

自前のシミュレーションで学ぶ サイクリックボルタンメトリー

中 川 邦 明

Cyclic Voltammetry as Learned by Your Own Simulation

NAKAGAWA Kuniaki

2020年11月6日受理

抄 録

Cyclic Voltammetry(CV)の理解を、表計算シートあるいはFORTRANプログラムを自分の手で作成し、シミュレーションによって進めた過程について、初学者の自学自習例として報告する。

Abstract

As an example of hands-on self learning of cyclic voltammetry by a beginner, simulation by writing spreadsheets and FORTRAN programs was reported.

キーワード：電気化学、Cyclic Voltammetry、計算機シミュレーション、自学自習、FORTRAN プログラム

1. はじめに

とある事情から電気化学を学んでみようということになった。電気化学についての筆者の知識は、学部教育の物理化学教科書程度の理解であった。そこで基本的な成書¹⁻⁴⁾を揃え、web上で文献等の情報収集もしながら自学自習により学んでいくこととした。

現代化学の他の分野と同様、対象とする系でマイクロにどのようなことが起こっているのかというイメージをつかむことが理解のポイントである。代表的な電気化学測定であるCyclic Voltammetry(以下、CVと略記する)の過程について学ぶうちに、溶液内での拡散過程が重要な役割を果たしているを知り、気軽な気持ちで拡散過程を表計算でシミュレートしてみたところ、CVの説明の図と同様の図が得られ、理解を深める重要な手がかりと感じた。しかしシミュレーションのパラメータはとりあえず適当に定めただけで、現実の実験系の条件に基づいてそれらのパラメータがどう決ま

るのかについての明確な見通しが持てなかった。そんな中、Bard と Faulkner による大著⁵⁾の Appendix B にシミュレーションの基本が丁寧に説明されているのを知り、そこを出発点として自らの手でシミュレーションプログラムを作り、それを通して学んでいこうと考えた。

出発点は明確になったが、様々な系の実際のシミュレーションのアルゴリズムは同書にも具体的記述はなく、自分で考えて進めなければならない。そして自己流に考えて作ったものも、それが間違いないこと確認するには、条件と結果が明示された文献の結果と比較できれば大きな手掛かりとなるが、加えて多面的な自己点検が必要となる。そんな紆余曲折を経て、可逆系、準可逆系、後続不可逆反応を伴う可逆系の CV についてはほぼ自分で確信を持った理解に達した。この過程の記録は、自分自身のための確認に加えて、今後電気化学を自学自習によって学んでゆこうとする初学者への手引きとなると考え、ここに報告することとした。

2. 電気化学過程と CV

大学学部レベルの物理化学教科書に現れる、熱力学と反応論に基づいた電気化学の基本的な内容に加え、支持電解質の役割、電気二重層の形成、溶液内の電位分布、参照電極と三電極法、などの理解が最初のポイントとなるが、これらは上述の成書¹⁻⁴⁾に詳しく説明され、自学自習上の大きな困難はないため、ここでの説明は割愛する。

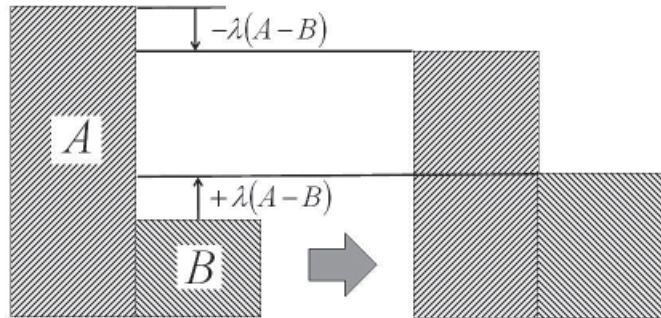
高校物理の平行平板コンデンサーの取り扱いと同様に、端効果は無視できる平板電極を考え、電極面からの距離だけの 1 次元の問題として扱うこと、電極反応によるフェラデー電流に限った話であること、等を最初に確認しておきたい。

CV は、参照電極に対する作用電極の電位差を掃引し、作用電極から対極に流れる電流を測定する。測定結果を横軸を電位差、縦軸を電流として描いたグラフは、Cyclic Voltammogram (以下、ボルタモグラムと略記する) と呼ばれる。本稿では横軸の電圧は左が負、右に正にとっている。実験は設定した下限電圧から正の電圧の方向に向けて掃引 (順掃引) し、設定した上限電圧で折り返し負の方向に掃引 (逆掃引) して下限電圧に戻るように行なうので、順掃引で酸化電流 (縦軸上向き) が流れ、逆掃引で還元電流 (縦軸下向き) が流れる。本稿とは軸を逆向きにする流儀も少なくないので注意が必要である。その場合、シミュレーションとしては、酸化体と還元体を入れ替えて考えると、全く同じ形のボルタモグラムが得られる。

以下では、筆者自身の自学自習の流れに沿って、まず表計算による拡散の簡易シミュレーション、次に反応と拡散の基礎方程式に基づいて定量的な取り扱いを定式化し、それをもとに可逆系のシミュレーションをまず表計算、次いで FORTRAN プログラムにより行なった上で、両方法に基づいて可逆系の CV の特徴をまとめる。さらに準可逆系、後続不可逆反応を伴う可逆系についても同様にシミュレーションした結果を検討する。

3. 拡散過程の表計算による簡易シミュレーション

量の拡散とは、図1のように相接する量 A, B がある時、その差を小さくするように量の移動が起こるというイメージである。即ち一定時間経過後に、 A と B の差に比例した量、 $\lambda(A-B)$ の移動が起こる。



ここで λ は、 $0 < \lambda < \frac{1}{2}$

の定数である。従って A は $A + \lambda(B - A)$ に、 B は $B + \lambda(A - B)$ に、それぞれ変わる。

図1 拡散における隣あう点の間の値の変化

1次元の拡散の場合は両隣がかかわってくるので、 A と C に囲まれた B は、一定時間後に A と B との授受の合計として、
 $B + \lambda(A - B) + \lambda(C - B) = B + \lambda(A - 2B + C)$ となる。

以上の考察に基づいて、1次元の拡散を表計算によってシミュレートしてみよう。具体的に、ある1点でのみ値1をとり、それ以外の点では全て0という初期状態が、拡散によってどのように変化するか、次の手順に従ってシートと図を作成してみよう。

1. A列～Z列の列幅を5にする。
2. 1行目を初期状態を表わす行とする。セルM1の値のみ1、他のA1～L1、N1～Z1のセルの値はすべて0を入れる。
3. 2行目を一定時間経過後に拡散によって変化した状態を示す行とする。 $\lambda = 0.2$ とし、上記の考察をもとに、セルB2に式 $= B1 + 0.2 * (A1 - 2 * B1 + C1)$ を入力する。このセルの式を右方向にY列までコピーする。
4. セルB2～Y2の範囲を46行まで下方向にコピーする。また、セルA1, Z1をそれぞれ同様に46行まで下方向にコピーする。セルA1～Z46の範囲を例えば小数第3位まで桁揃えしておく。この段階の表からも、1行目即ち初期状態ではM列だけに限られていた値が、下の行、即ち時間の経過とともに両隣の列に広がっていく拡散過程が見て取れるであろう。
5. セルB16～Y16の範囲を折れ線グラフに描く。さらに同じゲ

