

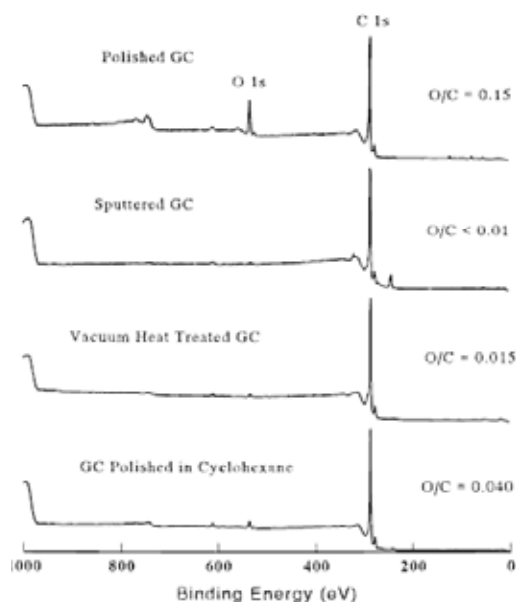
## 第2回 グラッシーカーボン電極

電極として用いられる条件の一つに電導性の大きなことが先ずあげられる。その意味で金属が電極として適する。しかし、使用条件下で安定であることも重要なポイントであり、金、白金などの貴金属が主として使われてきた理由がここらにある。この他に、炭素や水銀が用いられる。水銀は陽分極下で、電極自身の酸化溶解が起こるので、限られた電位範囲でのみ使われる。特定の条件下で使われる電極としては、ニッケルや銅が比較的、よく知られている。これらの金属は、アルカリ水溶液中で安定に糖類などを酸化するので HPLC の電気化学的検出器の電極として用いられる。ニッケル - チタン合金はこの目的には、さらに耐食性その他に優れている。特定の目的に使われる電極の代表はなんと言っても自動車のバッテリーに使われる鉛であろう。その他、銀、錫、イリジウム、ロジウム、パラジウム、インジウム、アンチモン、ビスマスなど、きりがなくなるのでこの辺でやめて、今回の本題の炭素電極の話に入ろう。炭素電極のうちでもグラッシーカーボン (GC) である。

グラッシーカーボン (GC) はミクロにはグラファイトであるが、マクロには名称から想像されるように不定形構造をしている。グラファイトはベンゼンの亀の子が2次元平面に広がったものが積層したものである。ベーサル面とエッジ面型があり、種々の物理量の (例えば電気伝導度) 異方性が大きい。**電極反応は電極と溶液の界面における電子移行反応であり、表面状態に極めて敏感であることを忘れてならない。逆に言うと常に、研究目的に適った制御された電極表面状態で測定する必要があるということです。**

**GC 電極表面の修飾と電子移動** GC 電極の表面がどのような化学状態か、主として酸化物形態のことですが、この種の議論には30年以上の歴史があります。その結果、相当程度明らかになりました。T. Kuwana や R.L.McCreery らが大きな寄与をしました。表面状態の研究には電気化学的方法の他には、X線電子分光法 (ESCA) やラマン分光法が使われています。右図は4種類の処理 (研磨、アルゴンスパッタ、真空熱処理、シクロヘキサン中での研磨) を施した GC の表面の ESCA による解析の一例です。

酸素/炭素比 (O/C) は処理により変わる。この比は研磨による処理が一番大きい。アルゴンスパッタや真空熱処理では酸素は激減する。シクロヘキサン中での研磨では、水中での研磨の四分の一に減少する。この酸素量が電極の特性に影響をおよぼす。



