

CV (Cyclic Voltammetry) について (1)

今回からしばらく CV について解説する予定です。CV は電気化学計測のなかでも最も頻繁に使われている手法です。まず大まかに試料の中味について見当をつけようということので CV をとってみるといわけです。さらに進んで種々の有用な情報を取り出そうということになります。そのためには CV 法について理解している必要があります。CV のプロフィールをどのようにして読み取るか、測定パラメータをどのように設定したらよいのか、如何なる情報がえられるのか、などが初心者の疑問としてあるのではないのでしょうか。

右図に CV から得られる情報を整理しました。あらわに見えるパラメータとして、 E° は標準酸化還元電位、 E_{pc} 、 E_{pa} (それぞれ還元および酸化ピーク電位、下付きの p、c、a はそれぞれピーク、カソード、アノードの意)、 i_{pc} 、 i_{pa} はそれぞれピーク電流値、 ΔE_p はピーク電位差、 i_{pc}/i_{pa} はピーク電流比、 v は電位掃引速度で測定者が設定します。

あらわには見えないパラメータとしては k_s (電子移動速度定数)、 α (遷移係数)、溶液内反応の平衡定数 (K_e) や反応速度定数 (k_f 、 k_b) などがあります。

CV を測定する時、測定者が設定するパラメータには、開始電位、折り返し電位、終了電位 (初期電位、高電位、低電位、初期極性などの呼び方もある)、電位掃引速度、繰り返し数、電流感度などがあります。

$O + e \rightleftharpoons R$ の酸化還元反応について (O は酸化体、 R は還元体)、平衡状態では $E = E^{\circ} + (RT/nF) \times \ln(C_O/C_R)$ のネルンスト式が成り立ちます。

この式の意味するところは、①電極界面における酸化還元系の濃度比によって電極電位が決まる、あるいは逆に、②電極を分極すると、平衡状態では (可逆系ならば平衡状態は速やかに成り立つ) 電極表面における濃度比が電極電位で決められることを意味している。次にあげる電流と濃度勾配の式と共に CV プロファイルを考える際に重要な式なので覚えていて損はない。

CV 法では時間とともに電位を掃引し、ある電位で逆戻りし、これを繰り返します。順方向の掃引で起こる電子移動による生成物を、逆掃引で調べられる。電極活性物質 (活物質) があると電流が流れます。電流の流れやすさ (電子移動速度) は電位とともに変化します。酸化反応なら電位がプラス方向に増大するほど電子移動速度は増大します。次式のように電流は電極表面における活物質の濃度勾配に比例します。

$$i = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

C 、 D はそれぞれ活物質の濃度と拡散係数、 x は電極から溶液沖合いへの一次元的距離、下付きの $x=0$ は電極表面を意味します。

電子移動を伴う酸化還元反応 $O + e \rightleftharpoons R$ について、 O が還元されて R に変化するにつれて、電極表面において濃度勾配が O と R の両方について現われ、これらの勾配に沿って拡散が起こる (拡散は濃度の濃い方から薄い方へと起こります。今の場合 O は電極方向へ、 R は反対の方向へ拡散する)。CV 測定において拡散を意識することは重要です。次回では時間と共に電極表面における拡散による活物質の濃度変化についてふれましょう。

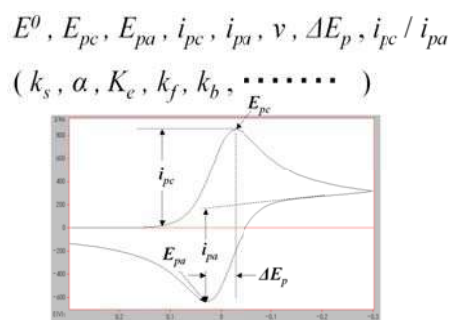


図 CV のパラメータ