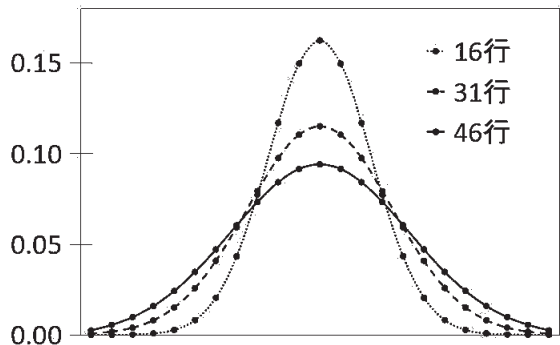


図2 1次元拡散のシミュレーション

ラフシートに、セル B31 ~ Y31 の範囲、セル B46 ~ Y46 の範囲を系列として追加していくと図 2 のようになり、上で述べた拡散の過程がより視覚的に分りやすくなる。

次に、CVでの拡散過程のパターンである、電極の位置にあたる半直線の原点での濃度変化が、半直線上をどのように拡がっていくか、同様に表計算で図示して理解しよう。初期状態は半直線上の全ての点で値 1 をとり、時間とともに減っていく原点の値が他の点にどう拡がっていくか、次の手順に従って新たなシートと図を作成してみよう。

1. A 列 ~ Z 列の列幅を 5 にする。
2. 初期状態をあらわす 1 行目の A1 ~ Z1 全てのセルに値 1 を入力する。
3. セル A2 に式 = A1*0.9 を入力する。セル B2 に式 = B1+0.2*(A1-2*B1+C1) を入力し、このセルの式を右方向に Y 列までコピーする。セル Z2 に値 1 を入力する。
4. セル A2 ~ Z2 の範囲を例えば小数第 3 位まで桁揃えした上で、201 行まで下方方向にコピーする。
5. この段階の表からも、A 列の減少の影響が時間の経過とともに右の列に広がっていく拡散過程が見て取れる。
6. セル A11 ~ Z11 の範囲を折れ線グラフに描く。同様に、21、51、101、201 行を系列として追加し、時間経過によるプロファイルの変化を示したものが図 3 である。

図 3 を見ると、最初は左端の値の低下とともに拡散の到達点（値が 1 より小さくなる点）が右に拡がり、降下部分の勾配はほぼ一定だが、左端の値が 0 に近くなり、下降がほぼ止まった後も拡散の到達点は右に拡がり続け、それに対応して勾配が緩やかになることが見てとれる。

今回のシミュレーションの設定では、表の右端を Z 列で打ち切って Z 列の値を 1 に固定してあるので、拡散はそこで停止する。これは沖合では対流、攪拌等により一定のバルク濃度が保たれていて、それより拡散層が拡がっていかない場合に相当する。ちなみに表をさらに下に拡大し、さらに時間が経過した後のプロファイルを見ると、最終的には左下端と右上端を結ぶ直線に近づくことがわかる。

一方、拡散の到達点の広がりに対応して表の右端を上げ続け、いわゆる半無限拡散とすると、勾配は緩やかになり続ける。

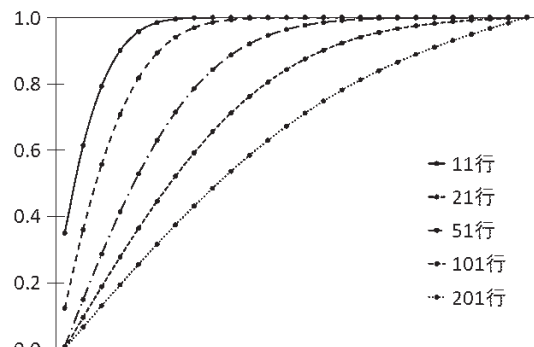


図 3 1次元左端変化の拡散

4. 可逆系 CV の定式化

前節後半で述べた 1 次元左端の変化の拡散は、酸化体、還元体のそれぞれの濃度の表を作成し、左端の変化として電極反応をモデル化した酸化体と還元体の相互変換を組み込んでいくと、CV のシミュレーションに繋がる。前節で適宜設定した λ を具体的な拡散係数とどう関係させるのか、また左端での電極反応をどう数量的にモデル化するのか、さらに濃度、掃引速度、電流などの変数がどのように関係してくるのか、などについての考察が必要である。そのために、基本過程の関係式を出発点として検討していこう。

基本過程の関係式が量の間関係として与えられているのに対し、表計算のセルあるいはプログラミングの変数に格納されるものは、全て特定の単位で測定された量の数値である。これを適切に取り扱うためには、ある「量」と「特定の単位で測定された量の数値」との間に、量 = 数値 × 単位 という関係がある⁶⁻⁸⁾ということに留意して式の計算を進めねばならない。

1 次元の拡散は、座標 x 、時間 t の 2 変数関数としての濃度 $C(x, t)$ が次の拡散方程式を満たすとして定式化される。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで D は拡散係数と呼ばれる定数である。微分を差分で近似した式

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \approx \frac{C(x, t+\Delta t) - C(x, t)}{\Delta t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \approx \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{C(x+\Delta x, t) - C(x, t)}{\Delta x} - \frac{C(x, t) - C(x-\Delta x, t)}{\Delta x} \right] \quad (3)$$

を(1)に代入して整理すると、

$$C(x, t+\Delta t) = C(x, t) + \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} [C(x+\Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x-\Delta x, t)] \quad (4)$$

を得る。ここで、基準となる濃度 C^* を定めて無次元化した濃度 $f(x, t) = C(x, t)/C^*$ を用い、

$$\lambda = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (5)$$

の置き換えをすると(4)式は、

$$f(x, t+\Delta t) = f(x, t) + \lambda [f(x+\Delta x, t) - 2f(x, t) + f(x-\Delta x, t)] \quad (6)$$

となる。前節で表計算による拡散の簡易シミュレーションに用いた式 $B + \lambda(A - 2B + C)$ がこれに対応していることが分る。

電極反応について最も基本的なモデルは、酸化体 Ox と還元体 Red との間に



のような電子授受の可逆反応があり、またこの反応の反応速度が拡散速度に比べて十分に速く、平衡が成立していると見なせる、というものである。電子授受反応は電極

と溶液の界面で起こるので、溶液に対する電極の電位を E とすると、平衡時の酸化体と還元体それぞれの活量 a_{ox} , a_{red} の間には、ネルンストの式

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (8)$$

が成立している。ここで E° は反応に固有の定数で標準電極電位と呼ばれる。 T は系の熱力学温度、 n は(7)式の反応にかかわる電子数、 R 、 F はそれぞれ気体定数、ファラデー定数である。

以上の考察に基づいて、シミュレーションは次の手順で進める。まず、電極界面 $x = 0$ での還元体、酸化体の濃度がそれぞれ $C_{\text{red前}}(x = 0)$ 、 $C_{\text{ox前}}(x = 0)$ であるところに、電位 E がかかると、酸化体と還元体の濃度比はネルンストの式(8)を満たすように変化する。この変化は速く起こり、その間の拡散は考えなくて良いので、電極反応前後の $x = 0$ の還元体と酸化体の濃度の合計は一定に保たれる。即ち電極反応後の $x = 0$ での還元体、酸化体の濃度をそれぞれ $C_{\text{red後}}(x = 0)$ 、 $C_{\text{ox後}}(x = 0)$ とすれば次の関係式が成立する。

$$C_{\text{red前}}(x = 0) + C_{\text{ox前}}(x = 0) = C_{\text{red後}}(x = 0) + C_{\text{ox後}}(x = 0) \quad (9)$$

$$\text{また } \zeta = \frac{nF(E - E^\circ)}{RT} \quad (10)$$

と置き、さらに活量を濃度で近似すると、(8)式より

$$\frac{C_{\text{ox後}}(x = 0)}{C_{\text{red後}}(x = 0)} = e^\zeta \quad (11)$$

が成立するので、(9)、(11)より

$$C_{\text{red後}}(x = 0) = [C_{\text{red前}}(x = 0) + C_{\text{ox前}}(x = 0)] \times \frac{1}{1 + e^\zeta} \quad (12)$$

$$C_{\text{ox後}}(x = 0) = [C_{\text{red前}}(x = 0) + C_{\text{ox前}}(x = 0)] \times \frac{e^\zeta}{1 + e^\zeta} \quad (13)$$

