。ボルタンメトリーと組み合わせた熱測定では、電位の走査速度は  $10 \text{ mV s}^{-1}$  が適当である。走査速度が  $70 \text{ mV s}^{-1}$  以上となると、この場合、デインターカレーション過程の吸熱変化が不明瞭となった。走査速度が大きくなるとバックグラウンド電流が増加することやサーミスターの応答性が不十分となり、吸熱変化が捉えにくくなる。また、走査速度が小さくなると反応電流が減少し、吸熱熱量が小さくなり、S/Nが低下して熱応答が捉えにくくなる。

電質量すなわち電気化学反応量と熱変化の関係は、所定の時間、一定電流を流した際に現われる温度変化を調べることにより明らかにされる。ここでは、電荷移行による反応の熱変化が明瞭に現われるものとみなせるデインターカ

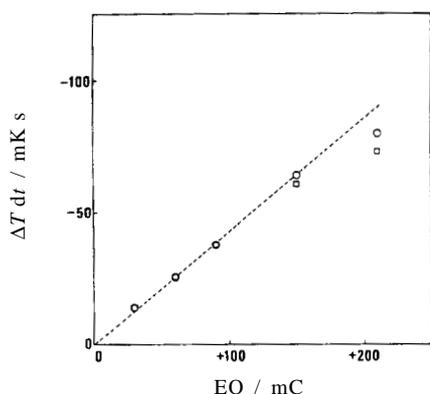


Fig.4 Relation between  $\Delta T dt$  and electric quantity (EQ) in the deintercalation of  $\text{Li}^+$  (○) and  $\text{K}^+$  (□) ions.<sup>15)</sup>

レーション過程について検討した。Fig.3は、DMSO溶液中での $\text{Li}^+$ イオン(a)および $\text{K}^+$ イオン(b)のデインターカレーション過程において、一定の酸化電流を30秒間流した場合の温度変化および電位変化を表わしている。いずれも酸化電流の増加に伴いより大きな吸熱変化が観測された。ここで温度変化の応答曲線とベースラインとで囲まれる部分の面積  $\Delta T dt$  は全吸熱量に比例するとみなせる。酸化電気量に対する  $\Delta T dt$  の値をプロットしたものをFig.4に示す。ともに酸化電気量と  $\Delta T dt$  の間には比例関係が認められ、その比例定数は両者で一致した。これより $\text{Li}^+$ イオンおよび $\text{K}^+$ イオンのデインターカレーションにおいて観測される温度変化では、反応に伴うエントロピー変化による熱の寄与が支配的である。電極/電解液界面での熱伝達係数を  $k$  とすれば、次式が得られる。

$$\frac{\Delta T dt}{It} = - \frac{T\Delta S_e(M)}{knF} \quad (16)$$

ここで、時間  $t$  の間、電流は一定であり、 $Q^*$  は無視できるものとする。

$k$  が主に溶媒の種類に依存するものとみなせば、DMSO溶液中の $\text{Li}^+$ イオンおよび $\text{K}^+$ イオンのデインターカレーションでの  $\Delta S_e(M)$  は等しいものと推測される。

PC溶液中での $\text{ClO}_4^-$  および $\text{BF}_4^-$  イオンのデインターカレーション過程において、一定の還元電流に対する温度変化および電位変化の応答をFig.5に、またこの時の還元電気量と  $\Delta T dt$  のプロットをFig.6に示す。 $\text{ClO}_4^-$  イオンでは、還元電気量と  $\Delta T dt$  との比例関係が認められたが、 $\text{BF}_4^-$  イオンでは不明確であった。 $\text{ClO}_4^-$  イオンのデインターカレーションでの温度変化は、エントロピー変化に基づく吸熱の寄与によるものであるが、 $\text{BF}_4^-$  イオンでは、エントロ

