

CVの測定条件ならびにデータ解析の基礎

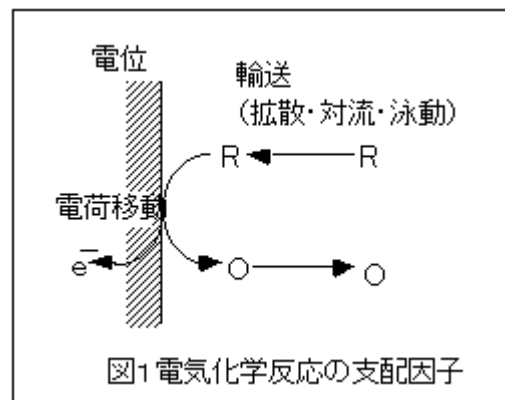
このドキュメントは、ビー・イー・エス(株)主催によるECセミナーの抄録です。
ECセミナーに関してのお問い合わせは、sales@bas.co.jpにお願い致します。

1. はじめに

サイクリックボルタンメトリ(CV)は電気化学測定における代表的な電流-電位曲線法の1つで、古くから様々な場合における理論解析と実験が行われてきており、それらをまとめた成書も多く出版されている(1-6)。CVは測定が簡便であるわりには、多くの情報を得ることができ、インピーダンス法やパルス法などさらに高度な測定法が必要となる実験であっても、まず最初に行う方法として使われることが多い。これは、得られる電流-電位曲線、すなわちサイクリックボルタモグラムが電極表面あるいは電極近傍でどのような反応が起こっているかを直観的に把握できるからである。ここでは、CV測定における理論的取り扱いを概説し、測定によってどのような物理化学的パラメータの評価が可能かを明らかにし、その応用例を示す。また、近年注目されている微小電極を用いた場合のボルタンメトリについても概説する。

2. 電流-電位曲線の測定

溶液中の電気化学反応は、溶液に浸漬し電極表面において溶液に溶解している酸化還元種が電極と電子を授受することにより起こる。したがって、その機構は右図に示すようなものとなる。すなわち、溶液中の酸化還元種が電極表面に輸送され、ある電位において電荷移動が生じ電流として観測されるとともに、生成種が溶液へ戻っていく。電流の大きさは電位の値、輸送や電荷移動の速度、物質の濃度などによって決まってくる。ここで、最も単純な還元体Rが酸化体Oに酸化される反応



を考える。ここでnは関与する電子の数、 e^- は電子である。この反応が起こるためにはまず電位を正に印加してRのエネルギーレベルに合わせる必要がある。この電位を酸化還元電位と呼び、物質固有の値となる。この電位より負では電流は観測されず、正になって始めて観測される。次に、その電流の大きさを支配する因子としては、電荷移動速度kと物質輸送速度mがあり、どちらの機構が反応律速になっているかによって、図2に模式的に示すように電流-電位曲線が大きく変わってくる。電荷移動速度は電極反応の反応速度定数 k^0 により決まってくる。電気化学反応は電極表面のみで起こる不均一反応であるから、反応速度vは電極面積当たりで表され、 $v = i / nFA = k^0 C$ となる。そのため速度定数の単位はcm/sとなる。 k^0 の大きさにより次のような分類がなされる。

$k^0 > 10^{-2}$: 電荷移動の速い系 (可逆系)
$10^{-2} > k^0 > 10^{-4}$: 電荷移動の中位の系 (準可逆系)
$10^{-4} > k^0$: 電荷移動の遅い系 (不可逆系)

一方、物質移動には大まかに拡散・対流・泳動の3種類がある。拡散は濃度に分布がある時、物質が均一化しようとして、対流は電解液が強制的に攪拌されたり温度に分布がある場合に、泳動は荷電粒子が電場とのクーロン力により生じる物質移動である。通常の電気化学測定では反応に無関係な高濃度の支持電解質を添加してあるので、泳動の影響は少ない。また、溶液を静止して測定すれば対流の影響は除けるし、逆に回転ディスク電極のように対流を積極的に利用する測定法もある。