が得られる。無次元濃度 f で表現すれば

$$f_{\text{red後}}(x = 0) = [f_{\text{red前}}(x = 0) + f_{\text{ox前}}(x = 0)] \times \frac{1}{1 + e^\zeta} \quad (14)$$

$$f_{\text{ox後}}(x = 0) = [f_{\text{red前}}(x = 0) + f_{\text{ox前}}(x = 0)] \times \frac{e^\zeta}{1 + e^\zeta} \quad (15)$$

となる。

(14)、(15)式によって求めた電極界面での還元体と酸化体の濃度が、続く時間 Δt の間に(6)式に従って拡散により変化し、変化後の還元体と酸化体の濃度が、次のステップで再びネルンストの式を満たすように(14)、(15)式によって変化する、という繰り返しが続く。

次に、この界面での反応によって、どれだけの電流が流れるかを次に考えよう。2節で述べたように、ボルタモグラムの軸として、横軸右向きに電極電位が高くなり、

縦軸上向きに酸化電流が増加する流儀を採用したので、掃引開始の下限電圧付近では、 ξ は絶対値の大きな負の値をとる。従って(11)式より殆ど全部が還元体であるが、掃引が進むにつれて ξ は正に転じ、還元体が減り酸化体が増え、即ち酸化反応が進んで酸化電流が増加する。電極の断面積を A とすると、電極界面の微小部分の体積は $A\Delta x$ なので、 Δt 時間の 1 ステップ間に、還元型の物質量の減少分あるいは、酸化型の物質量の増加分は

$$\begin{aligned} A\Delta x(C_{\text{red前}}(x=0) - C_{\text{red後}}(x=0)) &= A\Delta x(C_{\text{ox後}}(x=0) - C_{\text{ox前}}(x=0)) \\ &= A\Delta x\left(\frac{C_{\text{red前}}(x=0)e^{\xi}}{1+e^{\xi}} - \frac{C_{\text{ox前}}(x=0)}{1+e^{\xi}}\right) \end{aligned} \quad (16)$$

で与えられる。(7)式によりこの n 倍の物質量の電子が移動するので、(16)式に nF を乗じた電荷が Δt 時間に移動することになる。従って酸化電流 I は無次元濃度 f を用いた式、

$$\begin{aligned} I &= nFC^*A\frac{\Delta x}{\Delta t}(f_{\text{red前}}(x=0) - f_{\text{red後}}(x=0)) \\ &= nFC^*A\frac{\Delta x}{\Delta t}(f_{\text{ox後}}(x=0) - f_{\text{ox前}}(x=0)) \end{aligned} \quad (17)$$

によって与えられる。

さて、これまで述べてきたように x と t を細かく区切って積分を差分で近似し、(6)式に従って順次時間のステップを進めていく方法は、一般に有限要素法の陽解法⁹⁾と呼ばれる。陽解法では(6)式の λ が 0.5 以下の正数でないと収束しないことが知られており、 $\lambda = 0.45$ に固定して使われることが多い⁹⁾。従って(5)式により、 Δt と Δx は独立でなくなる。これらを含めた諸パラメータが実験条件によってどのように定まるのかを次に確認していこう。

まず一般式(7)で表わされる反応を具体的に定めると、電子数 n 、標準電極電位 E° 、還元体と酸化体のそれぞれの拡散係数 D_{red} 、 D_{ox} が定まる。次に実験の設定によって、熱力学温度 T 、電極面積 A 、還元体および酸化体の初期濃度 C_{red}^* 、 C_{ox}^* が定まる。さらに測定条件の設定によって、掃引の下限電位と上限電位 E_{min} 、 E_{max} 、掃引速度 v が定まる。最後にシミュレーションの際の設定として電位の刻み ΔE を定め、上述のように $\lambda = 0.45$ とすれば、シミュレーションに必要なパラメータはすべて確定する。

拡散係数は還元体と酸化体で等しいとは限らないので、 $D_{\text{red}} \neq D_{\text{ox}}$ の場合は、大きい拡散係数に相当する方を $\lambda = 0.45$ とし、小さい方の λ を拡散係数の比によって定めれば良い。また掃引開始時は酸化体の濃度はゼロ、還元体の濃度はゼロでないので、還元体の初期濃度 C_{red}^* を基準濃度 C^* として無次元濃度を計算すれば良い。

次に時間の刻み Δt と座標の刻み Δx がどのように定まるかを見ていこう。まず掃引速度 v と電位の刻み ΔE とから、

$$\Delta t = \frac{\Delta E}{v} \quad (18)$$

と定まる。(5)と(18)から、

$$\Delta x = \sqrt{\frac{D\Delta t}{\lambda}} = \sqrt{\frac{D\Delta E}{\lambda v}} \quad (19)$$

よって

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{v}{\Delta E} \sqrt{\frac{D\Delta E}{\lambda v}} = \sqrt{\frac{Dv}{\lambda \Delta E}} \quad (20)$$

が導かれる。

電流を表わす(17)式中の f の差に掛かる係数 $nFC^*A \frac{\Delta x}{\Delta t}$ は、(20)式を代入し、さらに ΔE を(10)式にならって無次元化した

$$\Delta \zeta = \frac{nF\Delta E}{RT} \quad (21)$$

に置き換えると、

$$nFC^*A \frac{\Delta x}{\Delta t} = nFC^*A \sqrt{\frac{Dv}{\lambda \Delta E}} = nFC^*A \sqrt{\frac{nFDv}{RT\lambda \Delta \zeta}} \quad (22)$$

となる。ここで、(22)式の $\lambda \Delta \zeta$ 以外の部分で電流を除いた量は、無次元電流として古くから用いられてきた^{10,11)} $\sqrt{\pi} \chi$ と記される量である。

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi} \chi &= \frac{I}{nFC^*A \sqrt{\frac{nFDv}{RT}}} = \frac{f_{\text{red前}}(x=0) - f_{\text{red後}}(x=0)}{\sqrt{\lambda \Delta \zeta}} \\ &= \frac{f_{\text{ox後}}(x=0) - f_{\text{ox前}}(x=0)}{\sqrt{\lambda \Delta \zeta}} \end{aligned} \quad (23)$$

以上の考察をもとに、次節で表計算によるシミュレーションを試みよう。

5. 可逆系 CV の表計算によるシミュレーション

前節の最初に指摘した通り、表計算のセルに納められるものは全て量そのものではなく、特定の単位で測定された量の数値である。量＝数値×単位 の関係を変形すると、数値＝量÷単位 となり、あるセルの数値はどういう量をどういう単位で測定した時のものか明確に意識しておく必要がある。この趣旨を徹底するために、該当する数値の左隣のセル、また表の場合にはそれぞれの列の先頭行に、量／単位 の形でどういう量をどういう単位で測定した数値であるかを明示することにしよう。

上記がきちんと守られている限り、どのような単位を用いるかは自由ではあるが、ここでは単位の乗除計算の際に混乱が生じないように、すべて SI 単位を用いることにした。実際の実験では、SI 単位ではない単位が用いられることも多いが、上記の量＝数値×単位 の考えに忠実に quantity calculus⁶⁻⁸⁾を機械的に進めていけば、単