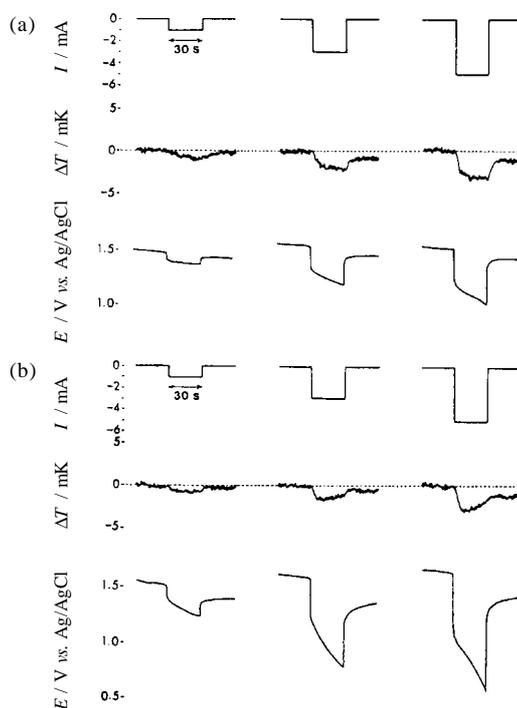


Fig.5 Response of  $\Delta T$  and  $E$  to constant currents in the deintercalation of  $\text{ClO}_4^-$  (a) and  $\text{BF}_4^-$  (b) ions.<sup>15)</sup>

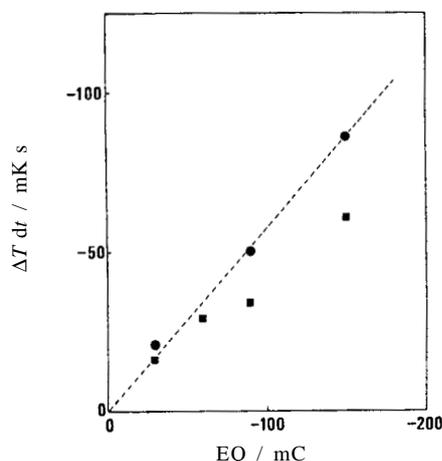
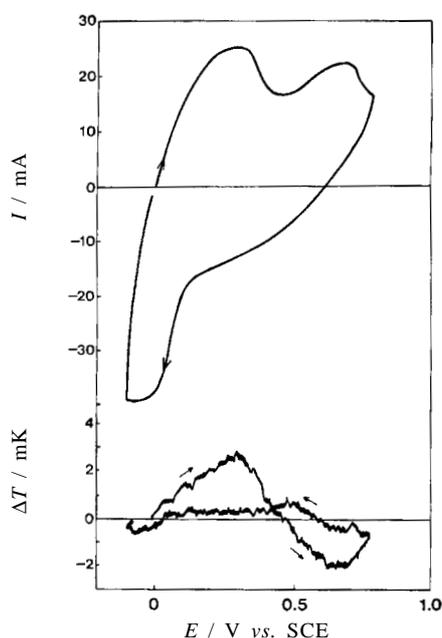


Fig.6 Relation between  $\Delta T dt$  and electric quantity (EQ) in the deintercalation of  $\text{ClO}_4^-$  (○) and  $\text{BF}_4^-$  (□) ions.<sup>15)</sup>

ピー変化による吸熱に加え、電流に伴う電位の大きな変化から示唆されるように過電圧による発熱の寄与が無視できず、これは $\text{BF}_4^-$  イオンのデインターカレーション速度が遅