ところで表面の酸素はどのような化学形態をとっているのだろうか。これらはラマン分光や ESCA や化学的手法などを用いて解析される。

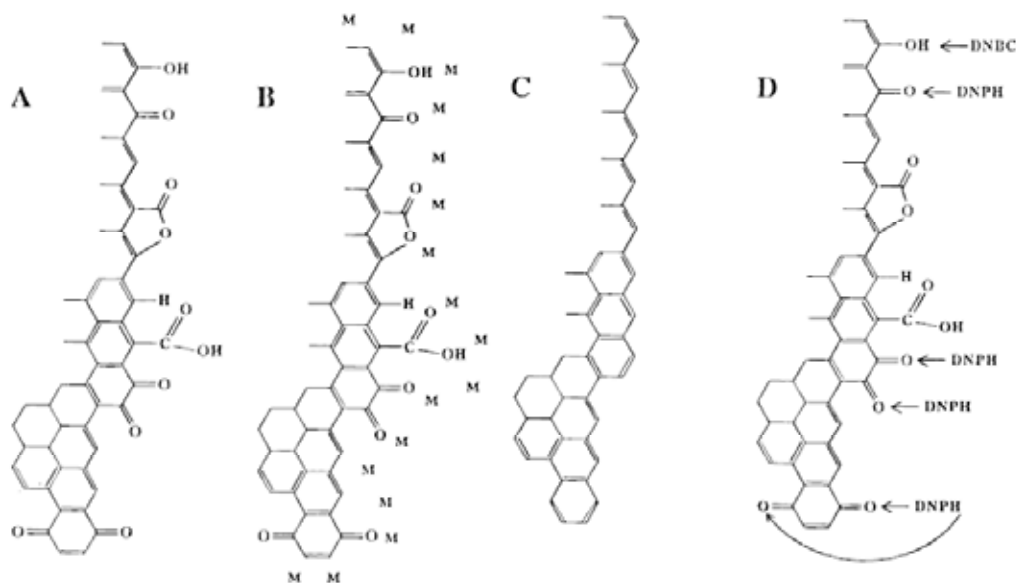


図 GC 電極表面の模式図

上の図は GC 表面の模式図である。基本的にはエッチ面を考えています。A は通常の研磨を施した場合の電極表面酸素に考えられる化学形態である。カルボニル基、オルトキノキノン基、パラキノキノン基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン等が存在すると考えられている。B は単分子層に何か(M)が吸着している状態である。C は酸素が無い状態で、アルゴンスパッタや真空熱処理後の状態である。D は A に DNBC (ジニトロベンゾイルクロライド。水酸基と反応してジニトロベンゾイル基が結合する) または DNPH (ジニトロフェニルヒドラジン。カルボニル類と反応してジニトロフェニルヒドラゾンとして結合する) で表面を化学修飾する場合である。酸素が結合していない炭素はダングリング状態か水素が結合していると考えられる。酸素/炭素比が大きくても 0.15 ですから、多くの炭素は水素が結合しているかダングリング状態なのでしょう。ですから DNPH 化しても大した量ではありません。DNBC 化となると、もっと少ないだろうと考えられます。しかし、量が少ないからといって、軽く見ることが出来ないことが、あとの水和鉄イオンの電子移動の例で明らかになります。この他に NP (ニトロフェニル) 化や TFMP (トリフルオロメチルフェニル) 化があります。この場合は、最大でほぼ単分子層までの固定化が可能です。

右図は研磨のみの GC 電極 (実線) と単分子層 NP 化 GC 電極 (破線) の比較をしたものである。検定物質はカテコール類 (ドーパミン DA、4 - メチルカテコール 4MC、ジヒドロキシフェニル酢酸 DOPAC、それぞれ、カチオン性、中性、アニオン性) と  $Ru(NH_3)_6^{+3/+2}$  である。 $Ru(NH_3)_6^{+3/+2}$  は NP 化によっても、殆ど影響を受けないが、カテコール類は劇的に、電子移動速度が低下し

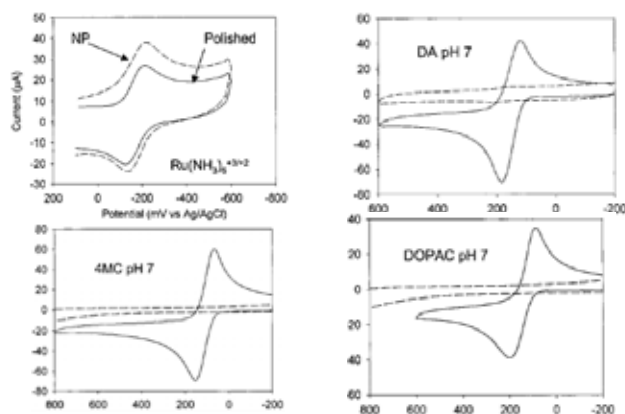
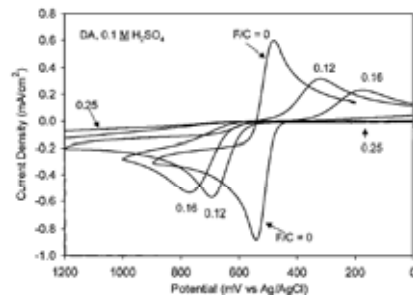


図 NP 化による効果

ピークが殆ど観測できなくなる。  
 カテコール類が有機物だからこのようになるのかというとそうではない。  
 例えば、ピオロゲン類でも電子移動は速い。  
 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  は外圏型電子移動を行い、  
 カテコール類は内圏型電子移動だから  
 このようなことになる。