位の変換の混乱は起こらない。例えば、濃度が 1.0 mmol/L として与えられた場合、単位の間の関係、 $\text{mmol} = 10^{-3}\text{mol}$ 、 $\text{L} = \text{dm}^3 = (10^{-1}\text{m})^3 = 10^{-3}\text{m}^3$ を代入して、

$$1.0 \text{ mmol/L} = 1.0 \times \frac{10^{-3}\text{mol}}{(10^{-1}\text{m})^3} = 1.0 \times \frac{10^{-3}\text{mol}}{10^{-3}\text{m}^3} = 1.0 \text{ mol/m}^3$$

のように、あるいは $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ と与えられた拡散係数は、 $\text{cm} = 10^{-2}\text{m}$ を代入して

$$10^{-5}\text{cm}^2/\text{s} = 10^{-5} \times \frac{(10^{-2}\text{m})^2}{\text{s}} = 10^{-5} \times \frac{10^{-4}\text{m}^2}{\text{s}} = 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$$

のように機械的な乗除算で変換できる。

図 4 の 1~12 行には、上記の考え方に従ってパラメータを入力した。第 1 行目には、基本物理定数として、電気素量、ボルツマン定数、アボガドロ定数の値を SI 単位で表した数値が入力されている。これらの定数は、2019 年 5 月 20 日に発効した国際単位

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$e/C=$	1.6022E-19	$k_B/(JK^{-1})=$	1.3806E-23	$N_A/(\text{mol}^{-1})=$	6.0221E+23					
$F/(C \text{ mol}^{-1})=$	96485.332	$R/(JK^{-1}\text{mol}^{-1})=$	8.3144626	$\lambda =$	0.45					
$n =$	1	$E^0/V=$	0.0000	$D_{\text{red}}/(m^2/s)=$	1.00E-09	$D_{\text{ox}}/(m^2/s)=$	1.00E-09			
		$D/(m^2/s)=$	1.00E-09	$\lambda_{\text{ox}} =$	0.45	$\lambda_{\text{red}} =$	0.45			
$T/K =$	298.15	$A/m^2=$	1.00E-06	$C_{\text{red}}^*/(\text{mol}/m^3)=$	1.00	$C_{\text{red}}^*/(\text{mol}/m^3)=$	0			
		$C^*/(\text{mol}/m^3)=$	1.00E+00	$f_{\text{red}}^*/(\text{mol}/m^3)=$	1.00	$f_{\text{red}}^*/(\text{mol}/m^3)=$	0			
$E_{\text{ref}}/V=$	-0.25	$E_{\text{ref}}/V=$	0.25	$v/(V/s)=$	0.1	$\Delta E/V=$	0.001			
$\Delta t/s=$	1.0E-02	$\Delta x/m=$	4.714E-06	$(nF/RT)/\sqrt{v}=$	38.921744	$\Delta \zeta =$	0.0389			
$(l/\sqrt{x^2\pi})/A=$	6.019E-06	$\sqrt{l} \Delta \zeta =$	0.1323434							
$t=$	500									
						Nernst	拡散後			
						0	0	1	2	3
							1.0000000	1.0000000	1.0000000	1.0000000
							0.9999406	0.9999673	0.9999733	1.0000000
							0.9999382	0.9999540	0.9999695	0.9999880
							0.9999357	0.9999508	0.9999626	0.9999851
							0.9999332	0.9999464	0.9999595	0.9999792
							0.9999305	0.9999436	0.9999554	0.9999764
							0.9999278	0.9999402	0.9999524	0.9999725
							0.9999249	0.9999373	0.9999491	0.9999687

図 4 可逆系 CV のシミュレーションのシート(部分)

系(SI)の改訂¹²⁾で新たな SI 単位定義の定数として定められたものである。列幅の関係で限られた桁しか表示されていないが、各セルには定義定数として与えられた桁全部を入力してある。3 行目はこれらの定数から計算したファラデー定数と気体定数である。例えばファラデー定数 F はアボガドロ定数 N_A と電気素量 e によって $F = N_A \times e$ によって定義される。セル B1 の数値は e/C (量の記号 e はイタリック体、単位の記号 C はローマン体を用いることにも注意)、またセル F1 の数値は N_A/mol^{-1} なので、セル B1 とセル F1 の積は $\frac{e}{C} \times \frac{N_A}{\text{mol}^{-1}} = \frac{eN_A}{C \text{ mol}^{-1}} = \frac{F}{C \text{ mol}^{-1}}$ となり、適切にセル B3 に入るべき量÷単位の数値となっている。このようにすべて SI 単位系による数値に統一しておけば、混乱が起こらない。

セル F3 は λ の値である。通常 0.45 に固定しているが、何らかの理由で変更したい場合はこのセルを変更すれば良い。

4 行目以降は、測定系、実験条件などに応じて変わるものである。4 行目は電子数

n 、標準電極電位 E° 、還元体と酸化体のそれぞれの拡散係数 D_{red} 、 D_{ox} がすべて SI 単位による数値として入っている。 $D_{\text{red}} \neq D_{\text{ox}}$ の場合は、セル D5 に大きい方の値をとり、そちらに対応する方の λ が 0.45 となるように、F5、H5 に還元体と酸化体のそれぞれの λ が与えられる。

6 行目には、熱力学温度 T 、電極面積 A 、還元体および酸化体の初期濃度 C_{red}^* 、 C_{ox}^* をいずれも SI 単位で測定した値を入力する。両者のうち大きい方（既に述べたように、通常は還元体の初期濃度 C_{red}^* ）を基準濃度 C^* として使用し、セル D7 に表示してセル F7 と H7 の還元体および酸化体の無次元初期濃度を計算している。

最後に CV 実験の掃引の設定について、 E_{min} 、 E_{max} 、 v を入力する。シミュレーションに際しての電位の刻み ΔE はセル H8 に入力する。

上記のパラメータをもとに計算されたものが、10~12行に表示される。 Δt は(18)式、 Δx は(19)式により計算される。ここで、念のために Δx について単位の関係を確認しておく、セル D5 の数値は $D/(\text{m}^2/\text{s})$ 、セル B10 の数値は $\Delta t/\text{s}$ 、セル F3 の数値は λ そのもの(単位を持たない無次元数)なので、セル D10 に

式 = SQRT(D5*B10/F3) によって計算された数値は

$$\sqrt{\frac{\frac{D}{\text{m}^2\text{s}^{-1}} \times \frac{\Delta t}{\text{s}}}{\lambda}} = \sqrt{\frac{D\Delta t}{\text{m}^2\lambda}} = \frac{\sqrt{D\Delta t}}{\text{m}} = \frac{\Delta x}{\text{m}}$$

となっていることが確認できる。同様にセル F10 についても、 $J = C \times V$ の関係に注意すれば、 $= B4 * B3 / (D3 * B6)$ によって計算された数値は

$$\begin{aligned} \frac{n \times \frac{F}{\text{C mol}^{-1}}}{\frac{R}{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \times \frac{T}{\text{K}}} &= n \times \frac{F}{\text{C mol}^{-1}} \times \frac{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{R} \times \frac{\text{K}}{T} \\ &= \frac{nF}{RT} \times \frac{\text{J}}{\text{C}} = \frac{nF}{RT} \times V = \frac{\left(\frac{nF}{RT}\right)}{V^{-1}} \end{aligned}$$

となっていることが確認できる。セル H10 には(21)式に従って ΔE を無次元化した $\Delta \zeta$ が計算される。セル B11 の値は(23)式で電流 I を $\sqrt{\pi \chi}$ に無次元化する分母