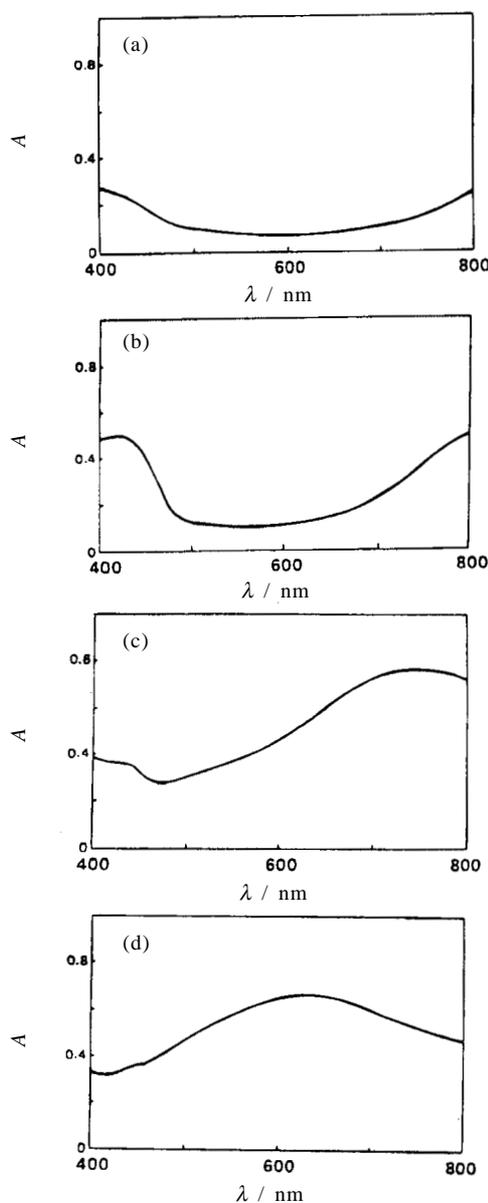


**Fig.7** *I-E* and  $\Delta T-E$  relations of polyaniline in 1 M  $\text{ZnSO}_4$  aqueous solution (pH 3.5). Potential scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>19)</sup>

いことによるものと解釈される。また、PC 溶液中での両アニオンのデインターカレーションの $\Delta S_c(M)$ は等しいものと推測され、これは電極電位の温度係数の値から支持される。すなわち、PC 溶液中での $\text{ClO}_4^-$ および $\text{BF}_4^-$ イオンのインターカレーション後の電極電位の温度係数は測定可能で、各々 $+1.33 \text{ mV K}^{-1}$ および $+1.30 \text{ mV K}^{-1}$ とほぼ等しくなり、これより各アニオンのデインターカレーションの $\Delta S_c(M)$ は各々 $+128 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $+125 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と見積もられた。なお、DMSO 溶液中の $\text{Li}^+$ イオンおよび $\text{K}^+$ イオンのインターカレーション後の電極電位は安定せず、温度係数の測定は困難であった。

4.2 ポリアニリン<sup>16-19)</sup>およびポリピロール<sup>20,21)</sup>電極の挙動

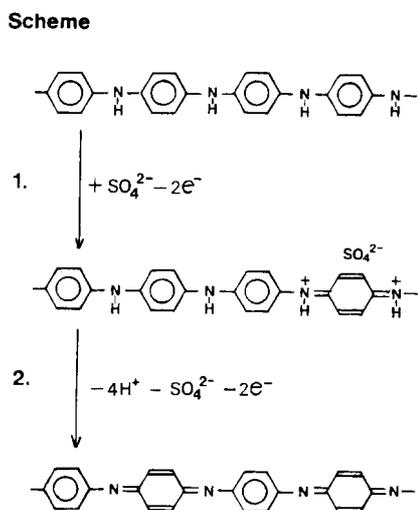
ポリアニリン (PAn), ポリピロール (PPy) はともに導電性高分子の一種であり、電池材料、導電材料、表示素子、センサー等としての利用が期待されている。様々な機能の発現はアニオンの取り込み (ドーピング) と放出 (脱ドーピング) に基づくものであるから、この過程を明らかにすることが重要である。ここでは、PAn および PPy を電極として用いた場合の挙動について、熱変化の観点から検討した。PAn は主に 0.1 M アニリンを含有した 1 M 硫酸水溶液中で、PPy は 0.1 M ピロールを含有した 0.1 M p-トルエンスルホン酸水溶液中で電解重合によりグラファイト (サイズ:  $20 \times 10 \times 0.6 \text{ mm}$ ) 上に析出させ、各々電極として用