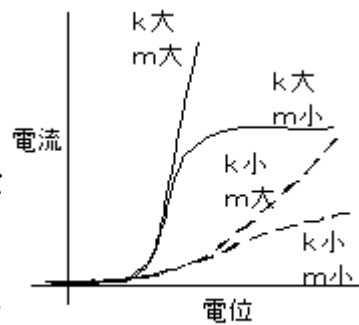


図2 電流-電位曲線

それでは、電荷移動速度が十分に速く拡散律速となっている系における電気化学応答はどのようになるだろうか？ この場合には、Fick の第2法則として知られる次式の拡散方程式が基礎となる。

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right)$$

電流は拡散してくるRの量によるので、次式のように表される。

$$\frac{i}{nF} = D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0}$$

この2つの式から拡散に基づく電流の経時変化として、Cottrell の式が得られる。

$$i = nF D_R C_R \frac{1}{\sqrt{\pi D_R t}}$$

この式から分かるように、可逆系における拡散律速の状態では、電位を印加した時の電流応答は一定ではなく、時間の平方根に反比例して小さくなっていく。

それでは、溶液をゆっくりと攪拌して電位をゆっくりと変化させるとどうなるだろうか？ まず、ある電位における濃度プロファイルであるが、攪拌しなければ上式のように電極反応の進行とともに、濃度勾配が変化するが、攪拌により物質が電極近傍に供給されるため、そのプロファイルは図3のようになる。この時、電極近傍における濃度勾配は一定となり、観測される電流も一定となる。酸化還元種の濃度と電位の関係は、次式のNernst の式により表される。

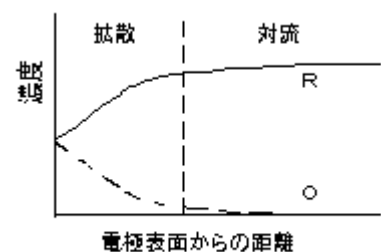


図3 定常状態の濃度勾配

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)}$$

ここで E° は標準酸化還元電位である。電位が負の状態では C_O/C_R が1より小さく、

したがって電極近傍においても還元体が支配的となる。電位があがって E° となると C_O/C_R は1となり電極表面では酸化体と還元体が同じ濃度となる。さらに電位を印加すると $C_O/C_R > 1$ となるので電極表面では酸化体が支配的となる。

一方、物質移動が最大となる時の電流は限界電流 i_l と呼ばれ次式で表される。

$$i_l = nF A m_R C_R^*$$

ここで m_R は還元体の物質移動係数、 C_R^* は還元体のバルク濃度である。電極表面で

の濃度とバルク濃度の比は $C_R(x=0)/C_R^* = 1 - i/i_l$ により表されるので、電流—電位曲線は

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_l - i}$$

となる。この式が図2におけるkが大きくmが小さい時の理論式となる。実際の実験においては濃度勾配が定常状態になるようにゆっくりと攪拌しながら電位を少しずつ変化させ、電流を測定すればその電位における電流がプロットできる。

4. 実験のセットアップ

電気化学反応を実際に起こさせるためには、最低2つの電極が必要である。逆に、電解液に2本の電極を浸漬させて電極間に電位を印加すれば、条件によっては電気化学反応を起こさせることができる。しかし、その場合には電極にどれくらいの電位が印加されているのか、それぞれの電極にどのくらいの割合で電位が印加されているのかがわからない。そこで、通常は図4に示すような参照電極と作用電極からなる2電極式か参照電極に電流が流れないようにした3電極式のセルが使われている。2電極式では参照電極に電流が流れるため参照電極の電位を決めている電極/界面での酸化還元種の濃度が増減し、基準となる電位自体が変動してしまうという欠点がある。また、作用電極にかかる電位は溶液の抵抗により変化し、印加した外部電圧の値よりも減少してしまう。したがって、溶液の抵抗が小さく電流も小さい系でないと適用できない。これに対し、3電極式の場合には参照電極に対し所望の電位がかかるように作用電極と対向電極の間に電位が印加され、電流も作用電極と対向電極間に流れるので、参照電極の電位が影響を受けにくい。しかし、3電極式にしても溶液抵抗の影響を完全に排除することはできない。これは、図5に示すように作用電極と対向電極間にオーミック電圧降下があるので、参照電極と作用電極の間にもオーミック電圧降下が生じてしまう。参照電極を作用電極にできるだけ近づければ、この電圧降下を少なくすることが可能であるが、ある程度以上近づけると、電極表面での電位や電流分布が乱れてしまう。結局、完全に排除することができない電圧降下が残る。これを非補償溶液抵抗とよぶ。ポテンシostatによっては非補償溶液抵抗を補償する回路を組み込んだものもあるが、完全な補償は必ずしも容易ではない。

