

CV (Cyclic Voltammetry) について (3)

前回に引き続いて電極近傍における濃度分布と電流の話です。2 サイクル目の電位掃引において電流レベルのシフトが起こるが、何故だろうと不思議に思われたことはありませんか。これは生成物の濃度分布を考えると理解できます (図 1)。図 1 右は 1 回目の掃引の直後の状況です。還元生成物の濃度ピークが電極近傍にあります (活物質である酸化体の濃度ミニマムとほぼ同じ位置)。電極表面よりも高濃度ですから電極表面に向かって拡散します。この酸化電流に依るものなのです (酸化体は逆に電極から沖合に遠ざかる動きをすることに注意)。左右の図における青矢印 ↑ の長さは同じです。2 回目の掃引開始後のある時点での濃度プロファイルが図 1 の左図です。生成物のピーク濃度が明瞭に低下しています。気づき難いかもしれませんが、ピーク位置は左図の方が電極から遠ざかります。電極からの距離スケールは左図の方が若干縮小して描かれている (時間経過のせい) ことにご注意ください。左図のピーク濃度は明らかに減少していることがわかります。電極に向かう還元体の酸化反応によって消費されるからです。このような電極近傍における反応種の消長を頭に描けると CV プロファイルの理解に役立つと思われます。

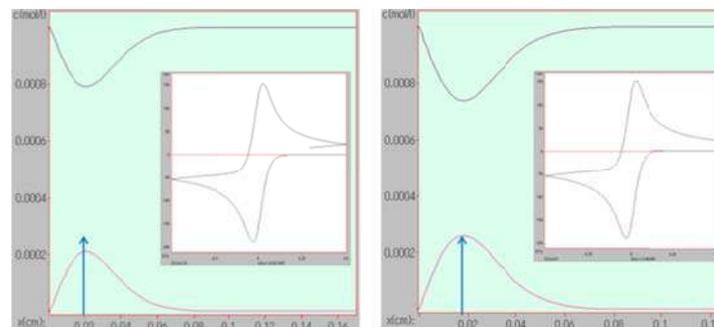


図 1. 2 回目の電位掃引の電流レベルのシフト

電極表面の濃度勾配と電流値の間の比例関係に触れたついでに、しつこいようですが少し付言します。回転電極や微小電極の使用においては、電位掃引に際して図 2 のようなフラットな電流応答が得られる (図 2 の 4)。拡散に起因する減衰が伴わない、飽和した電流応答です。回転電極では強制的な対流によって、微小電極では球面拡散によって、いずれも効率的な輸送によって十分に活物質が供給される。それ故、この時の電極表面における濃度勾配は電位掃引中でも一定であることにご注意ください。

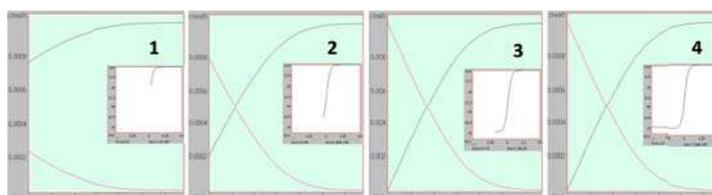


図 2. 回転電極における電流応答と濃度プロファイル (左端が電極表面位置、黒線は活物質濃度、赤線は還元生成物濃度) 電流がフラットな電位領域 (3,4) では濃度勾配は変わらず一定である

電極反応生成物が自身、変化してゆくか (分解など)、または共存物と溶液内化学反応する場合、界面濃度は影響を受けて波形が可逆系から大きくずれることになります。化学的に不可逆系と呼びます。ここまで挙げたのはいずれも最も簡単な、化学的にも電気化学的にも可逆な場合の例でした。