**Fig.8** Absorption spectra of polyaniline/ITO in 1 M  $\text{ZnSO}_4$  aqueous solution (pH 3.5) under potentiostated condition at different potentials: a,  $-0.2 \text{ V}$ ; b,  $0.0 \text{ V}$ ; c,  $0.4 \text{ V}$ ; d,  $0.8 \text{ V vs. SCE}$ . A, absorbance;  $\lambda$ , wavelength.<sup>19)</sup>

いた。電極表面と電解液バルクにサーミスターを設置した。

Fig.7 は、1 M  $\text{ZnSO}_4$  水溶液 (pH = 3.5 に調整) 中でのサイクリックボルタンメトリによる PAn の *I-E* および  $\Delta T-E$  の関係である。正方向への電位走査では、 $0.30 \text{ V}$  および  $0.65 \text{ V}$  (基準電極: SCE) に酸化電流のピークが現われ、



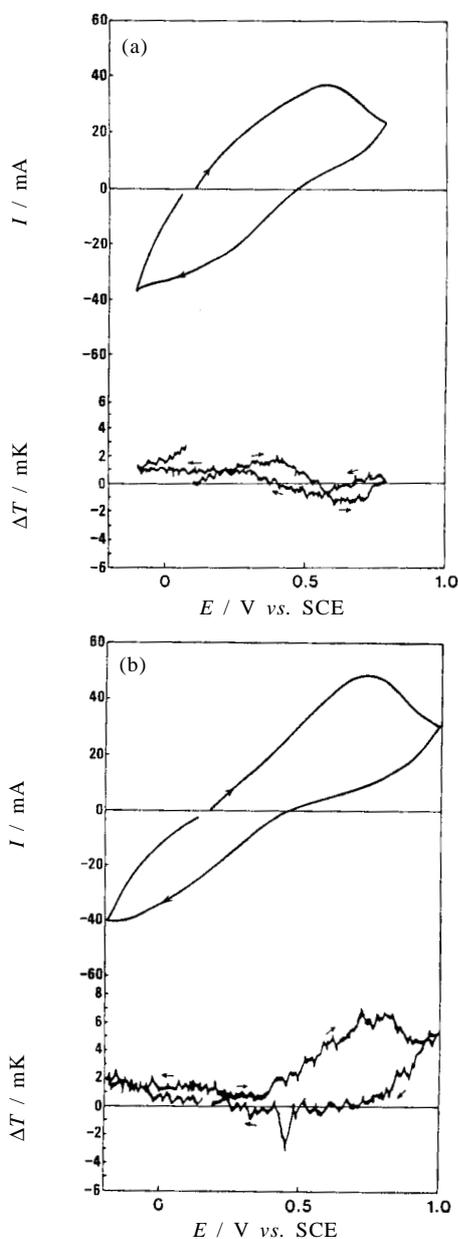
**Fig.9** Scheme for anodic oxidation process of polyaniline.<sup>19)</sup>

$\Delta T$ - $E$  より、これらは発熱変化および吸熱変化を伴う酸化過程に明瞭に区別できることがわかった。負方向への電位走査では、還元電流に伴い0.5 V付近に発熱ピーク、-0.1 V付近に吸熱ピークが見られ、これらは二つの酸化過程の逆過程に対応している。また、一定の酸化電流に対する熱応答において、発熱過程および吸熱過程ともに酸化電気量と  $\Delta T dt$  の間には比例関係が認められた。