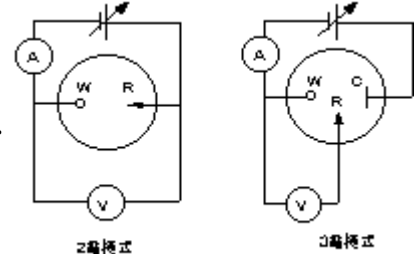


図4 電極セル構成

図5に示すように作用電極と対向電極間にオーミック電圧降下があるので、参照電極と作用電極の間にもオーミック電圧降下が生じてしまう。参照電極を作用電極にできるだけ近づければ、この電圧降下を少なくすることが可能であるが、ある程度以上近づけると、電極表面での電位や電流分布が乱れてしまう。結局、完全に排除することができない電圧降下が残る。これを非補償溶液抵抗とよぶ。ポテンシostatによっては非補償溶液抵抗を補償する回路を組み込んだものもあるが、完全な補償は必ずしも容易ではない。

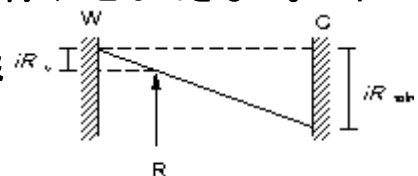


図5 オーミック損と非補償溶液抵抗

4. サイクリックボルタンメトリ

CVではポテンシostatに3電極を接続し、ポテンシャルスイーパーによって図6に示すように作用電極の電位を掃引して電流を測定する。通常は電位をX軸に電流をY軸にしてX-Yレコーダで記録する。十分な支持電解質を含んだ電解液に可逆な酸化還元種を添加し、直径2mmの白金電極を作用電極、白金ワイヤーを対向電極、銀/塩化銀電極を参照電極として用い、電解液を静止した状態で電位を順方向に掃引して、ある電位から折り返して逆方向に掃引し元の電位に戻るまでを記録すると図7のような電流—電位曲線が得られる。これをみると2節で示したような定常状態の応答ではなく2つのピークをもった曲線となっている。また、順方向と逆方向の掃引でヒステリシスが生じている。この違いはどこからくるのであろうか？

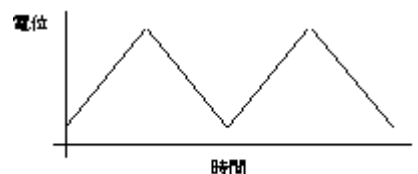


図6 CVの電位掃引

電位を掃引し始めてまず最初に観測される電流は電気化学



反応によるものではなく、充電電流と呼ばれているものである。作用電極と電解液の界面は単純なものではなく、イオンや溶媒分子が吸着するなどして、均一な状態ではない。この様子は電気二重層とよばれ、近似的には平板のコンデンサーのような振る舞いをする。コンデンサーに直流電源をつなぐと充電が始まり電流が流れるが、充電されるにしたがって電流が減少し、充電が終われば電流は流れない。しかし、この状態で電位を変化させるとさらに充電が始まる。CVにおいても電位を掃引するということはコンデンサーにつないだ電源電位を増加あるいは減少させていることになるので、そのための充電電流が信号電流にのってしまうことになる。