TFMP化の程度によりドーパミン(DP)の電子移動速度が大きな影響を受ける。

Anal. Chem., 71, 4594, ('99), McCreery et al

図 DP に対する TFMP 化の効果

同様な例であるが、上図は TFMP 化の程度を徐々に増やすと DA の電子移動速度が次第に遅くなることを示している。

鉄の水和イオン ( $\text{Fe}^{3+/2+}$ ) の GC 電極での電子移動も興味深い。

右図は通常の研磨のみ (破線)、  
 真空熱処理 (VHT、実線) を加えたもの、  
 シクロヘキサン中で研磨した電極 (一点鎖線) で比較したものである。  
 前述したように真空熱処理やシクロヘキサン中の研磨では、  
 通常の研磨のみに比べて表面酸素が顕著に減少する。  
 電極表面の清浄度という意味では、通常の研磨のみに比べて優れていると

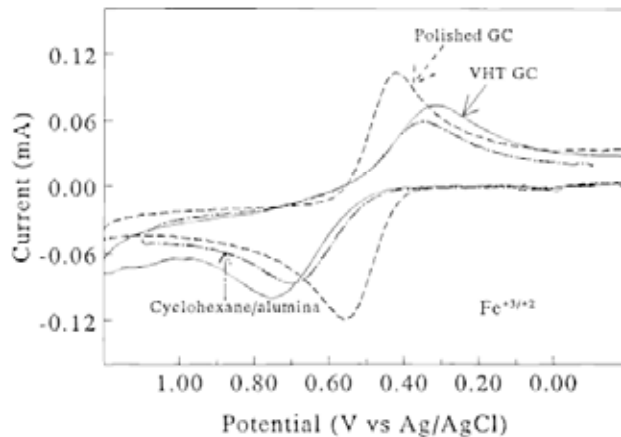
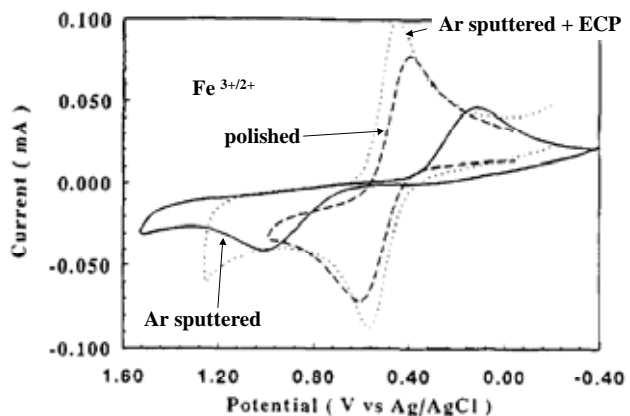


図 水和鉄イオンの CV 処理による違い

と思われる。ところが右図の CV を比べてみると、電子移動速度は通常の研磨のみが一番速い。つまり、表面酸素が多いほど、水和鉄イオンの電子移動には都合がよいということになる。

右図はアルゴンスパッタ処理とそれに更に電気化学処理 (大きな陽分極と陰分極を繰り返す) を加えた処理とを比較したものである。スパッタ処理は真空熱処理よりも表面酸素を減らすのに効果がある。

水和鉄イオンの CV はスパッタ処理では電子移動速度は極めて遅い ( $\sim 2 \times 10^{-6}$  cm/sec)。電気化学処理を加えると電子移動速度は速くなり、通常の研磨処理のみよりもっと速くなるのがわかる。電気化学処理により表面酸素が増加したことに帰せられる。

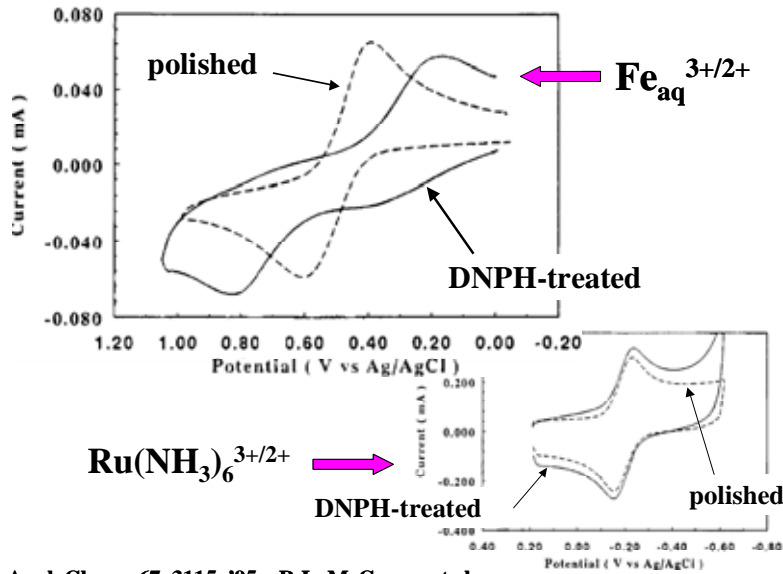


Anal. Chem., 67, 3115, '95, R.L. McCreery et al

図 スパッタと電気化学的処理の効果

DNPH 化によりカルボニル酸素を覆うとどうなるかの例を次に示そう。この処理により、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  の電子移動速度は殆ど影響を受けないが、水和鉄イオンの電子移動速度は大きく減速する。 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  は外圏型電子移動であるが水和鉄イオンの場合は電極表