**Fig.8** は、インジウム - スズ酸化物 (ITO) 透明電極上に PAn を電解重合析出させることにより、1 M  $\text{ZnSO}_4$  水溶液 (pH = 3.5) 中での各電極電位 (基準電極: SCE) における PAn の吸収スペクトルを測定したものである。-0.2 V では PAn は還元されており、脱ドーブ状態の吸収スペクトルに対応する。0.0 V における420 nmのピークは酸化により形成するポーラロン状態の吸収を、0.4 V における750 nmのピークはバイポーラロン状態の吸収を、さらに0.8 V における630 nmのピークはキノイド構造に由来する吸収を示唆する。

これらの結果から、PAnの酸化過程では**Fig.9**に示すように、まず酸化によりポーラロン、バイポーラロン状態が形成され、このときアニオン ( $\text{SO}_4^{2-}$  イオン) のドーピングが起こる (schem 1) この過程でエントロピーが減少し、発熱変化が観測される。さらなる酸化により、水素イオンの脱離が起こりキノイド構造を生じる (schem 2) この過程でエントロピーが増大し、吸熱変化が観測されると解釈される。

**Fig.10** は、電解重合により調製したPAnの誘導体であるポリ (0-メチルアニリン) およびポリ (N-メチルアニリン)



**Fig.10**  $I$ - $E$  and  $\Delta T$ - $E$  relations of poly(o-methylaniline) (a) and poly(N-methylaniline) (b) in 1 M  $\text{ZnSO}_4$  aqueous solution (pH 3.5). Potential scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>17)</sup>

の、1 M  $\text{ZnSO}_4$  水溶液 (pH = 3.5) 中における  $I$ - $E$  および  $\Delta T$ - $E$  である。ポリ (0-メチルアニリン) の酸化では、電流ピークの明確な分離は見られないが、PAnと同様に発熱変化と吸熱変化が起こっている。これに対し、ポリ (N-メチルアニリン) の酸化では、発熱変化のみで吸熱変化は現わ

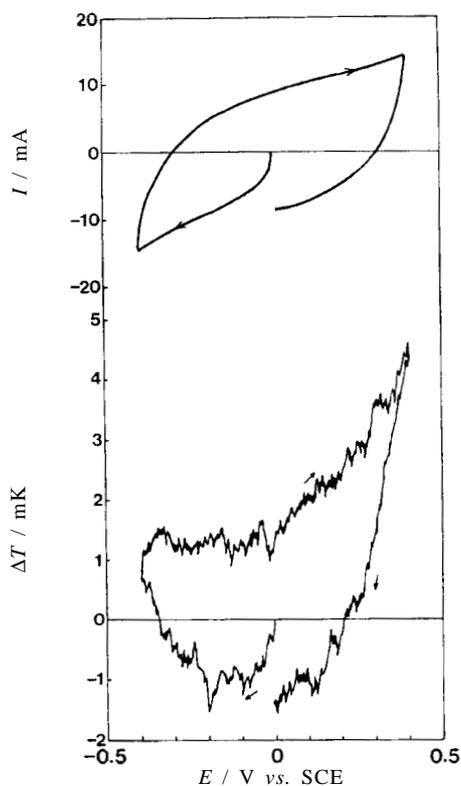


Fig.11 *I-E* and  $\Delta T-E$  relations of polypyrrole in 1 M  $\text{ZnSO}_4$  aqueous solution (pH 5). Potential scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>20)</sup>