次に、電流がピークを持つことについて考えてみる。順方向で電位を掃引した時の電極近傍の濃度プロファイルは図8のようになる。最初、電極近傍には還元体だけが存在していた(図8-1)のが、電位の増加にともなって酸化反応が起こり還元体が減少し酸化体が増加する(図8-2)。さらに反応は進み、電極表面では還元体はなくなり(図8-3)濃度勾配が最大、したがって電流としても最大となる。さらに反応が進み拡散層が沖合いに広がって行くため(図8-4)、濃度勾配は減少に転じ、電流値は減少していく。逆方向で掃引したには濃度プロファイルがやや複雑になるが、本質的には同じ現象が起こり、濃度勾配が最大となった時点で電流値が最小となる。Fickの第2法則とNernstの式および電位が $E = E_i + vt$ (v : 掃引速度) で変化することを考慮して電位と電流の関係が次式のように求められている。

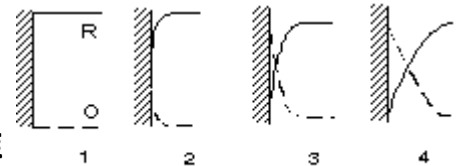


図8 CVにおける濃度プロファイル

$$i = nFAC \sqrt{\pi D R_s} \chi(at)$$

この式中の $\chi(at)$ は単純な式では与えられないが、図7の順方向へ電位掃引した際の電流応答に対応したものになる。ここで大切なのは、ピーク電流の大きさと2つのピーク電流間の電位差である。ピーク電流 i_p は次式で表され、

$$i_p = 0.4463 \times 10^{-3} n^{3/2} F^{3/2} A (RT)^{-1/2} D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2}$$

25°Cにおいては次式となる。

$$i_p = 269 n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2}$$

ここで各パラメータは電極面積 A : cm²、拡散係数 D : cm²/s、濃度 C : mol/l、掃引速度 v : V/sである。この式を利用して酸化還元種の拡散係数を求めることが一般的に行われている。すなわち、掃引速度を変化させてピーク電流を測定し、掃引速度の平方根に対しピーク電流をプロットすれば直線が得られ、その傾きから拡散係数が算出できる。一方、電流がピークとなる電位は

$$E_p = E_{1/2} + 0.0285 / n$$

となり、電流変化が半分起こった電位、半波電位より1電子反応ならば 28.5 mV 移動する。また、酸化と還元のパーク間の電位差は57 mV となる。これらの結果は酸化還元種が可逆であるときのもので、準可逆や不可逆の場合には違ってくことに注意しなければならない。特に、準可逆状態の時には複雑な関係となる。結果だけをまとめると以下ようになる(1-4)。

	可逆	準可逆	不可逆
ピーク電流	$269 \frac{3}{2} n^2 A D^{1/2} C v^{1/2}$	i は $v^{1/2}$ に比例しない	$299 (\alpha n)^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$
ピーク電位	$E_{1/2} + 0.0285/n$	可逆度により変化	$E_{1/2} - RT/\alpha n F [0.78 + \ln(D^{1/2} k) + \ln(\alpha n F v / RT)^{1/2}]$
$ E_p - E_{p2} $	$0.0565 / n$	可逆度により変化	$0.0477 / \alpha n$

なお、実際の系においては可逆反応であってもピーク電位間の差が 57 mV より大きくなることもある。これはオーミック電圧降下やリード線などの接続抵抗などの原因が考えられる。オーミック電圧降下を補償して測定したり、酸化電流と還元電流の大きさを比べたり、できれば反応速度定数を測定することによってはじめて可逆性を判断することが可能となる。

また、可逆・非可逆系において信号のピーク電流は掃引速度の平方根に比例することに注意しよう。これは、信号の大きさを10倍にするためには、100倍の速さで掃引する必要があることを示している。しかしながら、100倍で掃引すると充電電流も100倍流れ、場合によっては信号電流は充電電流に埋もれてしまうことになる。

もう1つの特殊な系として、酸化還元種が電極表面に固定化されている場合のCVについて概説する。この場合には、酸化還元種は溶液沖合いから拡散してくる必要がないので、その応答は図7とはだいぶ異なる。