$nFC^*A\sqrt{\frac{nFDv}{RT}}$ である。またセル D11 には同じく(23)式で無次元濃度の変化分から

無次元電流 $\sqrt{\pi \chi}$ を計算する際に用いられる無次元量 $\sqrt{\lambda \Delta \zeta}$ が計算される。最後に B12 には、電圧掃引が折り返すまでの順掃引をいくつのステップに分割しているかを

表わす数 $l = \frac{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}{\Delta E}$ が計算されている。

このシートの13行以降、G 列とそれより右側の列では、 Δt と Δx で区切った小区

画の還元体の無次元濃度 f を 3 節と同様の考え方で計算し、A ~ D 列は計算のためのパラメータ、E、F 列は G 列より右側で計算した f をもとに無次元電流と電流とを計算している。

A 列は 0 から $2l$ の通し番号で、B 列では A 列の値とセル B10 とを用いて経過時間を計算し、C 列では E_{\min} からスタートした掃引が ΔE ステップで進み、A 列の通し番号が l で電位が E_{\max} に達し折り返すよう計算され、その値を用いて(10)式で ζ が D 列に計算される。

G 列より右側の列には、14 行に通し番号が付されている。この通し番号に Δx を掛けたものが、電極界面からの距離にあたる。拡散の到達点よりも十分遠方の列までとれば、右端の列の値はすべての行についてセル F7 の無次元初期濃度に固定して差し支えない。通し番号 0 の電極界面は、電極反応後の(14)、(15)式によって計算されるネルンストの式を満たす濃度と、それに続く拡散の結果変化した濃度を区別する必要があるので、前者を G 列、後者を H 列にそれぞれ配置した。15 行は初期状態を表わし、H 列以降の全セルにセル F7 の無次元初期濃度がそのまま代入されている。通し番号 2 即ち J 列より右は、既に述べた右端の列を除き、すべて(6)式に従って一つ上の行の両隣の列のセルを含む 3 つのセルを用いた 3 節と同様の式になっている。通し番号 1 即ち I 列は、通し番号 0

の拡散前の値が上の行の H 列ではなく同じ行の G 列であることに注意が必要である。H 列の通し番号 0 の式についても(反対側からの拡散がないという違いに加えて)、同様の注意が必要である。

酸化体の無次元濃度 f の計算は、別シートにおいて同様に図 5 のように行なっている。このシートについては、還元体の第 13 行が酸化体の第 1 行に、還元体の G 列が酸化体の A 列にそれぞれ対応している以外は、基本的に還元体のシートと同様である。還元体のシートの G 列、酸化体のシートの A 列については、(14)、(15)式から分るように、相手側のシートのセルを相互に参照することが必要にな

	A	B	C	D	E
1	Nernst	拡散後			
2	0	0	1	2	3
3		0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
4	5.94E-05	3.27E-05	2.67E-05	0.00E+00	0.00E+00
5	6.18E-05	4.60E-05	3.05E-05	1.20E-05	0.00E+00
6	6.43E-05	4.91E-05	3.74E-05	1.49E-05	5.42E-06
7	6.68E-05	5.36E-05	4.05E-05	2.08E-05	7.26E-06
8	6.95E-05	5.64E-05	4.46E-05	2.36E-05	1.12E-05
9	7.22E-05	5.98E-05	4.76E-05	2.75E-05	1.33E-05
10	7.51E-05	6.27E-05	5.09E-05	3.01E-05	1.63E-05
11	7.81E-05	6.58E-05	5.38E-05	3.33E-05	1.85E-05

図 5 酸化体の無次元濃度計算シート

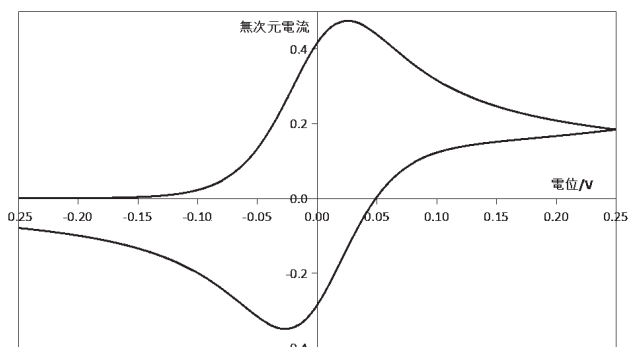


図 6 表計算シミュレーションによる可逆系のボルタモグラフ。使用したパラメータは図 4 参照

る。

再び図4の還元体のシートに戻って、E列の無次元電流、F列の電流は(23)式に基づいて計算される。C列の電位に対して、E列の無次元電流をプロットしたものが図6である。広く知られている可逆系のボルタモグラムと見た目はよく一致している。しかし数値的に子細に見ていくと、順掃引のピークの位置が26 mV、ピークの高さ0.4747となり、古くからの計算^{10,11)}で知られている、28.5 mVで0.4463と差がある。これはここでの計算の ΔE の刻みが十分に小さくないことによると思われる。これ以上刻みを細かくしていくのは表計算では煩瑣になると判断し、FORTRANプログラミングによってシミュレーションの改良を進めることとした。

6. 可逆系 CV の FORTRAN プログラムによるシミュレーション

Bard と Faulkner⁹⁾ の Appendix Bに、電極界面に達したものがすべて反応するとしたモデルのソースコードが掲載されている。そのソースコードをもとに、界面で(14)、(15)式に従って電極反応が進むとして作成したFORTRANプログラムをリスト1に示す。

計算のための無次元濃度（以下、混乱のおそれのない場合は単に濃度と呼ぶ場合もある）の配列は還元体、酸化体それぞれについて拡散の前と後の2つが必要になる。それらは6行のPARAMETER文で指定した大きさとする。12~17行では、DATA文で与えた電気素量、ボルツマン定数、アボガドロ定数の定義定数をもとに、ファラデー定数と気体定数を計算する。18~27行でパラメータの入力、28~47行では入力パラメータの確認出力とシステムから得た日時、時刻の情報を出力する。48~73行では入力パラメータと定数をもとに以下で頻用する係数等を変数に格納し、その一部を確認のため出力する。75~80行で濃度の配列に初期値を代入し、計算所要時間の確認のため82行で時刻を取得した上で実質的な計算がスタートする。

84~129行の文番号1000、ループ変数Kのループでは、時刻を Δt の刻みで進めて反応と拡散による濃度の変化を計算し、電極との電子の授受から各ステップでのファラデー電流を(17)式により計算する。ループ変数Kを1から始めたので、0から始めた表計算シートA列の通し番号より1つ大きくなっている。85~91行では、拡散の及ぶ範囲（繰り返し回数の平方根の4.2倍⁹⁾）が濃度配列の大きさを越えた場合にメッセージを出力してループを抜け、130行に跳んで計算を終了する。

93~106行は電極界面（表計算シート14行の通し番号では0だったが、ここでは濃度配列の添字を1から始めたため1になる）での反応とそれによる無次元電流を求めるルーチンである。95~99行でループ変数Kの値により順掃引か逆掃引かを判定し、それに応じて印加電圧を求め、それをもとに100行以下でネルンストの式に従う還元体と酸化体の濃度比となるよう、(14)、(15)式によって濃度を再配分する。表計算の場合と異なり、計算の都度、変数に再代入できるので計算手順はすっきりする。

108~116行は上記の電極界面での反応で生じた濃度変化が、拡散により他の部分にどのように拡がっていくかの計算で、109~111行は電極界面で一方の隣の拡散しかな