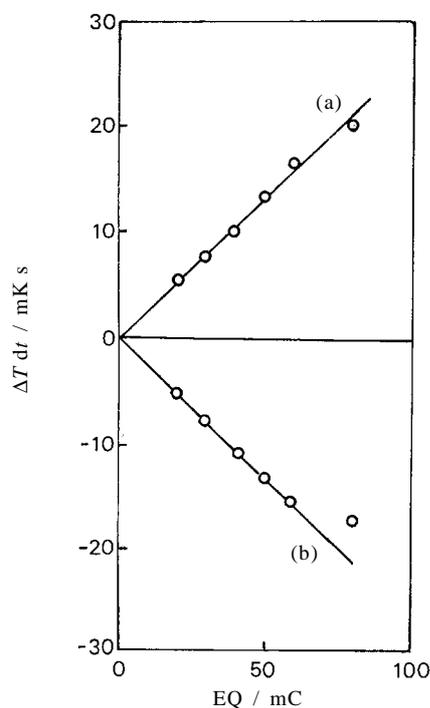


Fig.13 Relation between  $\Delta T dt$  and electric quantity (EQ) in the doping (a) and dedoping (b) of  $\text{ClO}_4^-$  ions on the polypyrrole electrode (substrate: platinum).<sup>21)</sup>

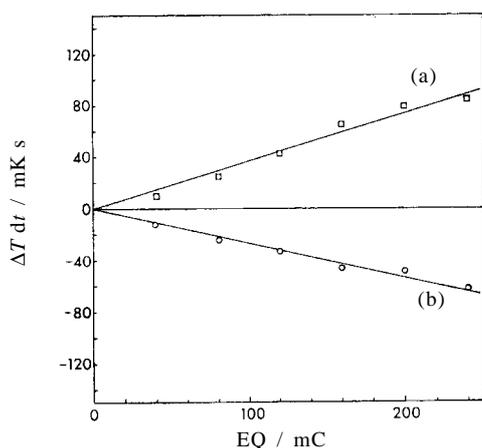
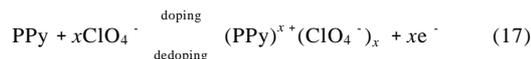


Fig.12 Relation between  $\Delta T dt$  and electric quantity (EQ) in the doping (a) and dedoping (b) of  $\text{ClO}_4^-$  ions on the polypyrrole electrode (substrate: graphite).<sup>20)</sup>

れない。これは、 $-\text{NH}$ の部分が $-\text{NCH}_3$ であるために水素イオン脱離が起こらないことを示唆している。

Fig.11は、1 M  $\text{NaClO}_4$ 水溶液 (pH = 5) 中でのPPyの*I-E*および $\Delta T-E$ である。酸化電流および還元電流に伴い、各々、発熱変化および吸熱変化が現われている。ITO上に析出させたPPyの吸収スペクトルを調べると、還元状態にある $-0.3 \text{ V}$  (vs. SCE)では、 $\pi-\pi^*$ 吸収に由来する400 nmピークが、 $0.0 \text{ V}$ および $0.3 \text{ V}$ では酸化により生じるパイポラロンの吸収に由来する450 nmピークが現われた。これより、 $-0.3 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$ の電位領域での酸化電流および還元電流は、次式で示すように各々 $\text{ClO}_4^-$ イオンのドーピングおよび脱ドーピングによるものである。



ドーピングによる発熱変化および脱ドーピングによる吸熱変化において、一定の酸化電流および還元電流 (20秒間) に対する熱応答を種々の電流値で調べた結果をFig.12に示す。酸化電流量と  $\Delta T dt$  および還元電流量と  $\Delta T dt$  との間には比例関係が認められ、比例定数は前者が $0.369 \text{ K A}^{-1}$ ,

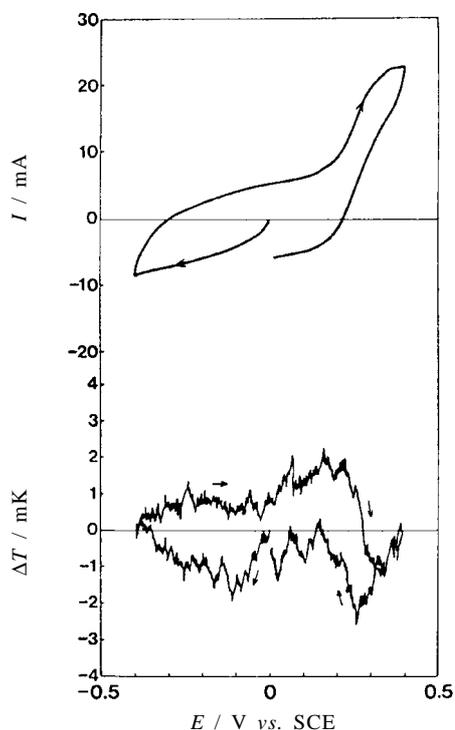
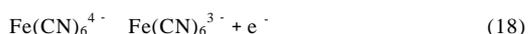


