

CV (Cyclic Voltammetry) について (2)

図1は電子移動を伴う酸化還元反応、 $O + e \rightleftharpoons R$ について可逆な系の典型的な CV です。1電子移動の可逆系では酸化と還元のパーク電位の幅は、ほぼ 60mV になります。可逆でないともっと広い電位幅になる。この辺のことは追々、述べてゆきます。酸化体 O が還元されて還元体 R に変化するにつれ、電極表面において O と R の両方について濃度勾配が現われ、これらの勾配に沿って拡散が起こる（拡散とは濃い方から薄い方への移動ですから、電極表面で消費される酸化体 O は沖合から電極方向へ、生成した R は電極表面から沖合に向かって移動することになります）。

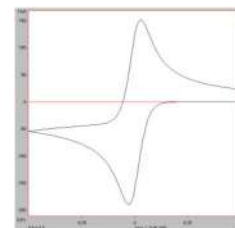


図1. 可逆なCV

前回記述したように、電流値は電極表面における活物質の濃度勾配に比例します。O と R の濃度が CV の進行につれて変化する様子を電極表面からの距離に対してプロットしたのが図2、3です。図で薄緑の背景の左端が電極表面で右に向かって溶液沖合方向です。縦軸方向が濃度です。活物質のバルク濃度は 1mM です。電極から溶液の沖合いに向けて活物質濃度（黒線）と生成物濃度（赤線）がどのように変化するかを示しています。

電流は電極界面における濃度勾配と拡散係数に比例すること ($i \propto D(\partial C/\partial x)_{x=0}$) と、電極表面での活物質の濃度が電位掃引につれてどのように変化するかを意識することは、電極界面で起こっている反応と CV プロフィールを理解するのに役に立つ。図2のピークの立ち上がり付近では（CV の一番右の赤丸付近）、まだ電子移動速度が遅く、物質が十分、供給される状況です。いわゆる電子移動速度律速状態です。電位が深くなるにつれ電子移動

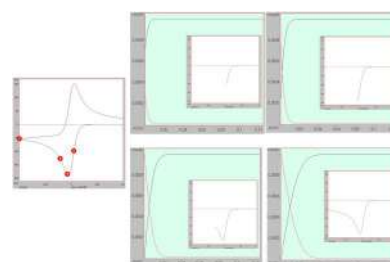


図2. CVの進行と濃度勾配の変化-1

速度が急増し、拡散による供給と電極表面での消失とが釣り合い状態になり電流のピーク（右から2番目の赤丸、表面濃度勾配は最大）が現れます。ピーク後は電子移動速度が十分大きく、供給が追いつかず、電流は減少してゆく（右から3番目の赤丸付近）。この時点で電極表面における活物質Oの濃度はゼロで（濃度がゼロでも電流は流れる。電流は濃度勾配に比例するから）、表面濃度勾配は次第に減少して行く。それと共に濃度半量の位置は沖合に伸びて行く。赤線で示した生成物の濃度プロファイルは酸化体の濃度プロファイルをほぼ対称的に折り返したものになる（O と R の拡散係数が同じなら完全に上下対称）。電位掃引を折り返すと（逆掃引、図3）、電流ゼロラインを超える前で、電極付近の生成物である還元体の酸化反応が始まる。それにつれ生成物濃度プロファイルにピークが見られるようになる。その裏返して、活物質が再生され、表面濃度が元に戻ります。O と R の濃度プロファイルに、それぞれ極小と極大が現れるわけです。極小と極大付近では移動の方向は電極表面方向と沖合方向が混在して複雑な動きになるがピーク位置は次第に沖合に伸びて行く。

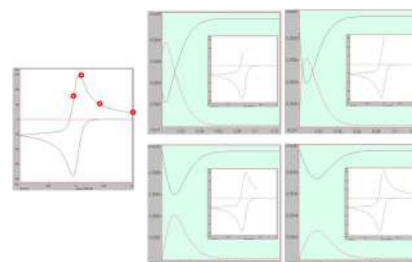


図3. CVの進行と濃度勾配の変化-2

本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。