図9は酸化還元種が電極上に単分子固定された系でのCVである。可逆系ではピークが対称になり反応前後のベースラインが一致している。ピーク電流は固定分子の表面濃度 Γ の関数となり、次式で与えられる。

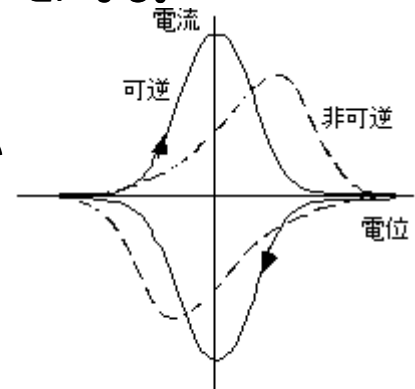


図9 電極に固定された酸化還元種のCV

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / (4 R T)$$

この場合にはピーク電流は掃引速度に比例して大きくなる。非可逆系においては、ピークが点対称となるほか、反応速度定数の大きさに依存してピーク位置が中心からずれてくる。詳細な理論式が求められているがここでは省略する(3)。

CVは独立な電極反応が共存したり、電気化学的に反応した酸化還元種が後続の化学反応により構造が変化したりする場合にも直観的な結果を与える。

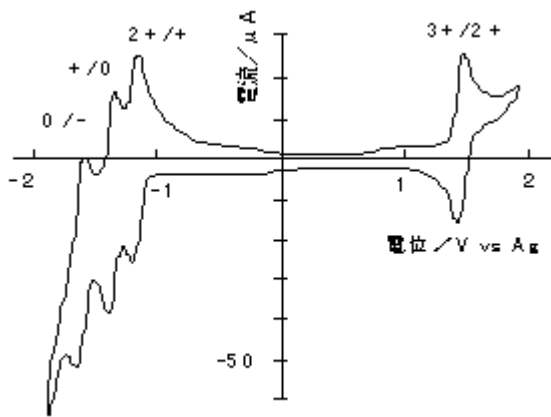


図10 ルテニウム錯体のCV

図10はルテニウム錯体のCVであるが、0/-から2+/+までは酸化還元電位の差が小さいのに対し、3+ /2+の酸化還元電位は非常に高くなっており、酸化されにくくなっているのが分かる。

図11はエピネフリンのCVであるが、pHが低いときには可逆的に酸化還元するのに対し、pHが高くなると電気化学的に酸化されたエピネフリンが化学反応を起こすため、還元のパークが消失し、代わりに0V付近に化学反応の生成物による酸化還元ピークが生じている。これらのことからエピネフリンの反応機構が詳細に調べられている(7)。

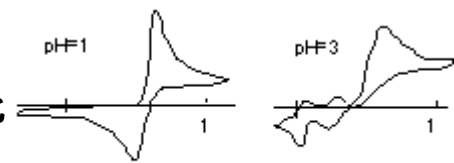


図11 エピネフリンのCV

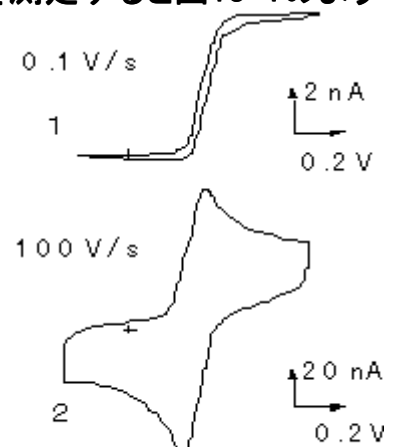
5. 微小電極を用いるCV

電極を微細化することによって、高速な応答特性や感度の向上などこれまでの測定限界を凌駕することから、微小電極を用いる電気化学測定が注目をあつめている。特に半導体の微細加工技術を用いると、単なる円盤や線状の電極ばかりでなく、複雑な形状の電極を信頼性よく効率的に作製することが可能になってきた。ここでは、微小電極を用いるCV測定について概説する。