Fig.14 *I-E* and  $\Delta T-E$  relations of polypyrrole in 1 M ZnSO<sub>4</sub> aqueous solution (pH 5) containing 0.01 M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Potential scan rate: 10 mV s<sup>-1</sup>.<sup>20)</sup>

後者が -0.269 K A<sup>-1</sup>であった。比例定数の値が一致しないのは、用いたグラファイト基板とPPyとの接合部での電流による発熱に起因しているものと思われる。PPyの基板電極をグラファイトから白金電極に変えると、Fig.13に示すように比例定数の値は0.265 K A<sup>-1</sup>および -0.263 K A<sup>-1</sup>となり両者の一致がみられ、PPyにおけるClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンの電気化学的ドーピング・脱ドーピングでは、良好なペルチエ熱応答を伴うことが確認された。<sup>21)</sup>

PPy電極上では、水溶液中に含まれる化学種の電気化学反応も進行する。Fig.14は、0.01 M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含有した1 M NaClO<sub>4</sub>水溶液 (pH = 5) 中におけるPPyの*I-E*および $\Delta T-E$ である。ドーピング・脱ドーピングに伴う発熱・吸熱変化に加えて、0.25 V (vs. SCE)からの酸化電流に伴い吸熱変化が現われている。これは次式に示すフェロシアンイオンのフェリシアンイオンへの酸化に相当する。



この反応の $\Delta S_e(M)$ は、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>とFe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>イオンの水和エントロピー値<sup>22)</sup>を基にdeBethuneらの導き方<sup>12)</sup>により、157 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>となり、反応に伴いエントロピーは増大

し吸熱変化が観測されることになる。PPy電極上でのフェロシアンイオンの酸化における電気量と  $\Delta T/dt$ には比例関係が認められ、比例定数は -0.273 K A<sup>-1</sup>であった。これを基にして、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオン1モルの脱ドーピング過程の $\Delta S_e(M)$ は151 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>と見積もられた。また、幾つかのアニオンに対するPPyの熱応答の比較から、ペルチエ熱の明確なアニオン種依存性が認められた。<sup>21)</sup> これは、PPyでのアニオンドーピング・脱ドーピング反応のエントロピー変化では、アニオンの水和エントロピーの差異が強く反映されることを示唆している。

### 5. まとめ

グラファイト、ポリアニリンおよびポロピロールの各電極反応に伴う熱挙動を検討し、カチオン (L<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) およびアニオン (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) のグラファイトデインターカレーション過程、ポリアニリンでのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のドーピングと水素イオン脱離過程そしてポリピロールでのClO<sub>4</sub><sup>-</sup>のドーピング・脱ドーピング過程の各々でエントロピー変化による熱応答が明確に現われることを明らかにした。電気化学測定と熱測定を同時に行うことにより、電流 - 電位応答から得られる酸化・還元過程の知見に加え、熱的観点から反応を捉え、考察することができる。サイクリックボルタムメトリ、定電流、電位のステップ変化等の電気化学手法と組み合わせ、反応を制御し、その熱挙動を迅速かつ容易に得ることが可能である。電気化学熱測定は有用であるが、反応過程を明らかにするためには、他の*in-situ*測定の結果も併せた総合的な考察が当然必要となる。また熱応答の電極依存性や電極/電解液界面の熱伝達などについて詳細な検討が必要である。ここでは筆者らの行った反応系について述べたが、電気化学反応が関与する領域は広く、熱測定が効力を発揮するところは少なくないものと思われる。