リスト1 (続く)

```

10 |         | 10 |         | 20 |         | 30 |         | 40 |         | 50 |         | 60 |         | 70 |         |
1  C CVSIM1 VER 2  20-11-02
2  C CV SIMULATION FOR REVERSIBLE ELECTRODE REACTION
3  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
4  INTEGER*4 K,L
5  CHARACTER*80 COMMENT
6  PARAMETER (MAXDV=20000)
7  DIMENSION FROLD(MAXDV);FOOLD(MAXDV);FRNEW(MAXDV);FONEW(MAXDV)
8  INTEGER DATE_TIME(8)
9  CHARACTER*10 BT(3)
10 REAL TM(2)
11 REAL*8 KB,NA
12 C PHYSICAL CONSTANTS
13 DATA EC/1.602176634E-19/
14 DATA KB/1.380649E-23/
15 DATA NA/6.02214076E+23/
16 F=EC*NA
17 R=KB*NA
18 C INPUT COMMENT
19 READ(5,'(A80)')COMMENT
20 C INPUT E*, DR, DO
21 READ(5,'(3E15.7,15)')EO,DR,DO,NE
22 C INPUT A, T, CR*, CO*
23 READ(5,'(4E15.7)')A, T, CRO, COO
24 C INPUT EMIN, EMAX, V
25 READ(5,'(3E15.7)')EMIN, EMAX, V
26 C INPUT DIVE
27 READ(5,'(2E15.7)')DIVE,DLM
28 C PRINTOUT OF PARAMETERS
29 WRITE(6,6000)
30 6000 FORMAT(22HCVSIM1 VER 2  20-11-02/
31 +48H CV SIMULATION FOR REVERSIBLE ELECTRODE REACTION)
32 C DATE AND TIME
33 CALL DATE_AND_TIME(BT(1),BT(2),BT(3),DATE_TIME)
34 WRITE(6,'(A80,2X,I4,I4,1H-,I2,1H-,I2,2X,I2,1H:,I2,1H:,I2)')COMMENT,
35 +DATE_TIME(1),DATE_TIME(2),DATE_TIME(3),
36 +DATE_TIME(5),DATE_TIME(6),DATE_TIME(7)
37 WRITE(6,'(1H.)')
38 WRITE(6,6010)EO,DR,DO,NE
39 6010 FORMAT(8H E*/V = ,F7.3,5X,14H DR/(m^2/s) = ,E12.4,5X,14H DO/(m^2/
40 +s) = ,E12.4,5X,18HELECTRON NUMBER = ,I2)
41 WRITE(6,6020)A, T, CRO, COO
42 6020 FORMAT(9H A/m^2 = ,E12.4,5X,7H T/K = ,F7.2,5X,17H CR*/(mol/m^3) =
43 + ,E12.4,5X,17H CO*/(mol/m^3) = ,E12.4)
44 WRITE(6,6030)EMIN, EMAX, V
45 6030 FORMAT(10H EMIN/V = ,F7.3,5X,10H EMAX/V = ,F7.3,5X,11H V/(V/s) =
46 + ,F5.3)
47 WRITE(6,'(10H DIVE/V = ,E12.4,7H DLM = ,F5.2)')DIVE,DLM
48 C TRANSFORMED PARAMETERS
49 DIVT=DIVE/V
50 D=MAX(DR,DO)
51 DIVX=DSQRT(D*DIVT/DLM)
52 DLMR=DR*DLM/D
53 DLMO=DO*DLM/D
54 FRT=NE*F/(R*T)
55 L=NINT((EMAX-EMIN)/DIVE)
56 IF (DIVE.LT.1.D-4) THEN
57   ISKP=NINT(1.D-4/DIVE)
58 ELSE
59   ISKP=1
60 ENDF
61 CC=MAX(CRO,COO)
62 FRO=CRO/CC
63 FOD=COO/CC
64 ZI=SQRT(FRT*DIVE*DLM)
65 FI=NE*F*CC*A*SQRT(D*FRT*V)
66 C PRINTOUT OF TRANSFORMED PARAMETERS
67 WRITE(6,*)
68 WRITE(6,6040)DIVT, DIVX, DLMR, DLMO, L, ZI, FI, ISKP
69 6040 FORMAT(10H DIVT/s = ,E12.4,5X,10H DIVX/m = ,E12.4,5X,
70 +8H DLMR = ,F6.3,5X,8H DLMO = ,F6.3,5X,4H L= ,I7/
71 +20H SQRT(FRT*DIVE*DLM)=,E15.7,5X,24H N*F*CC*A*SQRT(D*FRT*V)=,
72 +E15.7,5X,7HISKP = ,I5)
73 WRITE(6,*)

```

リスト 1 (続き)

```

74 C
75 DO 10 J=1,MAXDV
76 FROLD(J)=FRO
77 FRNEW(J)=FRO
78 FOOLD(J)=FOO
79 FONEW(J)=FOO
80 10 CONTINUE
81 C START OF ITERATION LOOP
82 ETM=ETIME(TM)
83 WRITE(6,*)" POTENEIAL/V REDUCED CURRENT CURRENT/μA"
84 DO 1000 K=1,2*L+1
85 JMAX=4.2*SQRT(FLOAT(K))
86 IF((JMAX-MAXDV).GT.0)THEN
87 WRITE(6,6050)K,JMAX,MAXDV
88 6050 FORMAT(4H K= ,I8.5X,7H JMAX= ,I5.5X,25H IS. GREATER THAN MAXDV =
89 + ,I5)
90 GO TO 1010
91 ENDIF
92 C
93 CC REACTION
94 C ELECTRODE POTENTIAL AND NERNST FORMULA
95 IF(K.LE.L+1)THEN
96 E=EMIN+DIVE*(K-1)
97 ELSE
98 E=EMAX-DIVE*(K-L-1)
99 ENDIF
100 ZETA=FRT*(E-E0)
101 EXPZ=EXP(ZETA)
102 F1=FROLD(1)+FOOLD(1)
103 FRN=F1/(1+EXPZ)
104 ZK=(FROLD(1)-FRN)/Z1
105 FROLD(1)=FRN
106 FOOLD(1)=F1*EXPZ/(1+EXPZ)
107 C
108 CC DIFFUSION
109 C DIFFUSION INTO THE FIRST BOX
110 FRNEW(1)=FROLD(1)+DLMR*(FROLD(2)-FROLD(1))
111 FONEW(1)=FOOLD(1)+DLMO*(FOOLD(2)-FOOLD(1))
112 C DIFFUSION BEYOND THE FIRST BOX
113 DO 30 J=2,JMAX
114 FRNEW(J)=FROLD(J)+DLMR*(FROLD(J-1)-2*FROLD(J)+FROLD(J+1))
115 FONEW(J)=FOOLD(J)+DLMO*(FOOLD(J-1)-2*FOOLD(J)+FOOLD(J+1))
116 30 CONTINUE
117 CC
118 C FARADIC CURRENT
119 IF(MOD((K-1),ISKP).EQ.0)THEN
120 CURRENT=F1*ZK*1.E6
121 WRITE(6,*(1H ,F8.4,4X,F12.7,4X,F12.5*))E,ZK,CURRENT
122 ENDIF
123 C
124 C SET UP OLD ARRAYS FOR NEXT ITERATION
125 DO 40 J=1,JMAX
126 FROLD(J)=FRNEW(J)
127 FOOLD(J)=FONEW(J)
128 40 CONTINUE
129 1000 CONTINUE
130 1010 ETM=ETIME(TM)
131 WRITE(6,*(1H ,5HUSER=,F8.2,4H :SEC,3X,7HSYSTEM=,F8.2,4H :SEC*))
132 +TM(1),TM(2)
133 STOP
134 END