図12 微小電極における拡散プロフィール

微小電極では拡散のプロフィールが面拡散から(半)円柱状拡散や(半)球状となるため、単位面積当たりに拡散してくる酸化還元種の量が増加する。このため、従来の拡散律速の状態では物質移動が電極反応に追いつかず、拡散層が時間と共に沖合いに成長していくため、応答は定常状態とならなかった。これに対し、微小電極を用いると十分に物質が供給できるようになり、その形状によっては、定常な応答を示すようになる。例えば、直径 10 μm のディスク電極を用いてCVを測定すると図13-1のような結果となる。この時、酸化電位以上で流れる電流は一定となり、限界電流と呼ばれる。この電流の大きさは、掃引速度を多少変えても変化しない。掃引速度を非常に高速にすると、拡散層が広がらないため、図13-2のように従来のCVと同様になる。この結果からわかるように、微小電極を用いることにより、測定の高速度化が可能になる。また、電流の絶対値が小さいのでオーミック電圧降下が小さくなるため、ベンゼンやヘキサンのような非極性溶媒を用いるような溶液抵抗の高い系や高分子電解質中の電気化学反応なども測定が可能になる。



電極の形状でその応答を分類すると、球状やディスク状

電極は定常状態になるのに対し、円柱状やバンド電極は厳密には定常状態にはならない。しかし、バンド電極を並べ、交互に酸化電位と還元電位を印加するくし形電極の場合には、隣合った電極間に定常な濃度勾配がただちに形成されるため、高速で高感度な測定が可能となる。このくし形電極では、1つの電極で酸化されたものが隣の電極で還元されて元の状態に戻されるため、実質的に測定種が消費されない。この結果、非常に微量の試料であっても、測定が永続的にできるという利点を有する。さらに、アスコルビン酸のような不可逆な妨害物質を含む系であっても、アスコルビン酸だけを電気化学的に酸化して消費してしまい、その影響を除去して目的物質を測定するといったことも可能となる。

また、ディスク電極をアレイ状にならべた場合、電極間の距離や測定速度によって各電極における拡散のプロフィールがオーバーラップし、あたかも大きな1つの電極のような振る舞いとなる。この時、電極面積自体は微小電極の集合であるため小さいので、充電電流のような面積に比例する電流は押さえられる。その結果、信号/ノイズ比の向上が期待できる。

各種の電極形状における限界電流をまとめると下表のようになる。

電極形状	限界電流
球	$4\pi r n F D C$
半球	$2\pi r n F D C$
ディスク	$4 n r F D C$
円柱	$4\pi r L n F D C / \ln[4(Dt) / r^2]$ L: 円柱高
バンド	$2\pi L n F D C / \ln[4(Dt) / r^2]$ L: バンド長
くし形	$m L n F D C \{0.637 \ln[2.55 / x] - 0.19 x^{-2}\}$, $x = \epsilon / (w + \epsilon)$ m: くしの本数、 w: 電極幅、 ϵ : ギャップ

6. おわりに

以上CVの原理、応用および測定の際の注意点について述べた。CVは目的とする反応種の定性的なレドックス状態を直観的に観測するには便利な方法であると冒頭で述べたが、注意深く原理を理解して実験を行えば、酸化還元電位や物質の拡散係数、電子移動の反応定数など様々なパラメータの測定が可能である。また、微小電極を用いれば、これまでの測定では不可能であった実験が可能になってきている。これらのこととあわせれば、CVの重要性はますます高まるものと期待されている。

7. 参考文献

1. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 1980.
2. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, Inc. New York, 1996.
3. 藤嶋、相澤、井上、電気化学測定法(上)(下)、技報堂出版、東京、1984.
4. 逢坂、小山、大坂、電気化学法(上)(下)、講談社、東京、1989.
5. 電気化学協会編、新編 電気化学測定法、電気化学協会、東京、1988.
6. 電気化学協会編、(続)電気化学測定法、電気化学協会、東京、1995.
7. 今井、沢田、渡辺、渡辺、超高感度高速液体クロマトグラフィ、学会出版センター、東京、1985.

ビー・エー・エス株式会社では、定期的にセミナーを行っております。
詳しくは、 <http://www.bas.co.jp> へ