### 文 献

- 1) E. J. Mills, *Proc. Roy. Soc. London* **26**, 504 (1877).
- 2) H. Jahn, *Z. Physik. Chem.* **18**, 399 (1895).
- 3) E. Lange and T. Hesse, *Ztschr. Electrochem.* **39**, 374 (1933).
- 4) J. M. Sherfey and A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 665 (1958).
- 5) J. M. Sherfey, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 213 (1963).
- 6) S. L. Cooke, Jr. and B. B. Graves, *Chem. Instrum.* **1**, 119 (1968).
- 7) B. B. Graves, *Anal. Chem.* **44**, 993 (1972).
- 8) R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.* **45**, 500 (1973).
- 9) R. Tamamushi, *J. Electroanal. Chem.* **65**, 262 (1975).
- 10) T. Ozeki, I. Watanabe, and S. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* **152**, 41 (1983).

- 11) S. Shibata, M. P. Sumino, and A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.* **193**, 123 (1985).
- 12) A. J. deBethune, T. S. Licht, and N. Swendeman, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 616 (1959).
- 13) Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, *Electrochimica Acta* **44**, 3441 (1999).
- 14) Y. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3711 (1989).
- 15) Y. Maeda, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3047 (1990).
- 16) Y. Maeda and A. Katsuta, *J. Electroanal. Chem.* **325**, 365 (1992).
- 17) Y. Maeda and A. Katsuta, *Synthetic Metals* **58**, 131 (1993).
- 18) Y. Maeda and A. Katsuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 575 (1994).
- 19) Y. Maeda, A. Katsuta, K. Nagasaki, and M. Kamiyama, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2261 (1995).
- 20) Y. Maeda and T. Kumagai, *Thermochimica Acta* **267**, 139 (1995).
- 21) 前田康久, 熊谷智一, 市川雅章, 第36回熱測定討論会要旨, p.82-83 (2000).
- 22) A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution* Marcel Dekker, Inc. (1985).

## 要 旨

電気化学反応過程において、サーミスターを用いた電極の熱測定を行った。

種々のイオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) のデインターカレーション,  $\text{SO}_4^{2-}$  のドーピングと水素イオン脱離, そして  $\text{ClO}_4^-$  のドーピング・脱ドーピングのエントロピー変化を反映する熱応答が, 各々, グラファイト, ポリアニリンおよびポリピロール電極上で明瞭に得られた。電気化学測定と熱測定を組み合わせることにより, 反応プロセスを理解する上での有用な情報を得ることができる。

前田康久 Yasuhisa Maeda  
 豊橋技術科学大学物質工学, Dept. of  
 Materials Science, Toyohashi University  
 of Technology, TEL. 0532-44-6791,  
 FAX. 0532-48-5833, e-mail: ymaeda@  
 tutms.tut.ac.jp  
 研究テーマ: 電極反応と熱特性  
 趣味: J. S. Bach, violin

## 【国際会議のお知らせ】

**30th Annual Conference NATAS**  
 North American Thermal Analysis Society

Conference: September 23-25, 2002  
 Short Course: September 21-22, 2002  
 Pittsburgh Marriott City Center  
 Pittsburgh, Pennsylvania

important paper submission deadlines:  
 March 31, 2002 Abstracts (Presentation)  
 June 30, 2002 Abstracts

(Poster- included in proceedings)  
 July 13, 2002 Full Manuscripts (Presentation)  
 August 31, 2002 Abstracts  
 (Poster- not included in proceedings)

contact: Tom Ramotowski  
 Naval Undersea Warfare Center  
 1176 Howell Street, Code 2131  
 Newport, RI 02841-1708  
 TEL. +1-401-832-5111  
 FAX. +1-401-832-6401  
 E-mail: ramotowskits@npt.nuwc.navy.mil  
<http://www.natasinfo.org>