```

く式が異なる。112～116行は還元体、酸化体それぞれについて(6)式による拡散で、上述の85行で求めた拡散の及ぶ範囲まで計算している。

118～122行で電位、無次元電流、電流を出力する。 ΔE の値が0.1 mVより大きい場合は刻みごとに出力するが、小さい場合には、0.1 mVごとに出力するようにする。そのための変数ISKPは56～60行で求めている。

124～128行で、次の繰返しステップの濃度計算のために濃度を退避して変数Kのステップを繰り返す。電圧が出発点に戻り繰り返しが終わったら、130～132行でCPU時間を出力してプログラムを終了する。

このプログラムをWindows10上のgfortranでコンパイルし、まず $\Delta E = 1$ mVの計算を行ったところ、結果

表1 順掃引ピークの位置と高さ

$\Delta E/V$	E_{peak}/mV	i_{peak}
10^{-4}	27.4	0.4550
10^{-5}	28.1	0.4490
10^{-6}	28.4	0.4472
10^{-7}	28.5	0.4466
文献値 ^{10,11)}	28.5	0.4463

は表計算で求めたものと完全に一致した。次に ΔE を $10^{-4}V$ 、 $10^{-5}V$ 、 $10^{-6}V$ 、 $10^{-7}V$ 、と1桁ずつ小さくして、順掃引ピークの位置と高さを求めた結果を表1に示す。 ΔE を小さくするに従って文献値^{10,11)}に近づき、 $10^{-7}V$ でほぼ一致した値を与える。ちなみに ΔE を1桁小さくすると計算時間は約30倍増加し、 $10^{-7}V$ の計算時間は、Core i3 2370M搭載のノートパソコンで18分弱であった。

7. パラメータの変化が可逆系 CV に与える影響

様々なパラメータを変えた時、可逆系のボルタモグラムがどのように変化するか、以上の考察と作成した表計算とFORTRANプログラムの実行結果等に基づいて理解を深めていこう。

電流値は還元体の濃度に比例して増加するが、ピークの位置は変化しない

これは、実際にシミュレーションしても分ることではあるが、還元体の濃度を変化させても表計算の無次元濃度の部分は全く変化せず、従って無次元電流もピーク位置も変化しない。電流が濃度に比例することは、(23)式に現れる、無次元電流と電流を

結ぶ係数 $nFC^*A\sqrt{\frac{nFDv}{RT}}$ に C^* が入っていることから理解できる。

電流値は掃引速度の平方根に比例して増加するが、ピーク位置は変化しない

これも表計算シートで無次元濃度の入ったセルを注視しながら掃引速度のセルの値を変えてみると分かることであるが、無次元濃度、無次元電流は変化しない。また上記係数に掃引速度 v の平方根が入っているので電流は掃引速度の平方根に比例する。

電子数 n の影響について

例えば n が1から2に変わると、(10)式の $E - E^\circ$ が半分で同じの値となる。同じ E_{min} でも $n = 1$ と2で異なるととなり、その間の履歴が異なるため同じでも全く同

じ無次元電流とはならないが、近い値になることは予想できる。従って $n = 2$ のピークの $E - E^\circ$ は $n = 1$ の半分に近い値となることが期待され、実際にシミュレーションしてみてもほぼそのような結果が得られる。

拡散係数の影響について

物質が変わらない限り拡散係数は変わらないので、仮想的な設定とはなるが、還元体と酸化体の拡散係数を同時に一定の割合だけ変えたとしても、無次元濃度、無次元電流は変わらない。しかしながら前記係数に拡散係数の平方根が入っているため、電流は平方根に比例して増加する。

酸化体と還元体の拡散係数が異なるシミュレーションによるボルタモグラム⁹⁾と比較する目的で行なったシミュレーション結果を図7に示す。文献⁹⁾のものと同図を見る限り良く一致している。

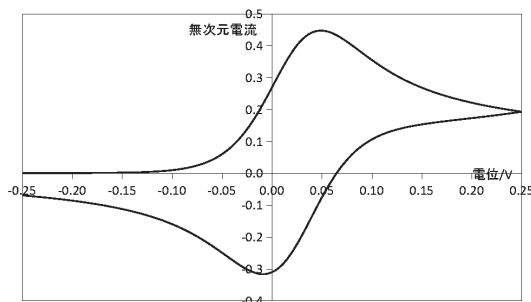


図7 拡散係数を変えた可逆系のボルタモグラム ($E^\circ = 0 \text{ V}$, $n = 1$, $D_{\text{red}} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{ox}} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $E_{\text{min}} = -0.25 \text{ V}$, $E_{\text{max}} = 0.25 \text{ V}$, $v = 1 \text{ V/s}$, $\Delta E = 10^{-7} \text{ V}$)

8. 準可逆系のCVのシミュレーション

(7)式の電極界面での電子授受の可逆反応の反応速度が、拡散速度に比べて十分に速くない場合は、平衡に到達せず、ネルンストの式(8)式が成立しなくなる。そのような場合は準可逆系と呼ばれ、電極界面で(7)式の右向きと左向きの両方向の反応を考慮して解くことになる。

電極界面反応の反応速度は電極の単位面積、単位時間あたりに反応する物質質量として与えられる。この反応速度は界面の溶液濃度に比例し、 kC と書かれ、比例係数 k が界面反応の速度定数である。電極界面の微小部分の体積 $A\Delta x$ より、濃度変化 ΔC は物質質量変化 $A\Delta x \times \Delta C$ に相当し、反応速度は $\frac{A\Delta x \times \Delta C}{A\Delta t} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \times \Delta C$ と書ける。

これを kC に等しいと置いて整理すると、電極反応による濃度変化は

$$\Delta C = k \frac{\Delta t}{\Delta x} C \quad (24)$$

と書くことができる。また、 k のSI単位は m/s であることも分る。

電極界面での反応の速度定数は、電極電位あるいは(10)式で与えられることによって変化し、(7)式の左向きの反応速度定数 k_{\leftarrow} と右向きの反応速度定数 k_{\rightarrow} は、それぞれ次式によって与えられる。

$$k_{\leftarrow} = k_0 e^{\alpha \zeta} \quad (25)$$

$$k_{\rightarrow} = k_0 e^{-(1-\alpha)\zeta} \quad (26)$$

ここで k_0 、 α は反応ごとに定まった定数である。 α は通常 0.5 とする。

(24)式によれば、左向きの反応による濃度変化は $k_{\leftarrow} \frac{\Delta t}{\Delta x} C_{\text{red}}(x=0)$ 、右向きの反応による濃度変化は $k_{\rightarrow} \frac{\Delta t}{\Delta x} C_{\text{ox}}(x=0)$ で、左向きの反応により $C_{\text{red}}(x=0)$ は減少し、 $C_{\text{ox}}(x=0)$ は増加し、右向きの反応により $C_{\text{red}}(x=0)$ は増加し、 $C_{\text{ox}}(x=0)$ は減少する。従って(24)、(25)式を用いて無次元濃度の関係式にすると、

$$f_{\text{red後}}(x=0) = f_{\text{red前}}(x=0) - k_0 \frac{\Delta t}{\Delta x} e^{\alpha \zeta} f_{\text{red前}}(x=0) + k_0 \frac{\Delta t}{\Delta x} e^{-(1-\alpha)\zeta} f_{\text{ox前}}(x=0) \quad (27)$$

$$f_{\text{ox後}}(x=0) = f_{\text{ox前}}(x=0) + k_0 \frac{\Delta t}{\Delta x} e^{\alpha \zeta} f_{\text{red前}}(x=0) - k_0 \frac{\Delta t}{\Delta x} e^{-(1-\alpha)\zeta} f_{\text{ox前}}(x=0) \quad (28)$$