面のカルボニル酸素が関与する内圏型電子移動であるためにこのようなことになる。



Anal. Chem., 67, 3115, '95, R.L. McCreery et al

図 DNPH 化の効果 水和鉄イオンと  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  に対する相違

一方、表面水酸基をつぶす DNBC 化では水和鉄イオンの電子移動は殆ど影響を受けない。このことはカルボニル酸素が水和鉄イオンの電子移動に関与している状況証拠の一つになるだろう。

吸着物の影響の例を挙げよう。右図は 1,4 - ビス ( 2 - メチルスチリル ) ベンゼン ( BMB ) が単分子層吸着した GC 電極における水和鉄イオンの CV である ( 実線 )。破線は通常の研磨された電極である。BMB が吸着した場合は電子移動速度は大きく減少する。電極が何らかの原因で汚れた場合に現象的に対応する。

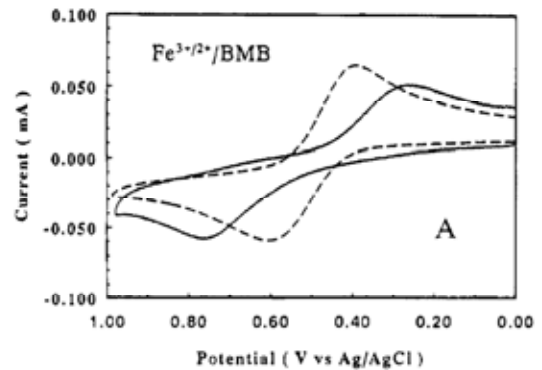
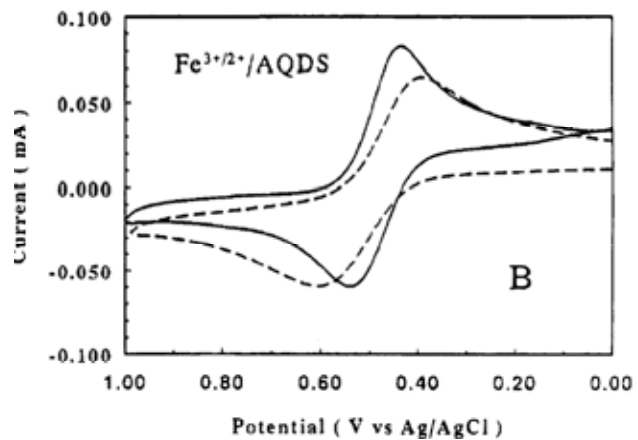


図 BMB が吸着した場合の水和鉄イオン

同じ吸着でもアントラキノンジサルフォネート ( AQDS ) が吸着した場合は状況が一変する。

右図は AQDS が GC 電極に単分子層吸着した場合である ( 実線 )。BMB の場合とは対照的に、AQDS 吸着の電極では、通常の研磨 GC 電極より水和鉄イオンの電子移動速度は速くなる。これは AQDS にあるキノンの酸素が見かけ上、表面酸素を



増やすことになったためと考えられる。種々の状況証拠は電極表面にある酸素原子 ( カルボニル酸素 ) を介した内圏型電子移動をうかがわせる。

カテコール類の酸化還元では電子移動にプロトン移動が共役する。そのためカテコールの電極表面への吸着的状态を経ると考えられる。水和鉄イオンの場合は内圏型電子移動でカルボニル炭素を経た電子移動が支配するためと考えると、以上の例が都合よく説明される。このように炭素電極といっても、対象と表面状態の組み合わせによって様々な表れ方をする。

#### 参考文献

- 1) R.L.McCreery, *Electroanalytical Chemistry*, 17, 221-374, (1991)
- 2) C.D.Allred and McCreery, *Anal. Chem.*, 64, 444, (1992)
- 3) P.Chen, M.A.Fryling and R.L.McCreery, *ibid.*, 67, 3115, (1995)
- 4) P.Chen, and R.L.McCreery, *ibid.*, 68, 3958, (1996)
- 5) S.Ranganathan, T.C.Kuo and McCreery, *ibid.*, 71, 3574, (1999)
- 6) S.H.DuVall and R.L.McCreery, *ibid.*, 71, 4594, (1999)
- 7) R.J.Bowling, R.T.Packard and McCreery, *J.Am.Chem.Soc.*, 111, 1217, (1989)
- 8) K.K.Cline, M.T.McDermott and McCreery, *J.Phys.Chem.*, 98, 5314, (1994)



ビー・エー・エス株式会社

[www.bas.co.jp](http://www.bas.co.jp)