となる。

FORTRAN プログラムは、 k_0 、 α をそれぞれ RK0, ALPHA という名前の変数に読み込んだ上で、リスト 1 の 64 行付近に DIVTX=DIVT/DIVX の代入文を挿入した上で、リスト 1 の 101~106 行を、リスト 2 に示したソースコードで置き換えれば良い。

このプログラムを用いて様々な k_0 について計算したボルタモグ

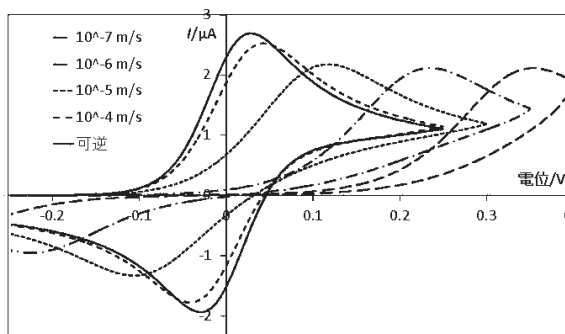
リスト 2 準可逆系のソースコード (部分)

```

RKO=RK0*EXP(ALPHA*ZETA)
RKR=RK0*EXP(-(1.0-ALPHA)*ZETA)
RRO=DIVTX*RKO*FROLD(1)
RRR=DIVTX*RKR*FOOLD(1)
ZZK=RRO-RRR
ZK=ZZK/ZI
FROLD(1)=FROLD(1)-RRO+RRR
FOOLD(1)=FOOLD(1)+RRO-RRR
    
```

ラムを可逆系の結果と併せて図 8 に示す。 k_0 が小さくなるにつれて可逆系のパターンからはずれていき、逆掃引の還元電流のピークも小さくなって移動していく様子が分かる。同じパラメータによるシミュレーション結果の図³⁾ともよく一致した。

図 8 様々な k_0 についての準可逆系のボルタモグラム ($E^0 = 0V$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $D_{\text{red}} = D_{\text{ox}} = 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, $A = 10^{-6} \text{m}^2$, $T = 298.15 \text{K}$, $C_{\text{red}}^* = 1 \text{mol}/\text{m}^3$, $C_{\text{ox}}^* = 0 \text{mol}/\text{m}^3$, $v = 0.1V/\text{s}$, $\Delta E = 10^{-7}V$)



9. 不可逆後続化学反応を伴う系

電極反応で生成した酸化体が、溶液内の別の反応によって電気化学的に不活性な別の物質に不可逆的に変化する場合 ($E_r C_i$ 機構) について最後に考察しよう。なお電極反応は十分速くネルンストの式による平衡が成り立っていると考える。後続反応は溶液中での反応であるので、溶液の単位体積、単位時間あたりに反応する物質量が反応速度であり、これは溶液の濃度に比例する。その比例係数が溶液反応の速度定数 k となり、反応速度は kC である。溶液の体積 $A\Delta x$ より、濃度変化 ΔC は物質変化 $A\Delta x \times \Delta C$ に相当し、反応速度は $\frac{A\Delta x \times \Delta C}{A\Delta x \times \Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ と書ける。これを kC と等置して整理すると、溶液反応による濃度変化は

$$\Delta C = k\Delta t \times C \quad (29)$$

となり、 k のSI単位は s^{-1} であることも分る。

電極反応が起こり界面の濃度が(14)、(15)式で定まった後、この後続不可逆反応は電極界面に限らず溶液内のどこでも起こり、酸化体の濃度は

$$f_{\text{ox 後}}(x, t) = f_{\text{ox 前}}(x, t) - k\Delta t \times f_{\text{ox 前}}(x, t) = f_{\text{ox 前}}(x, t) \times (1 - k\Delta t) \quad (30)$$

となる。一方、還元体の濃度は変わらない。

FORTTRAN プログラムは、 k を RK という名前の変数に読み込んだ上で、リスト1の106行のすぐ下にリスト3に示したソースコードを挿入すれば良い。

このプログラムを用いて様々な k について計算したボルタモグラムを可逆系の結果 ($k = 0$) と併せて図9に示す。 k が大きくなっても順掃引のピークはさほど小さくならないが、逆掃引の還元電流のピークは酸化体が不可逆反応によって失われることに対応して顕著に小さくなって消失していく。同じパラメータによるシミュレーション結果の図³⁾ともよく一致している。

```

リスト3  $E_r C_i$  系のソースコード (部分)
C REACTION OF OXIDISED FORM
DO 20 J=1, JMAX
FOOLD(J)=FOOLD(J)*(1.0-RK*DIVT)
20 CONTINUE
    
```

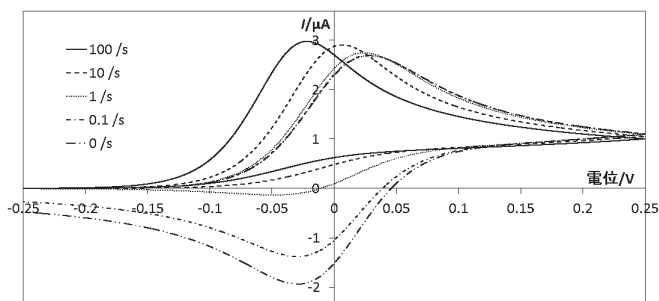


図9 様々な k についての $E_r C_i$ 系のボルタモグラム ($E^\circ = 0 \text{ V}$, $n = 1$, $D_{\text{red}} = D_{\text{ox}} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $A = 10^{-6} \text{ m}^2$, $T = 298.15 \text{ K}$, $C_{\text{red}}^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{ox}}^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $\Delta E = 10^{-7} \text{ V}$)

10. 結び

自ら考え自分なりに理解し、その理解に基づいて計算などにより導出した結果が、既存の結果や体系と矛盾しないかを確認しながら進む、そのような方法が、新たに電気化学分野を学ぶ上でも役立ったという経験は、筆者自身にとって大きな喜びであった。1年余前の筆者と同じような状況にある初学者が、本稿に沿って、自ら手を動かしてシミュレーションをつくっていくことによって、理解を深めることを願っている。

長引くコロナ禍の時代にあって、手取り足取りの指導の受けられない中で、初学者が自学自習により進めていく方法論の一例として、あるいは生涯自己教育の一例としてこの記録が何らかのお役に立つことがあれば幸いである。

引用文献

- 1) 渡辺 正、中林誠一郎、「電子移動の化学 — 電気化学入門」朝倉書店(1996).
- 2) 電気化学会 編、「電気化学測定マニュアル基礎編」丸善(2002).
- 3) 大塚利行、加納健司、桑畑 進、「ベーシック電気化学」化学同人(2000).
- 4) 林茂雄、「エンジニアのための電気化学」コロナ社(2012).
- 5) A. J. Bard and L. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications, 2nd Ed.*”, Wiley NewYork(2001).
- 6) 日本化学会編、朽津耕三著、「化学で使う量の単位と記号」丸善(2002)
- 7) Ian M. Mills 他著、(社)日本化学会・監修、(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター訳、「物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版」講談社(2009)
(web版は、https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf)
- 8) 中川邦明、常葉学園大学研究紀要 教育学部 **22**, 85-114(2002), **23**, 191-212(2003), **28**, 243-258(2008),
- 9) 西直哉、*Rev. Polarogr.*, **53**(1), 41-50(2007).
- 10) H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, **59**(6), 494-503(1954).
- 11) R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* **36**(4), 706-723(1964).
- 12) 国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター、「国際単位系 (SI) 基本単位の定義改定と計量標準」2020年3月
https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/SI_9th/pdf/SI_9th_%E6%97%A5%E6%9C%AC%E8%AA%9E%E7%89%88_r.pdf